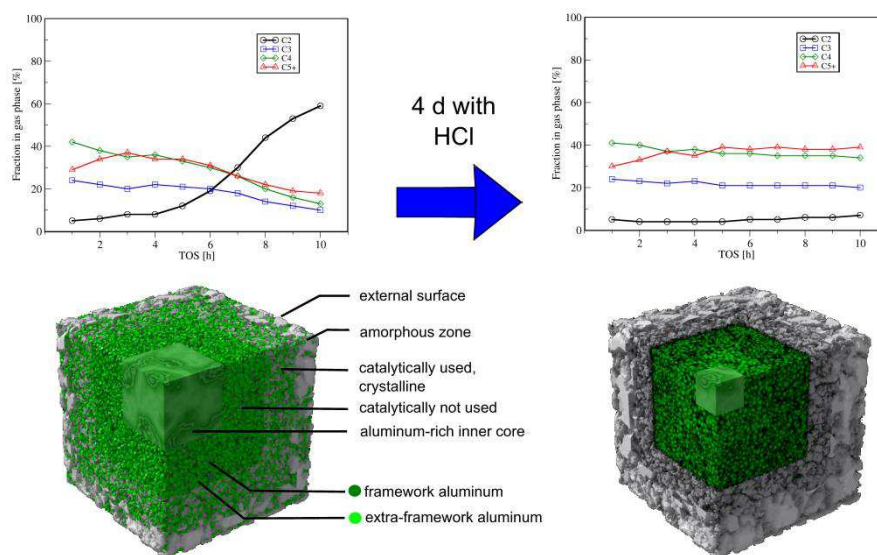


Extra-framework species (EFSPE) are considered as active dehydration sites for initial ethanol dehydration. Their impact can be influenced by post-synthesis treatments to mobilize, extract and reorganize them inside the pore-channels of microporous H-ZSM-5, which leads to a different ethene supply at the local, strong acidic build-up sites and to different preferences of simultaneous coking routes. In response to specific extraction depths through catalyst crystallites by different chelating agents, a modified ethene supply in the active layer of the crystallites and an increased accessibility of build-up sites cause different durability changes.

TPAD, XRD and AAS do not show significant changes in bulk properties. Therefore, TPAD-IR and a simple cube model were used to estimate the Brønsted to Lewis ratios as well as penetration depths of extraction solutions by their aluminum content after treatment. Total amounts of deposits by TGA and the methods mentioned above are well correlated to durability changes.

Use of mineral acids such as 0.5 M hydrochloric acid for 4 days leads to deeper extraction, higher Si/Al ratio, increased longtime stability and plausible decrease of build-up site density beside EFSPE extraction, rationalized by TPAD-IR and cube model. Quantum chemistry supports the thesis of EFSPE extraction.

Fig 1: Gas phase product distribution (up) and cube model (down) of sample before (left) and after treatment with 0.5 M hydrochloric acid for 4 d at 90 °C (right).



References

1. D. Däumer, K. Räuchle, W. Reschetilowski // ChemCatChem. –2012. – V. 4., pp. 802-814.

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКОЙ C₅ И ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

К.С. Старцева, И.В. Петрова

Научный руководитель доцент, Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время разработка и внедрение новых видов смол, и прежде всего, модифицированных, является одним из перспективных направлений утилизации отходов и побочных продуктов нефтехимических производств. Побочные продукты содержат 30–50 % непредельных соединений, поэтому перспективной переработкой их является полимеризация с образованием нефтеполимерных смол.

Чаще всего нефтеполимерные смолы используются как компоненты лакокрасочных покрытий, а также как адгезионные агенты в клеях для самоклеящихся материалов, в качестве основы в клеях-расплавах и для улучшения свойств битумов.

Ограниченность разнообразия и плохая совместимость НПССо многими, как правило полярными веществами, обусловлена отсутствием функциональных групп в их структуре, в связи с чем возникают определенные проблемы при получении композиционных материалов на основе НПСС.

Введение функциональных групп можно осуществлять двумя способами: модификацией как исходного сырья (смешивая полимеризуемую основу с другими мономерами), так и собственно нефтеполимерных смол (обрабатывая сырье химическими реагентами), или добавляя различные углеводородные компоненты (ПАВы, пластификаторы, совмещающие добавки или компатибилизаторы).

Наиболее распространенным методом функционализации собственно НПСС являются окисление, в частности, эпексидирование пероксидными соединениями.

От эпоксидной группы зависят основные свойства смолы, поэтому удельная доля эпоксидных групп в молекуле служит основной характеристикой олигомера.

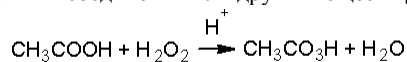
Процессы введения эпоксидных групп в НПС еще недостаточно полно изучены для принятия технологических решений. В научно-технической литературе приведены различные способы введения эпоксидных групп. Существует технология эпоксидирования непредельных соединений гидропероксидом этилбензола в присутствии молибденсодержащих катализаторов с селективностью по эпоксидной группе порядка 95 % [4]. Невысокие технологические характеристики процесса, связанные с нестабильностью катализатора в условиях высоких температур, являются недостатком данного метода. Авторы [2] показали возможность получения НПС с содержанием эпоксидных групп около 8% при окислении НПС надуксусной кислотой. Введение эпоксидных групп в НПС на стадии синтеза осуществляется при использовании пероксидных иницилирующих систем с концевыми эпоксидными группами [1].

В основном все работы посвящены эпоксидированию самих смол. Авторы для своих исследований используют смолу на основе одной фракции – C₉, состоящую из ароматических углеводородов и имеющую предел выкипания 190 °С. Но, как известно, состав фракции оказывает существенное влияние на свойства получаемых нефтеполимерных смол, поэтому целью данной работы является исследованиемодификации НПС на основе фракции C₅ и широкой фракции C₅₋₉ путем окисления надуксусной кислотой.

Изучение процесса эпоксидирования НПС системами на основе пероксида водорода и уксусной кислоты позволит разработать простую технологию получения НПС с высоким содержанием эпоксидных групп.

В качестве объектов исследования выбраны нефтеполимерные смолы на основе фракции C₅ с температурой выкипания от 60 °С до 130 °С (НПС_{C5}) и фракции C₅₋₉ с температурой выкипания 130 – 190 °С (НПС_{C5-9}). Смолы получены полимеризацией с использованием каталитических систем тетрахлорид титана – алюминийорганическое соединение. Деактивация катализатора осуществлялась водным раствором щелочи NaOH.

Эпоксидирование проводили окислительной системой, содержащей пероксид водорода (ГОСТ Р 50632-93) и уксусную кислоту (ГОСТ 61-75) в соотношении 1:1 по методу Прилежаева. Окисление по этому методу имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с другими методами окисления по двойной связи. Реакцию можно проводить с очень высокими выходами в мягких температурных условиях, в среде самых разнообразных растворителей, и легко контролировать по расходу надкислот. В зависимости от условий, строения ненасыщенного соединения и окислителя реакция приводит к получению разнообразных оксиранов (собственно реакция эпоксидирования), либо продуктов их превращения (реакция гидроксирования), карбонильных соединений или других веществ [5].



Модификацию нефтеполимерных смол проводили окислением 30 % растворов смолы в толуоле окислительной системой, вносимой дозировано при температуре 50–55 °С в присутствии H₂SO₄. Далее температуру повышали до 75 °С, процесс вели в течение трех часов с отбором проб через 30 минут.

По окончании реакции осуществляли многократную промывку реакционной массы водой до нейтральной среды (рН 7), отделение органического слоя (НПС) от водного, удаление растворителя на ротормном испарителе Heidolph.

Таблица

Зависимость показателей от доли окислительной системы к НПС и от времени

	Время, ч	Окислитель : НПС _{C5}					Окислитель : НПС _{C5-9}				
		0:1	0,1:1	0,25:1	0,5:1	0,75:1	0:1	0,1:1	0,25:1	0,5:1	0,75:1
Кислотное число, мг/г	0,5	0,7	1,6	1,9	2,2	2,0	0,6	7,1	11,6	10,3	7,1
	1,0		1,8	2,4	3,3	3,1		7,4	14,1	17,1	9,3
	1,5		2,2	2,4	6,0	5,9		7,7	14,3	17,3	11,0
	2,0		2,4	3,3	6,3	6,0		8,5	14,3	18,1	13,7
	3,0		2,4	3,7	6,2	6,3		11,3	14,6	14,5	13,7
Бромное число, г/100г	0,5	27,2	22,0	18,2	16,4	16,9	19,0	18,9	7,9	18,6	19,0
	1,0		20,8	17,6	16,2	15,3		17,2	6,1	18,5	18,7
	1,5		19,3	16,4	15,2	14,8		16,9	5,4	18,3	18,7
	2,0		17,7	15,2	17,8	14,3		15,6	4,4	16,8	18,6
	3,0		17,5	14,8	13,0	13,3		10,6	2,6	9,6	18,6
Эпоксидное число, %	0,5	0,7	0,8	1,5	2,5	2,4	0,4	0,9	0,7	1,0	0,9
	1,0		0,2	3,3	6,2	4,7		1,3	0,7	1,6	0,9
	1,5		1,6	4,8	7,9	8,7		0,9	1,2	1,7	1,3
	2,0		1,8	4,8	8,9	8,9		2,1	2,2	2,1	1,7
	3,0		2,2	5,0	8,8	8,8		2,9	2,9	2,1	2,2

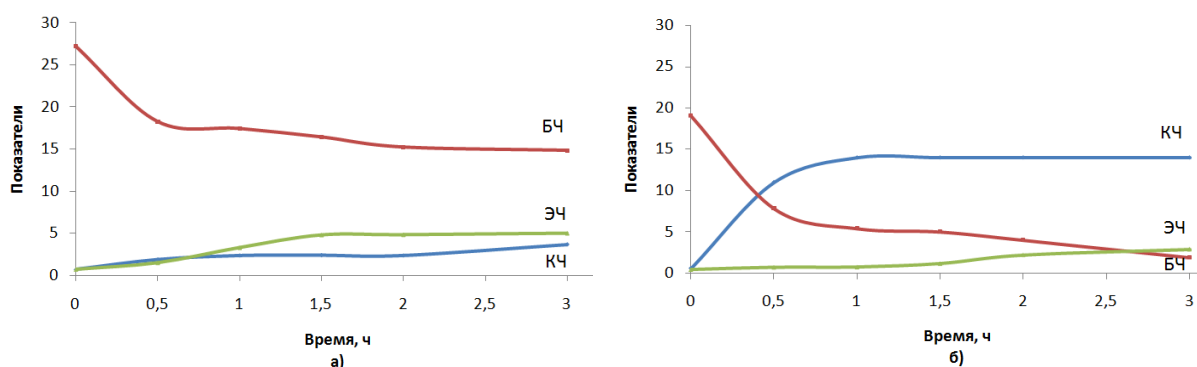


Рис. Зависимость показателей кислотного, бромного и эпоксидного чисел от времени проведения процесса при соотношении окислительной системы к НПС 0,25:1 (а – НПС_{C5}, б – НПС_{C5,9})

Модифицированные нефтеполимерные смолы исследовали стандартными методами. Определяли кислотное, бромное и эпоксидное числа. Кислотное число характеризует количество свободных карбоновых кислот, определяют титрованием навески вещества спиртовым раствором гидроксида калия. Бромное число определяет содержание в соединении непредельных связей [3]. Эпоксидное число характеризует содержание α-эпоксидных групп (этиленоксидных, пропиленоксидных или глицидиловых).

Очень важным технологическим параметром является соотношение окислителя и реагента. В исследовании зависимости свойств эпоксицированной смолы от содержания надуксусной кислоты соотношение «окислитель : НПС» составляет 0,1:1; 0,25:1; 0,5:1; 0,75:1 соответственно. Зависимости кислотного, бромного и эпоксидного чисел от соотношения окислительной системы к нефтеполимерной смоле в зависимости от времени процесса представлены в таблице.

Полученные данные показывают изменение показателей при эпоксицировании: кислотное и эпоксидное числа увеличиваются, а бромное уменьшается. На изменение показателей оказывает влияние количество используемого окислителя и продолжительность реакции окисления. Замечено, что спустя 90 минут показатели практически не изменяются. Уменьшение бромных чисел доказывает протекание процесса по двойным связям. Максимальное эпоксидное число при эпоксицировании НПС_{C5} получено при содержании окислителя в интервале 0,5-0,75 : 1, а в случае модификации НПС_{C5,9} – в интервале 0,1-0,25 : 1.

Литература

1. Братичак М.М., Гагін М.Б., Гринишин О.Б., Гевусь О.І. Синтез нафтополімерних смолз эпоксидними групами в присутності 1,2-эпокси-3-трет-бутилпероксипропану//Док. Нац. АН України. – 2002. – № 9. – С. 141–143.
2. Гринишин В., Братичак М., Криницький В., Дончак В. Petroleum resins for bitumens modification. // Chemistry & Chemical Tehnology. – 2008. – № 1. – С. 48-53.
3. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1982. – 240с.
4. Пат. № 2263671 Россия. Способ эпоксицирования олефинов / Батыршин Н.Н. и др. Заявл. 29.06.2004; Опубл. 10.11.2005.
5. Прилежаева Е.И. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. – М.: Наука, 1974. – 333 с.

АРОМАТИЗАЦИЯ МЕТАНА В НЕОКИСЛИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ НА MO/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ

А.А. Степанов¹, Л.Л. Коробицына²

Научный руководитель, профессор А.В. Восмериков²

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия*

² *Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия*

Процесс прямой неокислительной конверсия метана в ароматические углеводороды представляет значительный интерес, как способ утилизации природного и попутного нефтяных газов. Наиболее высокую каталитическую активность в данном процессе проявляют Mo/ZSM-5 катализаторы [1-3]. Природа цеолита, используемого в качестве носителя для приготовления Mo/ZSM-5 катализатора, содержание модифицирующего элемента и способ приготовления катализатора являются основными факторами, определяющими его активность и селективность в данном процессе.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния способа получения цеолита структурного типа ZSM-5, используемого в качестве носителя для приготовления Mo-содержащего цеолитного катализатора, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Высококремнеземные цеолиты для приготовления 4,0 % Mo/ZSM-5 катализаторов были получены методом гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина (ГМДА), бикарбоната аммония (БКА) и полиэтиленполиамина (ПЭПА). ИК-спектры синтезированных цеолитов снимали на ИК-Фурье спектрометре