

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ C₅-ФРАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОЙ РЕАКЦИЕЙ ДИЕНОВ С ДИЭТИЛФУМАРАТОМ

О. С. Родченко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, д. 30, osr3@tpu.ru*

Пиролиз углеводородного сырья, в настоящее время, является востребованным способом крупнотоннажного производства олефинов, а именно этилена, пропилена и бутадиена. Данные целевые продукты широко используются для получения полимеров и производства пластмасс, каучуков, синтетических волокон и много другого.

Одними из побочных продуктов, которые получают в достаточно большом количестве, являются жидкие продукты пиролиза. Их выход при пиролизе бензиновых фракций составляет 20–25 % (масс.). Жидкие продукты пиролиза в своем составе содержат ароматические и неароматические углеводороды, в число которых преимущественно входят диены, олефины и циклоолефины. При изменении технологических параметров и применяемого сырья состав жидких продуктов пиролиза также может меняться.

Традиционно, жидкие продукты пиролиза подразделяют на легкую смолу пиролиза, или, так называемый пироконденсат, и тяжелую смолу пиролиза. Данные фракции выкипают при температурах, соответственно, 190–200 °С и 190–360 °С. Пироконденсат используется в качестве источника фракций C₅ и C₆, а также бензол-толуол-ксилольной и бензол-толуольной фракций.

Фракция C₅ имеет в своём составе 1,3-диеновые углеводороды, из которых особую ценность представляет циклопентадиен (ЦПД). Это соединение позволяет получать различные эфиры 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, которые используются для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Данный процесс эффективен для получения производных норборненовых полимеров, которые обладают такими полезными свойствами, как высокая химическая и электрическая стойкость.

Объектом исследования является процесс синтеза мономеров из C₅ фракции селективной реакцией циклопентадиена, входящего в состав фракции, с диэтиловым эфиром фумаровой кис-

лоты как способ извлечения ценных продуктов из жидких продуктов пиролиза.

Так как в настоящее время извлечение ЦПД из фракции затруднено в виду сложности и многоступенчатости процесса, предлагается напрямую воздействовать диэтилфумаратом на фракцию C₅ для избавления от процесса выделения ЦПД.

На первой стадии проводится синтез диэтилфумарата реакцией этерификации этилового спирта и фумаровой кислоты. Смесь фумаровой кислоты, избыточного количества этанола и концентрированной серной кислоты загружается в круглодонную колбу, снабжённую обратным холодильником и мешалкой. Синтез проводится при кипении в течение двух часов.

Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют 10 % (масс.) раствором карбоната калия до нейтральной реакции. Осадок отфильтровывают.

Полученный раствор, содержащий диэтилфумарат, этиловый спирт и непрореагировавшие исходные вещества, отправляют на вакуумную отгонку избытка этилового спирта.

Получившийся после перегонки двухфазный раствор разделяют и отправляют на ИК-спектроскопию. В результате проведенного анализа один из продуктов был идентифицирован как диэтилфумарат. Выход составил 37 %.

Для проведения второй стадии в качестве исходной фракции использовали фракцию, извлеченную из жидких продуктов пиролиза производства ООО «Томскнефтехим» г. Томск. Наиболее важным параметром является количество диеновых соединений, содержащихся во фракции, которые могут вступать в реакцию Дильса-Альдера.

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 5 г охлажденной до 0 °С фракции, содержащей 0,015 моль циклопентадиена, и при перемешивании добавляют 0,015 моль диэтилфумарата. Реакцию проводят на льду.

После прекращения выделения тепла (около 15 минут), реакционную массу выдерживают 40 минут при комнатной температуре и затем нагревают до 31 °С в течение 65 минут. Затем реакционную массу фильтруют и удаляют отгонкой непрореагировавшие углеводороды. Оставшийся твердый белый осадок высушивают

и взвешивают. Далее проводят идентификацию полученного соединения с использованием ИК-спектрометрии. В полученном спектре присутствуют характерные полосы колебаний С–Н, С=О и С(=О)–О-связей. Деформационные колебания в области от 900 до 750 соответствуют норборненовому кольцу.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ЛИСТЬЯХ ПАВЛОВНИИ

М. Н. Романова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. С. Шимова¹; к.т.н., доцент Ж. А. Кох²

¹Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
г. Красноярск, пр. Мира, 82

²Красноярский государственный аграрный университет
г. Красноярск, пр. Мира, 90, mariebobko@yandex.ru

Одним из направлений использования древесной биомассы является получение биологически активных веществ (БАВ). При этом БАВ, полученные из растительного сырья, набирают всю большую популярность на фоне большего использования натуральных веществ в отличие от синтезированных. Основные лесобразующие породы Сибири являются ценным источником разнообразных БАВ и широко используются в промышленности для их получения, однако, они характеризуются низкой скоростью роста и требуют длительного времени для начала их промышленного использования (около 15–30 лет, для хвойных – десятки лет). Поэтому актуальным становится вопрос об использовании альтернативных быстрорастущих пород деревьев, обладающих повышенным содержанием БАВ.

Одним из таких деревьев является Павловния – быстрорастущее (за 5–7 лет до 20–25 метров в зависимости от условий произрастания.), неприхотливое, устойчивое к значительным колебаниям температур и неблагоприятных условий дерево. Листья Павловнии представляют собой сырье с повышенным содержанием БАВ, таких как полифенольные соединения, азотсодержащие соединения, однако, проведенные исследования являются фрагментарными [1, 2], также отсутствуют данные исследований о Павловнии, произрастающей на территории России, что говорит об актуальности изучения химического состава данного растения.

На базе кафедры химической технологии древесины и биотехнологии СибГУ им.

М. Ф. Решетнева через полтора года после посадки семян Павловнии были отобраны образцы зеленых листьев. Для установления содержания витаминов С, В₁, В₂, В₆, РР, флавоноидов и алкалоидов в зеленых листьях Павловнии был проведен анализ по методикам химии растительного сырья [3]. Результаты проведенного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Биологически активные вещества в зеленых листьях Павловнии

Наименование показателя	Содержание
Содержание витамина С, мг/%	144,32
Содержание витамина В ₁ , мг/%	17,25
Содержание витамина В ₂ , мг/%	14,57
Содержание витамина В ₆ , мг/%	3,97
Содержание витамина РР, мг/%	19,98
Содержание флавоноидов, %	19,66
Содержание алкалоидов, %	6,61

Согласно полученным данным, в сравнении в традиционными листовыми породами Сибири содержание витамина С составляет 144 мг/% и выше в 1,3–1,5 раза. Содержание витаминов группы В составило: В₁ – 17,25 мг/%, В₂ – 14,57 мг/%, В₆ – 3,97 мг/%, что выше содержания в листовых растениях Сибири соответственно в 1,1–1,2, 1,25–1,3 и 1,05–1,1 раза.

Содержание никотиновой кислоты (витамин РР) составляет 19,66 мг/% и соответствует содержанию в традиционных листовых си-