

ВЫДЕЛЕНИЕ ИНДЕНА ИЗ ПИРОЛИЗНОГО МАСЛА И ЕГО ВИНИЛИРОВАНИЕ**Мирхамитова Дилором Худайбериевна**

д-р хим. наук, проф,
зав. кафедрой “Общая и нефтегазовая химии”
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Саидоббозов Саидмансур Шамшидинович

базовый докторант (PhD)
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mr.xujabola@mail.ru

Нурмонов Сувонкул Эрхонович

д-р тех. наук,
проф. кафедры “Общая и нефтегазовая химии”,
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

SEPARATION OF INDEN FROM PYROLYSIS OIL AND ITS VINYLING**Dilorom Mirkhamitova**

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of General and Petroleum
Chemistry of National University of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Saidmansur Saidobbozov

Doctoral student (PhD)
National University of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent
E-mail: mr.xujabola@mail.ru

Suvonkul Nurmonov

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Department of General and Petroleum Chemistry
of National University of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Пиролизное масло фракционировали ректификационным методом и выделяли содержащийся в нем инден. Винилинден синтезирован гомогенным каталитическим винилированием индена ацетиленом в щелочной среде. Строение полученного соединения подтверждено физико-химическими методами ИК- и хромато-масс-спектрокопии.

ABSTRACT

The pyrolysis oil was fractionated by distillation method and the indene contained in it was isolated. Vinylindene was synthesized by homogeneous catalytic vinylation of indene with acetylene in an alkaline medium. The structure of the obtained compound was confirmed by physico-chemical methods, IR and chromo-mass spectroscopy.

Ключевые слова: винилинден, ректификация, инден, пиролизное масло, ацетилен, винилирование, катализ.
Keywords: vinylindene, pyrolysis oil, rectification, indene, acetylene, vinylation, catalysis.

Введение

Годовая мощность Устюртского газо-химического комплекса, принадлежащего ООО «Uz-KorGas

Chemical» - крупнейшему производителю полимерной продукции в Центральной Азии, составляет 387 000 тонн полиэтилена, 83 000 тонн полипропилена и вторичных продуктов. Он также производит

8000 тонн пиролизного масла, 102000 тонн пиролизного дистиллята и 10000 тонн остаточных продуктов [1]. Вторичная продукция реализуется по низким ценам, в основном, как низкокачественное топливо, топливо для паровых котлов. Однако, в результате их переработки можно получить и другие продукты для различных отраслей народного хозяйства [2]. В частности, вторичные продукты пиролиза в России составляют 325 000 тонн в год, а в Беларуси 12 000-16 000 тонн. Так, белорусские ученые на основании детального изучения результатов хроматографического анализа жидкого концентрата установили, что в нем содержится более 225 индивидуальных веществ. Из них 67 % по массе составляют ароматические углеводороды, в частности, до 18 % нафталина, и 11 % индена [3,4].

Вторичный продукт пиролиза, поступающий с Устьютского газохимического комплекса, был разделен на фракции методом ректификационной прогонки и изучен его состав, показавший содержание в нем индена, позволяющего получение на его основе синтетических ионитов.

Целью настоящего исследования является выделение индена из вторичного продукта пиролиза и изучение его свойств.

Экспериментальная часть

Реализация поставленной цели предусматривала следующие этапы работы:

- выделение индена из пиролизного масла ректификационным способом;
- повышение степени его чистоты;
- винилирование очищенного индена ацетиленом;
- изучение строения синтезированного соединения с применением современных физико-химических методов.

Ацетилен получали водно-карбидным методом в генераторе ацетилена. Очистку получаемого ацетилена осуществляли пропуском газа через 40% раствор H_2SO_4 и NaOH.

Винилирование индена проводили следующим образом:

Инденовую фракцию обрабатывали газообразным ацетиленом в присутствии ДМСО, КОН. Для этого в трехгорлую колбу на 500 мл, соединенную с обратным холодильником, и снабженной термометром на $250^\circ C$, помещали 25 мл инденовой фракции и 75 мл ДМСО (ГОСТ:ТУ 6-09 3818-88) (соотношение 1:3) и добавляли 5 г КОН. Колбу нагревали до $100^\circ C$ и пропускали очищенный ацетилен в течение 4 часов при постоянном перемешивании. Через 4 часа в колбе образовался густой черный продукт, который разделяли на жидкую и твердую части экстракцией в делительной воронке диэтиловым эфиром. Нижнюю часть промывали водой и фильтровали. Остаток анализировали на ИК - спектрофотометре IR Affinity-1 с IR MIRacle 10 FTIR с матричным детектором (Shimadzu, Япония) в диапазоне $600 - 4600\text{ см}^{-1}$

Фракции, полученные в результате нагревания, разделяли с интервалом $100^\circ C$. Учитывая, что температура кипения индена составляет $182,7^\circ C$, была выделена фракция $180-185^\circ C$, чистота которой дополнительно проверена методом подсчета флегмы.

Хромато-масс-спектр образца получен на хромато-масс-спектрометре "Agilent MSD 5975C-GC7890A" в жидкой фазе на стандартной колонке HP-5MS в интервале $0-320^\circ C$. М (метиленден) = 130.

Результаты и их обсуждение

Инден является прототипом ароматического соединения, содержащего одно шестичленное и одно пятичленное кольцо. Обнаруживается при сгорании неароматических топлив на основе углеводородов, таких как метан (CH_4) [6], этан (C_2H_6) [7] и ацетилен [8].

Пиролизное масло содержит большое количество насыщенных и ненасыщенных ароматических соединений. Из состава нефти был выделен инден и на его основе проведены соответствующие синтезы [9].

На рисунке 1 приведен хромато-масс-спектр индена и его гомологов.

Unknown: 1H-Indene, 3-methyl-
Compound in Library Factor = 428

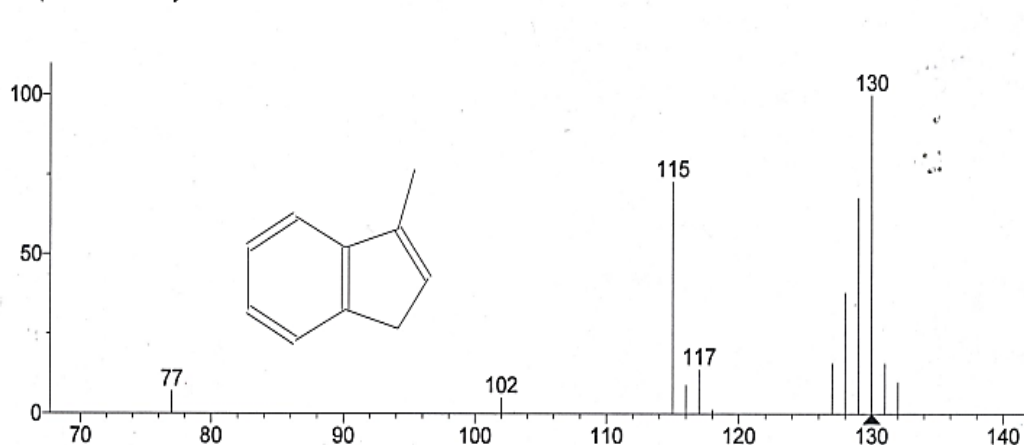


Рисунок 2. Хромато-масс спектр фракции индена и его гомологов

На основании полученного масс-спектра установлено, что масса образованных из него осколочных ионов равна $M (m/z)$ 117, 115, 102, 77.

Реакция винилирования индена ацетиленом в среде диметилсульфоксида (ДМСО) и едкого калия описывается схемой, приведенной ниже (Рис.2).

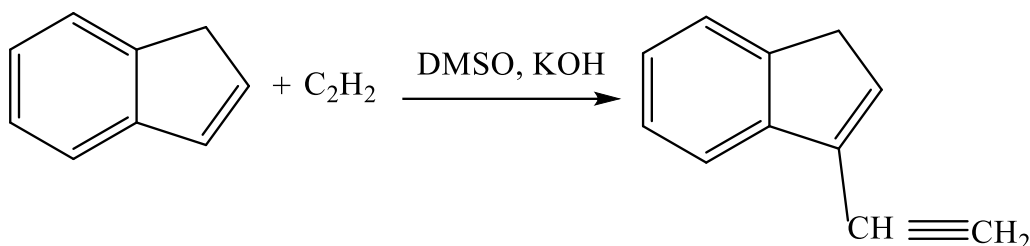
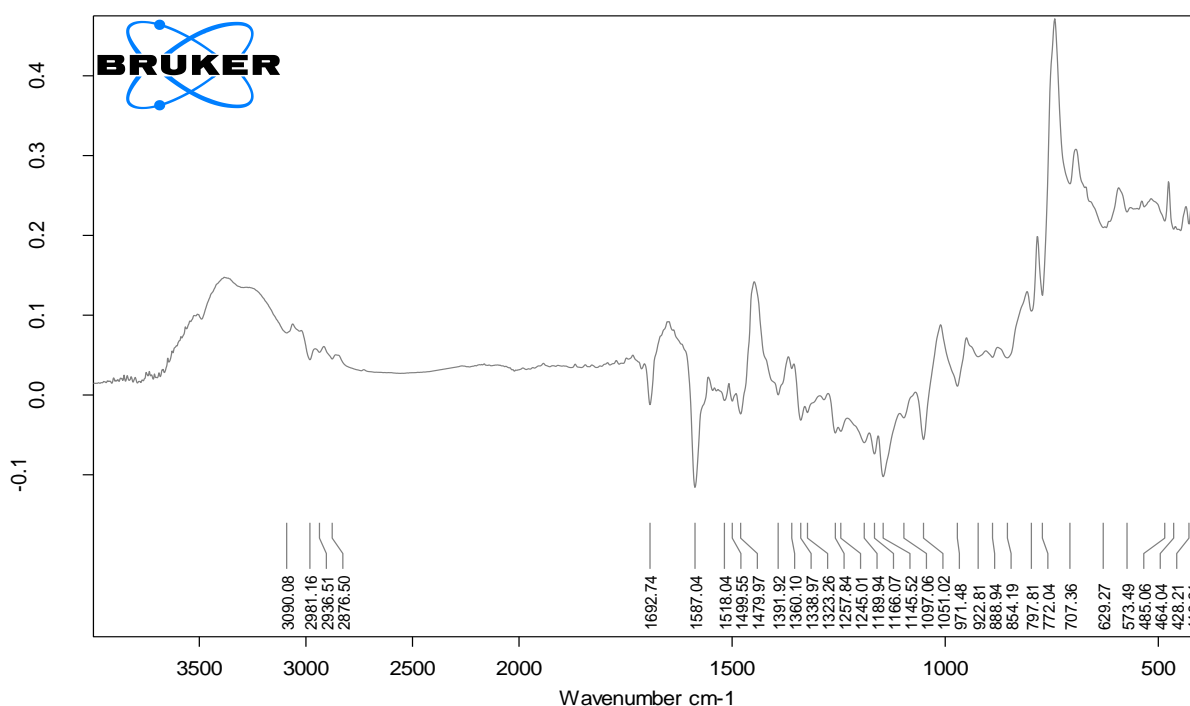


Рисунок 2. Схема винилирования индена

На рисунке 3 приведен ИК-спектр, полученного винилиндена



C:\Users\BRUKER\Documents\Bruker\OPUS_8.7.10\DATA\MEAS\A77.0

A77

Instrument type and / or accessory

5/26/2022

Page 1/1

Рисунок 3. ИК-спектр винилиндена

Как видно из приведенного ИК- спектра, валентные колебания С-Н связей в ароматическом кольце проявляются в области 3090 см^{-1} . Симметричные и асимметричные колебания винильной группы проявляются при 2981 и $1692,74 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Валентные колебания ароматического кольца проявляются в области $1587,04 \text{ см}^{-1}$ [10]. Полученные результаты подтверждают успешное винилирование индена.

Выводы

Изучен состав продуктов ректификационной перегонки пиролизного масла Устюртского газохимического комплекса, принадлежащего ООО «Uz-KorGas Chemical», и подтверждено наличие в них индена. Проведено винилирование индена ацетиленом в среде ДМСО и КОН. Методом ИК-спектроскопии доказано успешное осуществление винилирования индена, что позволяет использовать процесс его получения в технологии производства синтетических ионообменных смол, предназначенных для кондиционирования питьевых и сточных вод в нефте-газовой промышленности с целью возвраще- ния последних в технологический рецикл.

Список литературы:

1. Официальный сайт СП ООО "Uz-Kor Gas Chemical" <http://www.uz-kor.com/index.php/ru/deyatelnost> 2018 г.
2. Astakhova O., Shved M., Zubal O., Shyshchak O., Prysiashnyi Y., Bruzdziak P., Bratyshak M., btaining of coumarone-indene resins based on light fraction of coal tar 4. Bitumen-polymer blends with participation of coumarone-indene resins with epoxy groups // Chem. Chem. Technol. - 2019. - Vol. 13, No. 1. - P. 112–120.
3. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. - М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
5. Tutar A., Çakmak O, Balci M. Functionalisation of indene //Journal of chemical research. - 2006. – P. 507–511.
6. Melton T.R., Vincitore A.M., Senkan S.M., Proc. Combust. Inst. 1998, 27th, 1631-1637.
7. Melton T.R., Inal F., Senkan S.M., Combust. Flame 2000, 121, 671- 678.
8. Long Zhao, Matthew B. Prendergast, Ralf I. Kaiser, et. Al. Reactivity of the Indenyl Radical (C₉H₇) with Acetylene (C₂H₂) and Vinylacetylene (C₄H₄), ChemPhysChem. 2019.
9. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Закономерности полимеризации и сополимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. - С. 192–197.
10. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – Москва, 2012. . – С. 5-7.