

Таблица 3

Добавка, % мас.		Содержание, % мас.	
		Собщ в маслах	Собщ в жидких продуктах крекинга
Исх. гудрон		1,39	3,08
500 °С, 30 мин	крекинг	1,61	2,95
	+стирол 0,25 %	н.о.	2,57
	+стирол 0,5 %	1,83	2,67
	+стирол 1 %	1,81	2,81
	+стирол 1,5 %	1,93	2,77
	+стирол 2 %	1,83	2,71

Установлено, что молекулярная масса смол продуктов крекинга гудрона с добавкой 5 % мас. стирола составляет всего 440 а.е.м. Средний структурный блок усредненной молекулы смол состоит из 6 колец, из них 2 ароматических и 4 нафтеновых. Атомное отношение Н/С составляет 1,20. Молекулярная масса асфальтенов продуктов крекинга гудрона с добавкой 5 % мас. стирола выше, чем исходных – 795 а.е.м. Молекулы асфальтенов состоят из двух блоков ( $m \sim 2$ ), общее число колец увеличивается за счет увеличения числа нафтеновых и ароматических фрагментов. Атомное отношение Н/С асфальтенов продуктов крекинга гудрона со стиролом составляет 0,79.

Добавка стирола (таблица 3) приводит к снижению содержания серы в жидких продуктах крекинга (по сравнению с продуктами термокрекинга). Содержание серы в маслах увеличивается, вследствие увеличения глубины деструкции смол в присутствии добавки и попадания серосодержащих фрагментов смол в состав масел.

Установлено, что проведение термического крекинга гудрона позволяет получить дополнительные количества дистиллятных фракций, суммарный выход газа и кокса достигает 11-19 % мас. Показано, что при термокрекинге молекулярная масса смол и асфальтенов уменьшается, снижается и общее количество колец в средней молекуле. Проведение крекинга гудрона в присутствии стирола позволяет значительно улучшить материальный баланс процесса: увеличивается выход масел (в среднем на 10 % мас.) снижается количество кокса и газа.

#### Литература

1. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.
2. Саламбек Х. А. Хусаин К. С. Будущее глубокой переработки нефти. – The Chemical Journal, - Сентябрь 2009

### АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ ДЛЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, УСТОЙЧИВЫХ В УСЛОВИЯХ ДОБЫЧИ НЕФТИ

Н.О. Кухленкова, В.Г. Бондалетов

Научный руководитель доцент В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Развитие нефтедобывающей промышленности предъявляет повышенные требования к материалам, которые применяются для изготовления нефтепогружных и геодезических кабелей. Этими требованиями обуславливаются необходимость сочетания высоких деформационно-прочностных свойств и стойкости к ударным нагрузкам с хорошей технологичностью переработки, стойкости к воздействию высоких температур. Данным условиям в известной мере отвечает использование упрочненных структурированных материалов на основе полиолефинов, одним из методов получения которых является их силанольная сшивка.

В качестве сшивающих агентов для полиолефинов и композиционных материалов на их основе используют полифункциональные кремнийорганические соединения – винилсиланы, вводимые в структуру полимера с помощью пероксидных инициаторов. Кремнийорганические фрагменты в составе композиционного материала придают шитым полимерам дополнительные физико-химические свойства: устойчивость к повышенным температурам и УФ-излучению, коррозионно-химическую стойкость, низкое влагопоглощение. Варьирование структурой и расширение номенклатуры силанольных сшивающих агентов приводит к увеличению возможностей целенаправленной модификации и изменения надмолекулярной структуры образующихся композиций. Поэтому данное направление исследований представляется перспективным для производства изделий из шитых полиолефинов и композиций на их основе [2,4].

Кроме вышесказанного следует отметить, что неопределенные углеводороды с напряженными циклами в настоящее время являются актуальными объектами исследования в связи с перспективностью их использования в качестве мономеров для получения полимеров со специальными свойствами и полимерных композиционных материалов конструкционного назначения. Сочетание неопределенных связей с силоксановыми группировками дает возможность их использования в качестве аппретирующих, адгезионных компонентов для получения минералонаполненных композиционных изолирующих покрытий [3].

Целью настоящей работы является поиск методов синтеза новых сшивающих агентов на основе винилтриэтоксисилана (ВТЭС) и циклопентадиена (ЦПД). Синтез кремнийорганического производного норборнена проводили в стеклянных ампулах при температуре 20 °С и в присутствии катализаторов кислотного типа:  $TiCl_4$ , фенола, трифторуксусной кислоты (ТФУК). Соотношение исходных компонентов ЦПД и ВТЭС составляло 1 : 1 (моль). Анализ полученных продуктов осуществляли хроматомасс-спектрометрии (ГХМС) с ионизацией электронным ударом при помощи газового хроматографа с масс-селективным детектором, капиллярной колонкой HP-INNOWAX (полярная полиэтиленгликолевая фаза).

Взаимодействие ЦПД с ВТЭС протекает через стадию мономеризации дициклопентадиена с образованием ЦПД, который, в свою очередь, вступает в реакцию циклоприсоединения с ВТЭС (по Дильсу-Альдеру). Продуктами этой реакции являются моно- и бициклические производные. Целевым продуктом реакции является бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил(триэтоксисилан, который в реакционной смеси представлен в качестве экзо- и эндо-изомеров, структура которых была подтверждена с помощью ЯМР  $^1H$ -спектроскопии [1]. Схема процесса представлена следующим образом рис. 1:

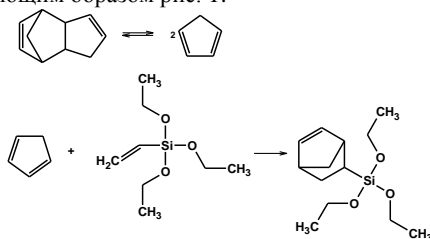


Рис. 1. Схема реакции взаимодействия ЦПД с ВТЭС

Основной реакцией взаимодействия ЦПД с ВТЭС в вышеописанных условиях является димеризация ЦПД (в нашем случае - побочная). Результаты исследования реакции в течение 150 час. представлены на рис. 2.

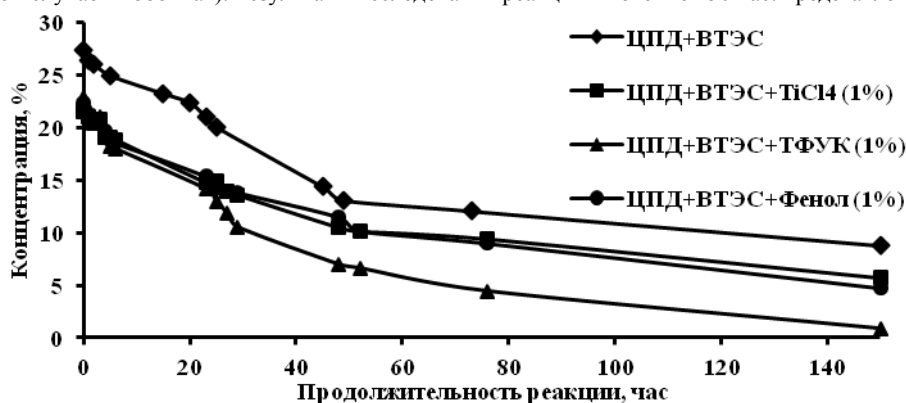


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации ЦПД в реакционных смесях от продолжительности реакции

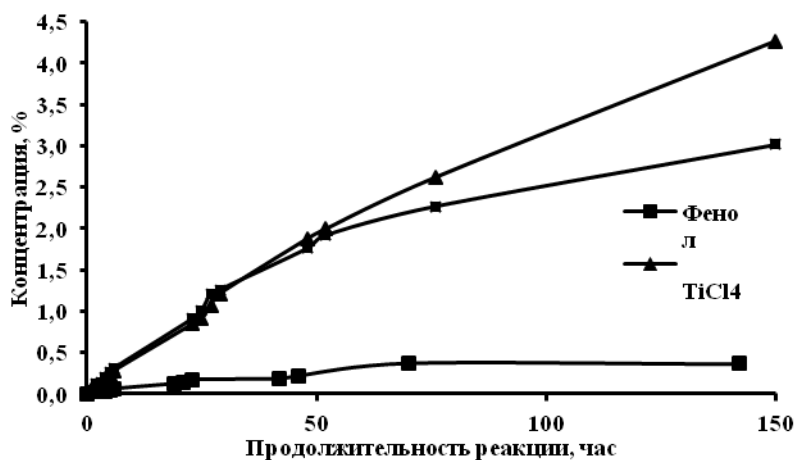


Рис.3. Зависимость изменения концентрации суммы продуктов в реакционных смесях от продолжительности реакции

Из графиков, представленных на рис. 2, следует, что реакция димеризации ЦПД катализируется добавкой сильной протонной трифторуксусной кислоты (ТФУК). Другие добавки кислотного характера (фенол, TiCl<sub>4</sub>) практически не влияют на скорость изменения концентрации ЦПД.

Графики зависимостей концентрации бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтокси)силан (смесь экзо- и эндо изомеров) в реакционной массе от продолжительности реакции представлена на рис. 3.

Суммарная концентрация экзо- и эндо-аддуктов достигает 4,5 %, увеличение времени реакции свыше 150 час. не приводит к адекватному повышению концентрации этих продуктов в реакционной массе. Однако следует отметить, реакция катализируется как сильной протонной (ТФУК), так и сильной апротонной кислотами (TiCl<sub>4</sub>). TiCl<sub>4</sub> является более эффективным для получения бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтокси)силана.

Показано, что, как основная, так и побочная реакции могут быть ускорены катализаторами кислотного типа, однако для каждой из них наиболее эффективным является свой катализатор. Перспективы развития данного подхода связаны с варьированием концентрации катализатора, температуры реакции и порядка загрузки реагентов. Наличие в структуре бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтокси)силана кремнийфункциональных и карбоциклических групп делает его перспективным сшивающим агентом для получения полиолефинов с измененной надмолекулярной структурой, устойчивой к агрессивным средам.

#### Литература

1. Бондалетов В.Г. и др. Исследование процесса образования норборненовых производных триэтоксисилана по реакции Дильса – Альдера // Вестник Казанского технологического университета, 2014. – Т.17 - №18. – С.21 – 24.
2. Кикель В.А. Производство труб из сшитого полиэтилена с повышенной долговечностью при высоких температурах эксплуатации. // Дис. ... канд. техн. наук. – М., 2006. – 144 с.
3. Нгуен В.Т. и др. Армированные композиционные материалы на основе полидициклопентадиена // Вестник Казанского технологического университета. 2014. – Т.17 - № 15. – С. 135 – 138.
4. Фризен А.Н. Обеспечение показателей надежности нефтепогружных кабелей на стадии изготовления и в процессе эксплуатации: Автореферат. дис. ...канд. техн. наук. – Томск, 2007. - 24с.

### КОНВЕРСИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В АРЕНЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ГАЛЛИЯ

**Д.С. Мигачева, В.С. Сухих, В.В. Хасанов, В.И. Ерофеев**

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г.Томск, Россия*

В настоящее время основными промышленными процессами конверсии природного и попутного нефтяного газов (ПНГ) являются паровая конверсия метана и ПНГ в синтез-газ на алюмоникелевых катализаторах, проводимый при 860-950 °С и процесс Фишера-Тропша по переработке природного газа в синтез-газ и в дальнейшем синтез-газ перерабатывают в углеводороды на железных, кобальтовых катализаторах. Недостатками этих процессов переработки природного газа (метана) и ПНГ являются высокая температура процессов, особенно первой стадии получения синтез-газа 860-950 °С и низкая селективность получения целевых продуктов в процессе Фишера-Тропша.

В связи с открытием в 70-годах XX века микропористых высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) семейства ZSM-5, которые благодаря своей уникальной микропористой структуре (размер пор 0,5-0,8 нм) нашли широкое применение во многих нефтехимических процессах, таких как крекинг и изомеризация парафинов, алкилирование, изомеризация и диспропорционирование ароматических углеводородов, а также конверсии низкомолекулярных спиртов и синтез-газа в высшие углеводороды, возникла возможность создания на их основе эффективных каталитических систем и технологий конверсии низших алканов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в высшие углеводороды. В настоящее время промышленных технологий химической переработки ПНГ без его предварительного разделения на отдельные компоненты еще нет. Возможным направлением использования ПНГ является переработка газов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в жидкие углеводороды и «сухой газ» [1-5]. Для осуществления этих процессов наиболее перспективными являются цеолитсодержащие катализаторы.

Целью данной работы явилось изучение сравнительной активности и селективности микропористых высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5, синтезированных с использованием различной структурообразующей добавки и модифицированных оксидами галлия, в процессе конверсии пропан-бутановой фракции (ПБФ) в арены.

Синтез высококремнеземных цеолитов ZSM-5 с силикатным модулем 50 проводили из щелочных алюмокремнегелей при 175-180 °С в течение 2-4 сут с использованием гексаметилендиамина (ЦКЕ-Г) и спиртовой фракции (ЦКЕ-СФ) побочного продукта производства капролактама в качестве органической структурообразующей добавки [6-7]. После синтеза полученные порошки цеолитов промывали водой, сушили при 110 °С 8 ч и прокаливали при 600 °С 8 ч. В активную форму H-ЦКЕ-Г и H-ЦКЕ-СФ цеолиты переводили путем обработки 25 % водным раствором NH<sub>4</sub>Cl при 90 °С в течение 2 ч и непрерывном перемешивании с помощью механической мешалки с последующим высушиванием при 110 °С и прокаливанием при 600 °С в течение 6 ч. Физико-химическое исследование полученных цеолитов проводили с помощью ИК-спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр Nicolet 5700), рентгенофазового анализа (рентгеновская установка ДРОН-3, Мо-анод, Ni-фильтр) и электронной микроскопии (электронный микроскоп Jem-100-CX). На рентгенограмме синтезированного цеолита H-ЦКЕ-Г и H-ЦКЕ-СФ наблюдаются линии с межплоскостными