

сравнению с чистыми катализаторами. В результате можно отметить, что использование модификатора увеличивает степень конверсии в диапазоне до 600 °C

В газообразных продуктах реакции с ростом температуры наблюдается общее снижение содержания алканов (кроме пропана) и увеличение содержания алкенов для всех образцов, что происходит в результате процесса крекинга. Для модифицированных образцов содержание пропана в продуктах увеличивается при 600 °C в результате снижения каталитической активности цеолита. Выход метана для чистого цеолита с ростом температуры увеличивается. У всех модифицированных ГПС образцов содержание метана уменьшается при увеличении температуры. При увеличении содержания ГПС выход предельных углеводородов C₁-C₄ понижается, а выход олефинов повышается по сравнению с чистым Н-ЦКЕ-СФ. Для всех образцов наблюдается увеличение содержания олефинов с ростом температуры, что объясняется реакцией дегидрирования алканов при повышении температуры, причем для модифицированных катализаторов выход олефинов больше по сравнению с чистым образцом и увеличивается с ростом степени модификации. Следует отметить более высокую селективность по алканам C₁-C₄ у чистого образца. Модифицированные образцы обладают высокой селективностью по отношению к непредельным углеводородам (этилен, пропилен), причем селективность возрастает с увеличением содержания ГПС.

В жидких продуктах в диапазоне температур 525 – 575 °C происходит увеличение содержания бензола и толуола, а также уменьшение содержания всех остальных компонентов для всех образцов. При 600 °C наблюдается небольшое понижение выхода бензола и толуола для модифицированных образцов катализаторов в отличие от чистого образца. Можно отметить более высокую селективность чистого цеолита по бензолу и нафталинам, но меньшую по толуолу, ксилолам и псевдокумолу по сравнению с модифицированными образцами. При этом селективность модифицированных катализаторов по толуолу, ксилолам и псевдокумолу повышается с увеличением количества ГПС. С повышением температуры процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для всех образцов, причем для образца с 0,5 % ГПС выход жидкой фазы становится максимальным (52,1 мас. %) среди всех образцов при температуре 600 °C. Что касается фракции бензол-толуол-ксилолы (БТК-фракция), то выход данной фракции также повышается с ростом температуры и становится максимальным (38,6 мас. %) для образца с 0,5 % содержанием ГПС при 600 °C. Увеличение выхода БТК-фракции наблюдается для образцов с 0,5 и 1 % ГПС, в то время, как образец с 2 % ГПС показывает высокую активность только для диапазона температур 525-550 °C по сравнению с чистым катализатором, затем происходит заметное снижение активности.

Таким образом, исследование цеолитных катализаторов с добавлением гетерополисоединения Co-Bi-Mo показало, что модифицированные образцы обладают большей степенью конверсии по сравнению с чистым цеолитом, что дает возможность более полной переработки сырья. Кроме того модифицированные катализаторы имеют более высокую селективность по ксилолам и толуолу, которые имеют широкое применение в нефтехимическом синтезе (производство фталевого ангидрида и др.), а также применяются в качестве высокооктанового компонента топлива. Также применение модифицированных катализаторов позволило увеличить выход жидких продуктов и БТК-фракции в частности до 2-3 %. В процессе исследования было выявлено, что образец с 0,5 % ГПС обладает наиболее подходящими свойствами, т.к. происходит максимальное увеличение выхода жидкой фазы и, особенно БТК-фракции при температуре 600 °C. В результате можно сказать, что использование добавок гетерополисоединений Co-Bi-Mo может привести к улучшению свойств цеолитных катализаторов и к увеличению выхода ароматических соединений в процессе конверсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 2011-1.9-519-024-068).

Литература

1. S. M. Csicsery. Catalysis by shape selective zeolites - science and technology // Pure & Appl. Chem, 1986. - Vol. 58, No. 6. - pp. 841-856.
2. T. F. Degnan, Jr. Applications of zeolites in petroleum refining // Topics in Catalysis, 2000. – No. 13. – pp. 349–356.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА

П.А. Хахулин, Г.С. Боженкова, Е.А. Уваров, Д.А. Русаков

Научный руководитель старший научный сотрудник Д.А. Русаков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Реакции метатезисной полимеризации под действием рутениевых катализаторов Граббса в настоящее время получают все более широкое применение в области химии высокомолекулярных соединений. Данный вид полимеризации позволяет раскрывать циклические соединения по двойным связям, образуя линейные или шитые полимеры [1–3].

В синтезе полимеров наиболее привлекательным является подход, основанный на реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP – Ring Opening Metathesis Polymerization), позволяющий получать высокомолекулярные соединения со специфическими структурой и свойствами. В этом случае при протекании ROMP-полимеризации происходит сохранение двойных связей в образовавшемся полимере. Процессы метатезисной полимеризации дициклопентадиена, циклооктена, норборнена и получение сополимеров на их основе уже реализованы в промышленном масштабе [4].

В качестве мономеров метатезисной полимеризации с раскрытием цикла широко используются производные норборнена [5,6]. Легкодоступными в промышленных объемах мономерами для получения полимеров в процессе ROMP могут стать эфиры норборнен-2,3-дикарбоновых кислот, исходным сырьем для синтеза которых служат малеиновый ангидрид или эфиры малеиновой кислоты и дициклопентадиен, являющийся побочным продуктом нефтехимических производств парового пиролиза [7].

Одним из перспективных мономеров для получения новых полимерных материалов является диметилэвандиловый эфир эвандиловой кислоты (диметилэвандиловый эфир). Полимеры, полученные на основе диметилэвандиловый эфир, обладают хорошими физико-механическими показателями, устойчивостью к температурам, а так же хорошей стойкостью к кислороду воздуха и отсутствию токсичности.

В данной работе было исследовано влияние температуры на скорость метатезисной полимеризации диметилэвандиловый эфир в присутствии рутениевых катализаторов Граббса в мольном соотношении 1:10000.

Диметилэвандиловый эфир был растворен в толуоле, концентрация раствора мономера была неизменной на протяжении всей серии опытов и составляла 20%. Опыты проводились в разогретой до заданной температуры термоячейки.

По ходу экспериментов измерялось время, необходимое для достижения системой вязкости 10000 мПа·с при различных начальных температурах процесса (табл.1).

Таблица 1

Время, при которой вязкость системы достигает 10000 мПа·с, при различных начальных температурах

Температура, °C	60	70	80	90
Время, мин	23,03	34,21	70,10	99,27

Полученные данные в таблице 1 дают представление о том, сколько будет длиться переход из жидкого состояния мономера к твердой фазе образующегося мономера к твердой фазе образующегося полимера, что в свою очередь определяет технологические параметры.

Проведенные эксперименты показывают, как начальная температура влияет на возрастание вязкости реакционной массы (рис.1).

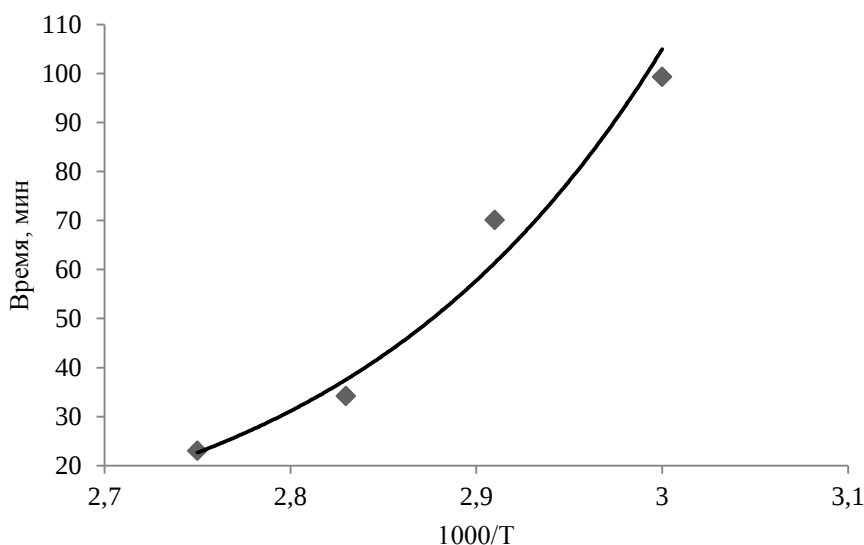


Рис.1 Зависимость времени до достижения реакционной массой вязкости 10000 мПа·с от температуры

Из полученных данных видно, что с увеличением температуры уменьшается время полимеризации диметилэвандиловый эфир, что в свою очередь определяет технологические параметры процесса.

Литература

1. France M.B., Uffelman E.S. // J. Chem. Educ, 1999 - V. 76 (5) - P. 661–665
2. Dragutan I., Dragutan V. // Platinum Metals Rev., 2007, V. 51. (2). P. 69–75
3. Martin F. S., Gantner C., Obrecht W., Nuyken O. // Macromol. Rapid Commun, 2010 - V. 31 - P. 1731–1735
4. Yoshida Y., Goto K., Komiya Z. // J. Appl. Polym. Sci, 1997 - V. 66 - P. 367–375
5. Delaude L., Demonceau A., Noels A.F. // Macromolecules, 2003 - V. 36 - P. 1446–1456
6. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол - М.: Химия, 1999 - С. 312
7. Vervacke D. An introduction to PDCPD. Waarschoot: Product Rescue, 2008 - P. 129