

ситовой эффект цеолита типа пентасил, который, благодаря своему строению, не затрагивает изоструктуры, входящие в состав прямогонного бензина, а воздействует только на низкооктановые составляющие сырья – н-алканы. Повышение температуры реакции до 380°C для всех образцов вызывает незначительное уменьшение концентрации изоалканов в катализатах.

Выход алкенов на обоих катализаторах отличается незначительно. Повышение температуры реакции способствует небольшому увеличению концентрации ненасыщенных углеводородов из-за интенсификации реакции отрыва и переноса углеводородных молекул.

На исходном цеолите выход циклоалканов C_5 - C_{10} мало зависит от температуры процесса и варьируется в пределах 27-29% масс. Модифицирование ZSM-5 рением вызывает рост образования циклических алканов при 320°C до 31,5% масс. Для ренийсодержащего цеолита, в отличие от исходного пентасила, характерно довольно значительное уменьшение доли циклоалканов в бензинах с увеличением температуры процесса благодаря повышенной дегидрирующей способности Re-ZSM-5.

Выход аренов C_6 - C_{12} при начальной температуре процесса 320°C самый большой на исходном цеолите, он составляет ~18% масс., при тех же условиях на модифицированном образце образуется ~15% масс. ароматических углеводородов. Повышение температуры процесса для исходного и модифицированного катализаторов вызывает ускорение реакций ароматизации, причем наиболее интенсивно эти реакции происходят на ZSM-5. При температуре 380°C доля аренов в бензинах, полученных с использованием обоих катализаторов, одинакова.

Кроме состава полученных бензинов, важной характеристикой катализаторов являются их октановые числа. При температурах реакции 320-340°C на исходном образце образуются бензины с октановыми числами 88, повышение температуры до 360-380°C способствует увеличению доли высокооктановых углеводородов в продуктах реакции и, соответственно, увеличению октановых чисел до 92 пунктов. Октановые числа бензинов, полученных на Re-ZSM-5, немного ниже соответствующих данных для немодифицированного образца.

При модифицировании рением значительно повышается выход высокооктановых бензинов: при 320°C разница в количестве образовавшегося жидкого продукта составляет 18%, затем она несколько нивелируется с повышением температуры процесса, но даже при 380°C количество бензина на Re-ZSM-5 превышает количество бензина на ZSM-5 на 15%.

Таким образом, методом сухого механического смешения, не дающим экологически вредных стоков, на основе цеолита типа пентасил с перренатом аммония получен металлсодержащий катализатор. Проведенные исследования показали, что использование Re-ZSM-5 в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти позволило немного уменьшить концентрацию аренов в катализатах и значительно повысить выход жидких продуктов реакции. Получению наибольших количеств высокооктановых бензинов на ZSM-5 и Re-ZSM-5 способствует проведение реакции при температурах 320-360°C.

Литература

1. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы: химия и технология / Под ред. Коровина С.С. – Учебник для вузов. В 3-х книгах. - М.: МИСИС, 2003. – Т. 3. – 440 с.
2. Крылов В.А., Ходяшев Н.Б., Подвинцев И.Б., Болотова Е.С., Чиркова Н.А. Влияние характера коксовых отложений на показатели работы платино-ренийевого катализатора риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 5. – С. 14-18.
3. Ряшенцева М.А. Рений и его использование в катализе // Катализ в промышленности. – 2005. – № 3. – С. 11-22.
4. Топлива моторные. Бензин неэтилированный / ГОСТ 32513-2013. – Дата введения 01.01.2015, Дата последнего изменения 18.10.2016.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СШИВАЮЩИХ АГЕНОВ

Н.О. Кухленкова, Н.А. Байкова

Научный руководитель профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время оборудование для добычи нефти подвержено агрессивным условиям многофакторного эксплуатационного воздействия (температура, давление и т.д.). По существующим данным о конструкциях кабелей для нефтепогружных электронасосов, можно сделать вывод, что существует пустующая ниша для кабелей с температурой эксплуатации от 90 до 120°C, работоспособных в скважинах с высоким содержанием газов (более 50 м³/т нефти) и высокоагрессивной многофазовой средой[2]. На данный продукт существует устойчивый спрос нефтедобывающих организаций, однако из-за отсутствия таких кабелей, вместо них эксплуатируют кабели, не отвечающие данным условиям.

Для изготовления нефтепогружных кабелей для работы в более жестких условиях в известной мере отвечает использование композиций на основе полиолефинов со сшитой структурой. В качестве сшивающих агентов используют полифункциональные кремнийорганические соединения. Введение в молекулу мономера других функциональных групп позволяет изменять его характеристики. При введении в норборненовую структуру фрагментов с силоксановыми функциональными группами, возникает возможность получения полимера с реакционноспособными силоксановыми группами, который при дальнейшей сшивке может образовать

полимерный материал с улучшенными механическими и электрическими свойствами[3].

Целью настоящей работы является исследование влияния катализаторов и температуры на выход целевого продукта, образующегося при взаимодействии цикlopentadiена (ЦПД) и γ -метакрилоилпропокситриметоксисилана (γ -МПТМС) по реакции Дильса-Альдера, рисунок 1. Целевым продуктом реакции является 3-(триметоксисил)-пропил-2-метилбисцикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-карбоксилат. Параллельно с основной реакцией протекает побочная реакция образования дициклопентадиена (ДЦПД) вследствие димеризации молекулы цикlopentadiена по реакции Дильса-Альдера, рисунок 2 [1].

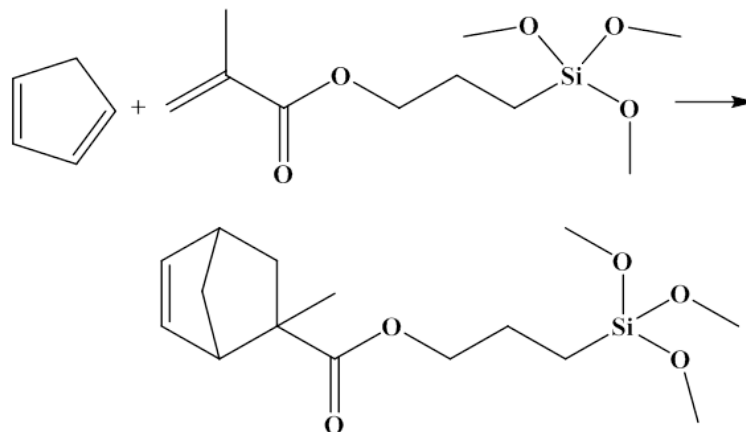


Рис. 1. Реакция взаимодействия цикlopentadiена и γ -метакрилоилпропокситриметоксисилана по реакции Дильса-Альдера

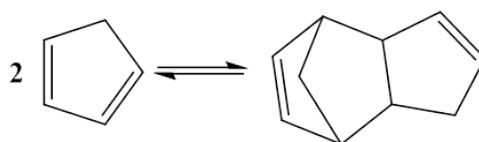


Рис. 2. Побочная реакция образования дициклопентадиена по реакции Дильса-Альдера

Синтез осуществлялся в герметичных стеклянных реакторах, соотношение исходных компонентов ЦПД и γ -МПТМС составляло 1:1 (моль). Время реакции от 0 до 160 часов, температуры реакции 20°C и 35°C. Концентрация используемых катализаторов: трифторуксусная кислота (CF₃COOH) 1 % и тетрагидрид олова (SnCl₄) 0,8 %. Анализ состава реакционной массы осуществлен обработкой ЯМР ¹H-спектров на ЯМР-Фурье спектрометре «AVANCE AV 300».

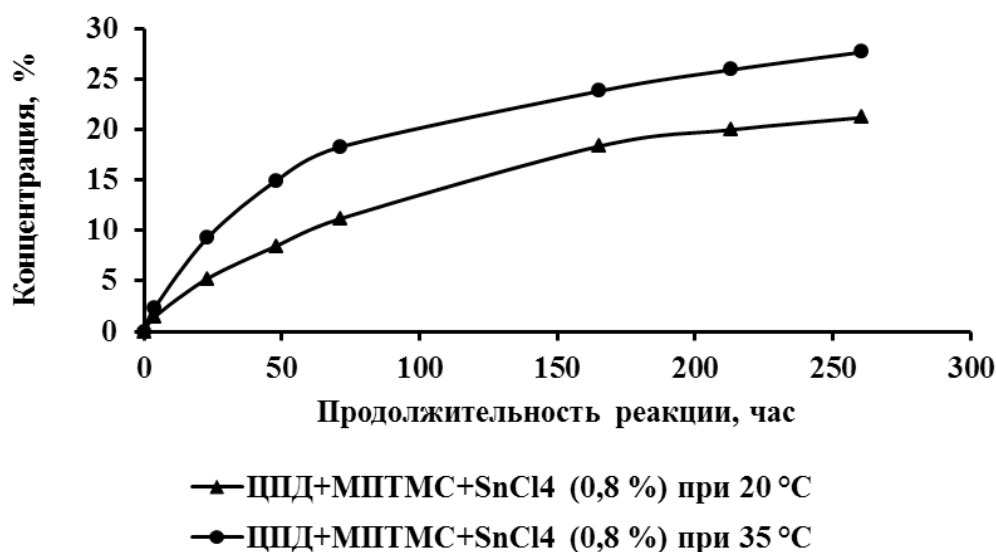


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации Н6МПТМС в реакционных смесях от продолжительности реакции (катализатор – SnCl₄)

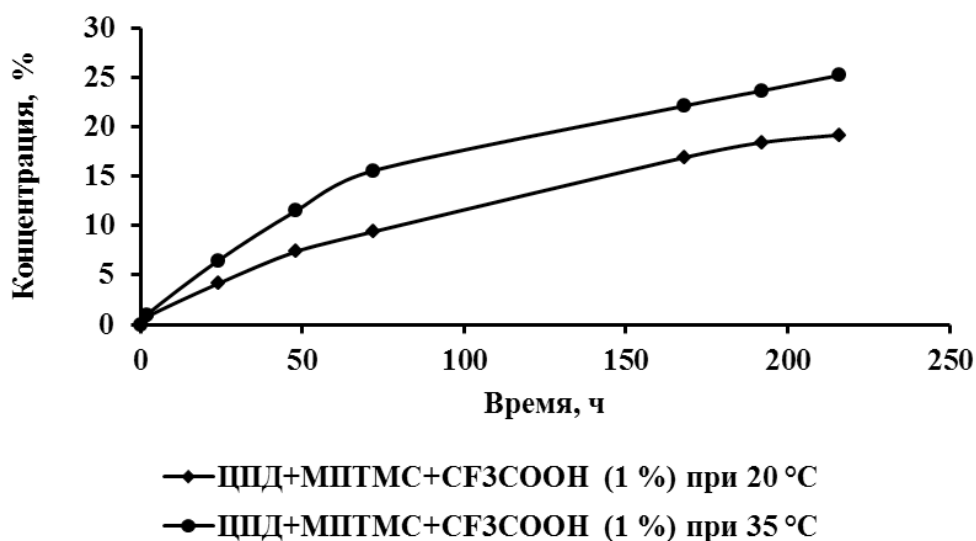


Рис. 4. Зависимость изменения концентрации НбМПТМС в реакционных смесях от продолжительности реакции (катализатор – CF_3COOH)

Таким образом показано, что использование тетрахлорида олова позволяет получить 3-(триметоксисилил)-пропил-2-метилбисцикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-карбоксилат с выходом 28%, а трифторуксусной кислоты – 25%. Повышение температуры реакции до 35 °С приводит к увеличению выхода продукта при добавлении трифторуксусной кислоты на 6%, а при добавлении тетрахлорида олова на 9%, что указывает на большую каталитическую активность кислоты Льюиса по сравнению с карбоновой.

Литература

1. Вассерман А. Реакция Дильса-Альдера. – М.: Мир, 1968. – 136с.
2. Новиков Д.В. Разработка и исследование теплостойких кабелей для погружных нефтенасосов: Автореферат. дис. ...канд. техн. наук. – Москва, 1999. – 22с.
3. Фризен А.Н. Обеспечение показателей надежности нефтепогружных кабелей на стадии изготовления и в процессе эксплуатации: Автореферат. дис. ...канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 24с.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ НА ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ ПАРАФИНИСТОЙ СМОЛИСТОЙ НЕФТИ

Л. С. Леодорова¹, Р.В. Ануфриев², Г.И. Волкова²

Научный руководитель канд. хим. наук, доцент Г.И. Волкова

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук
г. Томск, Россия

При низких температурах окружающей среды наблюдается резкое ухудшение реологических параметров нефтей с высоким содержанием парафинов и они проявляют явно выраженные неньютоновские свойства, что необходимо учитывать в процессах добычи и транспорта. Кроме этого, при перекачке таких проблемных нефтей происходит интенсивная парафинизация трубопроводов и деталей нефтяного оборудования, что значительно усложняет эксплуатацию и ведет к росту трудовых и материальных затрат. Парафинистые и высокопарафинистые нефти, составляющие существенную долю в общем объеме добываемого углеводородного сырья, требуют разработки новых технологий, позволяющих улучшить их структурно-механические свойства.

В настоящее время существуют многочисленные способы (тепловые, физические и химические), позволяющие значительно улучшить реологические и температурные показатели нефтяных дисперсных систем [1]. Широкое распространение получили химические методы, в частности введение полимерных присадок, растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). Основным достоинством данных методов является то, что введение небольших количеств присадок в нефть приводит к существенному снижению вязкости, температуры застывания и скорости образования асфальтосмолопарафиновых отложений [2]. Кроме того, возможно сочетание химических и физических методов воздействия, способствующего усилению депрессорного и ингибирующего