

Рис. 3 Зависимость максимальной нагрузки и модуля упругости от температуры при разрыве

Из графиков можно сделать вывод, что оптимальным температурным режимом для полимеризации дициклопентациена является режим 100/120 так как он позволяет получить образцы из ПДЦПД с самыми высокими показателями не только на изгибе, но и на растяжении.

Литература

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. France M.B., Uffelman E.S. Ring-Opening Metathesis Polymerization with a Well-Defined Ruthenium Carbene Complex. // J. Chem. Educ. – 1999. – V. 76. – № 5. – PP. 661–665.
3. Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis. // J. Mol. Catal. A. Chemical. – 2004. – V. 213. – PP. 39–45.
4. Vervacke D. An introduction to PDCPD. – Waarschoot: Product Rescue, 2008. – 129 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ОКСИДОВ Sn(III) И V(III) НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ КОНВЕРСИИ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ

А.И. Татаркина, И.С. Хомяков

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев, доцент Т.Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В связи с интенсивным освоением нефтяных и газоконденсатных месторождений в настоящее время является актуальным создание и разработка высокоэффективных процессов глубокой переработки сырья.

Основным промышленным процессом получения высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов является риформинг и его разновидности [1, 2]. Процесс осуществляется при 450-500 °С в среде водородсодержащего газа. Катализаторы риформинга весьма чувствительны к серо- и азотсодержащим соединениям сырья, в связи с чем необходимо проводить предварительную глубокую гидроочистку сырья. Получаемые бензиновые фракции содержат 50-70 % ароматических углеводородов из них на долю бензола приходится от 7 до 15 %, что значительно превышает максимальные значения, предъявляемые к бензинам марки Евро-4 и Евро-5. Для реализации процессов по производству высокооктановых бензинов с низким содержанием ароматических углеводородов наиболее приемлем процесс «Цеоформинг» [3], где в качестве катализатора используют высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) типа ZSM, которые благодаря своей уникальной микропористой структуре и молекулярно-ситовым свойствам проявляют высокую активность и селективность в реакциях дегидрирования, крекинга, изомеризации, олигомеризации и дегидроциклизации различных углеводородов и являются устойчивыми к действию каталитических ядов.

В настоящей работе проведено исследование процесса превращения прямогонных бензинов газового конденсата Мыльджинского месторождения Томской области в высокооктановые бензины марок «Евро-4 и 5» на цеолитных катализаторах, модифицированных бинарными системами оксидов $\text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ в соотношении 1:10.

Высококремнеземные цеолиты получали из щелочных алюмокремнегелей при 175-185 °С в течение 2-4 суток с использованием органической структурообразующей добавки гексаметилендиамина в качестве темплата. По данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа синтезированные цеолиты соответствуют высококремнеземным цеолитам (ВКЦ) типа ZSM-5. По фракционному составу газовый конденсат

Мыльджинского месторождения имеет следующие характеристики: начало кипения – 31 °С, конец кипения – 297 °С, 82 % (об.) конденсата выкипает при 200 °С, потери и остаток составляют 10 % (об.). По групповому углеводородному составу прямогонная бензиновая фракция, выкипающая в пределах 70 – 170 °С, состоит из 35 % н-алканов, 41 % – изоалканов, 20 % – нафтенов и 4 % – аренов, октановое число составляет 65 пунктов по исследовательскому методу (ИМ). За меру каталитической активности катализатора принимается количество образовавшихся ароматических углеводородов. Эксперименты показывают, что на исследуемых катализаторах с ростом температуры процесса с 350 до 425 °С при объемной скорости подачи ПБ 2 ч⁻¹ выход высокооктановых бензинов падает за счет повышения глубины превращения углеводородов сырья. На чистом НЦКЕ-Г выход катализата падает с 63,2 при 375 °С до 54,9 % при 425 °С (таблица 1). Главным образом увеличивается выход газообразных продуктов с 36,8 % при 375 °С до 45,1 % при 425 °С, в основном, парафинов С₃-С₄. В жидких продуктах преобладают арены С₆-С₉, в основном толуол и ксилолы. Выход нафтеновых, н-, изо-парафиновых углеводородов С₅₊ с ростом температуры реакции снижается.

На рисунке 1 представлена зависимость выхода аренов от температуры процесса на модифицированных цеолитных катализаторах, из которого видно, что наибольшую каталитическую активность проявляет образец 1 % (Sn:Bi = 1:10) / 99 % Н-ЦКЕ-Г. Выход аренов на этом катализаторе максимальный и составляет 35,02 и 43,77 % при 350 и 425 °С соответственно. Выход катализата падает с 68 % при 350 °С до 52 % при 425 °С. На данном катализаторе при 350 °С получается жидкий катализат с ОЧ по ИМ 95 пунктов с выходом продукта 68 %, тогда как на исходном Н-ЦКЕ-Г жидкий катализат с ОЧ 94,7 пункта по ИМ образуется при 375 °С с выходом продукта лишь 63 %.

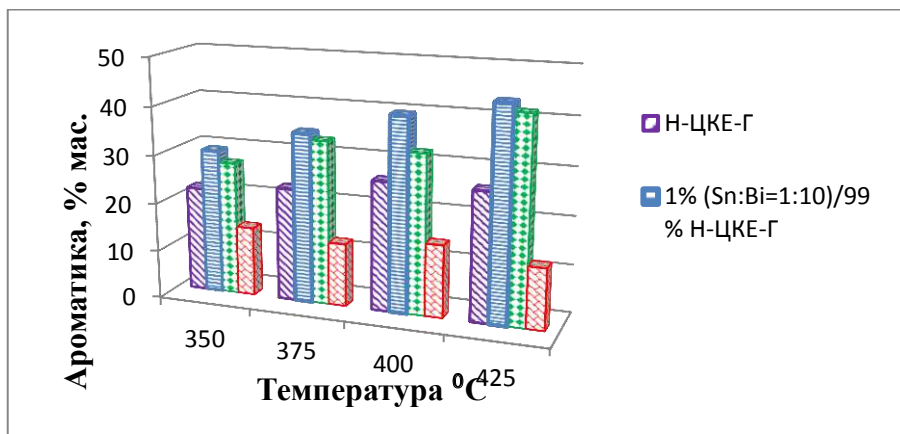


Рис.1 Зависимость выхода аренов от температуры процесса

Таблица
Состав продуктов превращения прямогонного бензина газового конденсата на катализаторах: 1 - Н-ЦКЕ-Г, 2 – 1%(Sn:Bi=1:10)/99 % Н-ЦКЕ-Г, 3 – 3 % (Sn:Bi=1:10)/97 % Н-ЦКЕ-Г, 4 – 5 % (Sn:Bi=1:10)/97 % Н-ЦКЕ-Г при 2 ч⁻¹

Наименование	Катализатор											
	1			2			3			4		
Температура, °С	375	400	425	375	400	425	375	400	425	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	36,8	43,0	45,1	39,5	45,9	47,6	37,4	45,5	50,7	13,2	18,3	18,7
Жидкая фаза, мас. %	63,2	57,1	54,8	60,5	54,1	52,4	62,6	54,5	49,3	86,8	81,7	81,3
Состав газовой фазы, мас. %												
Метан	0,5	0,9	1,6	0,3	0,5	1,0	0,3	0,5	1,0	0,2	0,3	0,5
Этан	1,5	2,3	3,5	1,3	2,1	3,3	1,3	2,1	3,3	1,1	1,4	1,9
Этилен	0,6	0,9	1,3	0,4	0,7	0,9	0,4	0,6	1,0	1,8	3,2	4,4
Пропан	57,6	58,5	59,3	57,4	58,9	61,4	56,0	59,5	61,7	52,6	49,6	47,0
Пропилен	1,5	2,0	2,7	0,8	1,5	1,8	0,7	1,2	1,8	3,9	7,5	10,3
Изо-бутан	19,6	18,2	16,1	22,5	20,6	17,9	23,0	20,6	17,8	19,7	17,1	15,1
Н-бутан	17,2	15,2	13,3	17,3	15,5	13,3	18,1	15,3	13,0	17,1	15,2	13,6
Изо-бутен	1,3	1,6	1,8	0,04	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	3,5	5,6	7,1
Состав жидкой фазы, мас. %												
Арены, в т.ч. :	23,4	26,7	26,7	35,0	40,0	43,8	33,8	32,9	43,0	13,0	15,0	12,6

Бензол	1,5	2,0	2,0	2,1	3,2	3,7	1,9	1,9	4,2	0,4	0,7	0,6
Изопарафины	41,8	40,7	40,7	34,0	31,6	28,5	34,9	34,6	27,4	38,6	37,9	37,3
Нафтены	19,1	18,0	17,9	21,0	18,0	18,0	21,8	21,2	18,5	30,4	28,7	28,7
Парафины	14,5	13,3	13,4	8,6	9,0	8,2	8,4	10,0	8,2	15,2	14,6	16,3
Олефины	1,2	1,3	1,3	1,4	1,3	1,5	1,2	1,3	3,0	2,8	3,7	5,0
Октановое число (ИМ), пункты	94,7	96,7	95,5	99,6	99,3	100,3	98,1	98,3	101,3	84,7	86,8	85,8

Из вышеизложенного следует, что процесс превращения прямогонных бензинов (ПБ) на цеолитных катализаторах отличается от классического риформинга тем, что он позволяет получать высокооктановые бензины марок «Евро-4 и 5» с низким содержанием бензола (не более 1-2 %), суммарным содержанием ароматических углеводородов (не более 25-30 %) и серы – не более 0,05 – 0,10 мас. %.

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

Литература

1. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1981. – 224 с.
2. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.
3. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефти и газовых конденсатов с применением процесса «Цеоформинг» // Химия в интересах устойчивого развития. – Новосибирск, 2005. - № 13. – С. 809-822.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А.А. Хамленко, М.В. Старовойт

Научный руководитель доцент, Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Нефтеполимерные смолы (НПС) – аморфные термопластичные олигомеры, синтезированные из сырья на основе нефти или каменноугольного дегтя, содержащего непредельные углеводороды. НПС являются особым классом низкомолекулярных синтетических смол, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Они находят широкое применение в различных отраслях промышленности и используются в качестве заменителей пищевых и других продуктов природного происхождения, например канифоли, а также дефицитных дорогих инден-кумароновых, фенолформальдегидных и других смол. Также они получили широкое применение в качестве компонента для производства строительных красок, олиф и модификации пленкообразующих веществ, для клеевых композиций в обувной промышленности. Однако наряду с такими достоинствами как низкая себестоимость и простота получения, НПС обладают рядом недостатков – повышенной окисляемостью, низкой адгезией и эластичностью. Поэтому улучшение эксплуатационных характеристик смол путем их модификации является актуальной задачей [1].

В качестве сырья при производстве нефтеполимерных смол могут быть использованы природные и синтетические соединения. Сырье на основе природных материалов менее выгодно, так как является исчерпаемым ресурсом и его количество сильно зависит от внешних условий. Синтетическое сырье, особенно побочные продукты и отходы нефтехимического производства, более удобно во всех отношениях. Для синтеза нефтеполимерных смол в качестве сырья используют побочные продукты установок пиролиза углеводородного сырья, содержащие непредельные соединения, так называемые жидкие продукты пиролиза.

Для дальнейшей переработки жидкие продукты пиролиза разделяют на узкие фракции, в которых концентрируются непредельные и ароматические углеводороды, в основном алифатические углеводороды – C₅, ароматические углеводороды – C₉ или широкая фракция углеводородов C₅₋₉. Экономически и экологически выгодно эти фракции использовать для получения нефтеполимерных смол, которые в дальнейшем находят широкое применение в различных отраслях промышленности.

Определенные проблемы при работе с нефтеполимерными смолами связаны с их ограниченным разнообразием и недостаточной совместимостью со многими материалами, что во многом определяется отсутствием функциональных групп в их структуре. Наиболее распространенными методами функционализации являются окислительные, в частности, метод окисления пероксидными соединениями с введением эпоксидных групп в структуру смолы.

Эпоксицированные нефтеполимерные смолы – олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей образовывать сшитые полимеры. Эпоксидные смолы стойки к действию галогенов, некоторых кислот, щелочей, обладают высокой адгезией к металлам [2]. На основе эпоксидных смол производятся материалы, применяемые в различных областях промышленности, в том числе при производстве лаков и красок. Для создания композиций свойства эпоксицированных нефтеполимерных смол не отвечают необходимым значениям, в частности имеют невысокий показатель адгезии и низкие прочностные характеристики, в то время как они являются основными при создании лакокрасочных материалов.