

в смесь КР одинаково снижает гидродесульфурующую способность обоих катализаторов, это согласуется с литературными данными [3-4]. Введение смеси одновременно ФН и КР не приводит к изменению активности. Ароматическое соединение практически полностью «нейтрализует» ингибирующий эффект азотистого соединения.

Таблица 1

Активность катализаторов в гидродесульфуровании ДБТ в присутствии азотистых и ароматических соединений

Катализаторы	Остаточное содержание серы в модельные смеси, ppm			
	ДБТ	ДБТ+ФН	ДБТ+КР	ДБТ+ФН+КР
Co+MoS ₂ =1:7, MO-8ч	25	16	133	24
Ni+MoS ₂ =1:10, MO-4ч	16	16	136	16

Таким образом, получены предварительные данные об активности массивных сульфидных катализаторов в присутствии азотсодержащих и ароматических соединений. Было показано, что введение азотистого соединения отрицательно отражается в гидродесульфурующей способности катализаторов.

Литература

1. Liu Z., Zheng Y., Wang W., Zhang Q., Jia L. Simulation of hydrotreating of light cycle oil with a system dynamic model // *Applied Catalysis A: General.* – 2008. – V.329. – P. 209-220
2. Whitehurst D.D., Isoda T., Mochida I. Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds // *Adv Catalysis.* –1998. –V.42. –P.345–471.
3. Koltai T., Macaud M., Guevara A., Schulz E., Lemaire M., Bacaud R., Vrinat M. Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkylidibenzothiophenes. // *Appl. Catal. Gen.* –2002. –V.231. –№1. –P.253–261.
4. Никульшин П.А., Можаяев А.В., Ишутенко Д.И., Минаев П.П., Ляшенко А.И., Пимерзин А.А. Влияние состава и морфологии наноразмерных сульфидов переходных металлов, приготовленных с использованием гетерополиосоединений со структурой Андерсона [X(OH)₆Mo₆O_{18-n}]- (X = Co, Ni, Mn, Zn) и [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]₆-, на их каталитические свойства. // *Кинетика и катализ.* – 2012. – Т. 53. –№ 5. –с. 660–672.
5. Акимов А.С., Морозов М.А., Федущак Т.А., Уймин М.А., Петренко Т.В., Восмериков А.В., Журавков С.П., Щеголева Н.Н. Гидродесульфурование дибензотиофена в присутствии массивных сульфидных катализаторов. Механизм реакций // *Известия Томского Политехнического университета.* –2015. – №4. –С.91-98.

ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА НА СВОЙСТВА Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРА НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмериков

Научный руководитель: д.х.н., профессор А.В. Восмериков

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

Процессы химической переработки природного и попутного нефтяного газов позволяют снизить количество сжигаемых углеводородных газов в факельных установках и соответственно уменьшить вредные выбросы углекислого газа в атмосферу. Наибольший интерес представляет процесс неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных переходными металлами. Известно, что катализаторы нефтепереработки могут содержать в своем составе 3-20% мас. цеолита, равномерно распределенного в каталитической системе. В качестве матрицы (связующего вещества) катализатора используют, например, аморфный силикат, гидраргиллит, оксиды и гидроксиды алюминия, псевдобемит. Пористая структура матрицы может способствовать максимальному проявлению каталитических свойств цеолитсодержащих катализаторов или, напротив, оказывать диффузионное торможение, приводящее к снижению его активности и селективности [1].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния количества связующего вещества на физико-химические и каталитические свойства Mo-содержащего цеолитного катализатора в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Катализатор 4.0% Mo/ZSM-5 готовили методом механического смешения высококремнеземного цеолита с мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃=40 и наноразмерного порошка Mo в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч, после чего приготовленную смесь прокаливали при температуре 540 °С в течение 4 ч. Полученный Mo/ZSM-5 катализатор смешивали со связующим веществом, в качестве которого использовался псевдобемит производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (Россия). Псевдобемит имел следующие характеристики: удельная поверхность – 241 м²/г, содержание Na₂O – 0.05%, ППП (потери при прокаливании) – 30.21%, размеры кристаллов – 40-50 нм. Катализатор 4.0% Mo/ZSM-5 тщательно перемешивали с псевдобемитом и добавляли водный раствор азотной кислоты из расчета 0.2-0.5 г на 10 г цеолита. Полученную пластическую массу пропускали через фильеру диаметром 2 мм экструдера. Экструдаты сушили на воздухе при комнатной температуре в течение суток, затем при 100 °С (8 ч) и прокаливали при 550 °С (8 ч). Готовый катализатор имел форму гранул диаметром 2 мм и длиной 4 мм. Содержание связующего вещества в катализаторе

(в пересчете на Al_2O_3) варьировали от 10 до 30% мас.

Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД), позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количество [2]. Концентрацию кислотных центров в образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Пористые характеристики и удельную поверхность образцов определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с использованием прибора «Сорбтометр М» производства «Катакон» (Россия). Удельная поверхность образцов рассчитывалась по изотермам адсорбции азота при минус 196 °С.

Процесс превращения метана изучали на лабораторной установке проточного типа с кварцевым реактором при атмосферном давлении, температуре реакции 750 °С и объемной скорости подачи исходного сырья – 1000 ч⁻¹. Катализатор объемом 1.0 см³ помещали на кварцевую решетку реактора, нагревали в токе гелия до температуры реакции и выдерживали в течение 10 мин, затем прекращали подачу гелия в реактор и пропускали через слой катализатора метан (степень чистоты 99.9%). Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Результаты исследования кислотных характеристик исходного и с добавкой различного количества связующего вещества Мо-содержащего цеолитного катализатора показывают, что все образцы имеют два типа кислотных центров: низкотемпературные и высокотемпературные. Сила и концентрация кислотных центров для полученных образцов существенно отличаются. Так, при увеличении содержания связующего вещества в катализаторе наблюдается уменьшение силы и концентрации кислотных центров, что связано с разбавлением исходного Мо/ZSM-5 псевдобемитом, кислотность которого существенно ниже, чем высококремнезёмного цеолита.

Исследования текстурных характеристик приготовленных образцов показали, что добавление связующего вещества приводит к уменьшению удельной поверхности катализатора и увеличению суммарного объема его пор.

На рис. 1(а) показана зависимость конверсии метана от времени реакции на Мо/ZSM-5 катализаторах, содержащих различное количество оксида алюминия. Видно, что добавление связующего вещества к Мо/ZSM-5 катализатору приводит к снижению его активности в процессе конверсии метана в неокислительных условиях. При увеличении связующего вещества активность катализатора снижается. Для образцов, содержащих 10, 20 и 30% связующего вещества, конверсия метана в первые 20 мин работы составляет соответственно 10.1, 7.2 и 4.8%, тогда как для исходного Мо/ZSM-5 катализатора она достигала 12.2%. По мере протекания процесса активность образцов со связующим веществом падает значительно быстрее, чем для катализатора без связующего вещества. Так, образец, содержащий 30% Al_2O_3 , полностью теряет свою активность после 180 мин процесса, тогда как конверсия метана на исходном катализаторе 4.0% МоZSM-5 составляет за это же время реакции 5.4%.

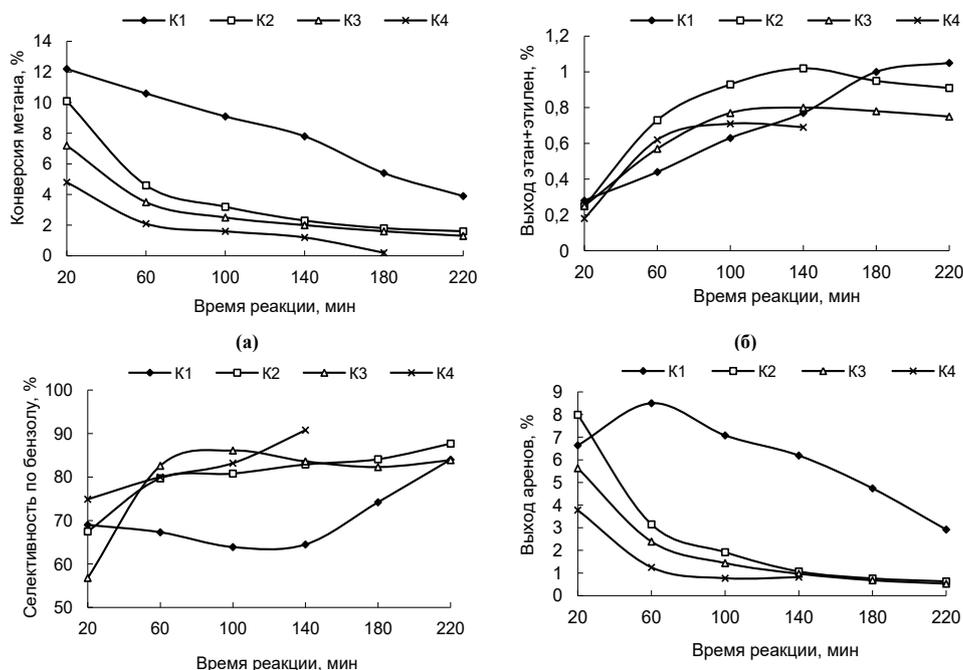


Рис.1 Зависимость конверсии метана (а), суммарного выхода этана и этилена (б), селективности образования бензола (в) и выхода аренов (г) от продолжительности процесса превращения метана на катализаторе Мо/ZSM-5, содержащем различное количество связующего вещества: K1 – без Al_2O_3 ; K2 – 10%; K3 – 20%; K4 – 30%.

Основными продуктами превращения метана на исследуемых катализаторах являются водород, этан, этилен, бензол, толуол и нафталин. На рис. 1(б) представлена зависимость суммарного выхода этана и этилена от времени реакции. По мере протекания процесса выход газообразных продуктов увеличивается на всех исследуемых образцах, однако после 140 мин реакции их выход начинает снижаться, за исключением катализатора без связующего вещества. Суммарный выход этана и этилена не превышает 1.1% на всех образцах.

Влияние содержания связующего вещества в катализаторе на селективность образования бензола представлено на рис. 1(в). Видно, что с ростом концентрации связующего вещества в катализаторе происходит увеличение селективности образования бензола, а наибольшая селективность его образования достигается на образце, содержащем 30% связующего вещества, и составляет 90.8% за 140 мин реакции.

На рис. 1(г) приведено изменение выхода ароматических углеводородов (бензол, толуол и нафталин) со временем протекания реакции. Наибольший выход аренов достигается на катализаторе, не содержащем оксида алюминия, за 60 мин реакции и составляет 8.5%. По мере протекания процесса выход аренов снижается на всех исследуемых образцах, а наиболее существенное снижение выхода аренов наблюдается на образце, содержащем 30% связующего вещества.

Таким образом, изучено влияние связующего вещества, используемого для приготовления Mo/ZSM-5 катализатора неокислительной конверсии метана в ароматические соединения, на его физико-химические и каталитические свойства. Показано, что активность катализатора существенно зависит от количества добавляемого связующего вещества, с ростом его содержания активность катализатора снижается. Изучены структурные и кислотные характеристики катализатора Mo/ZSM-5, содержащего различное количество связующего вещества, и установлено снижение его кислотности и удельной поверхности при добавлении Al_2O_3 .

Литература

1. Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П., Зиновьев В.Р., Гайрбекова С.М., Светозарова О.И., Матаева Б.В. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. М: Химия, 1982. 280 с.
2. Восмериков А.В., Ерофеев В.И. Влияние механической обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов ароматизации низших алканов // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 787-790.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ХЛОРПАРАФИНОМ

Та Куанг Кыонг

Научный руководитель д.т.н., проф. Бондалетов В.Г.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Дициклопентадиен - один из побочных продуктов производства этилена и пропилена, образующийся при высокотемпературном пиролизе нефтяных фракций [2]. Из него можно получить полимерные продукты с хорошими физико-механическими показателями, устойчивостью к низким и высоким температурам [3]. Полидициклопентадиен (ПДЦПД) используется для изготовления деталей транспортных средств, корпусов больших приборов, ударопрочных контейнеров и др. [1].

Однако недостатком ПДЦПД является высокая горючесть (КИ=20), что затрудняет его массовое использование и применение в ответственных изделиях и конструкциях. Для снижения горючести необходимо добавление к полимеру специальных добавок – антипиренов, например, галогенсодержащие органические соединения.

Хлорпарафины применяются в качестве добавки к полимерным материалам (полистирол, полиэтилен, синтетические каучуки, пластмассы и др.) и резиновым смесям для снижения их горючести и усиления самозатухающих свойств. В данной работе, в качестве антипирена для ПДЦПД был предложен хлорпарафин марки ХП-66Т, так как он имеет высокое содержание хлора (70% по массе) и хорошо растворяется в дициклопентадиене.

Вероятно, используемый антипирен может ухудшить физико-механические свойства полимерной композиции по сравнению с исходным полимером. Поэтому в данной работе было рассмотрено влияние концентрации хлорпарафина на физико-механические показатели композиции.

Методика эксперимента. Очистку мономера проводим в роторном испарителе ВУСНІ R-215 нагреванием товарного мономера с металлическим натрием при 103°C в течение 4 часов. Затем проводим предварительную отгонку низкокипящих примесей под вакуумом при 95°C, после чего поднимаем температуру до 100°C и отгоняем чистый дициклопентадиен. Затем добавляем 0,1 % ингибитора окисления Агидол-2. После этого к мономеру добавляем хлорпарафин ХП-66Т с разными концентрациями (2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 и 15%). Смесь перемешивали с помощью роторного диспергатора ІКА T18 basic при скорости вращения 14 000 об./мин. в течение 2 минут.

В полученную смесь добавляем катализатор Шрока-Граббса [4] (соотношение 1:10000 мас.) и заливаем в металлическую форму. Температуру формы с мономером 180°C поддерживаем в течение 1 час. Затем форму с полученным образцом полимерной композиции охлаждаем до комнатной температуры.

Из полученных пластин готовят стандартные образцы для испытания на ударную вязкость (по Изоду),