

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
Нафтенy	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 нефтей 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.

Эпоксидированные 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 эпоксидированных 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.

Эпоксидные группы могут химически взаимодействовать с другими молекулами, образуя развитую трехмерную пространственную структуру. Этот процесс превращения жидкой смолы в твердую называют отверждением. Высокие прочностные характеристики покрытия на основе природных соединений являются результатом процессов отверждения.

Целью данной работы является исследование процессов отверждения эпоксицированной нефтеполимерной смолы.

Существуют различные отвердители эпоксицидных групп.

Диэтилентриамин – это прозрачная бесцветная жидкость, хорошо взаимодействует с ангидридами, кислотами, корродирует медь и ее сплавы, поглощает CO_2 из воздуха. Используется для отверждения эпоксицидных смол при горячем отверждении, а также в качестве промежуточного продукта при производстве синтетических каучуков, ингибиторов коррозии, покрытий, отвердителей эпоксицидных смол.

Отвердитель Т-403 представляет собой прозрачную бесцветную или слабоокрашенную жидкость, которая используется для отверждения эпоксицидных смол и композиций на их основе при комнатной и повышенной температуре с целью придания материалам высокой эластичности, гибкости. Т-403 также используется в качестве добавок к термопластичным полимерным адгезивам, применяемым в различных отраслях техники и- обеспечивающих низкое влагопоглощение и дают красивую глянцевую поверхность.

Тетрабутоксититан (ТБТ) – бутиловый эфир ортотитановой кислоты $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$, применение которого в качестве отвердителя позволяет снизить температуру структурирования, повышает адгезию, но ухудшает показатели прочности при изгибе. ТБТ позволяет проводить холодное отверждение, что особенно важно для лакокрасочных материалов при работе с большими объектами, защите от коррозии металлоконструкций и другого оборудования.

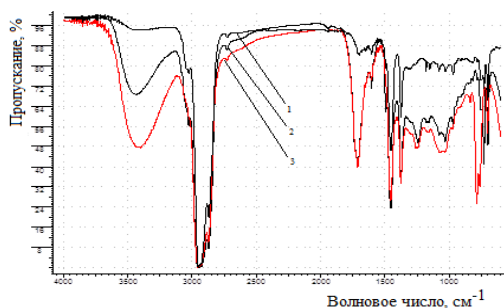


Рис.1 ИК-спектры нефтеполимерной смолы $\text{НПС}_{\text{C}_5-9}$ (1), эпоксицированной нефтеполимерной смолы $\text{ЭНПС}_{\text{C}_5-9}$ (2) и отвержденной нефтеполимерной смолы $\text{ЭНПС}_{\text{C}_5-9}+\text{ТБТ}$ (3)

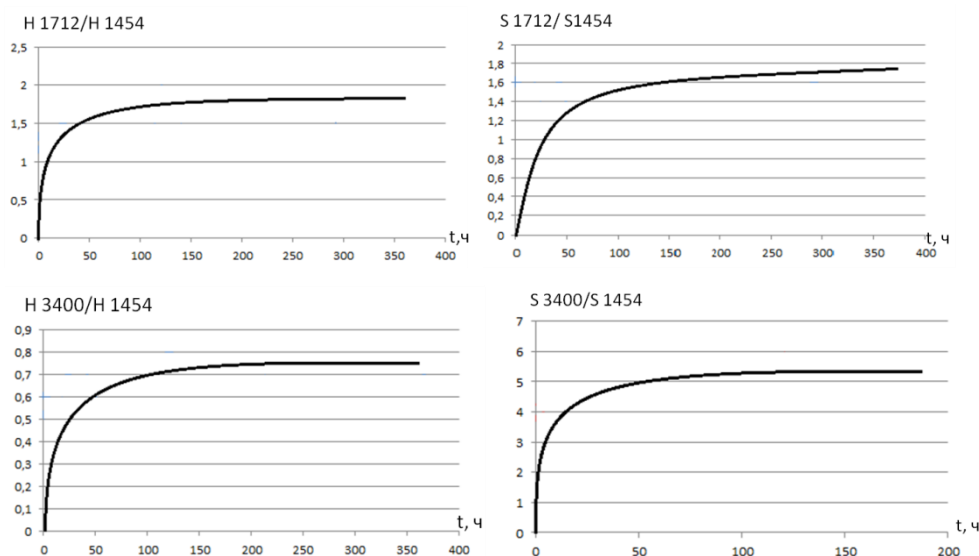


Рис. 2 Зависимости относительной интенсивности полос поглощения карбонильных и гидроксильных групп от времени при отверждении эпоксицированной нефтеполимерной смолы

В качестве объекта исследования в данной работе выбрана нефтеполимерная смола на основе широкой фракции углеводородов C_5-C_9 ($\text{НПС}_{\text{C}_5-9}$), полученная под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Эпоксицированная смола ($\text{ЭНПС}_{\text{C}_5-9}$) на ее основе получена окислением надуксусной кислоты. Процесс отверждения покрытия ($\text{ЭНПС}_{\text{C}_5-9}+\text{ТБТ}$), полученного из 20%-го раствора эпоксицированной нефтеполимерной

смолы в CCl_4 с добавлением 2 % ТБТ, проводили на воздухе при 25 °С. Контроль процесса отверждения осуществляли с помощью ИК-спектроскопии.

ИК-спектры нефтеполимерной смолы и эпоксицированной нефтеполимерной смолы представлены на рис. 1.

В качестве аналитической выбрали полосу поглощения 1712 см^{-1} , характеризующую валентные колебания карбонильной группы, и 3400 см^{-1} – валентные колебания гидроксильной группы. Изменение интенсивности полос поглощения (по высоте пика H и по площади пика S) оценивали по отношению к полосе поглощения 1454 см^{-1} , свойственной деформационным колебаниям двойных связей бензольного кольца. ИК-спектры наглядно показывают изменение числа функциональных групп в эпоксицированной и отвержденной нефтеполимерных смолах. Хорошо заметно, что окисление после добавления ТБТ активно проходит в начальные часы, после чего прирост окисленных групп незначителен (рис. 2).

Таким образом, показана возможность изучения процесса окисления и отверждения смол при помощи ИК-спектроскопии.

Литература

1. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1965 – 135 с.
2. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
3. Бондалетов О.В. Получение модифицированных нефтеполимерных смол на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2011. – 22 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА NI-MO-P НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ

В.В. Хасанов, Д.С. Мигачева

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В современном мире остро стоит вопрос утилизации большого количества попутного нефтяного газа. До недавнего времени значительная часть этого ценного углеводородного сырья просто сжигалась на факелах в регионах добычи нефти и газа вследствие отсутствия приемлемых способов переработки. Решение данного вопроса является крайне важным для проблем экологии и экономии энергии в нашей стране. Поэтому сейчас ведутся активные исследования в области переработки попутного нефтяного газа в высшие углеводороды. Процесс конверсии низших углеводородов в арены, высокоэнергетические компоненты топлив может стать важным шагом на пути решения данной проблемы. Одним из вариантов данного процесса является каталитическая конверсия углеводородов на цеолитных катализаторах. Цеолиты хорошо себя зарекомендовали в промышленном производстве как недорогие, доступные и селективные катализаторы. Они находят широкое применение в основных промышленных процессах переработки нефти во всем мире, таких как депарафинизация и десульфурация топлив, жидкий каталитический крекинг, а также во ряде других [2]. Такое обширное использование цеолитов в качестве катализаторов обусловлено их унифицированной пористой структурой, то есть наличием пор одинакового диаметра, и, в частности, вытекающей из этого селективности, которая позволяет получать в результате катализа ряд определенных продуктов [1]. Примером таких селективных катализаторов могут являться цеолиты семейства MFI, ярким представителем которого является ZSM-5 компании ExxonMobil.

Целью данной работы является изучение влияния добавок солей Ni-Mo-P различной концентрации на каталитическую активность цеолитов в процессе конверсии попутного нефтяного газа.

В нашем исследовании мы использовали цеолиты типа MFI (Mobil Five), синтезированные на органических темплатах методом кристаллизации. В частности, мы применяли цеолит H-ЦКЕ-СФ, полученный на основе смеси циклогексанола и циклогексанона в качестве матрицы (темплата). Подготовка катализатора проводилась следующим образом: сначала порошок цеолита запрессовывался в таблетку под прессом под давлением $P = 200\text{ кгс/см}^2$; затем таблетка продавливалась через сито с диаметром ячейки $d = 2\text{ мм}$, и полученные гранулы катализатора взвешивались. После этого проводилась модификация катализатора гетерополисоединением W-Bi-Co (ГПС), в процессе чего соль ГПС различной массы (0,5 %, 1 % и 2 % по массе) растворялась в соляной кислоте, затем катализатор подвергался обработке данным раствором в течение 1-1,5 ч., высушивался в муфельной печи при 110 °С и 600 °С в течение 2 и 4 часов соответственно. Эксперимент проводился на вертикальном проточном реакторе $V_{\text{вн}} = 30\text{ см}^3$ с неподвижной фазой катализатора. Объем использовавшегося катализатора $V_{\text{кат}} = 6\text{ см}^3$. Температурный диапазон реакции был 525 – 600 °С, объемная скорость подачи сырья $W = 240\text{ ч}^{-1}$, давление внутри реактора $P = 1\text{ АТМ}$. Состав исходного сырья был следующим (по массе): метан – 0,3 %, этан – 3,0 %, пропан – 80,9 %, бутан – 12,4 %. Качественный и количественный анализы продукта и исходного сырья проводился с использованием метода газовой хроматографии с помощью газового хроматографа марки «Хроматек-Кристалл 5000М». Разделение газообразных продуктов проходило на набивной колонке ($l = 3\text{ м}$, $d = 3\text{ мм}$), наполненной 8% $\text{NaOH/Al}_2\text{O}_3$, на детекторе по теплопроводности (ДТП). Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной колонке DB-1 ($100\text{ м} * 0,25\text{ мм} * 0,5\text{ мкм}$), определение веществ проводилось на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД), газ-носитель – гелий.

Результаты исследования цеолитных катализаторов представлены в таблице.

Таблица