

конверсия пропилена сравнимы с достигаемыми при каталитическом окислении пропилена [1]. Это позволяет рассматривать предлагаемый метод как перспективный в практическом плане и альтернативный каталитическим, а разработка простой математической модели процесса является необходимой стадией создания плазмохимической технологии получения ОП.

БР состоит из совокупности отдельных микроразрядов, поэтому моделирование БР сводится к моделированию отдельного микроразряда. Но использование полной модели микроразряда [3] ограничено недостатком исходных данных. Поэтому в данной работе используется упрощенная модель микроразряда, согласно которой напряженность электрического поля в канале микроразряда считается постоянной [3].

Это позволяет полностью разделить электроразрядные процессы и кинетику химических реакций, протекающих в канале микроразряда, и даёт возможность моделировать только кинетику химических и электрон-молекулярных реакций в разряде, имея в качестве начальных условий значения рассчитанных микроскопических параметров плазмы [4].

В кинетической схеме используются только наиболее значимые элементарные реакции механизма окисления пропилена кислородом в БР. Они выбраны на основании анализа потерь энергии электронов в исходной смеси (расчётные данные [4]) и констант скоростей элементарных реакций окисления пропилена кислородом.

Константы скоростей реакций взяты из литературных источников, за исключением констант скоростей электрон-молекулярных реакций молекул кислорода и пропилена в смесях кислород-пропилен различного состава. Их значения были рассчитаны [3, 5].

Моделирование кинетики процесса окисления пропилена в БР проводили с использованием программного комплекса KINTECUS [6]. Основным выходным параметром модели являлась величина конверсии пропилена. Начальными условиями в каждой точке расчёта являлись концентрации кислорода и пропилена, а также соответствующие значения констант скоростей реакций и рассчитанные значения эффективных констант диссоциации молекул кислорода и пропилена. Время контакта исходной смеси с разрядной зоной реактора равнялось 10 с, удельная мощность разряда – 0,4 Вт/см³.

Результаты моделирования показывают хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Таким образом, в работе показано, что разработанная модель процесса окисления пропилена в БР удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Полученные результаты в дальнейшем послужат основой для разработки полной математической модели получения окиси пропилена и других олефинов в БР.

Литература

1. Nijhuis T. A. The production of propene oxide: catalytic processes and recent developments // Industrial & engineering chemistry research, 2006. – V.45. – № 10. – P. 3447-3459.
2. Кудряшов С. В. Окисление пропилена и изобутилена в реакторе с барьерным разрядом // Журнал прикладной химии, 2004. – Т. 77. – Вып. 11. – С. 1922–1924.
3. Самойлович В. Г. Физическая химия барьерного разряда - М.: Изд-во МГУ, 1989. – 176 с.
4. <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/> (дата обращения 20 сентября 2014)
5. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение - М.: Наука, 1979. – 248 с.
6. <http://www.kintecus.com/> (дата обращения 20 сентября 2014).

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОНЕПРЕДЕЛЬНЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ИЗ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРАБОТКИ ДЛЯ АДГЕЗИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.В. Пангина, В.Г. Бондалетов

Научный руководитель доцент В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

При пиролизе нефтепродуктов с целью получения низкомолекулярных олефинов одновременно образуются вторичные продукты (жидкие) пиролиза, одним из направлений использования которых является для производств так называемых нефтеполимерных смол (НПС). Нефтеполимерные смолы – это продукты олигомеризации жидких продуктов пиролиза, являются заменителями дефицитных растительных масел, канифоли в лакокрасочной промышленности; применяются в целлюлозно-бумажной, резиновой промышленности и др. [1]. Смолы получают инициированным, термическим и каталитическим способами полимеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза; от вида используемой фракции зависит тип смолы. Следует отметить, что каталитическая полимеризация обладает рядом преимуществ перед другими способами, менее энергоёмка и легко адаптируется для организации производства в любом регионе России [2].

Целью настоящего исследования является выбор условий синтеза НПС из фракций с высоким содержанием циклопентадиена. Основным объектом исследования является дициклопентадиеновая фракция жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим» - кубовых продуктов колонны-депентанизатора К-27.

Подготовку фракции проводили в два этапа: 1) вакуумная перегонка дициклопентадиеновой фракции на роторно-пленочном испарителе с целью очистки от механических примесей и смолистых соединений; 2) мономеризация дициклопентадиена (в составе фракции) перегонкой с дефлегматором. В качестве каталитических систем использовали следующие: $\text{TiCl}_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{OCl}) : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 1 : 1$ (моль) - НПС₁ и

$TiCl_3(C_3H_6OCl) : Al(C_2H_5)_2Cl = 1 : 1$ (моль) - НПС₂. Дезактивацию каталитических систем проводили оксидом пропилена.

Синтез нефтеполимерных смол проводили в стеклянном реакторе при 60 °С в течение 180 мин. Отбор проб осуществляли через 15, 30, 45, 60, 120, 180 мин. Результаты измерений зависимости выхода смол от времени синтеза в виде графиков представлены на рис. 1.

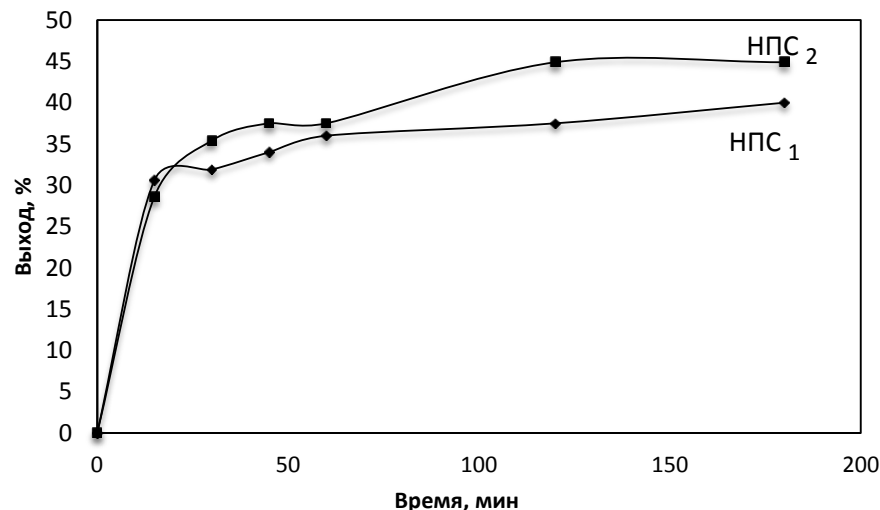


Рис. 1 Зависимость выхода нефтеполимерных смол от времени реакции при температуре 60 °С с использованием каталитических систем: НПС₁ - $Ti(OC_3H_6Cl)Cl_3-Al(C_2H_5)_3$, НПС₂ - $Ti(OC_3H_6Cl)Cl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$

Из графиков следует, что в основном процесс завершается за 45-50 мин., причем каталитическая система с $Al(C_2H_5)_2Cl$ является более активной по сравнению с $Al(C_2H_5)_3$ (по результатам полученных выходов).

Продукты полимеризации после нейтрализации представляют собой прозрачные растворы светло-желтого цвета. Образцы смол для дальнейших исследований были получены сушкой в тонком слое в темноте при температуре 20-25 °С. Сушка проводилась до постоянной массы образца. На рис. 2 приведен ЯМР ¹H-спектр образца НПС.

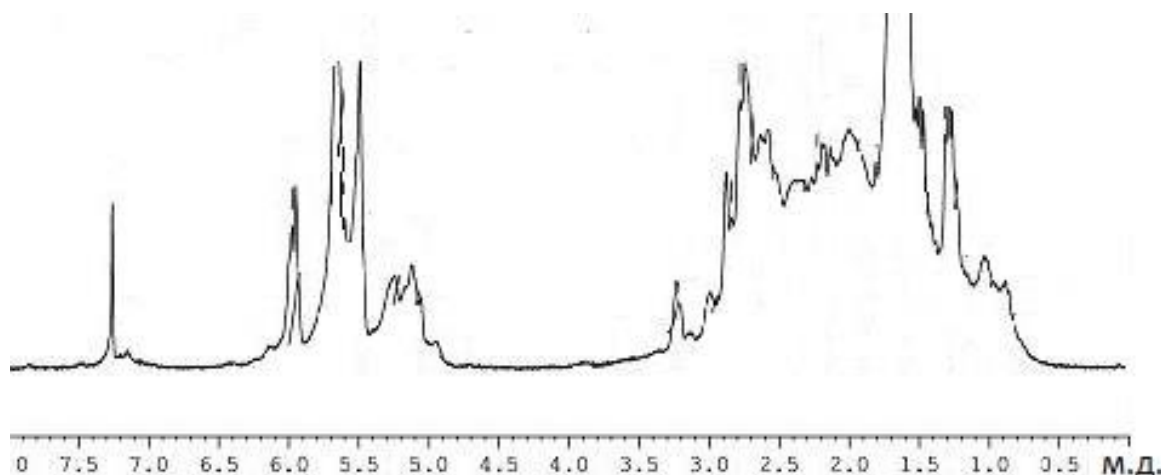


Рис. 2 ЯМР ¹H – спектр НПС ($Ti(C_3H_6OCl)Cl_3 - Al(C_2H_5)_3 = 1 : (моль) : 1$, $\tau = 3$ ч, $t = 60$ °С)

Характеристические сигналы в области 4,8-6,2 м.д., относящиеся к протонам C=C- связей, указывают на наличие норборненовых (5,97 м.д.) и циклопентеновых (5,43 м.д.) фрагментов (дициклопентадиена) в смоле наряду с циклопентеновыми фрагментами в боковых цепях олигомера (5,65 м.д.). Наличие сигналов значительной суммарной интегральной интенсивности в области 4,80-5,40 м.д. указывает на наличие неопределенных связей линейного характера, что, в свою очередь, указывает на параллельное осуществление аддитивного и метатезисного механизмов полимеризации.

В табл. 1 представлено отнесение сигналов протонов по типу.

Таблица 1

Содержание характеристических протонов в ЯМР 1H-спектрах НПС

Тип протона, величина химического сдвига, δ (м.д.)	НПС ₁	НПС ₂
Ароматические (6,2 - 8,0)	0,5	0,5
Олефиновые (4,0 - 6,2)	18,5	20,1
Метильные и метиленовые в α -положении к ароматическому кольцу и к двойным связям (2,0 - 3,6)	32,5	33,0
Метиновые парафиновые и нафтендовые (1,5 - 2,0)	31,7	30,8
Метиленовые парафиновые и нафтендовые (1,05 - 1,50)	14,8	14,0
Метильные (0,50 - 1,05)	2,0	1,6

Представленные данные указывают на незначительную зависимость свойств образцов НПС от используемой каталитической системы, на высокую неопределенность образующихся смол, на низкую разветвленность алифатических цепей молекул олигомеров и, наконец, на принадлежность полученных смол к циклоалифатическому типу НПС.

В табл. 2 представлены некоторые характеристики полученных нефтеполимерных смол, из которых следует, что цвет значительно превосходит требования, предъявляемые к лакокрасочным материалам. Адгезия покрытий на основе представленных нефтеполимерных смол по стали (24-27 кгс / см²) позволяет рекомендовать их для использования в качестве компонентов праймеров и грунтовочных мастик для покрытий стальных труб и металлических конструкций.

Таблица 2

Характеристики нефтеполимерных смол

Образец смолы	Выход, %	Цвет 10%-ра по ЙМШ (мг I ₂ /100мл KI)	Адгезия, методом отрыва грибка, кгс / см ²
НПС ₁	40,0	50	27
НПС ₂	44,9	30	24

Таким образом, было установлено, что использование каталитических систем на основе алкокситрихлоридов титана и алюминийорганических соединений позволяет решить технологические проблемы синтеза нефтеполимерных смол с получением продукта с высокими характеристиками, позволяющими рекомендовать их к использованию в качестве лакокрасочных материалов промышленного назначения.

Литература

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Мананкова А.А. Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции под действием хлорида и алкоксилхлоридов титана (IV): автореф. дис....канд. хим. наук. – Томск, 2011. – 21 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ MO/N-ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

О.В. Седельникова, Л.Л. Коробицына, Н.С. Коботаева, А.В. Восмерилов

Научный руководитель профессор А.В. Восмерилов

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

В связи с рациональным применением энергоресурсов, а также повышения их эффективности, особое внимание уделяется технологиям на основе использования природного и попутного нефтяного газов, где основным компонентом является метан. Несмотря на свои запасы, экономичность добычи, а также экологические характеристики, природный газ, как источник углеводородного сырья, используется крайне мало, его доля составляет 2,0-2,5 % [1-3]. В связи с этим, необходимо разрабатывать новые, а также модернизировать уже существующие технологии на базе эффективного применения каталитических процессов для переработки природного газа.

В настоящее время, одним из наиболее привлекательных процессов является прямая неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды с применением высококремнеземных цеолитных катализаторов. Согласно работам [1-3], наиболее активными в процессе дегидроароматизации метана являются цеолиты типа ZSM-5, модифицированные ионами молибдена. В то же время главными остаются проблемы равномерного распределения активной фазы Мо в объеме и на поверхности цеолита и повышения времени стабильной работы катализатора, так как в большинстве случаев после 140 минут реакции наблюдается его резкая дезактивация.

Целью данной работы являлось исследование влияния ультразвуковой обработки при приготовлении Мо-содержащих цеолитных катализаторов на их физико-химические свойства, а также каталитическую активность в процессе дегидроароматизации метана. Для приготовления Мо/ZSM-5 катализаторов был