

Результаты каталитических испытаний образцов 4,0 % Mo/ZSM-5 представлены на рисунке 2. Видно, что природа структурообразующей добавки, используемой при синтезе цеолита, оказывают существенное влияние на степень превращения метана и время стабильной работы катализатора.

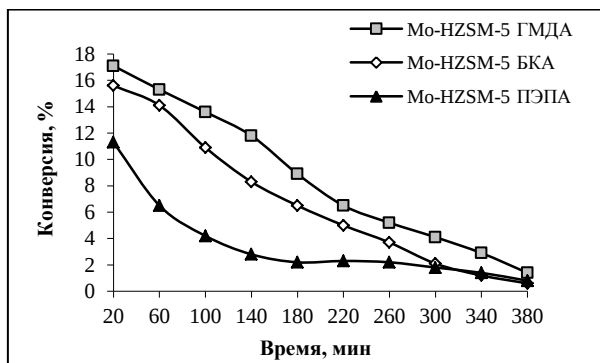


Рис. 2 Конверсия метана на 4,0% Mo/ZSM-5 катализаторе на основе цеолита полученного с использованием различных структурообразующих добавок

цеолита. Основными продуктами являются этан и этилен, суммарный выход которых не превышает 1,2 %. Концентрация газообразных продуктов постепенно повышается по мере протекания процесса, а затем снижается к концу процесса. Максимальный выход газообразных продуктов наблюдается для Mo/BKЦ катализатора, полученного на основе ВКЦ (БКА). Анализ жидких продуктов конверсии метана показал, что в их составе содержатся ароматические углеводороды, преимущественно, бензол и нафталин, причем доля бензола превышает количество нафталина. Соотношение бензол/нафталин изменяется со временем реакции в широких пределах, однако, в большинстве случаев, оно близко к 2. Наибольшее количество нафталина образуется на катализаторе Mo/BKЦ ГМДА и по мере протекания процесса выход нафталина снижается, причем наиболее заметно это происходит на образце Mo/BKЦ ПЭПА.

Таким образом, Мо-содержащие катализаторы, приготовленные на основе цеолитов, синтезированных с использованием различных структурообразующих добавок, различаются по своим физико-химическим и каталитическим свойствам в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды, что обусловлено локальными неоднородностями в распределении алюминия в алюмосиликатном кристаллическом каркасе и различной кислотностью каталитических систем.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 24.44).

Литература

1. Osawa T., Nakanol., Takayasu O. Dehydrogenation of methane over Mo/ZSM-5. Effects of additives in the methane stream// Catal. Lett. 2003. Vol.86. P. 57
2. Song Y., Sun C., Shen W., Lin L. Hydrothermal post-synthesis of HZSM-5 zeolite to enhance the coke-resistance of Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization // Catal. Lett. 2006. Vol.109. P. 21
3. Xu Y., Lin. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions// Appl.Catal.A.General. 1999. V. 188. P.53.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Та Куанг Кыонг, Д.А. Русаков

Научный руководитель доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Увеличение производства этилена и пропилена, наблюдаемое в последние годы, привело к значительному возрастанию количества циклопентадиена (ЦПД) и его димера – дициклопентадиена (ДЦПД), образующихся в качестве побочных продуктов на установках пиролиза нефтяного сырья. Фракции C_5 и C_9 пиролиза содержат в своем составе до 15–45% ЦПД и ДЦПД. Не меньшее количество ЦПД содержится в аналогичном коксохимическом сырье. В настоящее время ЦПД и ДЦПД в России используются лишь в незначительной степени для производства этиленпропилен-диеновых каучуков, адамантана, металлоценов, пестицидов и инсектицидов, нефтеполимерных смол, полиэфирных олигомеров [1].

Открытие реакции метатезиса является одним из значимых событий химии XX века. Частным случаем реакции метатезиса является ROMP-полимеризация – метатезисная полимеризация с раскрытием цикла под действием рутениевых катализаторов Граббса [2]. Реакция протекает в результате обмена циклической олефиновой связи с карбеновой связью катализатора. При этом «новый» олефин, который создается в результате метатезиса, остается прикрепленным к катализатору как часть растущей полимерной цепи.

Полимеризация дициклопентадиена является одним из хорошо известных примеров реакции метатезиса с раскрытием цикла. Дициклопентадиен является привлекательным мономером для производства полимеров, поскольку он является отходом нефтепереработки, а образующиеся полимерные продукты обладают хорошими физико-механическими показателями, устойчивостью к низким и высоким температурам, стабильностью к кислороду воздуха [3, 4].

Данная работа посвящена исследованию зависимости физико-механических показателей полидициклопентадиена от температуры полимеризации. Методика эксперимента заключалась в следующем: Берут 300г мономера (чистый ДЦПД) и добавляем катализатор Граббса второго поколения (концентрация 0,01г/мл в толуоле) в соотношении 1:15000. Смесь механически перемешивают и заливают в алюминиевую форму. С помощью термостата, устанавливают разные температуры верхней и нижней частей формы.

Процесс полимеризации проводят по трем различным температурным режимам. Кроме этого, верхняя плита полимеризационной формы всегда нагревалась на 20 градусов меньше нижней. Использовались следующие полимеризационные режимы – 80/100, 100/120, 120/140. После чего из полученных плит полимеры, путем механической обработки получались образцы для проведения физико-механических испытаний. Проводились испытания для определения максимальной нагрузки на изгиб, модуля упругости на изгиб, максимальной нагрузки на разрыв и модуля упругости на разрыв. Образцы и испытания проводились в соответствии с ГОСТами. Полученные результаты представлены на графиках ниже.

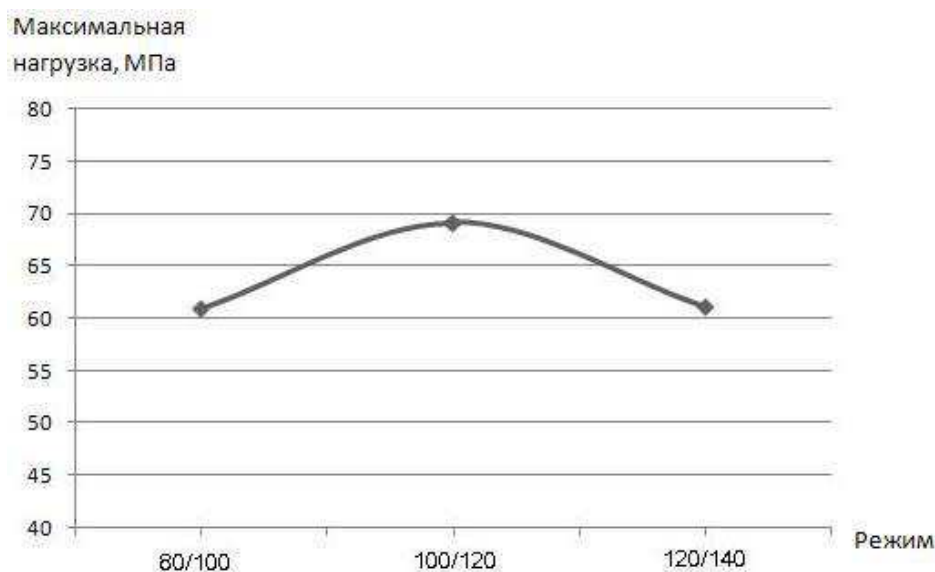


Рис.1 Температурные режимы. Зависимость максимальной нагрузки от температуры при изгибе

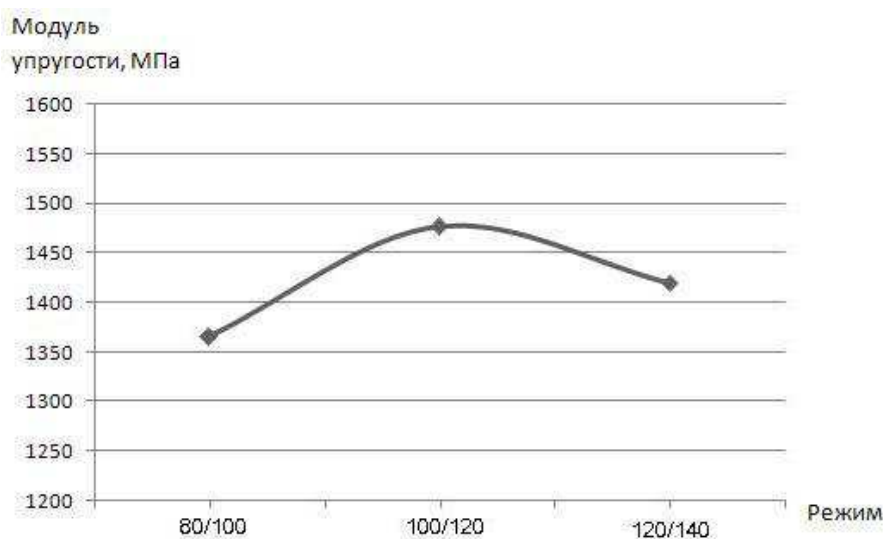


Рис.2 Зависимость модуля упругости от температуры при изгибе

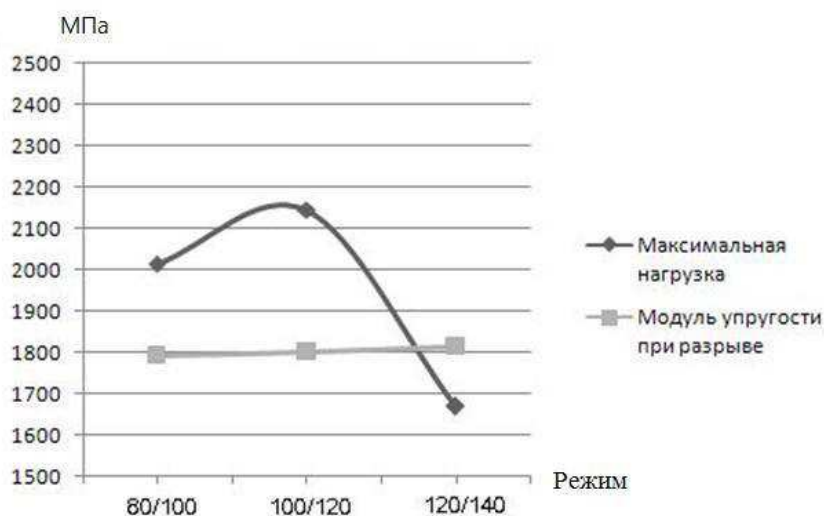


Рис. 3 Зависимость максимальной нагрузки и модуля упругости от температуры при разрыве

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 $\text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ 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