

УДК 541.1

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН – 90 лет.
Сборник научных трудов. — М.: ИФХЭ РАН, 2019. — 354 с.

Сборник научных трудов, посвященный 90-летию создания Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. В кратких статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности Института в областях физикохимии нано- и супрамолекулярных систем, поверхностных явлений в коллоидно-дисперсных системах, физико-химической механики и адсорбционных процессов, химии и технологии радиоактивных элементов, радиоэкологии и радиационной химии, химического сопротивления материалов, защиты металлов и других материалов от коррозии и окисления, электрохимии.

Материалы сборника могут представлять интерес для специалистов научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений, а также предприятий химической, нефтегазовой, атомной, аэрокосмической, оборонной промышленности и других.

Дирекция Института

ISBN 978-5-6042674-7-9

© ИФХЭ РАН, 2019
© ИП Скороходов В.А., 2019

КОСВЕННОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛЫХ ПАРАФИНОВ

А.К. Метревели, Ю.С. Павлов, А.В. Пономарев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Высокотемпературный радиоллиз разбавленного раствора воска в метане или иных газообразных углеводородах вызывает косвенное инициирование крекинга воска. Циркуляционный режим облучения обеспечивает практически безотходную конверсию воска в жидкие углеводороды. Длительность экспозиции компонентов сырья в зоне облучения регулируется в зависимости от их летучести. Основной фракцией конечного продукта является бензин, богатый изоалканами.

High-temperature radiolysis of a dilute wax solution in methane or other gaseous hydrocarbons causes an indirect initiation of wax cracking. The circulation mode of irradiation provides practically non-waste conversion of wax into liquid hydrocarbons. The exposure time of the components of feedstock in the irradiation area is regulated depending on their volatility. The main fraction of the final product is gasoline, rich in isoalkanes.

Углеводороды, по-прежнему, составляют основу топливной энергетики. Со временем к традиционным нефтегазовым ресурсам добавляются новые, непривычные, источники сырья - сланцевая нефть, природный битум, газогидраты, шахтный газ и другие. Расширяется спектр альтернативных методов получения углеводородов - синтез Фишера-Тропша [1], быстрый пиролиз биомассы [2], конверсия липидов [3] и т.д. Соответственно, возрастает актуальность поиска новых, эффективных, методов повышения степени утилизации углеводородных ресурсов.

В немалой степени это касается утилизации наиболее тяжелых и наиболее легких углеводородов. В частности, для труднодоступных нефтяных месторождений актуальна задача конверсии попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды. Параллельно возникают сходные задачи по конверсии продуктов депарафинизации нефти или высокомолекулярных восков, вырабатываемых в процессах Фишера-Тропша [1]. Во всех случаях целевым продуктом конверсии должны являться жидкие углеводороды, совместимые с нефтью и пригодные для перекачки по нефтепроводу. Данная составная задача до сих пор не имела единого решения.

В настоящей работе представлен метод комбинированной высокотемпературной конверсии метана и тяжелых парафинов в жидкие углеводороды под действием ускоренных электронов в циркуляционном режиме. Метод характеризуется безотходной конверсией многокомпонентного сырья с управляемым получением бензина и керосина.

Сырьем служили метан (99.9 % CH_4) и воск, синтезируемый методом Фишера-Тропша (C_{17} - C_{120} , конец кипения ≈ 1000 К, среднее число атомов С в молекуле $n_{\text{C}} = 28.6$). Для облучения использовали линейные ускорители LINS-02-500 (энергия 2 МэВ, средний ток пучка ≤ 500 мкА) и УЭВК-10-10Т (энергия 8 МэВ, средний ток пучка ≤ 500 мкА).

Облучение проводили в кварцевых или стальных сосудах при мощности дозы 0.20 ± 0.03 кГр $\cdot$ с $^{-1}$. Продукты конверсии анализировались с использованием хроматомасс-спектрометра (Agilent 5977EMSD/7820AGC; носитель - гелий, колонка - стеклянная капиллярная длиной 60 м с внутренним диаметром 0.25 мкм, библиотека спектров NIST).

Полному разложению воска при стационарном радиоллизе препятствуют обратимые процессы. Наряду с целевыми жидкими продуктами фрагментации, возникает газ и излишне тяжелые углеводороды. Негативный сценарий крекинга обусловлен, прежде всего,

накоплением тяжелых алкенов и их вовлечением в радиолитические превращения. Разбавление воска газообразными алканами позволяет, с одной стороны, расширить ассортимент свободных радикалов и, с другой стороны, понизить плотность воска, ослабляя тем самым «эффект клетки» и негативную роль тяжелых алкенов. Однако обычный барботаж газом недостаточен – электронная доля газа в такой смеси, даже при высокой интенсивности барботажа, чересчур мала и он почти не подвергается радиолизу.

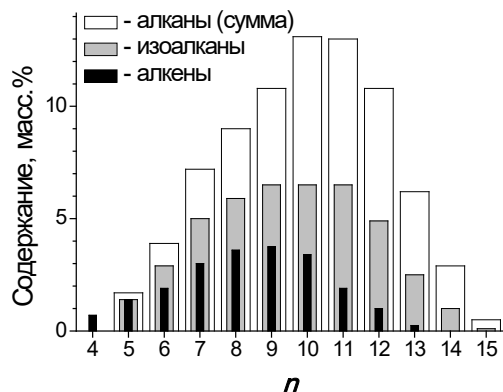


Рис. Компонентный состав конечного продукта (n – число атомов С в молекуле)

Однако конверсия газообразных и твердых парафинов в жидкие топливные углеводороды может быть осуществлена путем высокотемпературного (665 К) облучения их смесей в циркуляционном режиме. В парогазовых смесях высокотемпературный радиолиз растворов воска в присутствии весового избытка газа осуществляется без отходов. Присутствие растворенного воска в облучаемой системе ведет к росту выхода связывания газа и, с другой стороны, избыток газа препятствует образованию непредельных соединений из воска и способствует получению более легкого жидкого топлива. Методика конверсии в указанном режиме

обеспечивает:

- целенаправленное увеличение времени пребывания излишне тяжелых компонентов сырья и полупродуктов в зоне облучения, что повышает степень их фрагментации;
- пониженную плотность сырья в зоне облучения, что устраняет «эффект клетки» и препятствует процессам олигомеризации;
- сокращенное время пребывания целевых продуктов в зоне облучения, что, соответственно, ограничивает их разрушение во вторичных радиационно-термических процессах;
- вовлечение непредельных продуктов фрагментации воска в реакции с легкими алкильными радикалами, что снижает фракцию алкенов и повышает фракцию изоалканов в конечном продукте.

1. Klerk A. Fischer–Tropsch refining. - Weinheim, Germany: Wiley, 2011.
2. Lede J., Authier O. // Biomass Conv. Bioref. 2011. Vol.1. P. 133–147.
3. Моисеев И. и др. // Химический журнал. 2009. № 12. С. 24-29.
4. Ponomarev A. // Radiat. Phys. Chem. 2009. Vol. 78. P. 48-56.