

крекинга соответствие требованиям значения вязкости также достигается при определенном содержании в составе крекинг-остатка.

Проведенные исследования показывают возможность получения профилактических средств из отобранных нефтепродуктов.

Окончательный вывод о возможности использования предложенных составов в качестве профилактических средств можно будет сделать после проведения испытания профилактического действия отобранных образцов.

Литература

1. Зиновьев А.П., Купин А.Н., Ольков П.Л., Максимов Г.Г. Борьба с пылеобразованием на карьерных автодорогах нефтяными вяжущими. - Уфа: Башкирское кн. изд-во, 1990. - 96 с.
2. Кондрашева Н.К., Станкевич К.Е., Попова С.В. Исследования и разработка профилактической смазки Ниогрин для горнотранспортного оборудования // Перспективы развития химической обработки горных ископаемых: Материалы конференции. - СПб, 2006. - С. 49.
3. Рогачева О.И., Сюняев З.И., Ольков П.Л., Гимаев Р.Н. Приемистость дистиллятов коксования к депрессорным присадкам // Нефтепереработка и нефтехимия, 1975. - № 9. - С. 12.
4. Сдобнов Е.И. Исследование состава и свойств смолисто-асфальтеновых веществ крекинг-остатка и окислительного экстракта нефтепереработки: Автореферат. - Алма-Ата, 1969г.
5. Сюняев З.И., Ольков П.Л., Рогачева О.И., Хурашшин Т.З., Медведева В.Я. Ниогрин - новый нефтепродукт против примерзания и смерзания. - Уфа: Башкирское кн. изд-во, 1977. - 88 с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК FE НА КИНЕТИЧЕСКИЙ КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ КОНВЕРСИИ БИОЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ HZSM-5

**А.М. Илолов, А.Д. Будняк, Р.М. Талышинский, К.В. Третьяков,
В.Ф. Третьяков**

Научный руководитель профессор В.Ф.Третьяков

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
г. Москва, Россия**

Получение ароматических углеводородов каталитической конверсией биоэтанола - альтернативного энергетического сырья является стратегическим направлением в производстве биотоплив различного назначения. При этом, основная задача исследования сводится к синтезу эффективных катализаторов.

В настоящей работе изучено влияние добавок железа на выход ароматических углеводородов в присутствии наноструктурированного цеолитсодержащего катализатора HZSM-5.

Катализаторы готовились декатионированием натриевой формы цеолита ZSM-5 (Производство Новосибирск ИК СО РАН марка ИК-17-1) в H-форму HZSM-5 с использованием метода вакуумной фильтрации водного раствора нитрата аммония, полученного смешением аммиачной воды и азотной кислоты, через слой прекурсора катализатора.

После сушки катализатор пропитывался раствором нитрата железа, сушился, прокаливался, а затем активировался в реакторе чередующимися потоками водорода, азота и воздуха в интервале 350-520°C в течение 5 ч. Затем слой катализатора охлаждался до 400°C, и в систему подавали биоэтанол.

Влияние добавок железа изучалось при температуре 400°C и объемной скорости по биоэтанолу 1,5 ч⁻¹. Продукты реакции анализировались газовой хроматографией и хроматомасс-спектрометрией.

В интервале массовых отношений Fe:HZSM-5 = 1: (300-1000) обнаружен кинетический компенсационный эффект при изучении скорости конверсии биоэтанола в ароматические углеводороды. Изучена активность трех образцов, содержащих железо в катализаторе при отношениях Fe:HZSM-5: 1:300, 1:500, 1:1000.

Кинетические параметры процесса оценивались превращением биоэтанола в сумму ароматических углеводородов при его конверсии, близкой к 100%.

Одновременно исследовалось распределение продуктов реакции (этилен, ароматические углеводороды) с целью определения вклада стадий дегидратации и олигомеризации при объемной скорости 1,5 ч⁻¹, температурном профиле по высоте слоя катализатора 450°C; 420°C; 408°C.

Из полученных результатов, представленных в табл. 1, видно, что стадии олигомеризации преобладают при отношении Fe:HZSM-5 = 1:500. При этом $\ln K_0$ с увеличением количества железа в катализаторе повышается симбатно численному значению активационного барьера E:

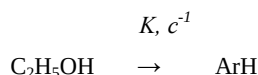


Таблица 1

Влияние содержания железа на активность цеолитсодержащего катализатора HZSM-5 и кинетические характеристики конверсии биоэтанола

Fe:HZSM-5	C ₂ H ₄ :ArH	lnK ₀	E, дж/моль
1:300	1,2:1	7,2	20100
1:500	1:1	7,6	24200
1:1000	1,5:1	8,3	27000

Полученные данные свидетельствуют о проявлении кинетического компенсационного эффекта при конверсии биоэтанола на Fe:HZSM-5 катализаторе, что можно объяснить влиянием атомов железа на специфические структурные особенности центров, ответственных за олигомеризацию этилена, с одной стороны, и одновременным увеличением числа центров, ответственных за дегидратацию этанола. Предполагаемый механизм образования ароматических соединений, осуществляемый через стадии дегидратации биоэтанола в этилен с его последующей олигомеризацией, подтвержден нами изучением влияния добавляемого этилена в реакционную смесь (рис.1) на процесс олигомеризации.

В этой связи, при отношении Fe:HZSM-5 = 1:500 нами было изучено влияние добавок этилена на выход ароматических соединений. На рис. 1 показано, что в интервале 10-30% этилена в исходном сырье выход жидкой органической фазы возрастает от 50 до 75%.

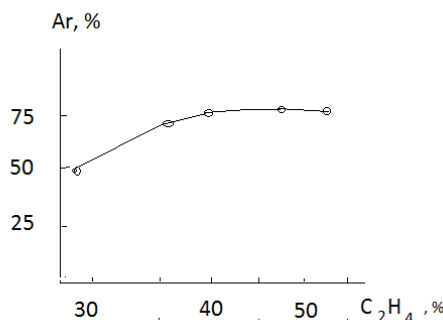


Рис.1. Влияние этилена на выход ароматических соединений в конверсии биоэтанола.

Из рис. 1 прослеживается максимум образования ароматических соединений при концентрации этилена 40%. При дальнейшем увеличении вводимого в реакционную систему этилена выход ароматических углеводородов снижается, что очевидно связано с повышением коксования поверхности катализатора при данной температуре и времени контакта.

Реакционный цикл без снижения активности длится 4-5 ч., и зависит от вводимых добавок железа, количества добавляемого этилена. Оптимальное количество железа составляет 1/500 массовую долю по отношению к катализатору HZSM-5.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности разработанной каталитической системы и о потенциальной возможности усовершенствования процесса конверсии биоэтанола с целью приближения выхода ароматических углеводородов к теоретически возможному (60%).

Литература

1. Третьяков В.Ф., Французова Н.А., Илолов А.М. Талышинский Р.М., Способ инициированного непрерывного каталитического получения ароматических углеводородов из этанола. Патент РФ 254033, 10.02.2015г.

ВЛИЯНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОЭТАНОЛА В АЦЕТАЛЬДЕГИД НА ZNO/γAL₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЕ

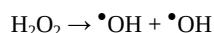
А.М. Илолов, А.Д. Будняк, Р.М. Талышинский, К.В. Третьяков, В.Ф. Третьяков

Научный руководитель профессор В.Ф.Третьяков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС РАН), г. Москва, Россия

Реакция образования ацетальдегида $C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$ является ключевой стадией в механизме превращения биоэтанола в дивинил по методу С.В. Лебедева. В соответствии с результатами, полученными в [1], вклад в селективность образования дивинила через ацетальдегид составляет не менее 80%. В этой связи имело смысл рассмотреть в превращении биоэтанола на разработанном ИНХС РАН катализаторе ЦАК-16 (ZnO/γAl₂O₃) влияние пероксида водорода, инициирующим процесс, на кинетические параметры образования ацетальдегида.

В зависимости от концентрации пероксида водорода меняется количество гидроксильных групп в реакционной среде:



Наличие в системе образующихся гидроксильных групп влияет, в свою очередь как на количество активных центров поверхности катализатора ZOH, так и на их структурные особенности, следствием чего является изменение численных значений кинетических параметров Ко и Е. В этой связи, с целью углубления представлений о механизме инициированного процесса каталитического превращения биоэтанола в дивинил, нами и было изучено влияние в сырье количества пероксида водорода в диапазоне 0,5-2% масс на кинетику реакции образования ацетальдегида.

В табл. 1 приведены результаты, полученные при решении обратной кинетической задачи в соответствии с предложенной в [1] моделью стадийного механизма превращения биоэтанола. Как видно из