

СЕКЦИЯ 11. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

13. Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Lower Olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals.// Rus. J. of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – pp. S537–S540.
14. Erofeev V.I., Khomyakhov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane Gasoline from straight-run Gasoline on ZSM-5 modified Zeolites // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – V. 48. – N 1. – P. 71 – 76.
15. Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Effect of high-temperature steam treatment on acidic and catalytic properties of Catalysts for Aromatization of lower Alkanes // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – P. 537 – 540.
16. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. The Preparation of the lower olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified by Lithium // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 76. – N 6. – P. 922–925.

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Льонг Ван Фо¹, В.М. Орловский², Ю.В. Савиных¹

Научные руководители профессор Ю.В. Савиных¹,
ведущий научный сотрудник В.М. Орловский²

¹*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

²*Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия*

В промышленности органического синтеза широко применяют жидкофазное окисление углеводородов воздухом, которое катализируется растворенными солями тяжелых металлов [1]. Однако, данным способам присущи такие серьезные недостатки, как необходимость проведения процесса в присутствии дорогостоящих катализаторов на основе переходных металлов и целевых, в частности, инициирующих процесс окисления, добавок, использование высоких температур, сложность выделения катализатора и промежуточных продуктов окисления из реакционной среды, сложны и дорогостоящи операции по регенерации не только катализатора, но и растворителя. Следует также отметить недостаточную селективность используемых каталитических систем.

В настоящее время для проведения процессов окисления и превращения жидких углеводородов в более разветвленные структуры начинают играть значительную роль плазмохимические технологии переработки углеводородного сырья [3]. Использование сильноточного потока электронов с энергией порядка 150 кэВ позволяет эффективно инициировать химические реакции в жидких углеводородах. В этом случае пробег электронов в жидких алканах невелик и составляет примерно 0,5 мм, тем не менее, высокая плотность потока электронов, взаимодействие с газовой средой через развитую поверхность и возможность повторения процесса с высокой частотой следования импульсов позволяют целенаправленно конвертировать жидкие углеводороды.

Для облучения индивидуальных углеводородов использовали радиационно-химический реактор, созданный на основе сильноточного импульсного электронного ускорителя с параметрами: энергия электронов 149 кэВ, плотностью тока пучка 65 А/см², длительностью импульса 4 нс, энергия 0,2 Дж за импульс. Для вывода ускоренных электронов использовалось выходное окно с системой отверстий, закрытых Al-Be фольгой [2]. Образцы углеводородов объемом 2 мл

облучалась в кювете из нержавеющей стали с внутренним диаметром 40 мм и глубиной 15 мм.

Эксперименты по окислению n-алканов проводились в воздушной среде при повышенном давлении и при продувке исходного продукта воздухом. Диффузия кислорода в жидких n-алканах зависит от вязкости и может происходить для слоя 0,3-0,5 мм при атмосферном давлении в течение 10 с. Сокращение этого времени для увеличения концентрации кислорода в поверхностном слое может происходить за счет повышения давления воздуха либо продувкой воздуха через жидкость. Кроме того, за счет выделения тепла при облучении слоя жидкости импульсным потоком электронов формируется развитая поверхность, аналогично кипящей жидкости, что также способствовало обогащению жидкости кислородом.

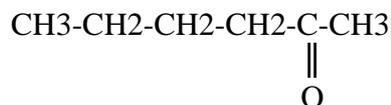
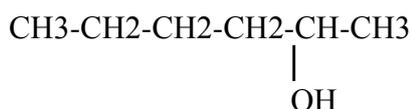
Основными продуктами при облучении жидкого гексана потоком электронов наносекундной длительности при продувке воздухом или при давлении воздуха 3,5 атм являются кислородсодержащие соединения, возникающие в результате диспропорционирования перекисных алкильных радикалов. Их анализ методом хроматомасс-спектрометрии показал наличие в реакционной смеси следующих продуктов: гексальдегид, гексанон-2, октанон-3, октанол-1 примерно в одинаковых количествах (3-4%). Наряду с продуктами окисления гексана обнаружены соединения с меньшей молекулярной массой (0,2%) за счет деструкции пероксирадикала и кислородсодержащие соединения с большей молекулярной массой вследствие димеризации пероксирадикала (табл.1).

Таблица 1

Выходы продуктов окисления при воздействии электронного пучка

Гексан, доза $2,8 \cdot 10^{21}$ эВ/г. Среда – 1 атм воздух	
Продукт	Выход, мол./100эВ
Гексальдегид	4,2
Гексанон-2	4,2
Октанон-3	3,9
Октанол-1	3,1
Октанол-2	2,6
Октанол-3	0,9
$C_n < C_8$	0,2
$C_n > C_8$	3,3
$n - C_{16}, \Sigma_i - C_{16}$	5,9

Образование кислородсодержащих продуктов при воздействии электронного пучка на гексан в атмосфере воздуха можно представить следующей схемой [4]:



СЕКЦИЯ 11. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

Полученные результаты показывают перспективность использования сильноточного электронного пучка для инициирования реакции окисления углеводородов нефти.

Литература

1. Артемов А.В. Новые высокоэффективные катализаторы жидкофазных окислительных процессов // Катализ и промышленность.-2000.- №2.- С.18.
2. Губанов В.П., Коровин С.Д. и др. Радиационно-химический реактор на основе сильноточного наносекундного пучка электронов // ПТЭ.- 1998.- № 3.- С.7981.
3. Пархоменко В.Д. и др. Плазмохимическая технология / Пархоменко В.Д. [и др.] - М.; Наука, 1991-392 с.
4. Пикаев А. К Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М: Наука, 1986- 440 с.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ WС НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

М.А. Морозов¹, А.С. Акимов¹, С.П. Журавков², Т.А. Федущак¹

Научный руководитель старший научный сотрудник Т.А. Федущак¹

¹*Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия*

²*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Известно, что около 80% разведанных общемировых запасов нефти приходится на тяжелую нефть и Россия занимает третье место в мире после Канады и Венесуэлы по запасам тяжелого нефтяного сырья. Выработка месторождений легких и средних нефтей делает неизбежным все большее вовлечение в переработку тяжелого нефтяного сырья. Не менее актуальной проблемой в области нефтепереработки является повышение глубины переработки нефти за счет повышения эффективности процессов переработки вторичного нефтяного сырья (мазут, гудрон, крекинг остатки и т.д.). Большинство подходов для получения ценных топливных фракций из тяжелого нефтяного сырья основаны на использовании катализаторов каталитического крекинга и гидрокрекинга. В соответствии с работой [1] в 2011 году, общемировая мощность нефтеперерабатывающей промышленности была свыше 88 миллионов баррелей в день, из которых на установки каталитического крекинга приходилось почти 14,7 миллионов баррелей в день. При этом, каткрекинг предоставляет около 45% мирового рынка бензина, а также вносит большой вклад в мировые рынки дизельного топлива. Катализатор является одним из ключевых факторов для процесса каткрекинга, а различные катализаторы могут иметь значительные отличия по селективности продуктов и степени превращения сырья. А значит, подбор катализатора для каткрекинга является наиболее экономичным и эффективным способом с целью получения на установках наилучшего распределения продуктов [2,3].

Целью данной работы являлось исследование влияния крупнодисперсного катализатора на основе карбида вольфрама на состав продуктов каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья, а также определение оптимальных условий проведения процесса в присутствии карбида вольфрама.