

Катализатор ЦАК-16 ( $K_2O-MgO-ZnO/\gamma Al_2O_3$ ), промотированный  $K_2O$  и введение в реакционную смесь инициатора-пероксида водорода позволило увеличить селективность до 85,7 %, а главное, стабильность работы катализатора, обеспечивающую увеличение межрегенерационного цикла до 200 ч., что в целом повышает технико-экономические показатели процесса.

Сравнительные результаты синтезированных нами и аналогичными образцами, приведенными в литературе показаны в таблице 1

Как видно из представленных данных (таблица 1) катализатор, предложенный ИНХС РАН им А.В. Топчиева, обладает максимальной активностью и стабильностью.

Таблица 1

Сравнительные показатели активности катализаторов

Катализаторы	T, °C	Объемная скорость, LHSV, ч <sup>-1</sup>	Селективность, %	Стабильность, ч	ссылка
Промышленный К-64 MgO-SiO <sub>2</sub>	400	1	70	48	[1]
MgO-SiO <sub>2</sub>	400	1	57.3	3	
MgO-SiO <sub>2</sub> -ZnO	350	1	34.2	3	[2]
Ag-Zr-SiO <sub>2</sub>	320	0.3	72.8	8	[4]
MgO-SiO <sub>2</sub> -ZnO	400	1.2	60.0	3	[3]
ЦАК-16 K <sub>2</sub> O-MgO-ZnO/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	385	3	85.7	200*	

\* время непрерывной работы без падения активности (время реакционного цикла без регенерации)

#### Литература

1. O.V. Larina, P.I. Kyriienko, V.V. Trachevskii, S.O. Soloviev. Theoretical and Experimental Chemistry. V. 51. № 6. 2016. P.386-393.
2. E.V. Makshina, W. Janssens, B.F. Sels, P.A. Jacobs. Catalytic study of the conversion ethanol into 1,3-butadiene. Catalysis Today. 198. 2012. P.338-344.
3. В.Ф.Третьяков, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов, А.Л. Максимов, С.Н. Хаджиев. Иницированное превращение этанола в дивинил по реакции Лебедева // Нефтехимия, 2014, Т.54. – №3, с.195-206.
4. V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, V.V. Ordonsky and E. Taaring. ChemSuSChem. 2014 V. 7. P. 2527-2536.

### ПРОБЛЕМЫ ДИНАМИКИ ИНИЦИИРОВАННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА В БУТАДИЕН-1,3 НА КАТАЛИЗАТОРЕ ЦАК-16

А.М. Илолов, Р.М. Талышинский

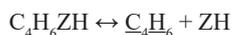
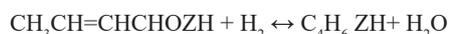
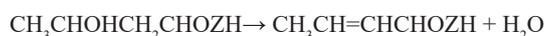
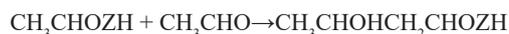
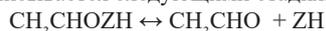
Научный руководитель - главный научный сотрудник В.Ф. Третьяков

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

Динамическая модель процесса иницированного превращения этанола в бутadiен-1,3 базируется на кинетической модели в стационарной области протекания процесса [1] с добавлением первых производных кинетических параметров иницируемой пероксидом водорода лимитирующей стадии в маршрутах образования ацетальдегида и бутadiена с учетом динамического изменения кинетических параметров по длине слоя (L) катализатора. Лимитирующей стадией является образование ацетальдегида



Механизм образования дивинила описывается следующими стадиями:



Математическую модель для реактора идеального вытеснения, использованная при оценке динамической

составляющей ( $\frac{dK_0}{dL}$ ) можно записать как  $r_{lim} = \frac{V}{V_0} = C_0 \int \frac{dX}{\tau}$

С использованием математического приближения, основанного на динамическом компенсационном эффекте [2] можно подойти к дифференциальному выражению стадии образования ацетальдегида:

$$k_{lim} = (2,30 + \frac{dK_0}{dL} L) \cdot 10^3 e^{\frac{-19050 + \frac{dE}{dL} L}{RT}}$$

Для решения задачи перехода от стационарной кинетической модели к динамической модели, учитывающей иницирование слоя катализатора в проточном реакторе, приближающемся по типу к идеальному вытеснению, необходимо продифференцировать кинетические параметры в иницируемой пероксидом водорода лимитирующей стадии.

Математическое моделирование процесса превращения этанола в дивинил в общем случае должно учитывать систему уравнений с управлением процесса в следующих областях его протекания:

1. Внутрикинетическая область, отражающая - механизм итоговых стехиометрических маршрутов в соответствии с кинетической моделью для описания стационарной области протекания реакции без инициатора и при отсутствии кокса
2. Уравнение скорости, учитывающее внутреннюю диффузию через слой кокса, отлагающегося на поверхности катализатора.
3. Внешнекинетическая область учитывает перенос гидроксильных и пероксидных OH и HO<sub>2</sub> радикалов в объеме. При этом уравнения скоростей должны учитывать стадии переноса радикалов из объема на поверхность катализатора и обратно.
4. Выбор оптимальной линейной скорости газового реакционного потока сырья и степени разбавления сырья инертным газом, являющегося носителем инициатора по слою катализатора в реакторе.

Динамические особенности процесса в соответствии с п.п. 1-4, зависят от природы катализатора, наличия инициатора и конструктивных особенностей реактора.

#### Литература

1. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М., Максимов А.Л., Хаджиев С.Н. Иницированное превращение этанола в дивинил по реакции Лебедева // Нефтехимия, 2014, Т.54. – №3, с.195-206.
2. Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Тальшинский Р.М., Гюльмалиев Э.А. О динамическом компенсационном эффекте в катализе. Нефтегазохимия. 2016. №1. С.34-37.

### ИЗУЧЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМАЗОК НЕФТЯНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Е.В. Киреева, Н.В. Лесик

**Научные руководители – зав. кафедрой, профессор Н.К. Кондрашева, доцент О.В. Зырянова  
Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия**

Прилипание, примерзание и смерзание горных пород, кокса, руд черных и цветных металлов осложняет погрузку, транспортировку и разгрузку этих материалов. Особую сложность эти процессы представляют при ведении открытых горных работ в районах с суровыми климатическими условиями [2]. При перевозке полезных ископаемых и рыхлых вскрышных пород в зимний период происходит примерзание горной массы, из-за этого до 50 % массы остается не выгруженной [1]. Второй немаловажной проблемой является пылеобразование на временных забойных автодорогах, так как из-за малого срока службы производить их укрепление экономически нецелесообразно, а также пылеобразование в карьерах и на отвалах горного производства [4]. Для решения этих проблем широко известно применение профилактических средств на основе растворителей и загущающей добавки нефтяного и нефтехимического происхождения [3]. В данной работе рассмотрены профилактические средства на базе высокоароматизированных дисперсионных сред – газойлевых фракций (с пределами выкипания 200-350 °С) термодеструктивных процессов с нефтеперерабатывающего завода, и дисперсной фазы – крекинг-остатка процесса висбрекинга гудрона. Разработанные составы соответствуют разработанным ранее техническим условиям (ТУ) на средства под названием «Ниогрин» для борьбы со смерзанием ТУ 381055-75, зимний аналог ниогрина - «Северин» ТУ 38101863-81, пылесвязывающее средство под названием «Универсин» ТУ 381011142-88.

В работе [5] детально исследованы физико-химические свойства отобранных с различных нефтеперерабатывающих заводов нефтепродуктов и проведен хромато-масс-спектрометрический анализ дистиллятных фракций, на основе которого сделан прогноз формируемых смазывающих свойств разрабатываемых ПС с различной базовой основой из газойлевых фракций и содержанием вводимого в них тяжелого нефтяного остатка. Однако, для успешной разработки, внедрения в производство и применения наиболее эффективных с точки зрения эксплуатационных свойств профилактических средств, необходимо изучение их трибологических характеристик [5]. Как известно, основным показателем стабильности смазки является возможность удержания