

Олефины	11,8	8,1	9,6	10,2
Циклоолефины	0,5	0,6	0,6	1,3
Диеновые	0,1			

Содержание парафиновых углеводородов в отсутствие катализатора составило 40,4%, изопарафиновых углеводородов 9,8%. В присутствии катализаторов видно небольшое уменьшение парафиновых углеводородов и значительное увеличение изопарафиновых углеводородов. Обнаружены 30 видов двух-, трех-, четырехзамещенных изопарафиновых углеводородов. Содержание ароматических углеводородов, определяющих октановое число бензина в отсутствие катализатора составил 18,4%. Этот же показатель на цеолите увеличился до 25,0%, а на бокситном катализаторе до 23,6%. Октановое число бензиновой фракции без катализатора составило 57,5; а в присутствии катализаторов цеолита и боксита повысилось до 69,4 и 68,7 соответственно. Кроме того, при гидрогенизации угля на цеолите происходит снижение количества олефиновых углеводородов от 11,8% до 8,1%.

Таким образом, применение катализатора приводит к более глубокой деструкции органической массы угля и образованию довольно сложных по составу смесей органических веществ различных классов.

КАВИТАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Ма Фэн Юнь, доктор PhD;

Есенбаева К.К., магистрант; Муکشева Г.К., магистрант; Байкенов М.И., д.х.н., профессор;
Байкенова Г.Г., д.х.н., профессор; Татеева А.Б., к.х.н.; Сатыбалдин А.Ж., к.х.н.; Матаева А.Ж.,
магистр

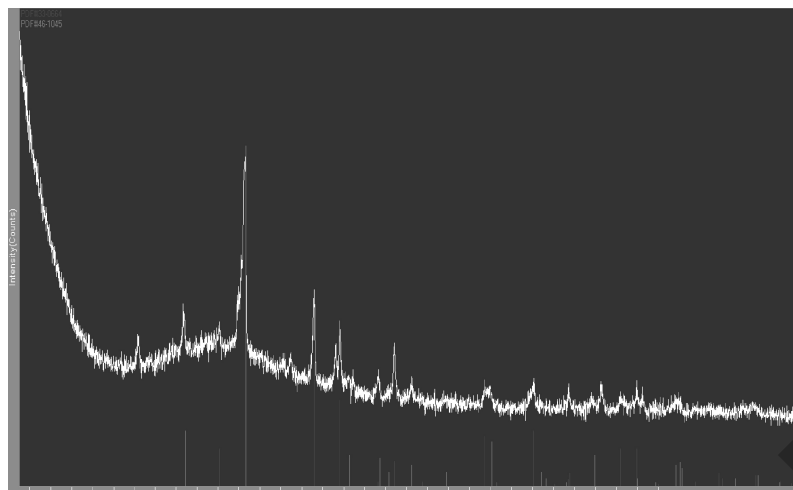
Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова
г. Караганда, Республика Казахстан

Н-алканы являются основным компонентом многих фракций нефти. Они относятся к термически и термодинамически стабильным органическим соединениям. Расщепление их на катализаторах имеет высокую энергию активации, следовательно, идет со значительной скоростью только при повышенных температурах. Превращения насыщенных углеводородов достаточно хорошо характеризуют условия реакции гидропереработки и поэтому в исследованиях им уделяется большое внимание.

Анализ из литературных источников показывает, что в настоящее время применение алюмосиликатных микросфер в качестве перспективного сырья для получения на их основе катализаторов, способных функционировать в условиях воздействия агрессивных сред и высокой температуры, пользуется все большим спросом. Так как благодаря своим уникальным свойствам (структурным, физико-химическим), они широко используются в составе катализаторов для гидропереработки различных нефтяных фракций. Поэтому в данной работе исследовалось влияние каталитических свойств сферического катализатора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ на кавитационную обработку гексана.

Для исследования влияния сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ на выход продуктов модельного объекта – гексана при кавитационной обработке эксперименты проводили с помощью ультразвукового диспергатора с емкостью 50 мл. Предварительно перемешанные исходные компоненты (количество гексана – 50 мл, количество добавляемого катализатора – 1%) обрабатывали на ультразвуковом диспергаторе 10 мин. Хроматограммы гексана после кавитационной обработки в присутствии сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

На дифрактограмме (рисунок 1) образца наблюдается гексагональный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит).

Рисунок1 – Дифрактограмма $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Рентгенограммы соответствуют банку эталонов американского комитета стандартизации порошковых дифракционных данных (JCPDS–ICDD, 24-508 и 24-734 соответственно) (таблица 1).

Таблица 1- Рентгенофазовый анализ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Образец	Экспериментальные данные				Проиндексированные фазы
	2θ	d, Å	I, %	hkl	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	24,138	3,6840	30,0	012	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	33,152	2,7000	100,0	104	
	35,611	2,5190	70,0	110	
	40,854	2,2020	20,0	113	
	49,479	1,8406	40,0	024	
	54,089	1,6941	45,0	116	

На рисунке 1 представлена морфология поверхностисферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Можно предположить, что природа носителя сыграла ключевую роль в получении высокодисперсных частиц сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Оксид железа равномерно распределен на по внешней поверхности микросферического кремнийсодержащего носителя. В работах показано, что более эффективными в процессах переработки углеводородного сырья являются катализаторы, вводимые в процесс в виде высокодисперсных частиц, равномерно распределённых во всём объёме сырья. Целесообразность применения таких частиц в катализе связана, во-первых, с химической активностью, которая пропорциональна удельной поверхности катализатора. Следует отметить, что для повышения активности катализаторов требуется не просто увеличивать внутреннюю поверхность, а создавать определенную пористую структуру зерен катализатора, обеспечивающую достаточную скорость подвода реагирующих веществ к наиболее удаленным от периферии зерна частям внутренней поверхности и отвода от них продуктов реакции. Для каждого каталитического процесса, в зависимости от условий его проведения, кинетических зависимостей и удельной каталитической активности катализатора, может быть установлена оптимальная пористая структура, обеспечивающая наибольшую скорость реакции. Многие свойства катализаторов зависят от их размера и пористой структуры, поэтому, изменяя его, можно управлять и активностью, и селективностью нанокатализатора.

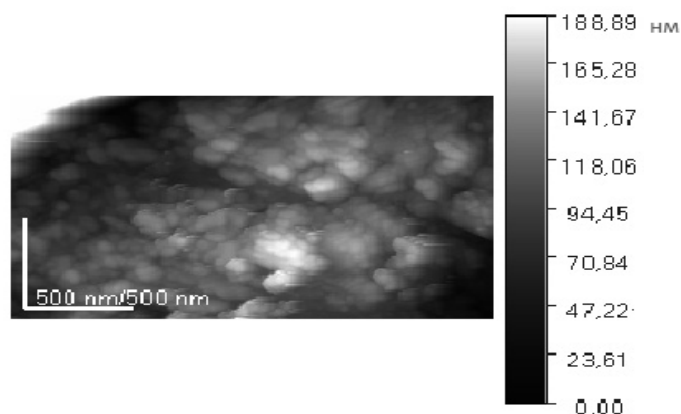


Рисунок 2 - Морфология поверхности сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Анализ изотерм адсорбции азота на сферических катализаторах показал, что в них находятся поры различных размеров (рисунок 2). Форму петли гистерезиса можно отнести к промежуточному между типом Н3 и Н4, который указывает на наличие микропористости. Адсорбция для подобного типа изотерм складывается из адсорбции в микропорах и капиллярной конденсации в мезопорах.

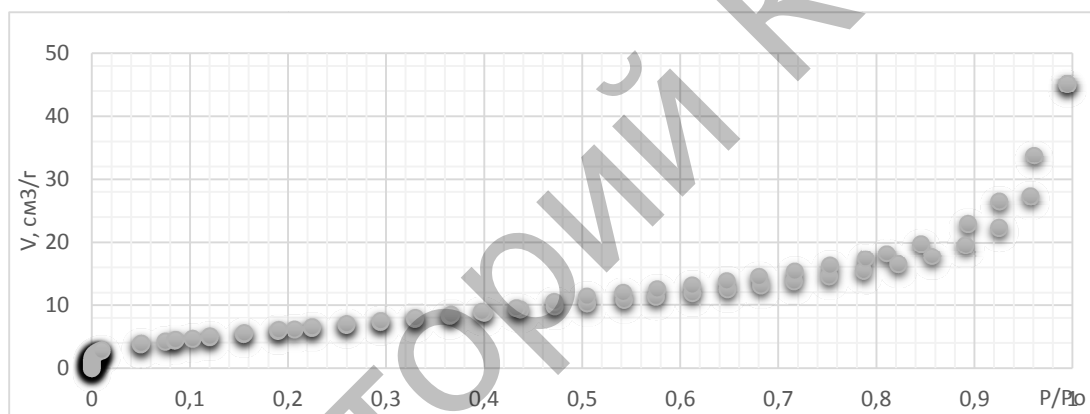


Рисунок 3- Изотермы адсорбции азота на сферическом катализаторе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Определенные на основании данных изотерм адсорбции азота параметры пористой структуры сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Основные характеристики пористой структуры сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Сферический катализатор	Средний размер частиц, нм	$S_{уд}$, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	R порнм	Относительное содержание пор, %	
					Микропоры <2 нм	Мезопоры 2-50 нм
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	94	42.8	0.11878	0,85-27,9	7.4	92.6

Согласно данным таблицы 2, сферический катализатор $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ можно отнести к мезопористым с небольшим содержанием микропор (7,4%). Также согласно рисунку 3, для сферического катализатора основной объем мезопор приходится на поры с диаметром 18-27 нм.

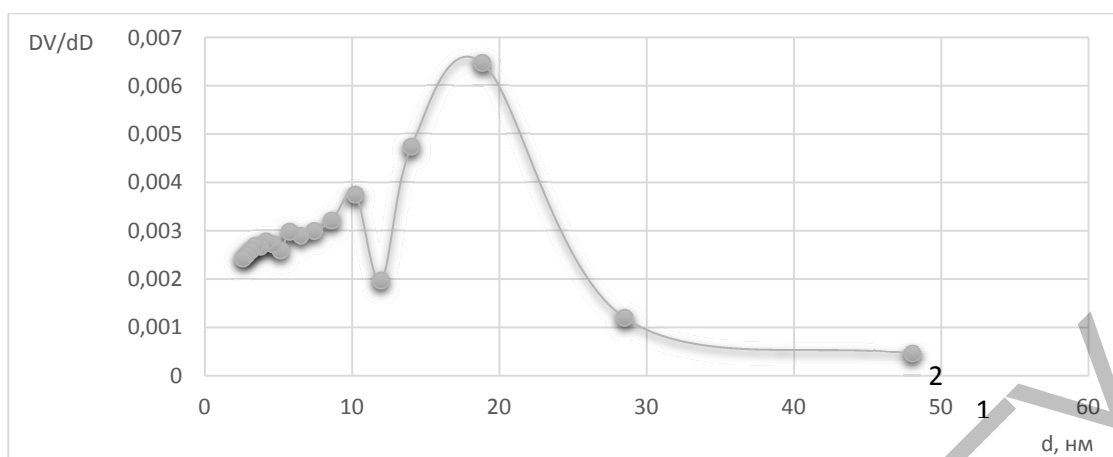


Рисунок 4 - Кривые распределения объема мезопор сферического катализатора α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ по их диаметрам

Из таблицы 3 видно, что наряду с продуктом деструкции-пентана с выходом 4%, образовались продукты изомеризации –метилпентана (35,75%), 3-метил-5-пропилнонана (2,88%) и т.д. , а также в незначительном количестве образовались линейные алканы с более высокой молекулярной массой – тридекан, додекан , тетрадекан. Из полученных результатов можно заключить, что протекают реакции деструкции гексана по первому и третьему атомам углерода, иными словами, наиболее вероятен разрыв молекулы гексана у конца или по середине. В результате многократно повторяющихся стадий роста и обрыва цепи в реакционной системе возможна изомеризация, обусловленная перемещением свободно-радикального состояния по углеродному скелету молекулы.

Таблица 3 - Превращения гексана на сферическом катализаторе α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Время выхода	Продукты	Содержание, %
0.488	Пентан	4
0.902	Метилпентан	35,75
1.034	Гексан	56,48
2.488	5-бутилнонан	0,19
2.740	3-этил-2,7-диметилнонан	0,34
3.324	3-метил-5-пропилнонан	2,88
3.909	Тетрадекан	0,36

На рисунке 5 представлены результаты, полученные при исследовании превращений н-гексана на сферическом катализаторе α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Хроматограмма гексана после кавитационной обработки в присутствии α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Установлено, что в присутствии сферического катализатора α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ конверсия гексана составляет 43,52%.

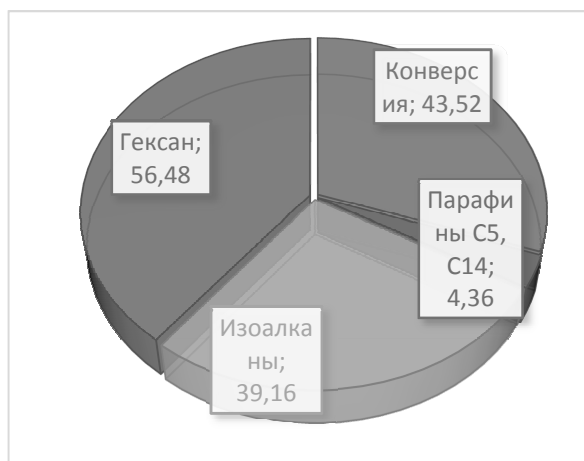


Рисунок 5. Конверсия гексана на сферическом катализаторе α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Сравнение результатов показало значительное изменение в соотношении продуктов гидрирования и деструкции, в целом, показателя степени конверсии. Если рассматривать с позиции выхода продуктов деструкции и изомеризации при кавитационной обработке гексана, то у сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ крекирующая и изомеризирующая активность намного выше чем у нанокатализаторов $\beta\text{-FeOOH}$ и $\text{Fe}(\text{OA})_3$. Таким образом, результаты, полученные при исследовании влияния катализаторов на выход продуктов гексана при кавитационной обработке, показывают, что степень конверсии и их количественный состав образующихся продуктов различны и зависят от активности и селективности катализаторов, которые, в свою очередь, связаны со структурой поверхности, размерностью, пористой структурой.

Для сопоставления нужно отметить, что в работе при гидропереработке гексана на цеолитсодержащих Ni-Mo-P-M-катализаторах при температурах 320-400°C и давлении 0,8 МПа, конверсия гексана составила в среднем от 45,4-83,8%. Состав продуктов гидропереработки гексана были следующими: изо-алканы-20,7%, парафины C5-C6-66,5%, олефины 1,5%, ароматические углеводороды – 6,9% и нафтеновые углеводороды-4,4%. Кавитационная обработка в присутствии сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ позволяет повысить конверсию, продуктов изомеризации и деструкции, не применяя жесточенные условия протекания реакций. Высокий выход продуктов изомеризации и деструкции при кавитационной обработке в присутствии сферических систем можно предположить их каталитическим действием, которое определяется величинами удельных поверхностей и мезопористой структурой.

Таким образом, проведена оценка влияния сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ на выход образующихся продуктов при кавитационной обработке модельного объекта-гексана. Из данных изотермы адсорбции азота и морфологии поверхностей сферического катализатора показано, что $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ имеют почти идеальную сферическую форму и их можно отнести к мезопористым материалам, при этом основной объем мезопор приходится на поры с диаметром 18-27 нм. Целесообразность применения сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при кавитационной обработке модельного объекта связана с химической активностью, которая пропорциональна удельной поверхности и высокодисперсности, а также пористой структуре.

Известно, что природные материалы, содержащие соединения железа, могут быть использованы как доступные катализаторы переработки нефти. Существуют способы активирования, направленные на увеличение дисперсности выбранных катализаторов. Так применение вибрации или высокоскоростного нагрева влажных «красных шламов» при сушке и дегидратации позволяют модифицировать высокодисперсные железные оксиды с поверхностью более 50 м²/г, соответственно увеличивает их каталитический эффект при переработке нефти и ее фракций. В основном, используются катализаторы, как правило, в виде относительно крупных размеров с низкой удельной поверхностью. Увеличить дисперсность таких материалов можно с использованием тонкого механического измельчения, что приводит не только к повышению удельной поверхности, но часто и к изменению их химических свойств. Механохимическая обработка оказывает различное влияние на величину удельной поверхности разных катализаторов. Для более дисперсного гематитового образца характерно некоторое снижение поверхности при обработке. У пиритного образца за время активирования-15 мин, поверхность увеличилась более чем в 20 раз. Дальнейшая механообработка не приводила к ее существенному изменению. В связи с этим, представляет большой интерес влияние кавитационной обработки на свойства используемого катализатора.

На рисунке 5 представлены результаты анализа SEM-изображений поверхности пиритного катализатора до и после кавитационной обработки. На трехмерных изображениях пиритного катализатора видно, что его поверхность не является плоской, на ней имеются неровности различного масштаба как и до и после кавитационной обработки. Среднее значение шероховатости поверхности пирита до кавитационной обработки 17,48 нм, после кавитационной обработки-33,92 нм. Видно, что степень шероховатости увеличивается почти в два раза. Средняя высота после кавитационного воздействия уменьшается с 140,66 до 91,71 нм. Средняя площадь до кавитационной обработки - 53 543 нм², после кавитационной обработки - 88 053 нм². Исследования этого катализатора с помощью сканирующего микроскопа до и после обработки кавитационного воздействия показали, что происходит диспергирование образца и разрушение его кристаллической структуры. Кроме того, кавитационное воздействие на пирит f, возможно, приводит к возникновению новой фазы-пирротина.