



II Российско-Азербайджанский симпозиум
"Катализ в решении проблем
нефтехимии и нефтепереработки"
17-19 сентября 2013 г.
Санкт-Петербург, Россия



Сборник тезисов докладов

Abstracts-RuAzS-2013.pdf

© Институт катализа СО РАН 2013



Department of the Boriskov Institute of Catalysis of the Russian Academy of Sciences Publishing House

Диск подготовлен и записан в Идентификационном отделе Института катализа им. Г.К. Борнштейна РАН



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения Российской академии наук
Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
Национальной академии наук Азербайджана



II Российско-Азербайджанский симпозиум
с международным участием
«Катализ в решении проблем
нефтехимии и нефтепереработки»

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Санкт-Петербург, Россия

17-19 сентября, 2013 г.

ISBN 978-5-906376-01-5



Новосибирск-2013

УДК 544.4
ББК Г544, Л54

II Российско-Азербайджанский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», сентябрь 17-19, 2013, Санкт-Петербург, Россия: сборник тезисов докладов, компакт-диск, отв. редакторы: В.А. Лихолобов, В.М. Аббасов - Электрон. текстовые дан. – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия, 111стр., ISBN 978-5-906376-01-5

В надзаг.:

- Институт катализа СО РАН, Новосибирск
- Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
- Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА

Сборник включает тезисы ключевых лекций и устных и стендовых докладов секций:

- Катализаторы процессов нефтехимии и нефтепереработки;
- Физико-химические исследования каталитических процессов и катализаторов нефтехимии и нефтепереработки;
- Экологические проблемы каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии

УДК 544.4
ББК Г544, Л54

© Институт катализа СО РАН, 2013

ISBN 978-5-906376-01-5

ОРГАНИЗАТОРЫ СИМПОЗИУМА

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения Российской академии наук, Омск
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск
- Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
Национальной академии наук Азербайджана, Баку
- Научный совет по катализу ОХНМ РАН, Москва
- Санкт-Петербургский научный центр РАН, Санкт-Петербург
- Омский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук, Омск

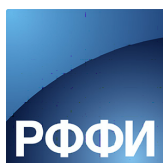


Санкт-Петербургский
научный центр РАН



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
(ОНЦ СО РАН)

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА



Российский фонд
фундаментальных
исследований



ОАО
«Газпромнефть-ОНПЗ»



Омск Карбон
Групп

ООО «Омсктехуглерод»



ООО «РИОС-Инжиниринг»



ООО «Сервис-центр
"ХромоСиб"»



Закрытое акционерное
общество "ЭПАК-Сервис"

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Россия

Лихолобов В.А. – ИППУ СО РАН, Омск (Председатель)
Бухтияров В.И. – ИК СО РАН, Новосибирск (Председатель)
Джемилев У.М. – ИНК РАН, Уфа
Иванчев С.С. – СПб филиал ИК СО РАН, Санкт-Петербург
Капустин В.М. – ОАО "ВНИПИИ", Москва
Лунин В.В. – МГУ, Москва
Мазгаров А.М. – ВНИИУС, Казань
Пармон В.Н. – ИК СО РАН, Новосибирск
Стахеев А.Ю. – ИОХ РАН, Москва
Хаджиев С.Н. – ИНХС РАН, Москва

Азербайджан

Рустамов М.И. – Председатель, ИНХП НАНА, Баку
Тагиев Д.Б. – Президиум НАНА, Баку
Мамедьяров М.А. – ИНХП НАНА, Баку
Сеидов Н.М. – ИНХП НАНА, Баку
Фарзалиев В.М. – Инст. Хим. Присадок НАНА, Баку
Аббасов В.М. – ИНХП НАНА, Баку
Азизов А.Г. – ИНХП НАНА, Баку
Алиев А.М. – ИХП НАНА, Баку
Мамедов Д.Н. – ГНКАР, Баку
Ибрагимов Х.Д. – ИНХП НАНА, Баку
Ахмедов В.М. – ИХП НАНА, Баку

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Россия

Лихолобов В.А. – Председатель, ИППУ СО РАН, Омск
Бухтияров В.И. – Сопредседатель, ИК СО РАН, Новосибирск
Лавренов А.В. – Зам. председателя, ИППУ СО РАН, Омск
Белый А. С. – ИППУ СО РАН, Омск
Гарабаджиу А.В. – СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург
Горьнин И.В. – СПб НЦ РАН, Санкт-Петербург
Карымова Р. Х. – ИППУ СО РАН, ОНЦ СО РАН, Омск
Носков А.С. – ИК СО РАН, Новосибирск
Пименова Т.Ф. – СПб НЦ РАН, Санкт-Петербург
Старцев А.Н. – ИК СО РАН, Новосибирск

Азербайджан

Рустамов М.И. – Председатель, ИНХП НАНА, Баку
Аббасов В.М. – Сопредседатель, ИНХП НАНА, Баку
Азизов А.Г. – Зам. председателя, ИНХП НАНА, Баку
Алиева Л.И. – ИНХП НАНА, Баку
Алиева Р.В. – ИНХП НАНА, Баку
Асадов Н.С. – ИНХП НАНА, Баку
Асадов З.Г. – ИНХП НАНА, Баку
Ахвердиев Р.Б. – ИНХП НАНА, Баку
Джанибеков Н.Ф. – ИНХП НАНА, Баку
Исмаилов Э.Г. – ИНХП НАНА, Баку
Мирзабекова В.Х. – ИНХП НАНА, Баку
Насиров Ф.А. – ИНХП НАНА, Баку
Ахмедов В.М. – ИХП НАНА, Баку

Секретариат симпозиума:

Россия:

Л.Я. Старцева
Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Д.А. Шляпин

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

Азербайджан:

Г.Г. Аббасова

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку



Ключевые лекции

КЛ-1 ÷ КЛ-8

Презентационный доклад (ПД)

ИССЛЕДОВАНИЯ ИНХП НАНА В ОБЛАСТИ ИОННО-ЖИДКОСТНОГО КАТАЛИЗА ПРОЦЕССОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Азизов А.Г., Алиева Р.В.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
Баку, Азербайджан
ipcp_lab3@mail.ru*

Ионно-жидкостной катализ процессов олигомеризации и полимеризации является бурно развивающимся направлением как фундаментального, так и промышленного катализа. Исследования в этой области в ИНХП НАНА проводятся, начиная с 2002-го года. В представленном сообщении будут рассмотрены некоторые результаты, полученные при изучении процессов олигомеризации и полимеризации C_2 - C_{12} олефинов в присутствии ионно-жидкостных катализаторов (ИЖК) хлоралюминатного типов и их модификаций. В частности, будут обсуждены результаты изучения ионных жидкостей (ИЖ) в качестве катализаторов процессов димеризации C_2 - C_4 олефинов, олигомеризации C_6 - C_{12} альфа-олефинов и полимеризации этилена. Проведенные исследования завершились созданием новых высокоактивных каталитических систем на основе органических дитиопроизводных переходных металлов для двухфазного процесса димеризации C_3 - C_4 олефинов.

С помощью ионно-жидкостных модификаторов удалось повысить селективность низкотемпературной олигомеризации этилена в направлении получения узких фракций «сомономерных» α -олефинов C_4 - C_8 в присутствии Zr-содержащих катализаторов. Этот подход фактически открывает эффективный путь поиска каталитических систем, обладающих наилучшим сочетанием производительности и селективности для создания экономически выгодных и экологически более благоприятных производств узких фракций «сомономерных» α -олефинов одностадийной низкотемпературной олигомеризацией этилена на базе легкодоступных каталитических систем.

Нами установлено, что при олигомеризации α -олефинов в присутствии ионно-жидкостных катализаторов, наряду с процессами линейной олигомеризации, происходит и внутримолекулярное алкилирование, приводящее к образованию гибридных олигоалкилнафтяных структур. Титан-фенолятные предшественники [N,O]-типа, содержащие в координационной сфере привитые ионно-жидкостные лиганды, с достаточно высокой активностью полимеризуют этилен в линейный ПЭ «single site» типа, характеризующийся узким молекулярно-массовым распределением и широким диапазоном теплофизических характеристик. Эти катализаторы отличаются от известных катализаторов полимеризации этилена «single site» типа простотой и удобством приготовления, не уступая им по активности и по свойствам полученных в их присутствии ПЭ.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА БОРАТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ И ПОЛУЧЕНИЯ
МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

Лавренов А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем
переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск, Россия
lavr@ihcp.ru*

Подавляющее большинство современных процессов переработки газового, нефтяного, растительного сырья базируется на использовании твердых кислотных или полифункциональных катализаторов. Последние, как правило, отличаются тем, что наряду с кислотно-основными имеют на своей поверхности центры, на которых могут эффективно протекать специфические реакции активации водорода, молекул ненасыщенных и гетероатомных соединений. Получение полифункциональных катализаторов чаще всего проводится за счет формирования дисперсных частиц металлов или их оксидов непосредственно на поверхности готовой матрицы-носителя.

На сегодняшний день в промышленной практике в качестве кислотных носителей для полифункциональных катализаторов широкое распространение имеют системы на основе анион-модифицированного оксида алюминия, в том числе боратсодержащего.

В рамках данного сообщения будут рассмотрены результаты изучения формирования боратсодержащего оксида алюминия как твердой кислотной системы, эффективной для использования в качестве катализатора олигомеризации бутенов, а также носителя для создания би- и полифункциональных катализаторов на основе металлов и оксидов металлов VI-VIII групп (Ni, Pd, Pt, Re) для процессов олигомеризации этилена, одностадийного получения пропилена из этилена, гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций, переработки растительного масла в компоненты дизельного топлива. Для всех процессов оптимизированы способы приготовления катализаторов, их химический состав, реакционные условия, а для ряда получены данные о кинетических закономерностях, причинах дезактивации и др. Таким образом, впервые будет показана возможность широкого применения боратсодержащих катализаторов для самых различных процессов нефтехимии и получения моторных топлив.

СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Носков А.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
noskov@catalysis.ru*

К каталитическим гидропроцессам в нефтепереработке принято относить гидроочистку прямогонных дизельных фракций и дизельных фракций вторичного происхождения, гидроочистку и гидрокрекинг вакуумного газойля, а также изомеризацию бензиновых, дизельных и масляных нефтяных фракций.

Современные катализаторы гидроочистки дизельных фракций обеспечивают остаточное содержание серы в продуктах на уровне 10-50 ppm при начальном содержании сернистых соединений в дистиллятах 0,8-1,1% масс. Такие показатели должны достигаться при объемных расходах 2-2,5 час⁻¹, давлениях не более 40 атм. и температурах 350-360°C. В докладе приведены результаты разработки таких катализаторов и кинетические данные о превращениях индивидуальных сернистых соединений в процессе гидроочистки, что позволяет предсказывать эффективность процесса гидроочистки в зависимости от состава дизельной фракции.

При гидроочистке вакуумного газойля (содержание серы - 2,1-2,2% масс., азота - 1500 ppm) в настоящее время речь идет не только об удалении серы, но и уменьшении содержания соединений азота и ароматических соединений. Приводятся результаты сравнения активности CoMo и NiMo катализаторов гидроочистки вакуумного газойля в реакциях гидрообессеривания, гидродеазотирования и гидрирования полициклических ароматических соединений при варьировании в широком интервале условий проведения процесса.

Процессы гидрокрекинга получают все большее распространение в связи с увеличивающимся дефицитом нефтяного сырья и необходимостью его глубокой переработки. В настоящем докладе будут представлены результаты разработки и пилотных испытаний NiMo и NiW катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля, полученных с использованием цеолитсодержащих носителей. Изменение параметров процесса гидрокрекинга позволяет в широких пределах изменять конверсию сырья и выход моторных топлив: выход бензина может достигать 30, а дизельного топлива - 50 масс.%.

CATALYTIC ACTIVATION OF C-C AND C-H BONDS IN n-ALKANES UNDER MILD CONDITIONS**Akhmedov V.M.***M.F. Nagiyev Institute of Chemical Problems NAS of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan
advesv@gmail.com*

Recently a closely related reaction of the metal atoms via oxidative addition to C-H and C-C bonds of alkanes has been the focus of intensive studies. These studies have led to the discovery of many examples of inter-molecular carbon-hydrogen and carbon-carbon bonds activation in hydrocarbons. The “naked” metal atoms, metal clusters and clean bulky metal surfaces have shown similar reactivity under mild conditions. These results support the overall idea of approach using atomically dispersed metal particles to generate effective systems for the low temperature catalytic activation of C-H and C-C bonds in alkanes.

The low temperature co-condensation of the metal vapors (MVM) such as Ni, Zr, Pd, Pt, Ru, Re, etc. with molecules like toluene yields the “metal solutions” contained highly dispersed metal particles. We have shown that interaction of the “metal solutions” with supports of different surface acidity and pore structures leads to the formation of some novel *solid catalysts* containing highly dispersed metals. The results of physico-chemical analysis (thermal and hydrogen-induced desorption, SEM, X-RAY and ESR-spectroscopy) showed that the metal particles on the catalyst surfaces are mostly in the nano-sized range. By appropriate combination of metal and support the catalysts possessing high isomerization activity and internal carbon-carbon bond cleavage selectivity can be prepared. The overall activity of these catalysts in comparison with conventionally prepared samples, showed a pronounced increase: these catalysts so reactive that noticeable conversion of tested hydrocarbons takes place even below 100°C. One of the most important advantages of prepared catalysts is their high stability.

The final content of reaction products depends mostly on the type of metal, chain length of n-alkane and pore morphology of supports. With this respect, zeolites with different pore sizes (ZSM-5, Y, β , M-41) were used as support in preparation of catalysts. If there are no shape restriction and diffusion limitation, high n-alkanes can undergo successive conversion into multi-branched intermediates before cracking leading to the synthesis of iso-alkanes of gasoline range, which are of utmost interest for production of eco-clean high octane fuels. On the other hand, as the support pores are getting smaller, the formation of bulkier multi-branched isomers will be restricted. Under these conditions of hydroconversion, the selectivity of less branched isomers high alkanes can be increased up to 85-90%, which is important to produce lubricant oils with good cold flow properties.

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Хаджиев С.Н., Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия
max@ips.ac.ru*

Внедрение новых инновационных подходов к переработке углеводородного сырья может сыграть ключевую роль в развитии экономики России. Увеличение глубины переработки традиционного нефтяного сырья и вовлечение в переработку тяжелых высоковязких нефтей, битумов, природного газа требует разработки процессов, обеспечивающих получение продуктов с высокой добавленной стоимостью. В докладе будут представлены результаты исследований ИНХС РАН в области создания ряда процессов, таких как:

А) переработка тяжелых высоковязких нефтей, битумов, тяжелых остатков на наноразмерных катализаторах с получением синтетической нефти и топлив;

Б) гидрирование и гидрогенолиз ароматических соединений для переработки газойлей каталитического крекинга на наноразмерных сульфидных катализаторах с целью получения керосинов и дизельных топлив;

В) процессы переработки природного газа в олефины и высокооктановые бензины через диметиловый эфир и оксигенаты;

Г) процессы переработки попутных нефтяных газов в синтетическую нефть.

Обсуждаются особенности процессов получения синтетической нефти по Фишеру-Тропшу на наноразмерных катализаторах и процесс получения аналога легкого газового конденсата через оксигенаты

**ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ
ТРОЙНОЙ СВЯЗИ ДО ДВОЙНОЙ****Доктева Е.С., Лунин В.В.**

*Химический факультет, Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
les@kge.msu.ru*

Селективное гидрирование ацетиленовых соединений (ацетилен, фенилацетилен) необходимо для удаления примесей из олефинового сырья для полимеризации (этилен, стирол), поскольку присутствие таких соединений вызывает необратимую дезактивацию металлоценовых катализаторов полимеризации. В обычной практике применяют катализаторы на основе благородных металлов. Однако высокая активность таких катализаторов может вызывать потерю олефинового сырья в результате полного гидрирования. Разработка эффективных каталитических систем, не содержащих благородных металлов, остается актуальной задачей нефтехимии.

В настоящей работе рассмотрены пути повышения селективности систем на основе неблагородных металлов за счет модификации адсорбционных свойств и оптимизации структуры. Использовали три типа каталитических систем для гидрирования тройной связи до двойной:

1. Ni/Al₂O₃, модифицированный введением цинка.
2. Ni, нанесенный на Al₂O₃, модифицированный введением гетерополисоединения типа Кеггина на основе молибдена и вольфрама.
3. Нанокompозитный материал Fe₂C со структурой ядро-оболочка, включающий наночастицы железа размером около 5 нм, стабилизированные оболочкой из нескольких слоев углерода графенового типа.

Влияние модификаторов всесторонне охарактеризовано с применением методов ПЭМ, СЭМ, РФЭС, Рамановской спектроскопии, РФА, ТПВ, адсорбционных и др. Выявлены изменения, происходящие под действием модификаторов. Продемонстрирована высокая эффективность в каталитическом гидрировании фенилацетилена до стирола (селективность до 95% при конверсии фенилацетилена до 100%). Методом H-D обмена показана возможность участия графеновой оболочки в активации водорода в результате модифицирования свойств за счет присутствия дефектов структуры и подповерхностного слоя переходного металла.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Власов Е.А., Постнов А.Ю.

*Санкт-Петербургский технологический институт (ТУ), Санкт-Петербург, Россия
ap1804@yandex.ru*

Каталитическая конверсия метана и его гомологов с H_2O , CO_2 и $\text{H}_2\text{O} + \text{воздух}$ на $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах для получения H_2 , синтез-газа ($\text{CO}+\text{H}_2$), метанола, высших спиртов и моторного топлива известна и реализована в промышленности. Однако возможность производства H_2 из другого вида сырья, например, жидких углеводородов (из газойлей, дистиллятов, тяжелых бензинов, нефтяных остатков, авиационного керосина) может стать экономически эффективной в случае решения одной из основных проблем конверсии: относительной легкости образованием углерода, приводящее к интенсивному зауглероживанию катализатора.

На первом этапе синтеза исследовать параметры термоактивации двойных солей, например, $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$; $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ или $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ с оценкой полноты разложения и дисперсности продуктов, а также возможности формирования пористой структуры катализатора за счет регулирования скоростей разложения карбонатной и основной составляющей и изменения кислотно-основных центров на поверхности вследствие изменения скорости протекания твердофазных реакций. Например, в интервале температур 250-400°C полнота разложения соли составляет 53,35-72,60 % масс. Ni; наличие NiO фиксируется только при концентрации Ni более 65 % масс. в продуктах термолиза; при постоянном времени разложения (0,2 ч) с увеличением температуры (300→350→400 °C) изменяется размер частиц и соотношение фракций 0,5-1,0 мкм (30%) и 1,0-5,0 мкм (70%) → <0,1 мкм (28%), 0,5-1,0 мкм (30%) и 1,0-5,0 мкм (42%) → <0,1 мкм (5%), 0,5-1,0 мкм (35%) и 1,0-5,0 мкм (60%); при постоянной температуре (350 °C) и увеличении времени разложения до 1,0 ч установлены следующие соотношения: 0,5-1,0 мкм (60%) и 1,0-5,0 мкм (40%). Поэтому, характер протекания топочимических процессов при конечной термообработке катализатора, синтезированного с использованием продуктов термолиза, должен определять существенные различия в структурно-прочностных свойствах катализаторов и активности в процессах конверсии окисления H_2 .

КЛ-7

На втором этапе исследуются свойства катализаторов, полученных из продуктов термоактивации соли, псевдобемита, оксидов алюминия и церия. Так с ростом концентрации NiO уменьшается объем пор с 0,45 до 0,34 ($t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) и с 0,43 до 0,29 $\text{см}^3/\text{г}$ ($t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) и возрастают значения прочности с 5,7 до 13,3 МПа ($t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) и с 6,3 до 28,0 МПа ($t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), снижается концентрация кислотно-основных центров с рКа $-4,4 \dots -1,3$ с 0,382 до 0,085 ($t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) и с 0,600 до 0,0796 $\text{мкмоль}/\text{м}^2$ ($t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), а концентрация центров рКа 2,1 возрастает с 0,0022 до 0,0105 ($t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) и с 0,0013 до 0,0017 $\text{мкмоль}/\text{м}^2$ ($t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Согласно рентгеноструктурного и ИКС анализов найдены NiO высокой дисперсности, до 5 % масс. NiAl_2O_4 и новые центры ионов гидроксония.

Третьим этапом синтеза должно быть термодинамическое моделирование химических реакций конверсии углеводородов, например, с использованием базы данных термодинамических свойств индивидуальных веществ и программы IVTANTERMO for Windows, позволяющие установить причины образования элементарного углерода при паровой конверсии углеводорода и определить основные параметры процесса (мольное соотношение H_2O /углеводород; температуру, давление), и кинетическое моделирование с экспериментальным исследованием кинетики конверсии углеводородов и окисления H_2 -содержащей газовой смеси.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЕРМОКОНВЕРСИЕЙ ЛИГНИНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Кузнецов Б.Н.¹, Шарыпов В.И.¹, Барышников С.В.¹, Береговцова Н.Г.¹,
Таран О.П.², Пархомчук Е.В.², Агабеков В.Е.³**

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

³*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
bnk@icct.ru*

Лигнин, содержание которого в растительной биомассе достигает 30 % вес. является возобновляемым сырьем ароматической природы, состоящим из фенилпропановых фрагментов. Перспективное направление переработки лигнина – это его каталитическая деполимеризация с получением низкомолекулярных веществ, заменяющих продукты нефтехимического синтеза.

В данной работе изучена термическая деполимеризация лигнина в среде сверхкритического этанола в присутствии твердых кислотных катализаторов: цеолитов различного состава и строения, а также сульфатированных систем на основе диоксида циркония. Жидкие продукты некаталитического процесса термоконверсии лигнина в этаноле при 400 °С более чем на 72 % состоят из фенолов, среди которых преобладают этилзамещенные фенолы (52 % от общего количества фенолов) и их сложные эфиры, которые очевидно образуются в процессе алкилирования этанолом лигнина и продуктов его термической деполимеризации. Установлено, что применение сульфатированных катализаторов на основе ZrO_2 приводит к значительному (в 1,5 раза) увеличению превращения лигнина в жидкие и газообразные продукты при 400 °С. При этом увеличивается в 1,8–2,0 раза выход этанолрастворимой фракции жидких продуктов, выкипающей выше 180 °С. Цеолитные катализаторы слабо влияют на конверсию лигнина, но увеличивают в 1,5 раза выход жидких углеводородных продуктов. Все изученные твердые кислотные катализаторы значительно (в 3–4 раза) снижают содержание фенола, бензола и их производных в углеводородной фракции. В присутствии ZrO_2 -содержащих катализаторов также возрастает выход бутанолов и 1,1-диэтоксиэтана, а в случае катализаторов FeZSM-5 увеличивается в 3-5 раз выход этилацетата. Обсуждается механизм каталитической деполимеризации лигнина в среде сверхкритического этанола с учетом данных о составе продуктов превращения этанола на твердых кислотных катализаторах в аналогичных условиях.

ПД

КОМПЛЕКС ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Сальников В.С.

*ООО "Сервисный центр "ХромоСиб", Омск, Россия
mail@chromosib.ru*

Группа компаний "Центр ХромоСиб" представляет комплекс лабораторного оборудования для исследования катализаторов и каталитических процессов. Комплекс оборудования включает следующие установки и приборы: установка для определения удельной поверхности катализаторов; проточная и проточно-циркуляционная установки для изучения каталитических свойств катализаторов и исследования каталитических процессов; комплекс газохроматографический для полного анализа реакционных компонентов с каталитических установок; устройство формирования газовых потоков (калибратор); измеритель газового потока для газов постоянного состава; измеритель газового потока любого состава.

Установка "Хемосорб" предназначена для определения активной удельной поверхности металлсодержащих катализаторов методом хемосорбции при импульсном титровании восстановленной поверхности кислородом или оксидом углерода, а также для проведения термопрограммированного восстановления/окисления/десорбции при изучении свойств поверхности катализаторов.

Каталитические установки – проточная ПКУ-1 и проточно-циркуляционная ПЦКУ-1, предназначены для исследования свойств катализаторов и каталитических процессов при небольшом избыточном давлении (до 1атм.). Возможность приготовления реакционной смеси из 4-х газов и 2-х жидких потоков; температуры до 600/900 °С (металл/кварц - проточная, 600 °С - ПЦКУ-1); объем катализатора 1-10 мл. Система сепарации с захолаживанием от +3 °С со сбором жидкой фазы. Потоки на анализ - газ сепарации и паро-газовая смесь из реактора ("on-line" режим до 250 °С). Полностью автоматизированное управление от ПК - задание, поддержка и изменение газовых потоков и температур в ходе эксперимента, управление хроматографическим комплексом.

Комплекс газохроматографический на базе газового хроматографа "ХРОМОС ГХ-1000" позволяет проводить одновременный анализ сложной газовой и паро-газовой смеси из каталитической установки на нескольких детекторах с применением комбинированной газоаналитической схемы с использованием нескольких хроматографических колонок (капиллярных и/или насадочных). Использование специальных форколонок с обратной продувкой позволяет проводить одновременный селективный анализ заданной группы компонентов с полной защитой основной колонки от хроматографических ядов и коротким циклом авторегенерации. За один аналитический проход осуществляется одновременный анализ постоянных газов и органических компонентов. Управление от ПК.

Устройство формирования газового потока (УФПГС) может быть использовано: для создания 4-х независимых потоков газа заданного состава, например, для лабораторных установок; приготовления газовой смеси заданного состава из чистых газов или их смесей (калибратор). Точность задания потоков или состава смеси - не хуже 1%. Возможный диапазон состава смеси - от 100% до долей ppm. Встроенная система калибровки каналов по газам заданного состава. Расход газов или смеси - от 0.05 до 2500 мл/мин. Управление от ПК.

Измеритель газового потока ("ИРГ-3") содержит 3 канала и предназначен для непрерывного измерения потока газа заданного состава с диапазоном измеряемых расходов - от 0.1 до 3000 мл/мин. Каждый канал калибруется индивидуально по группе газов. Точность измерения не хуже 1%. Управление от ПК.

Измеритель газового потока ("Метка") предназначен для прямого измерения объемного расхода газа любого состава. Количество каналов -1, диапазон измеряемых расходов - от 2 до 2500 мл/мин, точность - не хуже 1%. Управление от ПК.



Устные доклады

УД-1 ÷ УД-19
Удк-1 ÷ Удк-20

**ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОЛЕФИНОВ
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Мамедова Т.А.

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

tamedova.tarana@rambler.ru

Проведены исследования процесса получения низкомолекулярных олефинов C₂-C₄ путем термокаталитического превращения триглицеридов растительных масел и их смесей с прямогонным бензином и вакуумным газойлем в интервале температур 550-800°C с использованием катализаторов Цеокар-600 и Омникат-210П, а также их смесей с галлоизитами, имеющих химическую формулу Al₂Si₂O₅ (OH)₄·2H₂O, и принадлежащих к семье каолиновых глинистых минералов. Галлоизиты обладают высоким соотношением Al/Si по сравнению с другими алюмосиликатами и имеют преимущественно полую трубчатую структуру в диапазоне субмикрона. Наружные диаметры трубок изменяются от 40 до 100 нм со средним значением 70 нм. Диаметры внутреннего люмена колеблются от 10 до 50 нм и в среднем равны 20 нм. Длины трубок лежат в диапазоне от 0.5 до 2.0 мкм.

Показано, что при каталитическом превращении хлопкового масла в интервале температур 550-650 °С и массовой скорости подачи сырья 20 ч⁻¹ содержание этилена и пропилена в составе получаемых газов меняется в пределах 20,6-43,1 % масс. и 27,3-19,0 % масс. соответственно. Суммарное содержание C₂-C₄ олефинов составляет 65,1-78,1 % масс.

При термическом превращении хлопкового масла при температурах 700-800 °С содержание этилена увеличивается до 43,9-56,1 % масс. при одновременном уменьшении содержания пропилена до 4,8-1,2 % масс.

Установлено, что каталитическое превращение смеси прямогонного бензина с 10 %-ми хлопкового масла при температуре 600-650 °С приводит к образованию 15,7-20,6 % масс этилена и 12,4-10,5 % пропилена. Суммарное содержание C₂-C₄ олефинов составляет 35,0-40,1 % масс.

При каталитическом превращении смеси вакуумного газойля и 10 % хлопкового масла при идентичных условиях содержание этилена и пропилена составляет 12,4- 18,5 % масс. и 13,6-14,0 % масс пропилена. Суммарное содержание C₂-C₄ олефинов при этом составляет 30,5-39,3 % масс.

УД-1

Также выявлено, что при термокаталитическом превращении хлопкового масла с использованием в качестве катализаторов галлозитов в интервале температур 500-800 °С суммарный выход C₂-C₄ олефинов составляет 72,4-65,4 % масс, при этом выход этилена составляет 32,9-43,1 % масс., пропилена 24,5-15,9 % масс.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что использование галлозитов в процессе термокаталитического превращения растительных масел и их смесей с нефтяными фракциями позволяет получение C₂-C₄ олефинов с высоким выходом.

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ И КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Аббасов В.М., Алиева Л.И., Эфендиева Л.М., Нуриев Л.Г., Аббасов М.М.

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

leylufer-ipcp@rambler.ru

Нафтенновые кислоты нашли широкое распространение, благодаря своим специфическим свойствам. Естественным источником нафтенновых кислот являются нефти, содержание которых, как правило, невелико - 0.01-0.05%. Однако, в нефтях нафтеннового основания, к которым относятся и нефти некоторых месторождений Азербайджана, содержание нафтенновых кислот (НК) – достигает 1,5-2%. НК широко используются при получении катализаторов, лаков, добавок к моторным топливам и типографским краскам, растворителей полимеров, каучука, красителей, экстрагентов, антисептических средств, ингибиторов коррозии, бактерицидов и т. д. Промышленное производство НК базируется на выделении их из нефтей щелочной экстракцией. Однако, потребность в этих продуктах намного больше, чем их выработка путем извлечения НК из нефтепродуктов.

Таким образом, учитывая высокую потребность в НК, а также ограниченность природных ресурсов, становится актуальной проблема разработки методов получения их на основе доступных видов сырья. Так, окисление нафтенновых углеводородов нефтяных фракций наиболее распространенный и перспективный путь синтеза синтетических нафтенновых кислот (СНК), которые с успехом могут заменить природные НК.

В Институте нефтехимических процессов НАН Азербайджана широкие исследования в области синтеза СНК были начаты еще в 60-х г. прошлого века, однако выход СНК был невелик. Жидкофазное окисление нафтенного концентрата тяжелой фракции Балаханской нефти было проведено нами кислородом воздуха с использованием нафтенатов Cr, Co, Mn, Ni, а также их бинарных смесей, взятых в различных мольных соотношениях. При этом удалось получить СНК с выходом 21% масс. и оптимизировать процесс окисления методом статистической обработки экспериментальных данных. Использованием при жидкофазном окислении нафтенных концентратов в качестве катализатора пятиядерных комплексных соединений $[\text{Co}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2]$ (где tpda=трипиридилдиамин), а также их смеси с

УД-2

нафтенатами переходных металлов, взятых в различных соотношениях, удалось повысить выход СНК до 30%. В качестве исходного сырья окисления был использован дизельный дистиллят, выделенный из бакинских нефтей, который был предварительно деароматизирован и депарафинизирован. Полученный нафтенный концентрат был охарактеризован физико-химическими методами исследований. Окисление было проведено в реакторе барботажного типа в течение 5 ч при скорости подачи воздуха 300 л/ч при различных концентрациях и соотношениях катализатора к сырью. Температура реакции варьировалась в пределах 110-150°C. В результате проведенных исследований установлено, что комплексы Со и Ni в различной степени влияют на выход и качество СНК. В присутствии комплекса Со выход СНК достигает 27.4%, тогда как при той же концентрации выход СНК при участии комплекса Ni снижается до 16%. Этот показатель близок к выходу СНК при использовании в качестве катализатора нафтената Сг – 17%. Однако, выход оксинафтенных кислот в присутствии нафтената Сг вдвое выше, чем при использовании комплекса Ni, что свидетельствует о катализе комплексом Ni в большей степени основной, а не побочной реакции.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЕ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА И ФРАКЦИЙ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА МЕТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ ПЕНТАСИЛА

Алимарданов Х.М., Велиева Ф.М., Абасов С.И., Рагимова Н.М.

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

firuzal@aport2000.ru

Высококремнистые цеолиты, модифицированные соединениями переходных металлов, применяются в качестве катализаторов реакции алкилирования ароматических углеводородов, в частности толуола, низшими предельными и непредельными углеводородами или спиртами.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований реакции дегидроалкилирования метилциклогексана (МЦГ) и фракций прямогонного бензина метанолом на модифицированных формах пентансила в присутствии различных акцепторов водорода (O_2 , CO_2). С целью сравнения каталитической активности были приготовлены одно- и многокомпонентные каталитические системы. Более высокая селективность наблюдается на поликатионных модификациях HNa-ЦВМ.

Установлено, что дегидроалкилирование МЦГ прототируется действием газовой смеси, состоящей из кислорода и диоксида углерода. Так, при температуре $460^\circ C$ выход изомеров ксилола и триметилбензола в бескислородном режиме достигает 18,8-21,4% при конверсии МЦГ 54,9-62,5%. При введении в газовую смесь от 5 до 10% кислорода на галлий-цинк- и галлий-платиносодержащих системах, в отличие от галлий-железосодержащих образцов степень дегидродиспропорционирования МЦГ в бензол и изомеры ксилола преобладает над степенью дегидроалкилирования. По мере увеличения соотношения $O_2 : CO_2$ в диапазоне 0,05:1-1,5 степень дегидродиспропорционирования и дегидроалкилирования растет, а степень дегидрирования в толуол практически остается без изменения (31,1-36,7%). Повышение содержания ди- и триметилбензолов в катализате свидетельствует о различной роли O_2 и CO_2 в данном процессе. Так, если кислород, главным образом, необходим для окисления восстановленных центров катализатора, ответственных за дегидрирование МЦГ, в частности, катионов Ga^+ до Ga^{3+} в системе Pt- Ga^+ /HNa-ЦВМ, то CO_2 и H_2O взаимодействует с катионами металлов и обогащает поверхность цеолита дополнительными брønстедовенными кислотными центрами. Возникающие под воздействием диоксида углерода и выделяющейся воды, протонные центры на

УД-3

платино-галлий-содержащем пентасиле катализируют реакции диспропорционирования и алкилирования как промежуточных непредельных углеводородов, так и образующегося толуола, находящегося в метастабильном состоянии в момент его образования.

При найденных оптимальных условиях дегидроалкилирования МЦГ ($T=530-540^{\circ}\text{C}$, МЦГ: $\text{CH}_3\text{OH} = 2 : 1$, $V = 0,5 \text{ ч}^{-1}$) в присутствии Pt-Ga-Gd-P-O/HNa – ЦВМ осуществлено дегидроалкилирование фракций $100-110^{\circ}$ и $110-140^{\circ}\text{C}$ прямогонного бензина метанолом.

При конверсии фракции $100-110^{\circ}\text{C}$ в жидком катализате накапливается значительное количество бензола, что обусловлено содержанием в исходном сырье н-гексана, метилциклопентана и циклогексана (в сумме $\sim 20\%$). Вероятно, при этих условиях дегидроалкилирование C_6 углеводородов протекает медленнее, чем дегидроциклизация и дегидроизомеризация циклопентановых углеводородов. Более высокое содержание ди- и триметилбензолов в катализате получено при дегидроалкилировании фракций $110-140^{\circ}\text{C}$.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ

Капустин В.М.

ОАО «ВНИПИнефть», Москва, Россия

VladimirKapustin@vniplineft.ru

Программой модернизации и четырехсторонним соглашением между ФАС, Ростехнадзором, Росстандартом и нефтяными компаниями намечено строительство 114 установок вторичной переработки нефти с целью повышения качества нефтепродуктов и углубления переработки нефти. Приоритетным направлением развития российской нефтепереработки является разработка и внедрение в промышленность отечественных инновационных технологий переработки углеводородного сырья.

ИНХС РАН совместно с ОАО «ВНИПИнефть» и ОАО «ВНИИНП» разработаны технологии гидроочистки бензина каталитического крекинга и каталитического крекинга вакуумного газойля. Процесс был внедрен в 2006г. на НПЗ компании «ТАИФ» в г. Нижнекамске и успешно эксплуатируется до настоящего времени. Другой перспективный процесс, повышающий качество нефтепродуктов, разработанный ИНХС РАН и ОАО «ВНИПИнефть», - алкилирование на твердом катализаторе. Технология внедрена на 12 НПЗ в России, странах СНГ и Румынии.

Одной из перспективных российских технологий глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков является разработанный ИНХС РАН процесс гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков в движущемся слое катализатора.

Проанализировано состояние нефтехимической промышленности России. Показано, что одним из перспективных направлений нефтехимии является переработка СУГ. Для переработки значительных ресурсов СУГ (11 млн. т/г.) необходимо строить новые нефтехимические комплексы, которые могут войти в состав следующих нефтегазохимических кластеров: Северо-Западного, Волжского, Каспийского, Западно-Сибирского, Восточно-Сибирского, Дальневосточного.

ИК СО РАН, ОАО «ВНИПИнефть», ОАО «НИПИгазопереработка» и рядом других институтов разработана перспективная технология получения из попутных газов ароматических углеводородов.

ОАО «ВНИПИнефть», обладая необходимым опытом и техническим потенциалом, готово оказывать полный комплекс инжиниринговых услуг по модернизации отечественных нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий.

**КОМПЛЕКС РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ «ВНЕ РЕАКТОРА»
НА ООО «НОВОКУЙБЫШЕВСКИЙ ЗАВОД КАТАЛИЗАТОРОВ»****Левин О.В.**

*ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» (ОАО «НК «Роснефть»),
Новокуйбышевск, Россия
SEKR-NZK@nk.rosneft.ru*

Проблема регенерации и восстановления активности отработанных гетерогенных катализаторов нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности в наши дни приобретает все большее значение. Сложившиеся ранее на НПЗ способы регенерации катализаторов внутри реакторов не позволяют полностью восстановить потерянную активность катализатора, ввиду неравномерного температурного распределения по слою катализатора, и, как следствие, образование локальных зон перегрева и спекание катализатора. Такой подход обеспечивает восстановление не более, чем 80% первоначальной активности катализатора. Кроме того, регенерация в реакторах, содержащих более 50-70 тонн катализатора, нецелесообразна, поскольку этот процесс может длиться до нескольких месяцев. Также возникают трудности в регенерации внутри реактора из-за сложной внутренней конструкции аппаратов.

Мировая практика показывает, что наиболее эффективно можно проводить регенерацию «вне реактора» (Eurecat Group, Франция; Tricat Group, США; и т.д.), применяя для этого различные технологии. Такой подход позволяет обеспечить лучшие условия регенерации и решить такие задачи, как: регенерация катализатора при различных режимах (в зависимости от степени закоксованности, содержания углеводородов, соединений серы и т.д.), эффективная утилизация кислых газов регенерации, дальнейшая пропитка катализатора.

В настоящее время ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» (дочернее общество ОАО «НК Роснефть») реализует проект строительства «Комплекса регенерации катализаторов «вне реактора» по лицензии компании «PoroceI». Финансирование проекта



осуществляет ОАО «НК «Роснефть». Проектная мощность комплекса 4000 т/год (прогнозируемая потребность НПЗ России в регенерации катализаторов к 2015 году составит 6000 т/год). Компания-лицензиар – “PoroceI International”, LLC.

СИНТЕЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ ПУТЁМ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ СМЕСИ НАФТЕНАТОВ ХРОМА И МАРГАНЦА

Аббасов В.М., Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Эфендиева Л.М.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
Баку, Азербайджан
elzey@mail.ru*

Окислительная переработка нефтяного сырья в ценные кислородсодержащие продукты является одним из эффективных направлений промышленной химии. Среди указанных процессов можно отметить разработки по каталитическому окислению парафиновых фракций нефтей, нафтеновых концентратов, тяжелых нефтяных отходов.

Представляет особый интерес процесс глубокого каталитического аэробного окисления углеводородов средних фракций нефти, ведущий к получению синтетических нефтяных кислот (СНК) и оксикислот (ОСНК). Нефтяные кислоты и их производные нашли широчайшее практическое применение.

Существующая практика окисления углеводородов средних нефтяных фракций и нафтеново-парафиновых концентратов азербайджанских нефтей, ориентированная на промышленное внедрение, показала, что при окислительной каталитической конверсии при 130-140°C в присутствии нафтенатов переходных металлов (Mn, Co, Fe, Cr, Ni и др.) наблюдается выход СНК в районе 13 -16%., а ОСНК – 10-12%. Таким образом, оставался значительный резерв в улучшении параметров процесса.

В настоящем исследовании использованы различные комбинации нафтенатов металлов с высоким окислительно-восстановительным потенциалом – Mn и Cr для достижения максимального синергического эффекта при окислении нафтено-изопарафинового концентрата ($T_{кип.} = 216 - 360^{\circ}\text{C}$; $T_{зам.} = - 52^{\circ}\text{C}$; $M_r = 235$; $\rho_4^{20} = 833 \text{ кг/м}^3$; $n_d^{20} = 1,4620$) смеси азербайджанских нефтей. Особое внимание было уделено способам приготовления катализаторов. Была использована специальная методика, позволяющая избежать наличия кристаллизационной воды и получить хорошо гомогенизированную смесь катализаторов.

Серией экспериментов было установлено, что оптимальным соотношением катализаторов является Cr : Mn = 3 :1. При этом соотношении выход СНК достигает 24% , а ОСНК - 9%. Оксикислоты закономерно обладают несколько более высоким молекулярным весом, чем СНК.

Полученные данные позволяют предложить новые рекомендации для промышленного процесса получения нефтяных кислот.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С УЧАСТИЕМ ПРОСТРАНСТВЕННО
РАЗДЕЛЕННЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ**

Абасов С.И., Бабаева Ф.А., Агаева С.Б., Ибрагимов Х.Д., Тагиев Д.Б., Рустамов М.И.
*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
Баку, Азербайджан
safa.abasov@rambler.ru*

На примерах изучения каталитических превращений синтез-газа в метанол и диметиловый эфир (ДМЭ), конверсии этих веществ в углеводороды, а также алкилирования бензола пропаном, показана возможность проведения этих реакций на полифункциональных каталитических системах, представляющих собой механические смеси, компоненты которых ответственны за определенные их функции.

В частности, конечное превращение синтез-газа в ДМЭ в реакторе содержащем смесь, состоящую из катализаторов получения метанола и оксида алюминия, служащего катализатором дегидратации метанола в ДМЭ, соответствует двум независимым реакциям. Однако применение в качестве дегидрирующего компонента H-формы цеолита У или ZSM-5 позволяет, соответственно, активировать превращение метанола либо в ДМЭ, либо в углеводороды. Отличие в превращении метанола в ДМЭ или в превращении метанола и ДМЭ в углеводороды на этих цеолитах связано со структурной чувствительностью образования первичного углеводорода – этилена из ДМЭ и метанола или H_2O . Последующие стадии образования других углеводородных продуктов относятся к структурно нечувствительным реакциям. Подтверждением этому служат результаты превращения метанол-бутановой смеси на механической смеси катализаторов, один из компонентов этой смеси (H-ZSM-5) ответственен за образование первичного этилена, а другой - (Zr или Zn содержащий цеолит, или оксид алюминия) за распределение углеводородов в продуктах реакции.

Показано, что дегидроалкилирование бензола пропаном протекает более сложным образом на смеси биметаллалюмооксидного катализатора (окислительно-восстановительная функция системы) и H-формы цеолита У или Moγ, или ZSM-5 (кислотная функция системы).

На основе сопоставительных исследований отмеченных реакций на аналогичных полифункциональных катализаторах, анализа литературных и полученных данных, обсуждены активационные особенности систем, представляющие собой смесь компонентов носителей кислотно-основных и окислительно-восстановительных функций.

Ti-СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В РЕАКЦИЯХ (ТРАНС)ЭТЕРИФИКАЦИИ

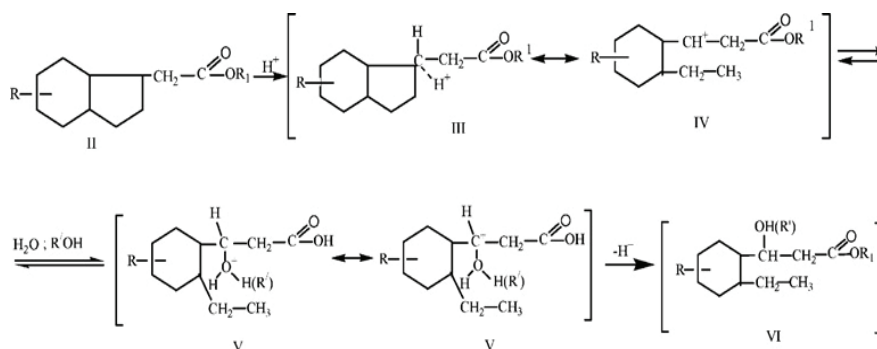
Алиева Р.В., Азизов А.Г., Багирова Ш.Р., Амануллаева Г.И.

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

alreyhan@yahoo.com

Известно, реакции (транс)этерификации играют важную роль для получения различных нефтехимических продуктов, а также топлив и масел. В работе представлены результаты по разработке новых (нанотитан)-полимерных катализаторов на основе сульфированных привитых сополимеров для реакций (транс)этерификации [1]. Показана их высокая каталитическая активность в реакциях этерификации карбоновых кислот и утилизации глицерина путем его (транс)этерификации с использованием растительных масел и фталевого ангидрида по сравнению с промышленными полимерными катализаторами (КУ-2 и КУ-2×8). Процессы (транс)этерификации глицерина, в отличие от высокотемпературных промышленных способов, осуществлены одностадийным способом при температуре 120–170°C. Изучены некоторые особенности синтезированных катализаторов, механизм действия их активных центров, а также природа и механизм образования продуктов в их присутствии. Анализ совокупности результатов исследований позволяет утверждать, что при этерификации синтетических нафтеновых кислот в присутствии представленных (нанотитан)полимерных катализаторов наряду с основной реакцией прямой этерификации происходят реакции раскрытия пятичленных колец в конденсированных нафтеновых фрагментах с образованием оксикислот и/или оксиэфиров и поликонденсации промежуточных оксикислот и оксиэфиров с образованием более высокомолекулярных олигоэфиров. Также возможно образование продуктов декарбоксилирования и циклических эфиров-лактонов:



УД-8

Нанотитанполимерные сульфо-катиониты оказываются более селективными по отношению к получению продуктов прямой этерификации. Наличие металлнаночастиц (3–60 нм) в составе используемых катализаторов при низких концентрациях и образованные при этом различные каталитические центры позволяют регулировать параметры молекулярно-массового распределения полученных продуктов.

Литература:

[1] Azizov A.H., Amanullayeva G.I., Aliyeva R.V., Aliyev B.M., Bektashi N.R. The new esterification catalysts and the nature of reactions proceeding at esterification of synthetic naphthenic acids in their // Applied Catalysis A: General, 2011, v. 396 (1-2), p. 20-33

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ Ni-Re И Pd-Re КАТАЛИЗАТОРАХ

Булучевский Е.А., Сайфулина Л.Ф., Лавренов А.В.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия
bulu@ihcp.ru*

Устойчивый рост спроса на пропилен на современном мировом рынке обуславливает высокую актуальность разработки и внедрения новых экономичных способов получения этого продукта. Среди таких процессов особого внимания заслуживают методы, основанные на прямом синтезе пропилена из этилена. Их преимущества определяются высокой рентабельностью производства этилена из компонентов природного газа по технологии пиролиза этана.

Процесс одностадийного синтеза пропилена из этилена включает в себя три последовательные стадии, осуществляемые на одном трехфункциональном катализаторе – олигомеризацию этилена до α -олефинов C_4+ , изомеризацию α -олефинов в β -олефины и этенолиз β -олефинов с образованием пропилена.

В настоящей работе проведен термодинамический анализ данного процесса, и показано, что оптимальная температура его проведения составляет 60°C , а максимальный равновесный выход пропилена может достигать 61 мас. % и наблюдается при степени превращения этилена около 80 %.

В качестве перспективных катализаторов одностадийного синтеза пропилена из этилена были исследованы системы на основе NiO-Re₂O₇ и PdO-Re₂O₇, нанесенных на боратсодержащий оксид алюминия (BA) и сульфатированный диоксид циркония (SZ). Оптимизированы состав и процедура синтеза данных систем. Показано, что при использовании BA наилучшие каталитические свойства достигаются для образцов, содержащих 0,5-1 мас. % Pd или 5-10 мас. % Ni и 10 мас. % Re (в пересчете на Re₂O₇) введенных пропиткой раствором, содержащим соль Ni (Pd) и рениевую кислоту. В случае SZ оптимальным является содержание Pd – 1 мас. %, Re – 2 мас. % при последовательном нанесении Pd и Re с промежуточным прокаливанием.

Наблюдаемая в эксперименте селективность процесса составила 78-83 % вне зависимости от конверсии этилена, что соответствует выходу пропилена на превращенный этилен около 50 мас. % при «оптимальной» степени превращения за проход и позволяет рассматривать системы на основе NiO-Re₂O₇ и PdO-Re₂O₇ как перспективные для промышленного использования.

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ГИДРОКРЕКИНГА
ГУДРОНА С ПРИРОДНЫМ НАНОРАЗМЕРНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ**

**Мухтарова Г.С., Гасимова З.А., Эфендиева Н.Х., Эфендиева Т.Х.,
Ибрагимов Х.Д., Аббасов В.М.**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
Баку, Азербайджан
gulermuxtarova@yahoo.com*

Совершенствование существующих нефтезаводских технологий и создание новых технологических процессов, позволяющих увеличить глубину переработки нефти и улучшить качества нефтепродуктов – актуальнейшие экономические и технические проблемы нефтеперерабатывающей отрасли, решение которых связано с вовлечением в переработку остаточных видов нефтяного сырья.

Исследовано влияние режимных параметров процесса гидрокрекинга гудрона (ГКГ) смеси бакинских нефтей в присутствии высокодисперсного наноразмерного суспендированного катализатора под низким давлением для выработки дополнительного количества светлых нефтепродуктов и углубления переработки нефти. В качестве микрокаталитической добавки использовали природные глинистые минералы, в количестве 1,0-2,5 % мас. на гудрон.

Влияние температуры на показатели ГКГ было исследовано в интервале 400-450°C при давлении 0,5 МПа, а влияние давления в интервале 0,5-6 МПа при 430°C, добавка катализатора 1-2,5 % масс. С повышением температуры с 400 до 440°C выход светлых нефтепродуктов увеличивается от 31 до 61 % масс. С увеличением давления с 0,5 до 4,0 МПа выход светлых нефтепродуктов увеличивается от 47 до 58 % масс., т. к. выход бензиновых фракции снижается с 30 % до 27%, а выход дизельных фракций увеличивается с 16 % до 30,52 %. С дальнейшим увеличением давления с 4 МПа до 6 МПа выход светлых нефтепродуктов увеличивается незначительно, а выход кокса снижается с 13 % до 9 %.

Изменение температуры и давление значительно влияет на углеводородный состав полученных продуктов. Полученные бензины (о.ч.72-75 п. по и.м.) и дизельные фракции (ц.ч. 44-46,5 п.) характеризуются низким содержанием ароматических и непредельных углеводородов.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Белый А.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН, Омск, Россия
belyi@ihcp.oscsbras.ru*

Рассмотрены проблемы, связанные с существующими в настоящее время тенденциями необходимости увеличения эффективности современных процессов переработки бензиновых фракций (риформинг, изомеризация) при одновременном ужесточении требований к экологической безопасности топлив.

Развиваемые в ИППУ СО РАН исследования строения активных центров катализаторов процессов риформинга, биформинга, изомеризации C_5 - C_6 алканов, гидроизомеризации аренов, гидрокрекинга C_7 -алканов легли в основу системного подхода к их приготовлению, который позволил за довольно непродолжительное время решить комплекс вопросов повышения эффективности их действия в отношении активности, селективности и устойчивости к дезактивации в рабочих циклах и регенерациях [1].

Анализируется опыт решения проблем в процессе освоения промышленного производства новых катализаторов.

Обосновывается перспективность применения интегрированных процессов переработки бензиновых фракций с комбинацией ранее известных процессов (риформинг, изомеризация) с новыми процессами (биформинг, экоформинг) с включением в технологические схемы стадий изомеризации бензола в метилциклопентаны и селектокрекинга n -алканов. Применение таких схем обеспечивает производство моторных топлив 4 и 5 классов без необходимости использования оксигенатов и других дорогостоящих добавок к топливам.

Приводятся данные по промышленному опыту эксплуатации новых катализаторов.

Литература:

[1] Белый А.С., Катализ в промышленности. 2010, 1, с. 7-13.

**РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ
C₇ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА
АВТОБЕНЗИНОВ КЛАССА 5**

Смоликов М.Д.^{1,2}, Белый А.С.^{1,2}, Кирьянов Д.И.¹

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия*

²*Омский государственный технический университет, Омск, Россия*
smolikov@ihcp.oscsbras.ru

Согласно утвержденному в России техническому регламенту содержание ароматических углеводородов в автобензинах не должно превышать 35 % об. для классов 4 и 5 (в том числе бензола – не более 1 % об.). Бензиновый фонд НПЗ России характеризуется предельным содержанием ароматических углеводородов (34 ÷ 32 % об.) и пониженными октановыми характеристиками (92,3 ÷ 92,5 ИМ).

Одним из основных направлений решения задачи снижения содержания ароматических углеводородов без потери октанового числа является совершенствование технологии переработки широкой бензиновой фракции н.к. ÷ 180 °С. В представленной работе рассматривается вариант выделения из широкой фракции дополнительной фракции 75 ÷ 105 °С, содержащей преимущественно углеводороды C₇, и ее переработки в направлении изомеризации. Основное преимущество технологии изомеризации фракции C₇, по сравнению с каталитическим риформингом, заключается в отсутствии толуола в изомеризате.

В настоящей работе была приготовлена серия катализаторов Pt/MOR-Al₂O₃ и проведены испытания данной серии в реакции изомеризации н-гептана. Для приготовления катализаторов в качестве носителя использовали морденит (SiO₂/Al₂O₃ = 20) от компании «Zeolyst International», в качестве связующего компонента – оксид алюминия («Pural SB» от «Sasol Germany GmbH»). Для регулирования кислотных свойств катализаторов в образцах изменяли соотношение морденита и оксида алюминия. Показано, что при использовании сырья C₇-фракции с высокой долей парафинов будет происходить увеличение октанового числа изомеризата в сравнении с риформатом на 6-8 пунктов. Кроме того, продукты изомеризации C₇-фракции не содержат ароматических углеводородов, что существенно облегчает задачу приготовления современных экологических бензинов, удовлетворяющих требованиям класса 5.

РАЗРАБОТКА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЦЕРЕЗИНА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

**Савостьянов А.П.¹, Земляков Н.Д.¹, Нарочный Г.Б.¹, Яковенко Р.Е.¹,
Астахов А.В.¹, Яровой В.Г.¹, Ильин В.Б.¹, Меркин А.А.², Комаров А.А.²**

¹*Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский
политехнический институт), Новочеркасск, Россия*

²*Федеральное казенное предприятие «Завод имени Я.М. Свердлова»,
Дзержинск, Россия
savost@hotmail.ru*

Актуальность создания технологии синтетического церезина определяется его востребованностью в разных областях промышленности и отсутствием производства в России. Для достижения поставленной цели необходимо было выполнить комплекс работ, направленных на разработку катализатора, определение оптимальных условий синтеза церезина, выделения его из широкой фракции углеводородов, проведение опытно-конструкторских работ. Для создания опытно-промышленной установки по производству церезина из природного газа была выбрана технологическая схема состоящая из трех стадий: получение синтез-газа, синтез широкой фракции углеводородов, выделение церезина из смеси углеводородов. Для получения синтез-газа использован процесс парциального окисления смеси природного газа с воздухом. Технологическая схема модуля по производству синтез-газа состоит из узла компримирования природного газа и воздуха и двух каталитических реакторов: сероочистки и парциального окисления. Для осуществления синтеза Фишера-Тропша был разработан кобальтовый катализатор с высокой селективностью по целевому продукту. Технологическая схема стадии синтеза углеводородов состоит из трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора и соответствующего комплекта теплообменного и сепарационного оборудования. В реакторе реализован эффективный отвод тепла реакции за счет фазового превращения перегретой воды. Для выделения церезина из фракции углеводородов использована двухстадийная перегонка: атмосферная перегонка до температуры 330-350 °С и вакуумная перегонка при температуре не более 260-320 °С. При расчете основного и стандартного оборудования использовали пакеты прикладных программ, математические модели процесса. Оборудование изготовлено и испытано на отечественных машиностроительных предприятиях.

Запуск опытно-промышленной установки и отработка технологических режимов позволяют получить данные для разработки промышленной установки синтеза церезина.

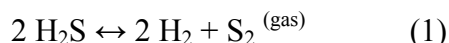
**СЕРОВОДОРОД КАК НЕИСЧЕРПАЕМЫЙ ИСТОЧНИК ВОДОРОДА:
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ H₂S**

**Старцев А.Н., Круглякова О.В., Булгаков Н.Н., Рузанкин С.Ф., Чесалов Ю.А.,
Ларина Т.В., Паукштис Е.А.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Startsev@catalysis.ru

Открыта каталитическая реакция разложения сероводорода, которая протекает в газовой фазе на металлических катализаторах согласно уравнению:



с образованием водорода и двухатомной газообразной серы в основном триплетном состоянии (в отличие от термического разложения, где образуется двухатомная синглетная сера). Показано существование метастабильного состояния двухатомной синглетной серы, которая не превращается в основное триплетное состояние даже при высоких температурах. Разработаны нанесенные металлические катализаторы эффективно разлагающие сероводород при комнатной температуре. Обнаружена необычная температурная зависимость реакции (1): при комнатной температуре конверсия сероводорода составляет 15 %, с повышением температуры конверсия уменьшается и при 250°C реакция практически прекращается. Это характерно для бимолекулярных реакций, протекающих в адсорбционном слое на поверхности катализатора. Спектральными методами (ИК, КР, УФ) получены «отпечатки пальцев» двухатомной триплетной серы в адсорбированном и растворенном состоянии. Оксид алюминия может служить аккумулятором для накопления и хранения газообразной серы, которая легко десорбируется с поверхности при необходимости. Рассмотрен механизм реакции (1) на металлических катализаторах при комнатной температуре. При проведении реакции разложения сероводорода в проточном режиме на твердых катализаторах, помещенных в слой растворителя, способного эффективно растворять образующуюся серу, удается существенно (до 100%) сдвинуть равновесие реакции разложения сероводорода при комнатной температуре в сторону получения целевого продукта – водорода. Рассматривается возможность реализации процесса на двух типах катализаторов – металлических и сульфидных.

СЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗ ВЫСШИХ АЛЬФА ОЛЕФИНОВ ИЗ ЭТИЛЕНА**Белов Г.П.***Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
gbelov@cat.icp.ac.ru*

Современная нефтехимия в значительной степени базируется на использовании в качестве сырья низших (этилен, пропилен) и высших α -олефинов (бутен-1, гексен-1, октен-1 и др.), производство которых постоянно развивается. Около 40 % потребления высших α -олефинов приходится на использование бутена-1, гексена-1 и октена-1 как мономера и сомономера (с этиленом) в синтезе гомо- и сополимеров (линейного полиэтилена (ПЭ) средней и низкой плотности). Единственным перспективным способом получения высших α -олефинов (C_4-C_8) полимеризационной степени чистоты является селективная олигомеризация этилена.

Системные исследования в области каталитической селективной олигомеризации этилена в бутен-1, гексен-1 и октен-1, начатые в начале 70-х годов прошлого столетия и активно проводимые в последнее три десятилетия привели к созданию ряда промышленных процессов по направленному синтезу этих олефинов.

В докладе будут проанализированы данные по активности, селективности и условиям проведения реакции для гомогенных каталитических систем олигомеризации этилена в высшие альфа олефины. Кратко рассмотрены технологические схемы получения и возможные схемы механизма образования альфа олефинов и побочных продуктов: полиэтилена, циклических - метиленциклопентана и метилциклопентана и высших ($>C_8$) линейных олефинов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы №3 фундаментальных научных исследований Президиума РАН

МЕТОД МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Шарова Е.С., Чеканцев Н.В., Францина Е.В.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

sharova@sibmail.com

Для решения сложной многофакторной задачи выбора катализатора и прогнозирования срока его эксплуатации хорошо зарекомендовал себя метод математического моделирования и математические модели нефтехимических процессов, построенные на физико-химической основе, сохраняющие чувствительность к изменению углеводородного состава сырья и активности катализатора.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ под руководством известного ученого Кравцова Анатолия Васильевича более 30 лет развивалось направление по математическому моделированию многокомпонентных каталитических процессов. Созданные учениками Кравцова А. В. математические модели каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии программно реализованы в виде технологических моделирующих систем и используются на ряде промышленных предприятий России для увеличения ресурса и прогнозирования работы катализаторов в процессах риформинга, изомеризации, дегидрирования, алкилирования.

Применение математической модели на установке ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ» в 4-м межрегенерационном цикле обеспечило работу платиносодержащего катализатора «на оптимальной активности», соответствующей условиям саморегенерации при равновесии реакции коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения, что продлило срок его службы на 20 %.

Разработан и промышленно реализован новый способ определения оптимального расхода воды в реактор дегидрирования, основанный на поддержании термодинамического равновесия реакции окисления коксогенных соединений водой.

Внедрение рекомендаций по оптимизации графика расхода воды в реактор дегидрирования позволило увеличить срок службы платиносодержащего катализатора на 15 %. При этом повысилась среднесуточная выработка линейного алкилбензола с 177,4 до 178,4 тонн, а также снизилась средняя концентрация побочных продуктов диолефинов с 0,62 до 0,59 % масс.

Внедрение моделирующих систем на действующих промышленных установках обеспечило непрерывный мониторинг их работы и поддержание оптимальных условий эксплуатации катализаторов риформинга, дегидрирования, изомеризации с точки зрения продления срока службы катализаторов и увеличения выхода продукции.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ Zn-ПЕНТАСИЛА В ПРОЦЕССЕ АРОМАТИЗАЦИИ ЭТАНА

Восмери́ков А.В.¹, Зайковский В.И.², Восмери́кова Л.Н.¹, Барба́шин Я.Е.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
pika@ipc.tsc.ru

Ароматические углеводороды занимают значительное место во внутреннем секторе российской экономики и на внешнем рынке. Существующие процессы их производства весьма дорогостоящие и требуют высокой степени очистки исходного сырья – нефтяных фракций. Кроме этого, согласно прогнозам дефицит нефтяного сырья с каждым годом будет только возрастать. Поэтому актуальным является поиск альтернативных способов получения ароматических углеводородов, одним из которых является дегидроциклизация (ароматизация) низших алканов C₂-C₄, являющихся компонентами природного и попутного нефтяного газов, на цеолитсодержащих катализаторах. Целью данной работы являлось исследование стабильности работы цеолита, содержащего 3,0% мас. цинка, в процессе превращения этана в ароматические углеводороды.

Стабильность работы катализатора в процессе превращения этана оценивали на установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 650 °С и объемной скорости подачи сырья 800 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ. Кислотные свойства образцов, проработавших в процессе конверсии этана различное время, и природу коксовых отложений, образующихся на их поверхности, изучали соответственно методами ТПД аммиака и ДТА. Поверхность катализатора и процесс формирования продуктов уплотнения исследовали методом ПЭМВР.

Установлено, что в начале процесса наблюдается заметное снижение как общей, так и ароматизирующей активности Zn-пентасила. Так, конверсия этана за 5 часов работы катализатора снижается в ~2,4 раза, а выход ароматических углеводородов – более чем в 4 раза. При дальнейшем продолжении процесса наблюдается замедление скорости снижения конверсии этана и выхода ароматических углеводородов. Показано, что со временем работы цеолитного катализатора происходит постепенное наложение и накопление углеродных отложений, которые блокируют его активные центры, приводя к потере активности. При этом образующиеся продукты уплотнения характеризуются относительно невысокой степенью поликонденсации, а окислительная регенерация Zn-пентасила не приводит к разрушению его кристаллической структуры.

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И КОМПЛЕКС ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ МНОГОТОННАЖНЫХ НАКОПЛЕНИЙ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ И НЕФТЕШЛАМОВ С ЦЕЛЬЮ МИНИМИЗАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Гарабаджиу А.В., Сыроежко А.М., Флисюк О.М.

*ГБОУВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия
gar-54@mail.ru*

Кислые гудроны и нефтешламы, хранящиеся по большей части в озерах и прудах-накопителях, занимают большие площади. В результате происходящих естественных окислительно-восстановительных процессов, из них выделяются вредные примеси, загрязняющие воздушный бассейн и наносящие вред растительному, животному миру и населению, проживающему на прилегающих территориях.

Основной целью проекта является разработка кластера оборудования для утилизации многотоннажных накоплений кислых гудронов и нефтешламов с целью минимизации загрязнения окружающей среды при одновременном выпуске востребованных на рынке продуктов (гидрофобные добавки в асфальтобетон, вододисперсионное топливо, связующие и модифицированные битумы, газообразные, жидкие и твердые продукты процесса термкрекинга).

В рамках выполнения проекта были решены следующие задачи:

- разработан технологический процесс, обеспечивающий возможность утилизации отходов нефтеперерабатывающей промышленности с получением товарных продуктов с широким спектром применения;
- выполнен анализ технического уровня отечественных и зарубежных аналогов и разработать техническое предложение на новые образцы оборудования;
- разработана конструкторская и техническая документация, изготовлены опытные образцы оборудования;
- проведены испытания опытных образцов оборудования, откорректирована техническая документация по результатам опытно-промышленных испытаний.

Разработанное оборудование может найти применение на асфальтобетонных, цементных заводах в автодорожных компаниях, потребителей неветхимической продукции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 16.525.11.5009).

**Pd/СИБУНИТ И Pd-Ga/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРЫ
ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА**

**Смирнова Н.С.¹, Шляпин Д.А.¹, Аношкина Е.А.¹, Леонтьева Н.Н.¹,
Тренихин В.М.¹, Кочубей Д.И.², Цырульников П.Г.¹**

*¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской
академии наук, Омск, Россия*

*²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
everinflame@gmail.com*

Жидкофазное каталитическое гидрирование ацетилена, полученного окислительным пиролизом метана, в этилен - основная стадия технологии переработки природного газа фирмы Synfuels Int. Inc. [1]. В качестве катализаторов используют нанесенный палладий, модифицированный Ga и In [2]. Природа взаимодействия палладия и модификатора в данных системах исследована недостаточно.

Целью данной работы было исследование каталитических характеристик и состояния активного компонента Pd-Сибунит и Pd-Ga/Сибунит катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена, приготовленных разными способами.

Были приготовлены две серии катализаторов, полученных методом пропитки носителя совместными водными либо спиртовыми растворами нитратов палладия и галлия (с ультразвуковой обработкой на стадии пропитки). Были определены каталитические характеристики образцов, изучено влияние количества вводимого галлия и температуры восстановления предшественников на каталитические свойства. Синтезированные образцы были исследованы методами РФА, ПЭМ, EXAFS.

Полученные результаты позволяют связать более высокие значения активности и селективности модифицированных галлием катализаторов с образованием совместных палладий-галлиевых фаз.

Литература:

[1] M. Johnson, E. Peterson, S. Gattis. U.S. Patent № 20070021638 A1, 2007.

[2] M. Johnson, E. Peterson, S. Gattis. U.S. Patent № US2011/0217781A1, 2011.

ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ДИТИОСИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

Джанибеков Н.Ф., Насиров Ф.А., Рафиева С.Р., Гасанова Г.Н.

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

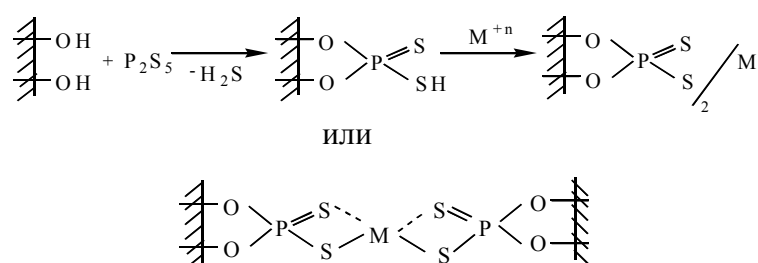
j.nazil@yahoo.com

Ранее нами были разработаны бифункциональные гомогенные каталитические дитиофосфатные системы, позволяющие осуществить процесс с высокой активностью, селективностью и производительностью и, самое главное, оставляя каталитическую систему в полимерной матрице, стабилизировать полученный полимер против тепловой и световой деструкции. Однако на гомогенных системах практически трудно создать процесс полимеризации бутадиена в газовой фазе, что позволило бы исключить применение растворителя.

Для гетерогенизации ранее Ni, Co-содержащие O,O-алкиларилдитиофосфаты были нанесены на цеолитные и силикатные носители. Такие системы показали высокий каталитический эффект также в газовой фазе. Однако они после полимеризации смывались с поверхности носителя, поэтому каждый раз приходилось заново наносить катализаторный компонент. Для исключения этого нами разработаны гетерогенизированные катализаторы, где дитиофосфатный фрагмент химически связан с носителем.

С этой целью осуществили процесс дитиофосфорилирования с P₂S₅ OH групп, имеющих в составе носителей, в качестве которых использовали цеолиты (HLaY, HY, морденит, NaA и CaA) и силикагель. После фосфоросернения на базе дитиофосфатных кислот синтезировали Ni, Co-содержащие соединения.

Предполагаемая схема реакции:



где M – Ni, Co.

Полученные соединения были исследованы аналитически (содержание P, %), ИКС, ЭПР, ДТА, рентгенофазовым анализом, оптической микроскопией.

Они были исследованы в сочетании с алюминийорганическими соединениями (ДЭАХ, ДЭМСХ, МАО) в качестве гетерогенизированных каталитических систем в процессе полимеризации бутадиена как в растворителе, массе, а также в газовой фазе. Исследованиями установлено, что эти системы обладают высокой активностью (превращение бутадиена 95-97%), селективностью (выход 1,4-цис-полибутадиена – 96-98%) и высокой производительностью, чем гомогенные катализаторы 4500-5000 кг.ПВД /г М.ч., против 180-250 кг.ПВД /г М. ч. Было также установлено, что гетерогенизированные системы позволяют проводить процесс полимеризации бутадиена в газовой фазе с более высокими показателями.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАУГЛЕРОЖЕННЫХ ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ Co(Ni)Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ГВАЯКОЛА

Сальников В.А., Коклюхин А.С., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
Victor.salnikov89@gmail.com

Гваякол является одним из наиболее трудноудаляемых кислородсодержащих соединений бионефти и используется в качестве модельного вещества для тестирования катализаторов гидродеоксигенации (ГДО). Состав и природа носителя сульфидных катализаторов влияют на их каталитические свойства в ГДО гваякола. Использование носителей с различными кислотно-основными свойствами позволяет влиять на селективность реакции ГДО гваякола [1] и на стабильность катализаторов. Целью данной работы было изучение возможности использования зауглероженных оксидных носителей для синтеза Co(Ni)Mo катализаторов ГДО гваякола.

Co(Ni)Mo катализаторы синтезированы с использованием 12-молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты и цитратов кобальта или никеля на основе зауглероженных носителей (C/Al₂O₃, C/SiO₂, C/TiO₂, C/ZrO₂ с содержанием углерода от 1 до 20 мас. %). C-содержащие носители получали методом пиролиза спиртов. Катализаторы исследованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, ДТА-ТГА-ДТГ, ТПВ, ТПД аммиака, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, РФЭС, ПЭМ ВР. Каталитические свойства оценивали в ГДО гваякола в проточной установке с микрореактором под давлением водорода при T = 260-340 °C, P = 3.0 МПа, ОСПС = 10-80 ч⁻¹, соотношении H₂/сырье = 500 нл/л.

Зауглероживание оксидных носителей приводит к снижению их кислотности, вследствие блокировки кислотных центров частицами кокса, образующимися в процессе пиролиза. C-содержащие катализаторы содержат большее количество Co(Ni)MoS фазы, а их активная фаза отличается большим числом слоев Co(Ni)MoS₂ в упаковке. Зависимость активности катализаторов от содержания углерода на носителе является вулканообразной, с максимумом при 2 мас. %. Зауглероживание носителей привело также к уменьшению степени дезактивации катализаторов. Таким образом, установлено, что использование зауглероженных оксидных носителей является эффективным способом для синтеза Co(Ni)Mo катализаторов гидродеоксигенации.

Литература:

[1] Bui V.N., Laurenti D., Delichere P., Geantet C., *Appl. Catal.: B.* **2011**, 246-255 101.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА ПРОМЫШЛЕННЫХ Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Цветков Д.А., Черепанов В.А.

ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск, Россия
TsvetkovDA@anhk.rosneft.ru

Исследование гидрирования бензола в составе бензольной фракции катализата риформинга установки Л-35/11-1000 выполнено на проточной лабораторной установке OL-105/2 с изотермическим реактором со стационарным слоем катализатора. Испытания проводили с использованием промышленных образцов Pt-содержащих катализаторов риформинга ($\text{Pt-Re/Al}_2\text{O}_3$) и среднетемпературной изомеризации (Pt/цеолит). После загрузки катализаторов в реактор проводили их восстановление в токе водорода при равномерном подъеме температуры, для катализатора риформинга после 85 ч его работы проведена операция оксихлорирования. В качестве сырья использовалась бензольная фракция блока разделения катализата риформинга установки Л-35/11-1000 ОАО «АНХК» с содержанием бензола до 38 % масс.

На рисунках 1, 2 показаны зависимости по изменению степени гидрирования бензола от температуры в реакторе и давления H_2 для исследуемых катализаторов.

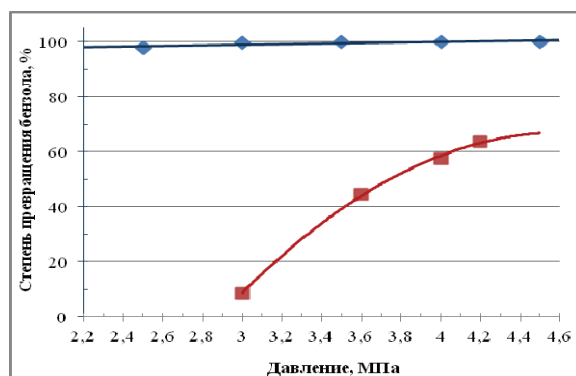


Рис. 1 Зависимость степени гидрирования бензола от давления H_2 на катализаторе $\text{Pt-Re/Al}_2\text{O}_3$ при температуре в реакторе 210°C : ■ – до оксихлорирования; ◆ – после оксихлорирования

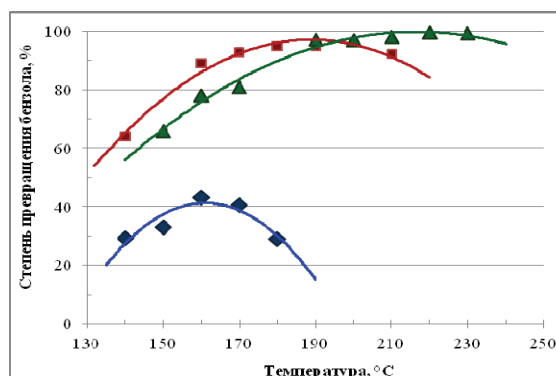


Рис. 2 Зависимость степени гидрирования бензола от температуры в реакторе на катализаторе Pt/цеолит при давлении H_2 : ◆ – 1,0 МПа; ■ – 2,0 МПа; ▲ – 3,0 МПа;

Гидрирование бензола на катализаторе $\text{Pt-Re/Al}_2\text{O}_3$ преимущественно протекало с образованием циклогексана. На катализаторе Pt/цеолит в области рабочих температур $140\text{--}170^\circ\text{C}$, давлении 3,0 МПа, степени конверсии бензола 70-80 % гидрирование бензола протекало, главным образом, до циклогексана. По мере повышения температуры процесса от 190 до 230°C , при степени конверсии бензола до 99 %, наблюдалось увеличение относительной скорости реакции гидроизомеризации бензола до метилциклопентана, соотношение метилциклопентана и циклогексана в продукте гидрирования – 3,4:1.

СИСТЕМА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ И ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ЕВРО

Киселёва Т.П.¹, Резниченко И.Д.¹, Целютина М.И.¹, Посохова О.М.¹, Алиев Р.Р.²

¹ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск, Россия

²ОАО «ВНИИ НП», Москва, Россия

KiselevaTP@anhk.rosneft.ru

Интеграция каталитической депарафинизации с процессом глубокой гидроочистки позволяет выпускать низкозастывающее дизельное топливо, соответствующее современным и перспективным экологическим и эксплуатационным требованиям.

На ОАО «АЗКиОС» совместно с ОАО «ВНИИ НП» разработана система катализаторов гидроочистки и депарафинизации АГКД-400/ДЕП, обеспечивающая получение дизельного топлива ЕВРО по ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2004).

Катализатор АГКД-400 (БН, БК) представляет собой алюмоникель-, алюмокобальтмолибденовую композицию, приготовленную на модифицированном носителе – активном оксиде алюминия. В состав носителя входят промоторы, оптимизирующие пористую структуру. Высокая удельная поверхность, бидисперсная пористая структура, наличие в катализаторе пор радиусом от 40 до 100 Å позволяет проводить процесс глубокой гидроочистки. Катализатор ДЕП содержит в своем составе промотированный Me^{2+} цеолит типа ZSM-5, полученный на основе гидротермально обработанного силикагеля, и обеспечивает улучшение низкотемпературных свойств. Повышенная прочность катализаторов и содержание в носителе антикокующих добавок позволяет значительно продлить рабочий цикл эксплуатации.

При пропуске прямогонной дизельной фракции с температурой застывания минус 14 °С и содержанием серы 0,3 % через реактор с послойной загрузкой 35 % катализатора АГКД-400 (БН), 35 % катализатора АГКД-400(БК) и 30 % катализатора ДЕП при температуре 360-365 °С, давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,6 ч⁻¹, соотношении H_2 :сырье = 1000 ндм³/дм³ получается дизельное топливо с температурой застывания минус 40 °С и содержанием серы 25-50 ppm (класс 3, вид II).

В ходе проведения пилотных испытаний каталитическая система показала стабильные результаты на протяжении более 600 часов непрерывной работы.

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЙ ОТ ГЕТЕРОАТОМНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Голушкова Е.Б.¹, Коваленко Е.Ю.²

¹*Томский политехнический университет, Томск, Россия*

²*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*

azot@ipc.tsc.ru

Важнейшей задачей отечественных нефтеперерабатывающих предприятий является выпуск высококачественных моторных топлив. Среди загрязнителей атмосферы особое место занимают сернистые и азотистые соединения нефтей. Существенно снизить концентрацию этих вредных примесей в топливных материалах можно путем предварительной очистки исходного сырья, с помощью процесса избирательной адсорбции гетероатомных компонентов на специально приготовленных композиционных материалах на основе металлических порошков. В работе приведены экспериментальные данные по применению таких композитов для очистки сборной западно-сибирской нефти. Использовали грубодисперсные промышленные порошки железа и меди, получаемые с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона, а так же эти порошки, модифицированные ионами двухвалентных металлов (никель и кобальт). Показано, что использование промышленных порошков не приводит к снижению концентрации гетероатомных соединений в исследуемой нефти. Эффект достигается при использовании модифицированных композитов. Обработка ими нефти приводит к снижению общего содержания серы и азота и изменению функционального состава гетероатомных компонентов. Так среди соединений азота резко падает концентрация слабых оснований. Результаты, полученные с помощью элементного анализа и потенциометрического титрования, подтверждаются данными качественной ИК-спектроскопии. В ИК-спектре обработанной нефти уменьшается интенсивность полос поглощения, характерных для связи C-S в насыщенных ($700-600\text{ см}^{-1}$) и ароматических (1260 см^{-1}) структурах, карбонильной ($1700-1600\text{ см}^{-1}$) и NH-групп (3300 см^{-1}) амидов, а так же C-C связи в ароматическом цикле ($1600, 850-650\text{ см}^{-1}$). Предварительные данные позволяют полагать, что использование композитов на основе грубодисперсных промышленных порошков железа и меди, модифицированных ионами кобальта и никеля, может улучшить экологическую ситуацию, уменьшив вред, наносимый окружающей среде нефтехимическими производствами.

Исследования выполнены при финансовом обеспечении Гранта в рамках программы поддержки научно-исследовательских проектов BP EXPLORATION OPERATING COMPANY LIMITED.

**SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE SYNTHESIS ON COBALT
ALKYLXANTHOGENATE + TRIALKYLALUMINUM CATALYTIC
DITHIOSYSTEMS****Guliyev N.A.¹, Nasirov F.A.^{1,2}, Erbay E.², Janibayov N.F.¹**¹*Yu.H. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*²*Petkim Petrokimya Holding, Izmir, Turkey
j.nazil@yahoo.com, fnasirov@petkim.com.tr*

A new highly active and stereoregular Cobalt alkylxantogenate + Trialkylaluminum catalytic dithiosystems have been developed for obtaining photodegradable highly crystalline syndiotactic 1,2-polybutadiene. Activity and stereo regularity of these catalysts were studied in comparison with known cobalt-containing catalytic dithiosystems of butadiene polymerization in dependence of process regime, nature of ligands of cobalt-compounds, concentration and ratio of catalyst components, as well as of temperature influence on the catalyst activity and selectivity. These catalysts in toluene solution has showed very high activity and stereo regularity in butadiene polymerization: butadiene conversion – 90.0-99.0 %, 1,2-content- 94.0-99.0 %, intrinsic viscosity - 1.3-3.5 dL/g; crystallinity – 63.0-98.0 %, syndiotacticity – 93.0-98.5 %, melting point – 175-212 °C. Was established the optimal parameters of synthesis of high-molecular mass and highly crystalline syndiotactic 1,2-polybutadiene: [Co]=(1.0-2.0)•10⁻⁴ mol/L; [M]=3.0 mol/L; Al:Co=(50-100): 1; T=40-80 °C.

Highly crystalline syndiotactic 1,2-polybutadiene has higher izod strength, lower initial modulus and lower thermal distortion temperature than polypropylene in spite of the higher melting point. Owing to the reactive vinyl group, the reaction of 1,2-SPBD (cross linking, cyclization and introduction of new functional groups) can easily proceed by the action of peroxide, radiation or cationic reagents. The swelling resistances are good in contact with aliphatic, aromatic or halogenated solvents. The 1,2-SPBD is chemically stable against water, base and acids such as acetic acid and hydrogen chloride.

The basic application areas of syndiotactic 1,2-polybutadiene - the thermoplastic resin, allowing to obtain the whole spectrum of the products possessing of elastomeric and thermoplastic properties, are: preparation of rubber mixes, in particular, for manufacture of tires, packing polymer-film materials; the various compositions, used in such scopes as a microcapsule for the medical purposes, ceramics, semi permeability membranes, adhesives, synthetic leather, oil resistant tubes, coatings for semi-conductor devices, no woven materials, etc.; carbon fibers, possessing increased durability at a stretching.

**SYNTHESIS OF HYPERBRANCHED 1,4-CIS+1,2-POLYBUTADIENE BY USING
COBALT DITHIOCARBAMATE+ALKYLALUMINUMDICHLORIDE CATALYTIC
DITHIOSYSTEMS**

Nasirov F.A.^{1,2}, Ahyari S.H.¹, Erbay E.², Janibayov N.F.¹

¹*Yu.H. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of
Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

²*Petkim Petrokimya Holding, Izmir, Turkey
j.nazil@yahoo.com, fnasirov@petkim.com.tr*

Earlier in IPCP of ANAS were developed a high active and efficient homogeneous bifunctional catalyst-stabilizers on the bases of Ni- and Co-Dithioderivatives (such as O,O-dialkylarilsubstituted dithiophosphates, N,N-dialkyldithiocarbamates, Alkylxanthogenates) in combination with Aluminum organic compounds (such as dialkyl aluminumchlorides, aluminoxanes, etc.) for butadiene polymerization and simultaneous stabilization of the end linear polymer. High solution viscosity prevents easily polymer processing and limits using them in preparing of impact resistant polystyrenes. High stereo regular 1,4-cis-polybutadienes, because of their high crystallization temperature, can not be used in production of tires and technological rubbers, which are employed in cold climates. For this purpose it is very important the production of hyperbranched 1,4-cis+1,2-polybutadiene with 20.0-40.0 % of 1,2-vinyl bonds.

Cobalt-Dithiocarbamate bifunctional catalytic dithiosystems (Cobalt Dialkyldithiocarbamate+Alkylaluminumdichloride or Alkylaluminumsesquichloride) were developed for the synthesis of hyperbranched, low viscosity high molecular 1,4-cis-polybutadiene containing 20.0-40.0 % of 1,2-vinyl bonds. The effect of type of ligand in cobalt compound, solvent used, cobalt and monomer concentration, Al:Co ratio, temperature, polymerization time on conversion, stereoselectivity and molecular mass in the butadiene polymerization were studied. The productivity of the catalysts used is 20.0-50.0 kg PBD/g Co•h with the 86.0-99.0 % yield of polybutadiene. The obtained hyperbranched polybutadiene samples have branching indexes of 0.75-0.22 against of branching degree 0.98-0.92 in linear polybutadienes. Main properties of synthesized polybutadienes has investigated by GPC methods and NMR-, FTIR-spectroscopy, and also were found optimal parameters of polymerization process. Synthesized hyperbranched polybutadienes can be used in the production of tires, impact resistant polystyrenes and rubber goods.

GAS PHASE POLYMERIZATION OF BUTADIENE ON HETEROGENIZED COBALT CONTAINING CATALYTIC DITHIOSYSTEMS**Nasirov F.A., Salmanov S.S., Janibayov N.F.**

*Yu.H. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan
j.nazil@yahoo.com, fnasirov@petkim.com.tr*

The solvent-free polymerization of dienes from the gaseous phase represents a new procedure and it has not yet been realized on industrial scale, which offers and at present yet is not technically accomplished substantial ecological, economic, energetic and safety-relevant advantages.

Earlier we have developed a highly active and efficient homogeneous bifunctional catalyst-stabilizers on the bases of Ni- and Co-dithioderivatives (such as O,O-disubstituted dithiophosphates, N,N-dithiocarbamates, xhantogenates) in combination with aluminium organic compounds (such as trialkilaluminums, dialkylaluminumchlorides, aluminoxanes) for butadiene polymerization and simultaneous stabilization of end polymer. These catalysts show high activity and stereo selectivity in homogeneous polymerization of butadiene. Their productivity reached 5.0-109.0 kg PBD/g Me•h, intrinsic viscosity is in the range of 0.08-3.5 dl/g, 1.4-cis content – 80.0-96.0 %. After polymerization such catalysts are not washed out and remaining in the polymer effectively stabilizes it without additional involvement of antioxidants against thermo- and photo oxidative ageing in storage.

The gas phase polymerization of butadiene on new heterogenized bifunctional cobalt-containing catalytic dithiosystems was studied. Heterogenization of these new bifunctional cobalt-containing catalytic dithiosystems by the pre-alumination method allow to reach very high process productivity - 650.0-2200.0 kg PBD/g Co•h., which is much higher than the output of solution process using the same homogenous catalysts (5.0-109.0 kg PBD/g Co•h.) and the known gas phase process using the heterogenized neodymium-catalysts (500.0 kg PBD/g Nd•h.).

High activities of heterogenized bifunctional cobalt-containing catalytic dithiosystems allow to develop principally new ecologically favorable and economically benefited technology of butadiene gas phase polymerization process by involving as a raw material not only pure butadiene, but also butadiene in pyrolysis C₄ fraction.

НАНЕСЕННЫЕ Pt/SZ/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ n-ГЕКСАНА

Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия

lbikmetova@mail.ru

В настоящее время в России процесс изомеризации активно развивается, строятся и вводятся новые установки. Поэтому разработка и исследование катализаторов процесса изомеризации легкой бензиновой фракции является актуальной задачей. Катализаторы на основе сульфатированного оксида циркония (SZ) являются наиболее эффективными системами, сочетающими в себе высокую активность и селективность с благоприятными условиями эксплуатации [1]. Целью нашей работы является приготовление и исследование SZ катализаторов, нанесенных на SiO₂.

Нанесенные SZ катализаторы готовили пропиткой прокаленного SiO₂ раствором соли циркония ZrO(NO₃)₂ с последующей обработкой раствором NH₄OH и сульфатированием раствором H₂SO₄. После этого катализатор сушили и прокаливали, наносили Pt из раствора H₂PtCl₆ с последующими сушкой и прокалкой в токе осушенного воздуха.

В работе исследовалось влияние содержания активных компонентов (ZrO₂, SO₄²⁻, Pt) и температуры прокаливания на физико-химические и каталитические свойства катализатора в реакции изомеризации n-гексана. Содержание активных компонентов варьировали количеством пропиток носителя раствором соли и концентрацией серной кислоты на стадии сульфатирования.

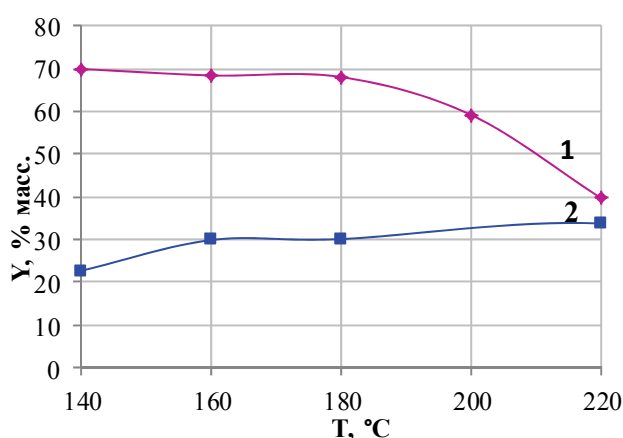


Рис. 1. Выход суммы изомеров гексана на нанесенных SZ катализаторах с разным содержанием сульфата. 1 - 5% масс.; 2 - 7% масс.

Результаты каталитических испытаний (рис.1) показали, что оптимизация состава катализатора приводит к достижению выхода суммы изомеров гексана 70-75 % мас. в температурном интервале 140-200°C, что близко к показателям массивных катализаторов при существенно меньшем (в 2-3 раза) содержании активных компонентов.

[1] Ясакова Е.А., Ситдикова А.В. Ахметов А.Ф. *Нефтегаз. дело.* 2010, 1 14

**ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА И ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАТИНЫ НА
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЮЩЕМ НОСИТЕЛЕ НА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЮ
БЕНЗОЛА, ЦИКЛОГЕКСАНА И Н-ГЕПТАНА**

Белопухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия

eugebel@ihcp.ru

Процесс гидроизомеризации бензолсодержащей фракции риформата позволяет снизить содержание бензола в автомобильных бензинах без потери октанового числа, а в некоторых случаях и с увеличением последнего.

В данной работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и инфракрасной спектроскопии адсорбированного СО (ИКС СО) исследованы платиновые катализаторы гидроизомеризации на основе Н-формы морденита. В качестве носителей катализаторов использовали морденит (MOR), оксид алюминия (Al_2O_3), а также их смесь в которую цеолит добавляли на стадии пептизации Al_2O_3 . Для нанесения платины использовали два ее предшественника: раствор аммиаката платины $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и платинохлористоводородную кислоту H_2PtCl_6 .

Из результатов каталитических испытаний исследуемых образцов в превращении бензола, циклогексана и н-гептана следует, что катализатор с платиной, нанесенной из аммиаката, активнее, чем катализатор, на который платина наносилась из кислоты. Оптимальный температурный интервал для первого катализатора – 280-300°C, в то время, как для второго – 300-320°C.

Исходя из данных, полученных методами ПЭМ и ИКС СО можно предположить, что бóльшая активность катализатора с платиной из аммиаката связана с непосредственной близостью металлических и кислотных центров, участвующих в бифункциональном механизме гидроизомеризации, поскольку платина в этом случае закреплена на цеолите. При закреплении платины на Al_2O_3 кислотные центры цеолита расположены дальше от металлических, чем в первом случае, поэтому транспортировка к ним активированных на платине промежуточных комплексов затруднена.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ КВАЛИФИЦИРОВАННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И СРЕДНИХ АЛКАНОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Пашков В.В., Голинский Д.В., Удрас И.Е., Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия

pvv@ihcp.ru

Процесс совместной переработки основан на вовлечении углеводородных газов C_3 - C_4 в совместную переработку с прямогонными бензинами широкого фракционного состава. Необходимым условием реализации совместных превращений является наличие в катализаторах активных центров содержащих пары льюисовских кислотных центров и поверхностные комплексы платины $PtCl_xO_yL_z$ ($Pt^{\sigma}-L_z$), где ионы платины (Pt^{σ}) На основе полученных данных, проведён целенаправленный синтез образцов катализаторов, с высокой эффективностью превращения смеси C_3 - C_4 и C_{5+} алканов в C_{6+} изопарафиновые и ароматические углеводороды.

В процессе пилотных испытаний катализаторов при переработке 15% пропан – бутановой фракции к массе прямогонного бензина достигнута конверсия C_{3-4} в C_{5+} на уровне 30%, что обеспечило получение высокооктанового компонента бензина с ИОЧ 100 – 102 п. с выходом 89% масс. в расчёте на прямогонный бензин.

Использование новых катализаторов и каталитического процесса совместного превращения способствует решению ряда важных технологических и экономических задач:

- расширяется сырьевая база производства высокооктановых компонентов современных бензинов за счёт вовлечения в переработку предельных углеводородов состава C_3 - C_4 , что в масштабах страны эквивалентно дополнительному производству в РФ до 3 млн. тонн автобензинов в год;

- появляется новое направление квалифицированной переработки сопутствующих в газодобыче и нефтепереработке сжиженных газов в продукты большей химической ценности;

- при вовлечении в переработку до 15% масс. C_3 - C_4 алканов достигается увеличение выхода от 7 до 10% масс. высокооктановых компонентов автобензинов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Чернышева Т.В., Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем переработки углеводородов

Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), Омск, Россия

tvchern@ihcp.ru

Известно, что сырье с высоким содержанием азота оказывает вредное воздействие на катализаторы крекинга. Азотсодержащие соединения сорбируются кислотными центрами, что приводит к их нейтрализации и снижению активности катализатора. Это в свою очередь ведет к снижению выхода целевых продуктов, а также к увеличению коксообразования и выбросу оксидов азота из регенератора [1 – 4].

Целью настоящего исследования является изучение влияния азотистых соединений различных классов на активность равновесного катализатора крекинга и основанная на этом разработка подходов к созданию катализаторов крекинга, устойчивых к отравлению соединениями азота.

Исследование выполнено на промышленном равновесном катализаторе крекинга «ЛЮКС-1», производимом ОАО «Газпромнефть-ОМПЗ». Катализатор содержал в своем составе цеолит Y в HP3Э-форме (HREY) и матрицу, в композицию которой входили аморфный алюмосиликат, гидроксид алюминия и бентонитовая глина [5].

Каталитические испытания проводились по методу ОСТ 38.01161–78 на лабораторной установке с неподвижным слоем катализатора в количестве 21,0 г в области температур 450 – 527°C и весовой скорости подачи сырья 5 ч⁻¹.

Каталитический крекинг модельного сырья в присутствии азотистых соединений показал, что увеличение азота в сырье влечет за собой снижение конверсии модельных соединений и снижение выхода целевых продуктов. Кроме этого выяснилось, что нейтральные азотистые соединения отравляют катализатор крекинга в большей степени в случае переработки углеводородов парафино-нафтенового ряда, которые являются сильными донорами водорода, в то время как основные азотистые соединения проявляют большую отравляющую способность при переработке углеводородов ароматического ряда.

Литература:

[1] Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа, *Уфа: Гилем, 2002.*

[2] Caeiro G., Costa A. F., Cerqueira H. S., Magnoux P., Lopes J. M., Matias P., Ribeiro F. Ramôa, *Applied Catalysis A: General.* – 2007. – V. 320, P. 8 – 15.

[3] Cerqueira H.S., Caeiro G., Costa L., Ribeiro F. Ramôa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2008. – V. 292, P. 1 – 13.

[4] Xinjin Zhao, A.W. Peters, G.W. Weatherbee, *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – V. 36, P. 4535 – 4542.

[5] Глазов А.В., Генералов В.Н., Горденко В.И., Доронин В.П., Дубков И.В., *Российский химический журнал.* – 2007. – Т. LI, №4, С. 57 – 59.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОПИЛЕНА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ПРОПАНА НА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОАО НИИ «ЯРСИНТЕЗ»

Котельников Г.Р., Качалов Д.В., Беспалов В.П., Шуткин А.С.
 ОАО НИИ «Ярсинтез», Ярославль, Россия
 kotelnikov@yarsintez.ru

ОАО НИИ «Ярсинтез» совместно с фирмой «Снампрожетти» (Италия) был разработан катализатор СПП для процесса дегидрирования пропана. Катализатор СПП в течение длительного времени (более года) обеспечивал высокие каталитические показатели на демонстрационной установке ОАО НИИ «Ярсинтез» [1], однако недостаточные для конкуренции с другими промышленными процессами.

В результате дальнейших многолетних исследований в ОАО НИИ «Ярсинтез» разработан новый оригинальный катализатор ИМ-2212 для процесса дегидрирования пропана, обладающий более высокими каталитическими характеристиками (рис.1). В широком диапазоне было изучено влияние температуры и объемной скорости подачи сырья на показатели процесса дегидрирования. Изучено влияние температуры и объемной скорости на коксообразование на катализаторе ИМ-2212 в процессе дегидрирования пропана.

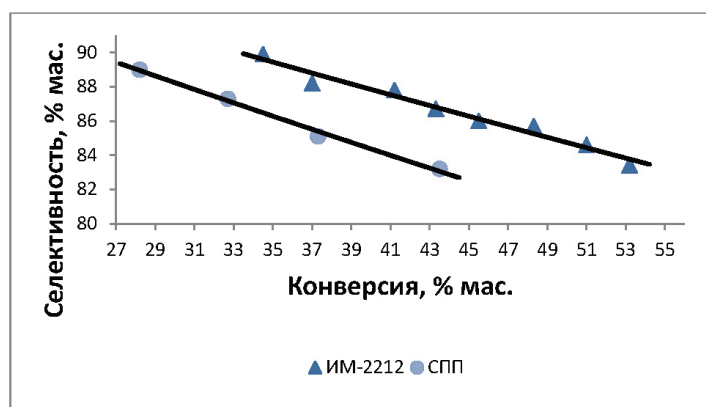


Рис.1 Результаты дегидрирования пропана на катализаторах ОАО НИИ «Ярсинтез»

Разработана технология производства катализатора ИМ-2212. Определены оптимальные технологические параметры процесса дегидрирования пропана в пропилен на новом катализаторе. Уточнена математическая модель реактора и регенератора, а также предложена новая конструкция реактора, позволяющая стабильно работать на высоких скоростях подачи сырья.

[1] Г.Р. Котельников, В.П. Беспалов. *Катализ в промышленности*. 2002, 4, 10-13

РОЛЬ ПРИРОДЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКА В ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА Pt/MgAlO_x**Степанова Л.Н.¹, Бельская О.Б.^{1,2}, Гуляева Т.И.¹, Лихолобов В.А.^{1,3}**¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов**Сибирского отделения Российской академии наук, Омск, Россия*²*Омский государственный технический университет, Омск, Россия*³*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук, Омск, Россия
lusia_stepanova@ihcp.ru*

Системы Pt/MgAlO_x являются перспективными катализаторами дегидрирования лёгких алканов, обладающими как хорошей активностью, так и высокой селективностью. В качестве предшественника носителя используют слоистые двойные гидроксиды (СДГ), состоящие из положительно заряженных бруситоподобных слоёв, сформированных катионами двух- и трёхзарядных металлов, окруженных ОН-группами, а также анионов и молекул воды, находящихся в межслоевом пространстве. Структурные, основные, адсорбционные и текстурные свойства данных носителей можно регулировать, меняя соотношение металлов в слоях в пределах одного элементного состава. Уникальность СДГ также состоит в том, что активный компонент катализатора может быть введён в межслоевое пространство в составе анионных комплексов посредством анионного обмена.

Целью настоящей работы было выяснить влияние геометрии комплекса, условий формирования и размера получающихся частиц платины на каталитические характеристики образцов в процессе дегидрирования пропана. В качестве предшественников активного компонента были выбраны комплексы, различающиеся геометрией и химическим составом : гексахлороплатинат [PtCl₆]²⁻, тетрахлороплатинат [PtCl₄]²⁻ и карбонильные комплексы платины [Pt₃(CO)₆]_n²⁻. Предшественником носителя служили алюмомагниево-гидроксиды с соотношением Mg/Al = 2, 3 и 4. Структурные характеристики носителей и катализаторов получены методом РФА, химический состав нанесённых комплексов исследован методами ЭСДО и ВМУ ЯМР ¹⁹⁵Pt. Дисперсность частиц определена методом хемосорбции водорода, размеры частиц рассчитаны из данных ПЭМ. Каталитические характеристики образцов определены в реакции дегидрирования пропана в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при 550 °С, атмосферном давлении, мольном соотношении Н₂:С₃Н₈=1:4 и массовой скорости подачи реагента 20 г г_{кат}⁻¹ ч⁻¹.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СУЛЬФАТНО-ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Казанцев К.В., Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Кирьянов Д.И., Белый А.С.
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия
xelvete@mail.ru

Снижение содержания ароматических углеводородов в товарных бензинах в настоящее время является одной из приоритетных задач нефтепереработки [1]. Изомеризация алканов является одним из важнейших процессов нефтепереработки, позволяющим снижать содержание ароматических углеводородов в товарном бензине без снижения октанового числа. Наиболее эффективными являются суперкислотные катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония, модифицированного платиной [2].

Исследовано влияние способа нанесения и состояния платины в таких катализаторах на каталитические показатели в реакции изомеризации н-гексана. С помощью совокупности физических и физико-химических методов анализа, таких, как ИКС, РФЭС и изотопные методы, показано, что температурная область реакции изомеризации коррелирует с зарядовым состоянием платины. Изучена адсорбция водорода на платине в таких катализаторах, показано, что стехиометрия адсорбции водорода на платине увеличивается с ростом содержания ионных форм платины, при этом растут и каталитические показатели. С применением изотопных методов показано, что адсорбция водорода на ионной платине протекает с образованием гидрид-ионов. Увеличение активности низкотемпературных катализаторов изомеризации связано с участием ионной платины в гидридном переносе и генерацией новых кислотных центров на поверхности носителя.

Литература:

[1] Постановление Правительства Российской Федерации от 30 декабря 2008 г. N 1076 г. Москва "О внесении изменений в постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. N 118".

[2] Зарубежные каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и переработки газов: Справочник под ред. д.х.н. Дуплякина В.К.; Сост. Богданец Е.Н. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ЦЕРЕЗИНА ИЗ СО И Н₂

Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Астахов А.В.

*Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Россия
jakovenko@lenta.ru*

При разработке технологии церезина необходимо определить влияние технологических параметров (давления, объемной скорости газа (ОСГ), фракционного состава катализатора) на производительность процесса. Для испытаний синтезирован кобальтовый катализатор с высокой селективностью по целевому продукту. Исследования проводили на лабораторной установке в непрерывном режиме при температурах 170-210 °С, обеспечивающих достижение контракции синтез-газа 50 %. Программа испытаний включала исследования по определению влияния фракционного состава катализатора (от 1-3 мм. до 3-6 мм.), давления (от 1,0 до 2,0 МПа) и объемной скорости газа (от 100 до 300 ч⁻¹) на производительность по церезину. Продолжительность одного балансового опыта составляла 90-120 ч.

Установлено, что увеличение размера гранул катализатора смещает максимальную производительность по церезину в область низких значений ОСГ (рис.1 а).

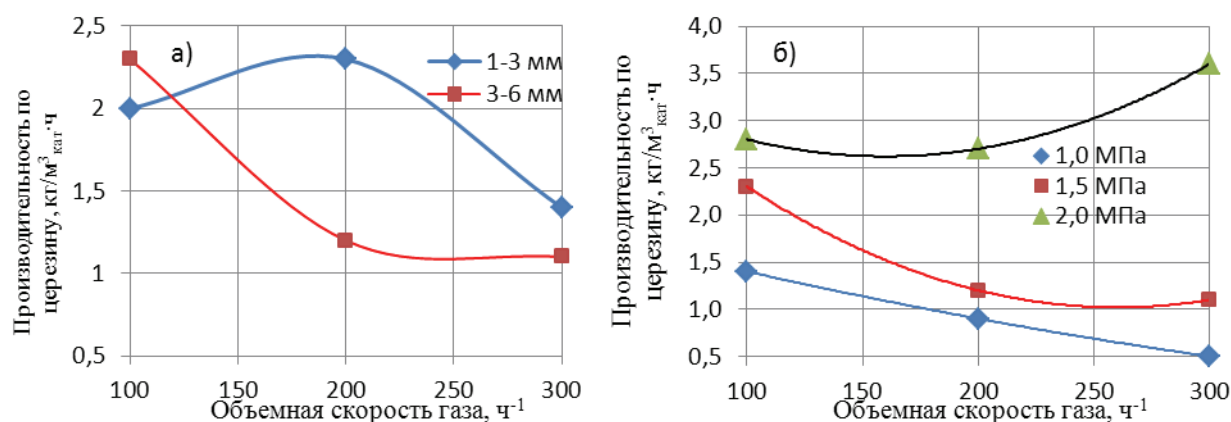


Рис.1 – Зависимость ОСГ от производительности по церезину: а) для разного фракционного состава катализаторов при давлении 1,5 МПа; б) при разном давлении (фракция катализатора 3-6 мм).

При увеличении давления от 1,0 до 2,0 МПа производительность по церезину возрастает во всем исследованном интервале значений ОСГ (рис.1 б). Синтез церезина протекает в глубокой диффузионной области и для увеличения производительности процесса следует использовать крупнозернистый катализатор и высокие давления. Наибольшая производительность по церезину достигается на фракции катализатора 3-6 мм., ОСГ 300 ч⁻¹ и давлении 2,0 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки 3.2107.2011.

АРОМАТИЗАЦИЯ МЕТАНА НА Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ**Коробицына Л.Л., Арбузова Н.В., Козлов В.В., Восмериков А.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
kll@ipc.tsc.ru*

Дегидроароматизация метана в неокислительных условиях на цеолитных катализаторах, модифицированных ионами переходных металлов, является перспективным способом утилизации природного и попутного нефтяного газов. Природа используемого носителя, содержание модифицирующего элемента и способ приготовления катализатора являются основными факторами, определяющими его активность и селективность в данном процессе.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния способа получения цеолита структурного типа ZSM-5, используемого в качестве носителя для приготовления Mo-содержащего цеолитного катализатора, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Катализаторы 4,0% Mo/ZSM-5 готовили методом сухого механического смешения H-формы цеолитов ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30-80$), полученных с использованием различных структурообразователей (гексаметилендиамина (ГМДА), бикарбоната аммония (БКА), полиэтиленполиамина (ПЭПА), с наноразмерным порошком Mo. Полученную смесь прокаливали при температуре 540 °С в течение 4 ч.

Процесс неокислительного превращения метана (степень чистоты 99,9%) изучали в установке проточного типа при температуре 750 °С и атмосферном давлении, объемная скорость подачи метана составляла 1000 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ. Результаты каталитических испытаний образцов 4,0% Mo/ZSM-5 показали, что величина силикатного модуля и природа структурообразующей добавки, используемой при синтезе цеолита, оказывают существенное влияние на степень превращения метана и время стабильной работы катализатора. Максимальная конверсия метана (17,1%) наблюдалась на катализаторе 4,0% Mo/ZSM-5, полученном на основе цеолита, синтезированного с ГМДА, а минимальная (11,3%) – на цеолите, синтезированном с ПЭПА. Для всех катализаторов оптимальное мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляло 40. Различия в каталитической активности связаны как с кислотными характеристиками цеолитов, используемых для приготовления Mo-содержащих систем, так и с различиями в размерах и морфологии кристаллов цеолитов.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 24.44).

СРАВНЕНИЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ СМЕСИ ГЕПТАН-БЕНЗОЛ

**Федорова Е.Д., Казаков М.О., Лавренов А.В., Буяльская К.С.,
Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Шилова А.В.**

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия
jane@ihcp.ru*

В связи с ужесточением экологических требований, актуальной задачей становится создание и развитие технологий производства высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов, прежде всего бензола. К числу таких технологий относится процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций, в ходе которого последовательно протекают реакции гидрирования бензола и изомеризации образующегося циклогексана (ЦГ) в метилциклопентан (МЦП), что позволяет исключить снижение октанового числа. В качестве катализаторов гидроизомеризации используют бифункциональные системы, где в роли гидрирующего компонента традиционно выступает платина, а кислотную функцию выполняют цеолиты, гетерополикислоты или анион-модифицированный диоксид циркония.

В данной работе в качестве кислотных носителей для получения эффективного катализатора гидроизомеризации были исследованы четыре алюмооксидные системы, а именно: $B_2O_3-Al_2O_3$, $P_2O_5-Al_2O_3$, $MoO_3-Al_2O_3$, $WO_3-Al_2O_3$.

Для получения носителей псевдобемит смешивали с соответствующими кислотными модификаторами (взятыми в сухом виде), затем сушили при $120^\circ C$, после чего прокачивали в муфеле. Для нанесения платины использовали пропитку по влагоемкости раствором H_2PtCl_6 . При исследовании полученных образцов носителей и готовых катализаторов были применены методы термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ТПД NH_3 , ИКС адсорбированного CO , ТПВ H_2 , хемосорбции H_2 . Каталитические испытания полученных образцов проводили на модельной смеси гептан-бензол (80 мас.% гептана и 20 мас.% бензола) в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при давлении 1.5 МПа, мольном соотношении водород : сырье равным 5 и температуре $350^\circ C$.

Наиболее эффективным в гидроизомеризации модельной смеси гептан-бензол является катализатор $Pt/B_2O_3-Al_2O_3$, носитель которого содержит 27.5 мас.% оксида бора.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МАССИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ Ni-Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПРОЦЕССОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

Шилова А.В., Дроздов В.А.

*Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), Омск, Россия
anya_nauka@mail.ru*

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) широко используется для контроля количественного состава, как предшественников катализаторов, так и готовых каталитических систем. Одним из основных достоинств метода АЭС-ИСП является возможность выполнения многоэлементного количественного анализа из одной пробы. При этом лимитирующей стадией анализа является пробоподготовка, которая должна обеспечивать экспрессность и полноту перевода всех определяемых элементов в раствор.

В данной работе представлены результаты количественного анализа массивных сульфидных Ni-Mo катализаторов гидропроцессов методом АЭС-ИСП.

Было установлено, что данные катализаторы представляют собой смесь сульфидов молибдена и никеля различного фазового строения. Согласно литературным данным, для разложения сульфидов можно использовать смесь «царской водки» и йодида, который способствует более энергичному и количественному окислению серы. Нами была изучена возможность использования данного способа разложения применительно к массивным сульфидным Ni-Mo катализаторам гидропроцессов с целью последующего количественного определения никеля, молибдена и серы в полученных растворах методом АЭС-ИСП. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты количественного анализа
массивных сульфидных Ni-Mo катализаторов методом АЭС-ИСП

№ образца	Содержание элементов, % масс.		
	Ni	Mo	S
1	33,0±0,2	34,1±0,1	8,0±0,9
2	25,5±0,7	39,5±0,9	7,6±1,0

Методом «введено-найдено» было доказано отсутствие систематической погрешности определения никеля, молибдена и серы в исследуемых растворах.

Таким образом, предложена методика определения количественного состава массивных сульфидных Ni-Mo катализаторов гидропроцессов методом АЭС-ИСП.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО ТИПА ЦЕОЛИТА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Zn-ПЕНТАСИЛА В ПРОЦЕССЕ АРОМАТИЗАЦИИ ЭТАНА**Восмерикова Л.Н., Восмериков А.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
lkplu@ipc.tsc.ru*

Во многих странах мира, в том числе и в России, интенсивно ведутся исследования по созданию эффективных катализаторов ароматизации низкомолекулярных алканов, среди которых наиболее активными считаются высококремнеземные цеолиты семейства пентасила. Это цеолиты структурного типа ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11 и их отечественные аналоги – цеолиты марок ЦВК, ЦВМ, ЦВН и др. Применение данных катализаторов, отличающихся высокой активностью и селективностью, легко поддающихся окислительной регенерации, делает процесс ароматизации легких углеводородов перспективным для использования в промышленности. Целью данной работы явилось исследование влияния структурного типа цеолита на каталитическую активность Zn-пентасила в реакции ароматизации этана.

В каталитических исследованиях использовались цеолиты структурного типа ZSM-5, ZSM-8 и ZSM-11, в которые цинк вводился методом пропитки цеолитной матрицы водным раствором нитрата цинка. Концентрация цинка (в пересчете на металл) в катализаторе составляла 3% мас. Ароматизацию этана проводили на установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре 650 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 800 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ.

Проведенные исследования показали, что наиболее высокую активность в процессе ароматизации этана проявляет катализатор Zn/ZSM-5. Конверсия этана на нем при 650 °С и 800 ч⁻¹ составляет 55,3%, а селективность образования ароматических углеводородов – 50,5%. Цеолиты Zn/ZSM-8 и Zn/ZSM-11 уступают ему по общей и ароматизирующей активности. В составе ароматических углеводородов, образующихся на катализаторе структурного типа ZSM-5, содержится больше бензола и толуола и меньше нафталиновых углеводородов. Наименьшее количество бензола и алкилбензолов образуется на образце Zn/ZSM-11, а основными жидкими продуктами являются нафталины, содержание которых достигает более 60%. Отличие в составе образующихся на этих катализаторах газообразных и жидких продуктов обусловлено различной скоростью протекания на них ключевых стадий процесса, т.е. свойства конечного катализатора зависят от структурного типа его основного компонента.



Стендовые доклады

СД-1 ÷ СД-25

Ni-СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Алиева Р.В., Тагиева Ш.Ф., Азизов А.Г., Гаджи-Касумов В.С.
*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
 Баку, Азербайджан
 alreyhan@yahoo.com*

В последние годы весьма интенсивно ведутся работы по получению металл-углеродных наноструктурированных композитов, расширяется диапазон их применения в качестве катализаторов различных нефтехимических процессов. Формирование вокруг магнитных наночастиц углеродной оболочки обеспечивает их высокую термоокислительную устойчивость, способствует стабилизации наночастиц металлов из-за снижения беспорядочной переориентации магнитных моментов при термических флуктуациях, предотвращает агрегирование. Создание простого и эффективного метода синтеза таких металл-углеродных композитов в пиролизических условиях, изучение на разных этапах их структуры, морфологии и каталитических свойств является актуальной и практически важной задачей.

В работах ИНХП НАНА в качестве катализаторов реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ были испытаны Ni-содержащие (~11 нм) наноконпозиты (НК) (рис.1) на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полимеризационно-наполненного продуктами гидролиза метилалюмоксана. После прокалики при 300-350°C конечный образец представлял собой фактически Ni-наноструктуры на углеродной подложке: Ni-C. При пересчете удельной скорости целевой реакции на количество никеля в катализаторе его активность вполне сопоставима с известными. Катализатор обладает хорошей стабильностью работы и при дальнейшей целенаправленной модификации имеет значительный потенциал улучшения всех показателей. Отличительной особенностью данного катализатора является также образование довольно заметного количества углеводородов C₂₊.

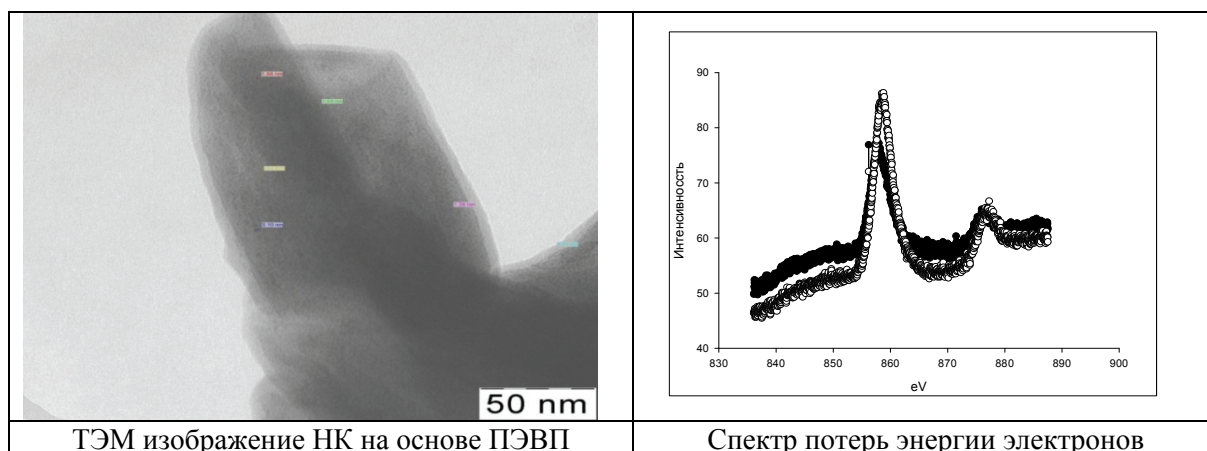


Рис.1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Совместное термокаталитическое превращение CO₂ и H₂O в углеводороды» Фонда Науки Государственной Нефтяной Компании Азербайджанской Республики.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ АМИДОВ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ НЕФТИ****Асадов З.Г., Зарбалиева И.А.***Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
Баку, Азербайджан
ilhamachem447@hotmail.com*

С развитием нефтяной промышленности спрос на все виды поверхностно-активных веществ (ПАВ), в том числе неионогенные, возрастает. К таким ПАВ относятся и дифильные азотистые соединения. Эти ПАВ представляют интерес для их применения в решении глобальных экологических проблем, связанных с загрязнением поверхности воды нефтью и нефтепродуктами.

В данной работе представлены результаты работ по синтезу амидов взаимодействием триглицеридов подсолнечного масла с диэтилентриамином (ДЭТА) и метиламиноэтанолом (МАЭ). Катализатором этих превращений является сам амин. В результате реакций получены желтого цвета пастообразные вещества. Их идентификация проведена методами ИК- и ЯМР (^1H и ^{13}C)-спектроскопии.

Амид-АА, полученный с участием ДЭТА, обладает аминным числом (3,2 мг HCl / г). У амида-ЭМА, синтезированного с помощью МАЭ, имеется кислотное число (2,54 мг KOH /г). АА в этиловом и изопропиловом спиртах, воде, керосине и п-ксилоле растворяется хорошо, а в изооктане, гексане -частично. ЭМА хорошо растворяется в п-ксилоле, этиловом и изопропиловом спиртах, воде, керосине, изооктане и гексане.

Поверхностно-активные свойства этих амидов изучены на границе керосин-вода стагмометрическим методом. Установлено, что оба амида имеют высокую поверхностную активность. Так, АА снижает поверхностное натяжение от 46.5 до 1,61 мН/м, АА-2- до 1,9 мН/м.

Нефтесобирающая (превращение пленочной нефти в утолщенное пятно, характеризуемое коэффициентом нефтесобирания-К, показывающим кратность уменьшения площади поверхности нефти) и диспергирующая (перевод нефтяной пленки в эмульсию) способность амидов в виде сухого продукта и 5%-ных (мас.) водных растворов изучена на примере тонких пленках раманинской нефти толщиной 0.165 мм на поверхности трех типов вод (дистиллированной, пресной и морской). Сухой АА в дистиллированной и морской водах проявляет смешанное нефтесобирающее-диспергирующее действие (в морской воде $K_{\text{макс}}=26.8$), а в пресной-диспергентную активность. 5%-ный раствор АА во всех водах также является диспергентом (длительность действия- $\tau >7$ дней). ЭМА в обоих видах применения во всех водах проявляет смешанные эффекты (в пресной воде $K_{\text{макс}}=17.2$, $\tau=6$ дней).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-ОКТАНА НА ЦЕОЛИТАХ С РАЗЛИЧНЫМ СИЛИКАТНЫМ МОДУЛЕМ

Канашевич Д.А., Величкина Л.М., Восмери́кова Л.Н., Восмери́ков А.В.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), Томск, Россия
dmps@ipc.tsc.ru*

Введение в Российской Федерации требований технического регламента к топливам обязывает их производителей ограничивать содержание ароматических углеводородов в бензинах, что приводит к снижению потребности в риформатах и диктует необходимость получения алканов изостроения. Целью настоящей работы являлось изучение влияния силикатного модуля цеолита семейства пентасил на его изомеризующую способность в процессе превращения н-октана.

Для проведения исследований гидротермальным синтезом получены высококремнеземные цеолиты с силикатным модулем 20-200, в качестве структурообразующего компонента использовался гексаметилендиамин. Степень кристалличности цеолитов по данным РФА и ИК-спектроскопии составляет более 90%. Превращение н-октана изучали в установке проточного типа при температуре 280-360°C, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Анализ продуктов реакции проводился методом газо-жидкостной хроматографии.

Установлено, что заметное превращение н-октана на цеолитах начинается при температуре 280°C, а в жидких продуктах содержатся, в основном, изоалканы и олефины. Повышение температуры реакции приводит к увеличению в составе катализата доли ароматических углеводородов. Газообразные продукты состоят, в основном, из алканов C₃-C₄, их суммарное содержание составляет 80-90%. Увеличение температуры процесса не приводит к значительным изменениям выхода и состава газа.

Показано, что при температурах процесса не выше 340°C определяющее влияние на выход и состав жидких продуктов оказывает силикатный модуль цеолита. При более высокой температуре различия в составе полученных на разных образцах продуктах не существенны, т.к. основную роль уже играет температурный фактор.

Таким образом, оптимальной температурой процесса изомеризации н-октана является 320-340°C, а наибольшее количество изоалканов образуется на цеолитах с силикатным модулем 20-40.

ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ

Касьянова Л.З., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Каримов Э.Х.

*Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Стерлитамак, Россия
Karimov.oleg@gmail.com*

Алюмохромовые катализаторы дегидрирования легких углеводородов относятся к числу наиболее распространенных промышленных катализаторов нефтехимии. Среди актуальных задач исследований – поиск технологии приготовления, позволяющей получить катализаторы с оптимальными каталитическими и физико-химическими свойствами.

Для приготовления алюмохромовых катализаторов используют различные методы синтеза: пропитка гранул оксида алюминия водными растворами соединений хрома, соосаждение из растворов солей хрома и алюминия, метод равновесной адсорбции (обмен ОН-групп на хромат-ионы), газоадсорбционное нанесение летучих соединений хрома на алюмооксидную подложку с последующим разложением адсорбата и прокаливанием полученного материала [1], спекание исходных реагентов в потоке воздушной микроволновой низкотемпературной плазмы [2].

Применение микроволнового излучения СВЧ-диапазона в приготовлении алюмохромового катализатора пропиточным методом осуществимо на различных стадиях данной технологии. Так, электромагнитная обработка алюмооксидного носителя-продукта термохимической активации гиббсита позволяет значительно уменьшить содержание остаточного количества гиббсита в промышленных носителях. Применение СВЧ-излучения в данном случае заменяет стадию термообработки носителя. Среди исследуемых носителей наименьшим содержанием исходного количества гиббсита обладает носитель марки MITALOX (ОАО «Химтек-Инжиниринг», г. Екатеринбург) – 12,5% масс., что позволяет использовать его как носитель без предварительной термообработки. Интенсификация стадий нанесения активных компонентов на носитель и сушки катализатора также осуществима под действием СВЧ-поля с получением высокоэффективных катализаторов дегидрирования парафинов.

Литература:

[1] Петров И.Я., Трясунов Б.Г., *Вестник КузГТУ*. 2008, 5 66.

[2] Пат. РФ 2347613

НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР И ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ДИВИНИЛА ИЗ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Котельников Г.Р., Сиднев В.Б., Беспалов В.П., Галихматова Н.В.

*Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт «Ярсинтез»
(ОАО НИИ «Ярсинтез»), Ярославль, Россия
postprof@mail.ru*

В ОАО НИИ «Ярсинтез» разработан новый оригинальный катализатор и процесс синтеза дивинила из этанола, позволяющий осуществлять процесс с высокой эффективностью – высокими конверсиями этанола и селективностью по бутадиеву, использовать агрегаты широкого спектра единичной мощности – от пилотных до промышленных в сто тысяч тонн, при этом процесс осуществляется непрерывно в течение не ограниченного времени без остановок на перегрузку и регенерацию. Катализатор в процессе находится в мелкодисперсном состоянии, в виде кипящего слоя, обеспечивая оптимальную поверхность контакта. Для осуществления процесса используется реакционный блок, состоящий из двух аппаратов - реактора и регенератора, причем обеспечивается постоянный переток регенерированного катализатора из регенератора в реактор и отработанного катализатора из реактора в регенератор. Организация процесса позволяет выводить из транспортных линий часть дезактивированного катализатора и добавлять свежий катализатор для компенсации уноса и поддержания активности без остановки агрегатов на перегрузку. Таким образом, в синтезе постоянно участвует регенерированный катализатор, обладающий пиковой активностью, процесс осуществляется непрерывно, поскольку стадии синтеза и регенерации разведены по разным аппаратам; при этом обеспечивается высокая безопасность процесса - сырьевые и кислородсодержащие потоки никогда не пересекаются. Оригинальный состав и технология катализатора обеспечивают устойчивость частиц катализатора к истиранию и баланс истираемости частиц катализатора и активного срока службы. Катализатор не требователен к качеству сырья - может использоваться технический этанол, а также смеси, содержащие этанол, ацетальдегид и воду. Процесс осуществляется в изотермическом режиме, который обеспечивается оптимальной температурой сырья, скоростью циркуляции и температурой циркулирующего катализатора, выполняющего дополнительно роль теплоносителя. Процесс отработан на пилотной установке.

ТЕРМОКОНВЕРСИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Кузнецов Б.Н.¹, Шарыпов В.И.¹, Барышников С.В.¹, Береговцова Н.Г.¹,
Восьмериков А.В.², Лавренов А.В.³**

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

²*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*

³*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия*

bnk@icct.ru

В настоящее время в развитых странах мира интенсивно развивается промышленность по производству биоэтанола из возобновляемого растительного сырья. Актуальной задачей является разработка эффективных методов конверсии биоэтанола в компоненты углеводородных моторных топлив.

В данном сообщении представлены результаты исследования термических превращений сверхкритического этанола на твердых кислотных катализаторах и состава образующихся углеводородных продуктов. Изучены каталитические свойства цеолитов в Н-форме с силикатным модулем 100 (НВКЦ-100), 30(НВКЦ-30), 4,9(НУ) и сульфатированных ZrO_2 и $ZrO_2-Al_2O_3$ в интервале температур 300–400 °С при давлениях 13,2 и 26,0 МПа.

Все изученные катализаторы увеличивают конверсию этанола в жидкие и газообразные продукты. Жидкие продукты превращения этанола при 400 °С на ZrO_2 -содержащих катализаторах содержат, преимущественно, бутанол и этилацетат. Эти же соединения, а также производные бензола преобладают в случае использования катализатора НУ. На катализаторе НВКЦ-100 в значительных количествах образуются уксусная кислота и олефины. При температуре 350 °С конверсия этанола на цеолитных катализаторах превышала 90 % при выходе газа не более 5 % мас. Основным продуктом являлся 1,1-диэтоксиэтан, содержание которого изменялось в зависимости от природы цеолита от 56,7 до 92,5 % отн. 1,1-Диэтоксиэтан является перспективной добавкой к автомобильным топливам, обеспечивающей их фазовую стабильность при длительном контакте с водой и повышающей их детонационную стойкость.

Обсужден механизм превращений сверхкритического этанола на твердых кислотных катализаторах, который предполагает образование в качестве первичных продуктов ацетальдегида и этилена в результате протекания реакций дегидрирования и дегидратации этанола. При температуре 350 °С преобладает вклад реакции дегидрирования этанола.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНОЙ МАССЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Литвишков Ю.Н., Шакунова Н.В., Нагдалиева Ю.Р., Зульфугарова С.М.,
Сеидрзаева Э.М., Кулиева Ф.А.**

*Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан
yuriylit@rambler.ru*

Одним из известных способов интенсификации гетерогенно-каталитических процессов, является создание катализаторов содержащих высокодисперсные, в том числе и наноструктурированные компоненты активной массы с равномерным их пространственным распределением по поверхности. Однако распространенные методы приготовления и активации гетерогенных катализаторов, с использованием традиционных приемов теплопередачи, зачастую не обеспечивают достижения обозначенной цели, и их результативность еще более снижается с усложнением структуры и функциональности контактных систем.

В последние годы в лабораторной и производственной практике все более широкое применение находят новые нетрадиционные способы структурирования и активации поверхности гетерогенных катализаторов, основанные на использовании электромагнитного сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения, которые, судя по результатам работ [1,2], дают основание полагать об их перспективности.

Приведенные в данной работе результаты позволяют интерпретировать наблюдаемый эффект интенсификации реакции деалкилирования толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr /Al₂O₃/Al –катализаторов, синтезированных термообработкой в СВЧ-поле, образованием более развитой активной поверхности, за счет формирования хромитов Ni и Co в виде равномерно распределенных наноразмерных кластеров с линейными размерами 20-80 нм.

Установлено также, что при введении в матрицу поглощающего энергию СВЧ-поля Al₂O₃/Al – носителя нитратов активных металлов - никеля, кобальта и хрома и последующем воздействии микроволнового излучения, имеет место пептизация сопредельных участков матрицы носителя, с формированием мезо-пористой текстуры, увеличивая, тем самым, степень использования активной поверхности контактов.

Литература:

[1] Бахонин А.В., Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Кузеев И.Р., Шулаев Н.С., Бахонина Е.И., Применение электромагнитного сверхвысокочастотного излучения для каталитического дегидрирования углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия.-М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002.- №2.-С.19-23.

[2] Литвишков Ю.Н. СВЧ-технологии в гетерогенном катализе. Материалы Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием. «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, 28-30.09. 2010г. KL-14, с.30.

**АРИЛАЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА СТИРОЛЬНОЙ ФРАКЦИЕЙ
ПИРОКОНДЕНСАТА В ПРИСУТСТВИИ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Расулов Ч.К., Ибрагимов Х.Д., Меджидов Э.А., Азимова Р.К.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
Баку, Азербайджан
emin.majidov@mail.ru*

Алкилирование фенола с различными агентами в присутствии кислотных катализаторов сопряжено с различными техническими трудностями, загрязнением сточных вод, образованием побочных продуктов и отходов, а также большим расходом катализатора.

В представленной работе приведены результаты изучения реакции взаимодействия фенола с фракцией 130-190°C жидкого продукта пиролиза (ФЖПП) в присутствии катализатора цеолита, пропитанного орто-фосфорной кислотой, на непрерывно действующей установке.

Для ведения процесса использованы свежеперегнанный фенол и ФЖПП с температурой кипения 130-190°C, n_D^{20} 1.5156; ρ_4^{20} 0.8583; мол. массой 120.

Арилалкилирование фенола ФЖПП осуществляли на лабораторной непрерывно-действующей установке. При этом изучали влияние температуры, соотношения исходных реагентов и объемной скорости на процесс арилалкилирования.

Строение арилалкилфенолов установлено путем определения физико-химических свойств продукта, а также данными ИК-, ЯМР- спектроскопии, а также хроматографических данных.

Пара-арилалкилфенол имел темп. кипен. 160-180°C (при 133.3 Па), n_D^{20} 1.5730, ρ_4^{40} 0.9825, мол. масса 200.

Анализируя экспериментальные данные можно заключить, что по сравнению с известными катализаторами [1] цеолит-У, пропитанного ортофосфорной кислотой, является более эффективным для осуществления реакции арилалкилирования фенола 130-190°C фракцией жидкого продукта пиролиза.

Литература:

[1] Расулов Ч.К., Ибрагимов М.Д., Меджидов Э.А. и др. // Журнал Прикл. Химии, 2013, т.86, вып.1, с.36-41.

**ПОДБОР ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОГО МОДИФИЦИРОВАННОГО
ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ЦИКЛОГЕКСАДИЕН 1,3**

Алиев А.М., Шабанова З.А., Наджаф-Кулиев У.М., Меджидова С.М., Али-заде Г.А.
Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан
itpcht@itphct.ab.az

Окислительным дегидрированием циклогексана можно получить циклогексадиен-1,3, - потенциально полезный промежуточный материал и мономер органического синтеза. В последнее время большое внимание было уделено использованию модифицированных цеолитов в реакции окислительного дегидрирования циклогексана. В настоящей работе представлены результаты исследований по подбору высокоселективного модифицированного цеолитного катализатора для изучаемой реакции.

В работе были использованы синтетические цеолиты NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=\alpha=4,2$), NaX ($\alpha=2,9$), NaA ($\alpha=2,0$) и природные цеолиты клинотилотит ($\alpha=8,68$) и морденит ($\alpha=9,6$) Азербайджанского месторождения, модифицированные различными катионами переходных и непереходных элементов (Zn, Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Mg, Mo и т.д.). Катализаторы были синтезированы ионно-обменным методом.

Анализ продуктов реакции был проведен газохроматографическим методом с использованием колонки, заполненной Рагорас-Т (длина 3 м). Полученный циклогексадиен-1,3 также был идентифицирован на газовом хроматографе Agilent 7890 с массовым детектором Agilent-5975. Опыты проводили в широком диапазоне температур, 300-390⁰С, объёмной скорости 500-3000 ч⁻¹ и мольном соотношении реагентов $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:(0.24-1.0):(1.62-6.2)$. Было установлено, что циклогексан на исследуемых катализаторах превращается в следующих направлениях: окислительное дегидрирование; парциальное и глубокое окисление. Преобладание выхода того или иного продукта зависит как от физико-химических свойств, природы и количества введенных катионов, так и от условия проведения реакции. Было обнаружено, что в отличие от широкопористых цеолитов (NaX, NaY), узкопористые цеолиты, характеризующиеся малой поверхностью (8,0-20 м²/г) и небольшими размерами пор (4,2-4,9А⁰), ведут селективное превращение циклогексана в циклогексен. Именно это направление представляет большой практический и теоретический интерес, с точки зрения получения циклогексадиена-1,3.

В результате проведенных нами исследований был подобран высокоселективный цеолитный катализатор на основе природного клиноптилолита, модифицированного катионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и Cr^{3+} и установлено, что при оптимальных условиях проведения реакции конверсия циклогексана составляла 35,8% в то время как селективность по циклогексадиену была 65,1%.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВОГО БЕНЗИНА
ИЗ ОЛЕФИНСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

**Джамалова С.А., Пириева Х.Б., Касимов А.А., Азизов А.Г., Гаджизаде С.М.,
Нуриев Ш.А.**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
Баку, Азербайджан
xazangul.piriyeva@yahoo.com*

Современные автобензины готовят смешением компонентов, получаемых путем прямой перегонки, каталитического крекинга и каталитического риформинга, алкилирования, изомеризации, полимеризации и других процессов переработки нефти [1-3].

В исследованиях, проводимых в ИНХП НАН Азербайджана в качестве катализатора использовали новый цеолитсодержащий катализатор. Установлено, что на новом модифицированном цеолитсодержащем катализаторе наблюдается протекание реакций алкилирования, димеризации, дегидрирования и дегидроциклизации углеводородов, содержащихся в ППФ и ББФ. Выход жидких углеводородов на сумму превращенных олефинов (C_2+C_4) в ППФ составляет 235,4%, а в ББФ-173,4%. Выход жидких углеводородов на поданную ППФ составляет 72,2%, а на поданную ББФ-77,5%. Выход бензина находится на уровне 82.9% на всю фракцию, а на сумму олефиновых углеводородов, содержащихся в сырье ~170%. Октановое число полученного бензина составляет 90п. по исследовательскому методу, а по моторному - 80-82 п.

Установлено, что отличительной особенностью изученного катализатора является то, что в его присутствии наряду с процессами алкилирования изоалканов олефинами, находящимися в газах крекинга происходит дегидрирование насыщенных углеводородов- пропана, бутанов с последующим вовлечением полученных олефинов в процессы алкилирования и димеризации.

Литература:

- [1] Рустамов М.И., Тайсин А.С., Мамедов Д.Н. Современный справочник по нефтяным топливам и технологиям их производства. Баку, 2005. 640 с.
- [2] Sven Ivar Hommeltoft, Isobutane alkylation. Recent developments and future perspectives / Haldor Topsoe A/S, Nymøllevej 55, DK-2800 Lyngby, Denmark
- [3] Handbook of Petroleum Processing, Edited by David S.J."STAN" Jones, Peter R. Pujado, Springer, 2006, 1356 p.

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА
О-КСИЛОЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ СВЧ**

Гусейнов И.А., Искендерова Н.М., Сардарлы А.М., Калантарова С.Х., Алиев Э.М.
Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан
itpcht@itpcht.ab.az

Разработаны оксидные катализаторы для процесса окислительного аммонолиза о-ксилола с использованием в качестве носителя γ -оксида алюминия, полученного на базе полупродуктов переработки алунитов на Гянджинском глиноземном комбинате. Термообработка как носителя, так и образцов катализатора осуществлена с применением СВЧ-технологии. Изучение фазового состава каталитических систем показало, что увеличение относительного содержания ванадата сурьмы в активной массе приводит к повышению показателей процесса. Причем установлено, что показатели по скоростям и селективности, достигнутые на катализаторах, синтезированных традиционным методом, могут быть получены на разработанных катализаторах, подвергнутых термообработке в электромагнитном поле СВЧ, при значительно более низких температурах, что объясняется ростом концентрации активной фазы – ванадата сурьмы в последних.

Исследования показали возможность использования местных ресурсов – глинозема Гянджинского глиноземного комбината в процессе синтеза оксидных катализаторов окислительного аммонолиза алкилароматических углеводородов.

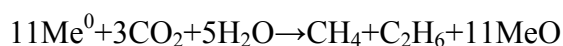
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА

**Тагиева Ш.Ф., Касимов А.А., Азизов А.Г., Керимова У.Н., Гаджизаде С.М.,
Нуриев Ш.А., Гаджи-Касумов В.С.**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
Баку, Азербайджан
tshaxla@mail.ru*

Одной из главных экологических проблем современности является уменьшение выбросов CO_2 в атмосферу путем замены процессов, образующих CO_2 , более современными, а также вовлечением диоксида углерода в химические синтезы для получения ценных продуктов.

В предложенном нами принципиально новом способе получения углеводородов из диоксида углерода и водяного пара, процесс протекает при атмосферном давлении, невысокой температуре и в непрерывных условиях при наличии восстановителя (монооксида углерода) катализатора. Суммарное уравнение реакции образования CH_4 и C_2H_6 из CO_2 и H_2O представляется следующим образом:



Водород, образующийся по реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{Me}^0 \rightarrow \text{MeO} + \text{H}_2$ путем разложения H_2O на катализаторе, содержащем переходной металл, участвует в образовании углеводородов (CH_4 и C_2H_6) при взаимодействии CO_2 и H_2O по реакции $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CO} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Монооксид углерода образуется по реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. При этом CO участвует в восстановлении катализатора.

Расчетана термодинамика частных и суммарных реакций, определены оптимальные температурные интервалы и выходы целевых продуктов - метана и этана. Содержание углеводородов (CH_4 , C_2H_6) в равновесной смеси в интервале температур 553-573 К может составить около 80%. Термодинамические расчеты по всем возможным маршрутам позволили установить возможность протекания процесса при температурах 600-900 К. При температурах 553-573 К возможно протекание всех промежуточных реакций. По предварительным экспериментальным исследованиям, выход CH_4 и C_2H_6 составляет ~ 10-15% при температурах 553-673 К. Установлены скорости образования CH_4 и C_2H_6 в зависимости от температуры и количества CO в реакционной зоне.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-2011-1(3)-82/63/4 и Государственной Нефтяной Компании Азербайджанской Республики (SOCAR)

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА Bi-Sb-V-ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Гейдарлы Н.И., Алиева Т.Ч.

*Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан
itpcht@itpcht.ab.az*

В последнее время в качестве альтернативных источников парциального окисления углеводородов, в частности, окислительного дегидрирования, используют воду, оксиды азота и углерода и т.п.

Применение в качестве окислителя диоксида углерода в указанных процессах предпочтительней, так как при этом достигаются следующие преимущества: повышение скорости реакций, рост селективности, сдвиг термодинамического равновесия в сторону образования целевых олефинов.

Нами был изучен процесс получения стирола окислительным дегидрированием этилбензола в присутствии CO_2 на Bi-Sb-V катализаторе, нанесённом на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, получаемую из полупродуктов Гянджинского глинозёмного комбината.

Данный процесс в присутствии CO_2 обладает рядом решающих преимуществ перед обычным дегидрированием и окислительным дегидрированием в присутствии кислорода.

Реакция изучена в кварцевом микрореакторе с неподвижным слоем катализатора с хроматографическим анализом продуктов в режиме on-line. Оптимизированы абсолютное и относительное количества активных компонентов на поверхности носителя. В качестве продуктов реакции образовались целевой стирол, CO, небольшие количества бензола и толуола, CH_4 . Варьированием параметров привело к получению стирола при 510°C с выходом $\sim 63\%$ мол. (конверсия-70,4, селективность-89,4). Продолжаются работы по исследованию физико-химических характеристик катализатора современными инструментальными методами.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И РАЗМЕРНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА Ni/КИЗЕЛЬГУР

Гусейнова Э.А., Агагусейнова М.А., Аджамов К.Ю.

Азербайджанская государственная нефтяная академия, НИИ "ГПНГ и Х",

Баку, Азербайджан

elvira_huseynova@mail.ru

Исследования физической природы активных центров никеля (в форме атома или кристалла) сводится к вопросу о влиянии размерного эффекта на изменение его магнитных свойств.

В ходе проведенных *in situ* исследований магнитных свойств поверхности промышленного катализатора Ni/кизельгур, обнаружено изменение магнитного состояния металла на границе Ni/NiO, определяющегося природой двух фаз – поверхностью катализатора и реакционной среды в процессе превращения изопропилового спирта.

Результаты исследований магнитных свойств исходного и отработанного образцов свидетельствовали о том, что магнитная восприимчивость исходного и участвующего в процессе образцов в области 25-350°C имеет сложную температурную зависимость, отличную от закона Кюри-Вейсса.

Основными характеристиками исходного образца являлось наличие двух фазовых переходов: ферромагнетик - антиферромагнетик и антиферромагнетик – парамагнетик. В отличие от него, у отработанного образца был отмечен только один, смещенный в более низкотемпературную область (с 250 до 170°C) переход антиферромагнетик – парамагнетик.

Приведенные результаты позволяют предположить, что под воздействием реакционной среды на поверхности изначально массивного металлического катализатора происходят топохимические изменения. Так, отсутствие ферромагнитных свойств, свойственных никелю в кристаллическом состоянии, вероятно связано с формированием поверхностных нано-зародышей никеля. Для такой размерности и свойственны трудности *d*-электронного обмена из-за отсутствия достаточного числа «соседей» и как следствие, отсутствие ферромагнетик – антиферромагнитного перехода. В свою очередь снижение температуры антиферромагнетик – парамагнитного перехода происходит вследствие образования гомогенной никелевой фазы, имеющей структуру шпинели: кубическая плотноупакованная решетка ионов кислорода, в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой находятся ионы никеля в различном валентном состоянии.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что магнитные свойства катализатора Ni/кизельгур определяются совокупностью свойств атомов никелевой частицы и оксидной составляющей.

ПРИРОДНЫЙ И ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗЫ: АКТИВАЦИЯ СВЯЗИ С-Н И ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ

Чепайкин Е.Г.¹, Безрученко А.П.¹, Менчикова Г.Н.¹, Моисеева Н.И.², Гехман А.Е.²

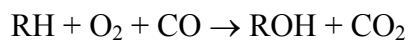
¹*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
echep@ism.ac.ru*

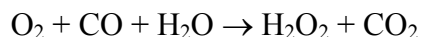
В современной химической и нефтехимической промышленности России природный и попутный нефтяной газы используются в относительно малом объеме. В то же время их переработка, например, в базовые кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты) является экономически значительно более целесообразной, чем продажа сырья.

Окисление алканов C₁-C₄ – основных компонентов природного и попутного нефтяного газов связано с трудной стадией – активацией инертной связи С-Н. Окисление алканов в условиях гетерогенного газофазного катализа обычно является неселективным из-за довольно высоких температур [1]. В связи с этим представляется привлекательным использование достижений координационной химии и металлокомплексного катализа для разработки гомогенных катализаторов [2].

Нами разработаны и исследованы Rh- и Pd-содержащие металлокомплексные каталитические системы для прямого окисления алканов молекулярным кислородом.



Системы действуют в присутствии иод- или медь (I,II)-содержащих сокатализаторов и монооксида углерода в качестве реагента, позволяющего восстановить относительно инертный O₂ до активных окислителей – пероксида водорода или его эквивалентов.



На основе полученных данных предложены механизмы действия каталитических систем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 09-03-00387, 12-03-00458) и Программы Президиума РАН № 3.

Литература:

[1] Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998, с. 162, 185.

[2] Чепайкин Е.Г. Успехи химии, 2011, т. 80, № 4, с. 384.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНА****Досумов К., Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С., Мылтыкбаева Л.***Институт проблем горения, Алматы, Казахстан**dossumov50@mail.ru*

Процесс окислительного превращения метана с получением этилена и водородсодержащих смесей привлекает внимание исследователей во всем мире, как один из перспективных способов получения продуктов нефтехимического синтеза на основе альтернативного источника углеводородного сырья – природного газа [1].

Представлены результаты исследования биметаллических полиоксидных катализаторов, нанесенных на различные носители, а также образцов, модифицированных редкоземельными элементами. Так, 5%Ni катализатор был нанесен на серию носителей: Al₂O₃, ZSM-5+Al₂O₃, Siral-10, Siral-20, Siral-40, AlSi и CaX, которые были предварительно просушены при температуре 300⁰C в течение 2 часов, прокалены при 450⁰C в течение 3 часов, затем определена их влагоемкость. Данные составы катализаторов испытаны в процессе парциального парокислородного окисления метана в целевые продукты. Далее приготовлены биметаллические образцы Ni-содержащего катализатора. В качестве второго компонента использованы соли Mn, Co, Cu и Sr. В случае биметаллических катализаторов активная фаза наносилась методом совместной пропитки. Затем катализатор был промотирован солями редкоземельных элементов: Ce, La, Nd и опытным путем определен характер влияния модифицирующих добавок на направление реакции парциального парокислородного окисления метана. Таким образом, нами была приготовлена серия катализаторов, нанесенных на различные носители, с добавкой второго металла и промотированных редкоземельными элементами. Активность катализаторов изучена в реакции парциального парокислородного окисления метана. В результате исследования активности разработанного оптимального 5%Ni+Cu+Nd/ZSM-5+Al₂O₃ катализатора было показано положительное влияние модифицирующих добавок на направление реакции парциального парокислородного окисления метана в целевые продукты, где наблюдается образование 68,0% H₂, 10,0% C₂-углеводородов и незначительного количества C₃H₈.

Литература:

[1] Tungatarova S.A., Abdukhalikov D.B., Baizhumanova T.S., Yergaziyeva G.Y., 10th Natural Gas Conversion Symposium, **2013**, PO3.17.

КРЕКИНГ УТЯЖЕЛЁННЫХ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ НА БЕСЦЕОЛИТНЫХ И HCeY – ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАРИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ МОНТМОРИЛЛОНИТА В Ca-ФОРМЕ

Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Ким О.К.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,

Алматы, Казахстан

volkova_ld@rambler.ru, kimolya82@mail.ru

В последние годы внимание исследователей при синтезе катализаторов крекинга привлекают пилларированные слоистые алюмосиликаты с регулярной пористой структурой, способствующие термической стабильности H-формы цеолитов.

Целью работы было исследование каталитической активности кислотно-активированной и пилларированной железом (2,5 мкмольFe³⁺/г глины) Ca-формы монтмориллонита и HCeY-цеолитного (15%) катализатора на её основе в лабораторных условиях в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора. В качестве сырья использовали вакуумные газойли (ВГ) Павлодарского нефтехимического сырья (ПНХЗ) с к.к. 570⁰С и Шымкентского нефтеперерабатывающего завода (ШНПЗ) с к.к. 610⁰С.

По данным элементного анализа пилларирование приводит к увеличению содержания железа в 7 раз и уменьшению количества CaO и K₂O в 6 и 7 раз соответственно. Меняется пористая структура. Преимущественными порами в Fe(2,5)CaНММ-образце становятся мезопоры (61,9%). Регенерация катализаторов при 600⁰С не вызывает уменьшения активности.

Показано, что на бесцеолитном композите при 500⁰С крекинг ВГ практически не идёт. При 550⁰С в составе основных продуктов крекинга ВГ ПНХЗ с учётом фракций C₅₊ отмечено образование бензина (н.к. - 205⁰С)- 11,4%; дизтоплива (205-350⁰С) - 22,1%; газа – 29,8%; кокса – 6,4%. Состав продуктов крекинга ВГ ШНПЗ: бензин- 14,2%; дизтопливо - 28,4%; газ – 36,4%; кокс – 6,8%. Таким образом, крекинг на бесцеолитном образце отличает повышенное газообразование и довольно высокие выходы бензина и КГФ. Введение цеолита улучшает все показатели крекинга. Выход бензина в крекинге ВГ ПНХЗ возрастает до 17,2%, дизтоплива до 36,9%. Наибольший выход дизтоплива (45,2%) отмечен при крекинге ВГ ШНПЗ. Бензины крекинга на цеолитсодержащем контакте отличает пониженное значение О.ч. – 74-76 ед. На бесцеолитном контакте О.ч. – 80-83ед. В составе бензина, определённого хроматографическим методом, зафиксировано 5,9% - н-алканов; 18,7% - изомерных алканов; 11,4% - ароматических и 13,3% - нафтеновых углеводородов и большое количество смол и неидентифицированных веществ до 44,2%.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНВЕРСИИ БИОЭТАНОЛА В СИНТЕТИЧЕСКИЕ
УГЛЕВОДОРОДЫ C₄-C₈ И ОКИСЛЕНИЯ СО В СО₂ НА MO_x/Au/Al₂O₃****Николаев С.А.¹, Голубина Е.В.¹, Кротова И.Н.¹, Чистяков А.В.², Цодиков М.В.²**¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*²*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
serge2000@rambler.ru*

Модификация наночастиц золота оксидами переходных металлов из числа Ni, Zr, Cr, Fe и Mn является перспективным подходом к синтезу новых высокоэффективных катализаторов [1]. В настоящей работе с помощью ионного обмена и пропитки были получены катализаторы M/Al₂O₃ (M = Au, NiO, ZrO₂, NiO/Au, ZrO₂/Au; [Au]=0.1 вес.%; v(Au):v(M)=3:1 – 1:3). Активность и селективность катализаторов была измерена в двух процессах: (I) восстановительной дегидратации биоэтанола при 623 К (новый способ получения синтетических углеводородов C₄-C₈) и в (II) окислении СО до СО₂ при 723 К (нейтрализация газовых выбросов химических заводов). Структурные и электронные свойства катализаторов были изучены с помощью РФА, ПЭМ и РФЭС.

Конверсия биоэтанола на катализаторах Au/Al₂O₃, NiO/Au/Al₂O₃ и NiO/Al₂O₃ равна 100 %. При мольном отношении Au:Ni=1:1 активность и селективность Au-Ni катализатора по целевой фракции C₄-C₈ равна 1157 ч⁻¹ и 34.19 %, соответственно. Активность и селективность монометаллических аналогов равна: 185 ч⁻¹ и 12.73 % - для NiO/Al₂O₃; 1384 ч⁻¹ и 21.89 % - для Au/Al₂O₃. Укрупнение активной фазы катализатора как за счет роста частиц индивидуальных металлов, так и за счет образования биметаллических структур приводит к росту селективности, что позволяет сделать вывод об участии в процессе (I) многоатомных активных центров.

Конверсия СО на катализаторах Au/Al₂O₃ (Au=0.1 вес.%) равна 20 %. Введение эквимольного количества ZrO₂ или NiO в состав Au/Al₂O₃ (Au=0.1 вес.%) приводит к росту конверсии СО приблизительно в два раза, при этом катализаторы на основе монометаллических NiO и ZrO₂ не проявляют измеримой активности в условиях эксперимента. Рассмотрены причины роста активности в биметаллических системах с учетом механизма реакции (II) и особенностей строения полученных катализаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-03-31011, 13-03-00320, 12-03-33062, 11-03-00493) и Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых ученых (гранты МК-92.2013.3, МК-2917.2012.3, МК-1621.2012.3).

[1] Grisel R., Weststrate K.-J., Gluhoi A., Nieuwenhuys B.E., *Gold Bulletin* **2002**, 35 39.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ В ИЗОПРЕН

Каримов Э.Х.^{1,2}, Касьянова Л.З.^{1,2}, Каримов О.Х.²

¹ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод», Стерлитамак, Россия

²ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
Стерлитамак, Россия
khasanich@mail.ru

Изопрен является важнейшим мономером для производства синтетических каучуков и резинотехнических изделий. Одним из способов получения изопрена в крупнотоннажной промышленности является двухстадийное дегидрирование изопентана. В настоящее время на второй стадии дегидрирования метилбутены дегидрируют до изопрена на неподвижном слое железокалиевого катализатора в адиабатическом реакторе при температуре 600÷630 °С и разбавлении водяным паром. Активность катализатора составляет 30÷35 % при селективности 85÷90 %.

Выделяем три пути промышленного развития указанного процесса:

1) совершенствование характеристик железокалиевых катализаторов таких, как механическая прочность, стабильность химического и фазового составов в процессе долгосрочной эксплуатации, увеличение удельной поверхности катализатора. Результатом таких работ является увеличение активности и селективности процесса [1-3].

2) переход на катализаторы одностадийного синтеза изопрена из изопентана. Катализаторы на основе платины и олова, нанесенные на носитель (алюмоцинковую шпинель) позволяют дегидрировать изопентан в изопрен при 560÷620 °С в присутствии водорода и водяного пара с выходом целевого продукта порядка 15÷18 % масс [4].

3) применение системы катализаторов (трехслойная загрузка катализаторов дегидрирования, селективного окисления водорода и снова дегидрирования). Позволяет компенсировать тепловые потери целевой эндотермической реакции в промышленных адиабатических реакторах и сместить равновесие реакции дегидрирования за счет окисления образующегося водорода. Сложностью данного пути развития является подбор катализатора селективного окисления водорода в условиях дегидрирования олефинов. Так применение платиносодержащего катализатора показало обильное окисление углеводородов до CO₂ нежели окисление водорода.

Литература:

- [1] Патент РФ № 2366644, 2009 г.
- [2] Патент РФ № 2361667, 2009 г.
- [3] Патент РФ № 2458737, 2012 г.
- [4] Патент РФ № 2388739, 2010 г.

**КОМБИНИРОВАННАЯ КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ
МНЕМОСХЕМА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЗАДАЧ****Сальников В.С.***ООО «Сервис-центр «ХромоСиб» (НТФ «Сибирская Технология»), Омск, Россия
mail@chromosib.ru*

В настоящее время существует широкий круг задач в различных областях науки, производства, экологии когда необходимо разделить и проанализировать сложную газовую смесь, в которую могут входить вещества группы перманентных газов (H_2 , He, Ar, O_2 , N_2 , CO, CH_4), CO_2 , оксиды азота и серы, вода, органические соединения различных классов. Это могут быть смеси с любой комбинацией веществ. Как правило, для хроматографирования анализируемые вещества должны быть разбиты как минимум на 4 аналитические группы, т.к. совместный качественный и количественный анализ для некоторых компонентов с использованием одной колонки и одного детектора либо невозможен, либо имеет ограничения, либо методически пока не отработан. Первая группа – H_2 , He; вторая - O_2 , N_2 , CO, CH_4 . Для первой и второй групп - колонка с цеолитным или угольным сорбентом. Третья – CO_2 , H_2O , неорганические соединения, колонка с полимерным, угольным или иным сорбентом. Четвертая – органические соединения (ОС), насадочная либо капиллярная колонка. Аналитический контроль такой сложной смеси потребует комплект детекторов, кранов-дозаторов и хроматографических колонок и, как правило, два хроматографа с набором методик и длительным суммарным временем анализа.

Разработана методика одновременного – единовременный ввод пробы, анализа практически любой комбинации компонентов из перечисленных 4 групп. Предложенная колоночная мнемосхема выполнена на базе одного хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000» с одним термостатом, 3-4 аналитическими каналами (в зависимости от требуемой комбинации анализируемых компонентов), включающими 2-4 детектора ДТП/ПИД, комплект многопортовых кранов дозаторов-переключателей, набор (от 3-х до 6-ти) капиллярных и/или насадочных хроматографических колонок и *форколонок*. Анализ построен на основе параллельно-последовательного перекрестного хроматографирования парогазовой смеси одновременно по всем аналитическим каналам путем автоматически программируемого переключения газовых кранов и потоков газа-носителя с использование принципа двумерной насадочно-капиллярной хроматографии с селективным хроматографированием заданной группы компонентов по каждому каналу. Отработаны несколько вариантов комбинированных

хроматографических колоночных мнемосхем со следующими аналитическими каналами: $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$; $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{CO}_2$; УВ ($\text{C}_1\text{-C}_5$); ОС ($\text{УВ}_{\text{C}_5+}/\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k$); ОС (суммарно). Возможны и некоторые другие комбинации компонентов по аналитическим каналам.

Разработан комплект насадочных *форколонок* с сорбентом переменной сорбционной способности по длине колонки предназначен для: селективного пропускания необходимой группы компонентов на одну из основных хроматографических колонок; защиты основной колонки от хроматографических ядов или трудно десорбируемых компонентов и увеличения ее межрегенерационного периода; выполнения функции вторичной газовой дозы. Форколоники работают в режиме прямой и обратной продувки с коротким циклом авторегенерации – полной очистки к началу следующего анализа. Для каждого аналитического канала имеется индивидуальная форколоники. Общее время анализа определяется в основном каналом регистрации ОС и составляет 5-20 мин. в зависимости от комбинации компонентов в исходной газовой смеси.

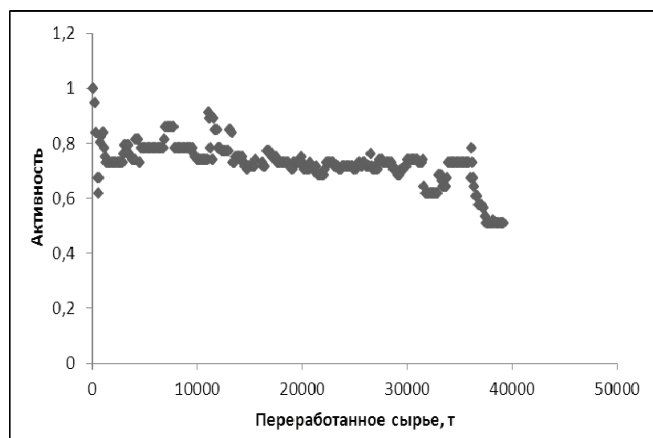
ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К.

*Томский политехнический университет, Томск, Россия
krivtcova@tpu.ru*

В последние годы наблюдается неуклонный рост содержания сернистых соединений в нефтях. Снижение содержания серы в топливе может быть достигнуто путем гидроочистки, проводимой в более жестких условиях, либо подбором более эффективного для данного типа сырья катализатора и регулированием его активности в течение всего времени работы установки.

Так регулирование активности катализатора в течение рабочего цикла позволяет снизить коксообразование на поверхности катализатора, что в конечном итоге приводит к увеличению длительности межрегенерационного цикла и, соответственно, к снижению себестоимости продукта [1]. Контроль текущей активности катализатора позволяет вовремя выявить и устранить причины ее изменения и принять соответствующие меры. На рисунке 1 приведены результаты расчета активности катализатора ГДК-202 на установке гидроочистки ЛГ-24-7.



Изменение активности катализатора происходит в результате одновременно протекающих процессов старения, отравления и коксообразования. При этом текущая активность катализатора изменяется в зависимости от переработанного сырья (рис. 1).

Рис. 1. Изменение активности катализатора на установке ЛГ-24-7

По мере отложения кокса прослеживается снижение активности катализатора. Также, падение активности в данном случае, как показали исследования, стали следствием идущей в реакторе обратимой реакции образования меркаптанов.

Литература:

[1] А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.А. Галушин, Д.С. Полубоярцев, *Томск, ТПУ, 2004*, 170 с.

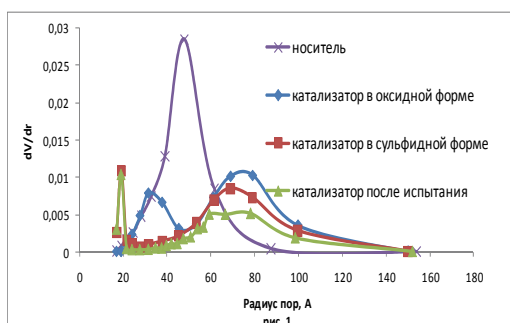
ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Солманов П.С., Максимов Н.М., Самсонов В.С., Томина Н.Н.

*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
Spase07@yandex.ru*

Текстурные характеристики катализаторов процессов гидроочистки вакуумного и остаточного сырья играют одну из ключевых ролей в их каталитическом действии. Это связано с трудностью массопереноса и повышенным коксообразованием в порах катализатора[1]. Крупные (транспортные) поры обеспечивают доступность активной поверхности катализатора для крупных сложных молекул тяжелого нефтяного сырья[2].

Из различных порошков AlOOH (Sasol) синтезированы 3 носителя γ -Al₂O₃. Для всех носителей записаны спектры диффузионного отражения и определены показатели пористой структуры. Однократной пропиткой из раствора активных компонентов приготовлены Ni(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторы с использованием в качестве носителя образцов γ -Al₂O₃ с различной пористой структурой. Определены текстурные характеристики оксидных и сульфидных катализаторов (рис.1). Морфология активной



фазы сульфидированных образцов исследована методом ПЭМ ВР. Проведено измерение каталитической активности с использованием вакуумного газойля в смеси с газойлями коксования в качестве сырья при трех различных температурах – 360, 390 и 420⁰С. Показано соответствие между текстурными

характеристиками образцов и глубиной протекания реакций гидрирования и гидродесульфуризации.

Литература:

[1] M.A. Domínguez-Crespo, L. Díaz-García, E.M. Arce-Estrada, A.M. Torres-Huerta, T. Cortéz-De la Paz, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1205.

[2] A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. Mohan S. Rana, Vicente Sarmano, Jorge Ancheyta, J.A.I. Diaz. Fuel 86 (2007) 1216–1231.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОПЫТ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МТБЭ

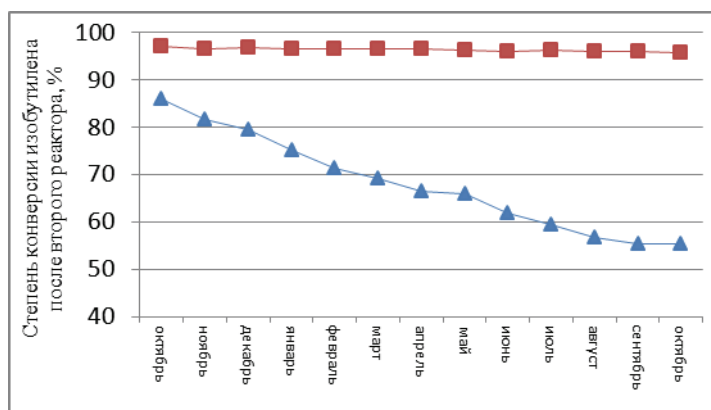
Трухина А.А., Цветков Д.А., Стародубцев С.Г.

ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск, Россия

TrukhinaAA@anhk.rosneft.ru

Установка синтеза МТБЭ ОАО «АНХК» введена в эксплуатацию в 2006 г. В 2011 г. на установке проведена замена ранее использовавшегося катализатора синтеза МТБЭ КИФ-Т на новую марку – Lewatit K2629. Катализатор марки КИФ-Т – сополимер сульфирования формованной композиции сополимера стирола с дивинилбензолом и полиэтилена, катализатор Lewatit K2629 также представляет собой сильнокислотную, макропористую ионообменную смолу на полимерной основе, содержащую функциональные группы сульфокислоты. Катализаторы отличались близкими физико-химическими свойствами, кроме показателя полная статическая обменная емкость, для катализатора Lewatit K2629 данный показатель составил 4,7 г+экв/кг, для катализатора КИФ-Т – 4,0 г+экв/кг, что характеризует повышенную активность катализатора Lewatit K2629 в реакции этерификации. Также отмечено, что температура процесса синтеза МТБЭ для катализатора Lewatit K2629 на 12-13°C была ниже, чем для катализатора КИФ-Т при относительно одинаковых остальных условиях процесса.

На протяжении периода эксплуатации оба катализатора показали высокую селективность на уровне 99 %. Однако по отношению к катализатору Lewatit K2629 катализатор КИФ-Т отличался более низкой стабильностью по степени конверсии изобутилена (см. рисунок). Так скорость дезактивации для катализатора КИФ-Т по указанному показателю в течение года составляла около 3,5 % за месяц.



Катализатор Lewatit K2629 показал высокую каталитическую активность, устойчивость к изменениям условий проведения процесса и сохранил по году степень конверсии изобутилена на уровне 95-96 %.

Применение катализатора Lewatit K2629 позволило увеличить выпуск МТБЭ на 15-20 % отн., снизились потери изобутилена с отработанной бутан-бутиленовой фракцией.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ СОЕДИНЕНИЯМИ БОРА И ФОСФОРА

Максимов Н.М., Солманов П.С., Самсонов В.С., Томина Н.Н.

*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
maximovnm@mail.ru*

Идея использования приемов модифицирования поверхности и объема носителя катализаторов гидроочистки известна достаточно давно, однако работы, в которых использовалось бы одновременное модифицирование и использование альтернативных предшественников активной фазы (например ГПК или методы CVD) практически отсутствуют. Наиболее широко известными модификаторами носителя катализаторов гидроочистки являются оксиды бора B_2O_3 [1] и фосфора P_2O_5 [2].

В данной работе проведено исследование влияния модифицирования носителя $Co_6-PMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$ катализатора соединениями бора и фосфора на скорость реакций гидрогенолиза ДБТ (рис.1). Исследования проводились на микропроточной установке

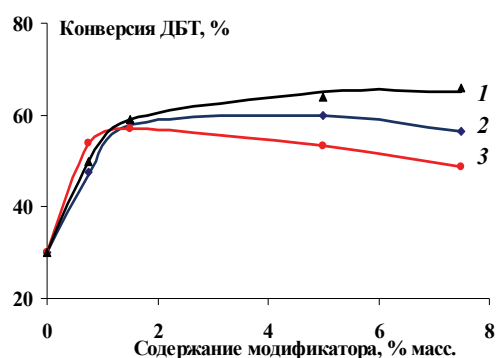


Рис. 1 Зависимость конверсии дибензтиофена от содержания P_2O_5 (1), борофосфата В-Р (2) и B_2O_3 (3)

под давлением водорода 3.0 ± 0.04 МПа, при объемном расходе модельной смеси 10.0 ± 0.2 см³/ч, расходе водорода – 40 см³/мин при температурах 250 и 300 ± 1 °С. В реактор загружали катализатор в количестве 0.300 ± 0.005 г, размер частиц катализатора 0.50-0.25 мм. Показано, что

добавки соединений данных элементов повышают скорость реакции ГДС во всем исследованном интервале концентраций. В обоих случаях скорость реакций ГДС и ГДА проходит через максимум в зависимости от содержания модификатора.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», ГК № 14.В 37.21. 1494

Литература:

- [1] Ding L., Zhang Z., Zheng Y., et. al. Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts. // Appl. Catal. – 2006. – V. 301. – P. 241–250.
[2] Huirache-Acuna R., Pawelec B., Rivera-Munoz E., et. al. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates // Appl. Catal. – 2009. – V. 92. – P. 168–184.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА СКФ-АЛКАНОВ В РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Шириязданов Р.Р.^{1,2}, Давлетшин А.Р.^{1,2}, Ипатова Е.А.²,
Абдюшев Р.Р.², Рахимов М.Н.², Каримова А.Р.²**

¹ГУП Институт нефтехимпереработки РБ, Уфа, Россия

²ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа, Россия

Petroleum9@bk.ru

Помимо традиционного высокотемпературного выжига кокса определенную перспективу имеет альтернативный способ регенерации гетерогенных катализаторов, в частности цеолитсодержащих – основанный на экстракции продуктов уплотнения сверхкритическими флюидами. Ранее авторами был изучен способ экстрактивной регенерации СКФ-СО₂ цеолитсодержащего катализатора алкилирования и получены результаты, подтверждающие его эффективность [1].

В работе представлены результаты исследования экстракционного потенциала СКФ-алканов: н-алканов (н-пентан и н-гексан) и изоалканов (2-метил-бутан, 2,2-диметил-бутан, 2-метил-пентан) в регенерации цеолитсодержащего катализатора алкилирования (на основе поликатион-декатенированного цеолита Y в ультра-стабильной форме).

Установлено, что в случае применения н-алканов для регенерации дезактивированного катализатора существенного восстановления активности не наблюдается, восстановленный катализатор показал низкий выход алкилата: 0,45 г/г-бутен и 0,50 г/г-бутен для н-пентана и н-гексана соответственно. При использовании для регенерации отработанного катализатора моно- и дизамещенных алканов активность восстанавливается и уже после 1 часа регенерации - выход алкилата составляет 1,0 – 1,2 г/г-бутен. Стоит отметить, что с увеличением степени разветвленности и ММ алкана увеличивается и экстракционный потенциал СКФ.

Полученные результаты демонстрируют возможность *in situ* регенерации - экстракции коксовых отложений с поверхности цеолитсодержащего катализатора и необходимость проведения исследований процесса алкилирования изобутана олефинами на гетерогенных катализаторах в «пульсационном» режиме (совмещении режимов проведения процесса в жидкой фазе со сверхкритической регенерацией катализатора).

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0303

Литература:

[1] Шириязданов Р.Р., СКФ-ТП. 2011, 19-24 л.

Список участников

GULIYEV N.A.

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
fnasirov@petkim.com.tr

ERBAY Erol

Petkim Petrokimya Holding A.S.
Izmir, Turkey
eerbay@petkim.com.tr

АБАСОВ Сафа Ислам оглы

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
safaabasov@rambler.ru

АББАСОВ Вагиф

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
vagif_abbasov@hotmail.com

АББАСОВА Гюля Гейбулла

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
ipcr_lab3@mail.ru

АЗИЗОВ Акиф Гамид оглы

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
ipcr_lab3@mail.ru

АЛИЕВ Агагадш М.

Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
itpcht@itphct.ab.az

АЛИЕВ Эльхан Мусеиб оглы

Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
vsheynin@mail.ru

АЛИЕВА Лейлуфер Имрановна

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
leylufer-ipcr@rambler.ru

АЛИЕВА Рейхан Вели гызы

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
alreyhan@yahoo.com

АЛИЕВА Тамилла Чингизовна

Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
vsheynin@mail.ru

АЛИМАРДАНОВ Хафиз Муталлим

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
firuzal1@aport2000.ru

АХМЕДОВ Вагиф М.

Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
advesv@gmail.com

БАЙЖУМАНОВА Толкын

Институт проблем горения
Алматы, Казахстан
baizhuma@mail.ru

БЕЛОВ Геннадий Петрович

Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, Россия
gbelov@cat.icp.ac.ru

БЕЛОПУХОВ Евгений Александрович

Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
eugebel@yandex.ru

БЕЛЫЙ Александр Сергеевич

Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
belyi@ihcp.oscsbras.ru

БЕСПАЛОВ Владимир Павлович

ОАО Научно-исследовательский институт
"Ярсинтез"
Ярославль, Россия
monomer@yarsintez.ru

БИКМЕТОВА Лилия Индусовна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
lbikmetova@mail.ru

БУЛУЧЕВСКИЙ Евгений Анатольевич
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
bulu@ihcp.ru

ВАСИЛЕВИЧ Анастасия Витальевна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
vasilevich.ihcp@mail.ru

ВЛАСОВ Евгений Александрович
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
Санкт-Петербург, Россия
ap1804@yandex.ru

ВОЛКОВА Лидия Диодоровна
Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
Алматы, Казахстан
volkova_ld@rambler.ru

ВОСМЕРИКОВ Александр Владимирович
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
pika@ipc.tsc.ru

ВОСМЕРИКОВА Людмила Николаевна
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
lkplu@ipc.tsc.ru

ГАРАБАДЖИУ Александр Васильевич
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
Санкт-Петербург, Россия
gar-54@mail.ru

ГЕЙДАРЛЫ Нурлана Исфендияр кызы
Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
vsheynin@mail.ru

ГОЛУШКОВА Евгения Борисовна
Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск, Россия
egol74@mail.ru

ГУСЕЙНОВ Идрис Аслан оглы
Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
vsheynin@mail.ru

ГУСЕЙНОВА Ильгама Садран
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
ilhama_guseynova@mail.ru

ГУСЕЙНОВА Эльвира Анверовна
Азербайджанская государственная нефтяная
академия
Баку, Азербайджан
elvira_huseynova@mail.ru

ДЖАНИБЕКОВ Назил Фазил
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
j.nazil@yahoo.com

ЗАКАРИНА Нэлли Аскарровна
Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
Алматы, Казахстан
nelly_zakarina@rambler.ru

ЗАРБАЛИЕВА Ильгама Агалар
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
ilhamachem447@hotmail.com

ЗАРБАЛИЕВА Ильхама Агалар
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
ilhamachem447@hotmail.com

ЗЕЙНАЛОВ Эльдар Бахадур
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
elzey@mail.ru

ИСКЕНДЕРОВА Нелли Меджидовна
Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
vsheynin@mail

ИСМАИЛОВ Этибар Гумбат оглы
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
etibar.ismailov@gmail.com

КАЗАНЦЕВ Кирилл Витальевич
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
xelvete@mail.ru

КАЛАНТАРОВА Сульхия Халид кызы
Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
vsheynin@mail.ru

КАНАШЕВИЧ Дмитрий Александрович
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
dm_kanashevich@mail.ru

КАПУСТИН Владимир Михайлович
ОАО "ВНИПИнефть"
Москва, Россия
VladimirKapustin@vniplineft.ru

КАРИМОВ Олег Хасанович
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Стерлитамак, Россия
karimov.oleg@gmail.com

КАРИМОВ Эдуард Хасанович
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Стерлитамак, Россия
khasanich@mail.ru

КАРЫМОВА Рашида Хафизовна
ФГБУН Омский научный центр СО РАН
Омск, Россия
rashida@oscsbras.ru

КАСЬЯНОВА Лилия Зайнулловна
ОАО "СНХЗ"
Стерлитамак, Россия
kasyanova-liliya@mail.ru

КАЧАЛОВ Дмитрий Васильевич
ОАО Научно-исследовательский институт
"Ярсинтез"
Ярославль, Россия
kachalov@yarsintez.ru

КАЧУРОВСКИЙ Юрий Адамович
ЗАО «ЭПАК-Сервис»
Омск, Россия

КЕРИМОВА Ульвия Низами
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
u_kerimova@yahoo.com

КИМ Ольга Клементьевна
Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
Алматы
Казахстан
kimolya82@mail.ru

КИСЕЛЁВА Татьяна Петровна
ОАО "Ангарский завод катализаторов и
органического синтеза"
Ангарск, Россия
KiselevaTP@anhk.rosneft.ru

КОВАЛЕНКО Елена Юрьевна
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
azot@ipc.tsc.ru

КОРОБИЦЫНА Людмила Леонидовна
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
kll@ipc.tsc.ru

КОТЕЛЬНИКОВ Георгий Романович
ОАО Научно-исследовательский институт
"Ярсинтез"
Ярославль, Россия
kotelnikov@yarsintez.ru

КРИВЦОВА Надежда
Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск, Россия
Krivtcova@tpu.ru

КУЗНЕЦОВ Борис Николаевич
Институт химии и химической
технологии СО РАН
Красноярск, Россия
bnk@icct.ru

ЛАВРЕНОВ Александр Валентинович
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
lavr@ihcp.ru

ЛЕВИН Олег Владимирович
ООО "Новокуйбышевский завод катализаторов"
Новокуйбышевск, Россия
SEKR-NZK@nk.rosneft.ru

ЛИТВИШКОВ Юрий Николаевич

Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
yuriylit@rambler.ru

ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович

Институт проблем переработки углеводов
СО РАН
Омск, Россия
val@ihcp.ru

ЛОКТЕВА Екатерина Сергеевна

МГУ им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет
Москва, Россия
les@kge.msu.ru

МАГЕРРАМОВА Земфира Юсиф кызы

Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
vsheyinin@mail.ru

МАКСИМОВ Антон Львович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
max@ips.ac.ru

МАКСИМОВ Николай Михайлович

Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
maximovnm@mail.ru

МАМЕДОВА Тарана Аслан кызы

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
mamedova.tarana@rambler.ru

МЕДЖИДОВ Эмин Абдулмеджид

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
emin.majidov@mail.ru

МУХТАРОВА Гулбениз Сиявуш

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
gulermuxtarova@yahoo.com

НАДЖАФ-Кулиев Ульви Мехти

Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
necef-quliyev86@mail.ru

НАСИРОВ Физули Акбер оглы

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
fnasirov@petkim.com.tr

НИКОЛАЕВ Сергей Александрович

МГУ им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет
Москва, Россия
serge2000@rambler.ru

НОСКОВ Александр Степанович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
noskov@catalysis.ru

НУРИЕВ Лятиф

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
elzey@mail.ru

ПАШКОВ Владимир Владимирович

Институт проблем переработки углеводов
СО РАН
Омск, Россия
pvv@ihcp.ru

ПИМЕНОВА Татьяна Федоровна

Санкт-Петербургский научный центр РАН
Санкт-Петербург, Россия
tpim@spbrc.nw.ru

ПИРИЕВА Хазангюль Балагадаш

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
hazangul.piriyeva@yahoo.com

РАФИЕВА Севда Рафи

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
seva.rafiyeva@rambler.ru

САВОСТЬЯНОВ Александр Петрович

Южно-Российский государственный
технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)
Новочеркасск, Россия
savost@hotmail.ru

САЛЬНИКОВ Валерий Сергеевич

ООО "Сервисный центр "ХромоСиб"
Омск, Россия
mail@chromosib.ru

САЛЬНИКОВ Виктор Александрович
Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
Victor.salnikov89@gmail.com

САРДАРЛЫ Афет Мадат кызы
Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
vsheynin@mail.ru

СИДНЕВ Владимир Борисович
ОАО Научно-исследовательский институт
"Ярсинтез"
Ярославль, Россия
sidnev@yarsintez.ru

СМИРНОВА Надежда Сергеевна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
felisine@gmail.com

СМОЛИКОВ Михаил Дмитриевич
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
smolikov@ihcp.oscsbras.ru

СОЛМАНОВ Павел Сергеевич
Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
spase07@yandex.ru

СТАРЦЕВ Анатолий Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
startsev@catalysis.nsk.su

СТАРЦЕВА Людмила Яковлевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
star@catalysis.ru

СТЕПАНОВА Людмила Николаевна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
lusia_stepanova@ihcp.ru

ТАГИЕВА Шахла Фируддин
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
tshaxla@mail.ru

ТРУХИНА Анастасия Александровна
ОАО "Ангарская нефтехимическая компания"
Ангарск, Россия
TrukhinaAA@anhk.rosneft.ru

ФЕДОРОВА Евгения Дмитриевна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
jane@ihcp.ru

ЦВЕТКОВ Дмитрий Анатольевич
ОАО "Ангарская нефтехимическая компания"
Ангарск, Россия
TsvetkovDA@anhk.rosneft.ru

ЧЕПАЙКИН Евгений Григорьевич
Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН
Черноголовка, Россия
echep@ism.ac.ru

ЧЕРНЫШЕВА Татьяна Викторовна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
tvchem@ihcp.ru

ШАРОВА Екатерина Сергеевна
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
Томск, Россия
sharova@sibmail.com

ШЕЙНИН Виктор Ефимович
Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАНА
Баку, Азербайджан
vsheynin@mail.ru

ШИЛОВА Анна Владимировна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
anya_nauka@mail.ru

ШИРИЯЗДАНОВ Ришат Рифкатович
ГУП Институт нефтехимпереработки
Уфа, Россия
petroleum9@bk.ru

ШЛЯПИН Дмитрий Андреевич
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
dash@ihcp.oscsbras.ru

ЭФЕНДИЕВА Лала Магомед
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА
Баку, Азербайджан
efendiyevalm7@mail.ru

ЯКОВЕНКО Роман Евгеньевич
Южно-Российский государственный
технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)
Новочеркасск, Россия
jakovenko@lenta.ru

Содержание

Ключевые доклады	5
КЛ-1 <u>Азизов А.Г., Алиева Р.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЯ ИНХП НАНА В ОБЛАСТИ ИОННО-ЖИДКОСТНОГО КАТАЛИЗА ПРОЦЕССОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	7
КЛ-2 <u>Лавренов А.В.</u> СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА БОРАТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ И ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ	8
КЛ-3 <u>Носков А.С.</u> СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	9
КЛ-4 <u>Akhmedov V.M.</u> CATALYTIC ACTIVATION OF C-C AND C-H BONDS IN n-ALKANES UNDER MILD CONDITIONS	10
КЛ-5 <u>Хаджиев С.Н., Максимов А.Л.</u> НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ	11
КЛ-6 <u>Локтева Е.С., Лунин В.В.</u> ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ ДО ДВОЙНОЙ	12
КЛ-7 <u>Власов Е.А., Постнов А.Ю.</u> СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ	13
КЛ-8 <u>Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Таран О.П., Пархомчук Е.В., Агабеков В.Е.</u> ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЕРМОКОНВЕРСИЕЙ ЛИГНИНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	15
Презентационный доклад	
ПД <u>Сальников В.С.</u> КОМПЛЕКС ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	16
Устные доклады	17
УД-1 <u>Мамедова Т.А.</u> ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОЛЕФИНОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК	19
УД-2 <u>Аббасов В.М., Алиева Л.И., Эфендиева Л.М., Нуриев Л.Г., Аббасов М.М.</u> ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ И КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ	21

УД-3 <u>Алимарданов Х.М.</u> , Велиева Ф.М., Абасов С.И., Рагимова Н.М. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЕ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА И ФРАКЦИЙ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА МЕТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ ПЕНТАСИЛА	23
УД-4 Капустин В.М. ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ	25
УД-5 Левин О.В. КОМПЛЕКС РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ «ВНЕ РЕАКТОРА» НА ООО «НОВОКУЙБЫШЕВСКИЙ ЗАВОД КАТАЛИЗАТОРОВ»	26
УД-6 Аббасов В.М., <u>Зейналов Э.Б.</u> , Нуриев Л.Г., Эфендиева Л.М. СИНТЕЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ ПУТЁМ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ СМЕСИ НАФТЕНАТОВ ХРОМА И МАРГАНЦА	27
УД-7 <u>Абасов С.И.</u> , Бабаева Ф.А., Агаева С.Б., Ибрагимов Х.Д., Тагиев Д.Б., Рустамов М.И. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С УЧАСТИЕМ ПРОСТРАНСТВЕННО РАЗДЕЛЕННЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ	28
УД-8 <u>Алиева Р.В.</u> , Азизов А.Г., Багирова Ш.Р., Амануллаева Г.И. Ti-СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В РЕАКЦИЯХ (ТРАНС)ЭТЕРИФИКАЦИИ	29
УД-9 <u>Булчевский Е.А.</u> , Сайфулина Л.Ф., Лавренов А.В. ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ Ni-Re И Pd-Re КАТАЛИЗАТОРАХ	31
УД-10 <u>Мухтарова Г.С.</u> , Гасымова З.А., Эфендиева Н.Х., Эфендиева Т.Х., Ибрагимов Х.Д., Аббасов В.М. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА С ПРИРОДНЫМ НАНОРАЗМЕРНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ	32
УД-11 Белый А.С. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ	33
УД-12 <u>Смоликов М.Д.</u> , Белый А.С., Кирьянов Д.И. РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ C₇ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА АВТОБЕНЗИНОВ КЛАССА 5	34
УД-13 <u>Савостьянов А.П.</u> , Земляков Н.Д., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Астахов А.В., Яровой В.Г., Ильин В.Б., Меркин А.А., Комаров А.А. РАЗРАБОТКА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЦЕРЕЗИНА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА	35
УД-14 <u>Старцев А.Н.</u> , Круглякова О.В., Булгаков Н.Н., Рузанкин С.Ф., Чесалов Ю.А., Ларина Т.В., Паукштис Е.А. СЕРОВОДОРОД КАК НЕИСЧЕРПАЕМЫЙ ИСТОЧНИК ВОДОРОДА: НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ H₂S	36
УД-15 Белов Г.П. СЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗ ВЫСШИХ АЛЬФА ОЛЕФИНОВ ИЗ ЭТИЛЕНА	37

УД-16 <u>Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Шарова Е.С., Чеканцев Н.В., Францина Е.В.</u> МЕТОД МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	38
УД-17 <u>Восмериков А.В., Зайковский В.И., Восмерикова Л.Н., Барбашин Я.Е.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ Zn-ПЕНТАСИЛА В ПРОЦЕССЕ АРОМАТИЗАЦИИ ЭТАНА	39
УД-18 <u>Гарабаджиу А.В., Сыроежко А.М., Флисюк О.М.</u> ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И КОМПЛЕКС ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ МНОГОТОННАЖНЫХ НАКОПЛЕНИЙ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ И НЕФТЕШЛАМОВ С ЦЕЛЮ МИНИМИЗАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	40
УД-19 <u>Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Аношкина Е.А., Леонтьева Н.Н., Тренихин В.М., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г.</u> Pd/СИБУНИТ И Pd-Ga/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА	41
УДк-1 <u>Джанибеков Н.Ф., Насиров Ф.А., Рафиева С.Р., Гасанова Г.Н.</u> ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ДИТИОСИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА	42
УДк-2 <u>Сальников В.А., Коклюхин А.С., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАУГЛЕРОЖЕННЫХ ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ Co(Ni)Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ГВАЯКОЛА	44
УДк-3 <u>Цветков Д.А., Черепанов В.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА ПРОМЫШЛЕННЫХ Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ	45
УДк-4 <u>Киселёва Т.П., Резниченко И.Д., Целютин М.И., Посохова О.М., Алиев Р.Р.</u> СИСТЕМА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ И ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ЕВРО	46
УДк-5 <u>Голушкова Е.Б., Коваленко Е.Ю.</u> НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЙ ОТ ГЕТЕРОАТОМНЫХ КОМПОНЕНТОВ	47
УДк-6 <u>Guliyev N.A., Nasirov F.A., Erbay E., Janibayov N.F.</u> SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE SYNTHESIS ON COBALT ALKYLXNANTHOGENATE + TRIALKYLALUMINUM CATALYTIC DITHIOSYSTEMS	48
УДк-7 <u>Nasirov F.A., Ahyari S.H., Erbay E., Janibayov N.F.</u> SYNTHESIS OF HYPERBRANCHED 1,4-CIS+1,2-POLYBUTADIENE BY USING COBALT DITHIOCARBAMATE+ALKYLALUMINUMDICHLORIDE CATALYTIC DITHIOSYSTEMS	49
УДк-8 <u>Nasirov F.A., Salmanov S.S., Janibayov N.F.</u> GAS PHASE POLYMERIZATION OF BUTADIENE ON HETEROGENIZED COBALT CONTAINING CATALYTIC DITHIOSYSTEMS	50
УДк-9 <u>Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Белый А.С.</u> НАНЕСЕННЫЕ Pt/SZ/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ n-ГЕКСАНА	51
УДк-10 <u>Белопухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И.</u> ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА И ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАТИНЫ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕМ НОСИТЕЛЕ НА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЮ БЕНЗОЛА, ЦИКЛОГЕКСАНА И n-ГЕПТАНА ...	52

УДк-11 <u>Пашков В.В.</u> , Голинский Д.В., Удрас И.Е., Белый А.С. НОВЫЕ ПОДХОДЫ КВАЛИФИЦИРОВАННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И СРЕДНИХ АЛКАНОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ	53
УДк-12 <u>Чернышева Т.В.</u> , Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА	54
УДк-13 <u>Котельников Г.Р.</u> , Качалов Д.В., Беспалов В.П., Шуткин А.С. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОПИЛЕНА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ПРОПАНА НА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОАО НИИ «ЯРСИНТЕЗ»	55
УДк-14 <u>Степанова Л.Н.</u> , Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Лихолобов В.А. РОЛЬ ПРИРОДЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКА В ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА Pt/MgAlO_x	56
УДк-15 <u>Казанцев К.В.</u> , Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Кирьянов Д.И., Белый А.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СУЛЬФАТНО- ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ	57
УДк-16 <u>Яковенко Р.Е.</u> , Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Астахов А.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ЦЕРЕЗИНА ИЗ СО И Н₂	58
УДк-17 <u>Коробицына Л.Л.</u> , Арбузова Н.В., Козлов В.В., Восмерилов А.В. АРОМАТИЗАЦИЯ МЕТАНА НА Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ	59
УДк-18 <u>Федорова Е.Д.</u> , Казаков М.О., Лавренов А.В., Буяльская К.С., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Шилова А.В. СРАВНЕНИЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ СМЕСИ ГЕПТАН-БЕНЗОЛ	60
УДк-19 <u>Шилова А.В.</u> , Дроздов В.А. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МАССИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ Ni-Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПРОЦЕССОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП	61
УДк-20 <u>Восмерилова Л.Н.</u> , Восмерилов А.В. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО ТИПА ЦЕОЛИТА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Zr-ПЕНТАСИЛА В ПРОЦЕССЕ АРОМАТИЗАЦИИ ЭТАНА	62
Стендовые доклады	63
СД-1 <u>Алиева Р.В.</u> , Тагиева Ш.Ф., Азизов А.Г., Гаджи-Касумов В.С. Ni-СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПЗИТЫ В УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	65
СД-2 <u>Асадов З.Г.</u> , <u>Зарбалиева И.А.</u> КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ АМИДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ НЕФТИ	66
СД-3 <u>Канашевич Д.А.</u> , Величкина Л.М., Восмерилова Л.Н., Восмерилов А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ n-ОКТАНА НА ЦЕОЛИТАХ С РАЗЛИЧНЫМ СИЛИКАТНЫМ МОДУЛЕМ	67
СД-4 <u>Касьянова Л.З.</u> , Даминов Р.Р., Каримов О.Х., Каримов Э.Х. ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ	68

СД-5	<u>Котельников Г.Р., Сиднев В.Б., Беспалов В.П., Галихматова Н.В.</u> НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР И ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ДИВИНИЛА ИЗ ЭТИЛОВОГО СПИРТА	69
СД-6	<u>Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Восьмериков А.В., Лавренев А.В.</u> ТЕРМОКОНВЕРСИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	70
СД-7	<u>Литвишков Ю.Н., Шакунова Н.В., Нагдалиева Ю.Р., Зульфугарова С.М., Сеидрзаева Э.М., Кулиева Ф.А.</u> ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНОЙ МАССЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕАКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	71
СД-8	<u>Расулов Ч.К., Ибрагимов Х.Д., Меджидов Э.А., Азимова Р.К.</u> АРИЛАКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА СТИРОЛЬНОЙ ФРАКЦИЕЙ ПИРОКОНДЕНСАТА В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	72
СД-9	<u>Алиев А.М., Шабанова З.А., Наджаф-Кулиев У.М., Меджидова С.М., Али-заде Г.А.</u> ПОДБОР ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОГО МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ЦИКЛОГЕКСАДИЕН 1,3	73
СД-10	<u>Джамалова С.А., Пириева Х.Б., Касимов А.А., Азизов А.Г., Гаджизаде С.М., Нуриев Ш.А.</u> ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВОГО БЕНЗИНА ИЗ ОЛЕФИНСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ	74
СД-11	<u>Гусейнов И.А., Искендерова Н.М., Сардарлы А.М., Калантарова С.Х., Алиев Э.М.</u> ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНИЛИЗА О-КСИЛОЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ СВЧ	75
СД-12	<u>Тагиева Ш.Ф., Касимов А.А., Азизов А.Г., Керимова У.Н., Гаджизаде С.М., Нуриев Ш.А., Гаджи-Касумов В.С.</u> ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА	76
СД-13	<u>Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Гейдарлы Н.И., Алиева Т.Ч.</u> ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА Bi-Sb-V-ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	77
СД-14	<u>Гусейнова Э.А., Агагусейнова М.А., Аджамов К.Ю.</u> МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И РАЗМЕРНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА Ni/КИЗЕЛЬГУР	78
СД-15	<u>Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н., Моисеева Н.И., Гехман А.Е.</u> ПРИРОДНЫЙ И ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗЫ: АКТИВАЦИЯ СВЯЗИ С-Н И ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ	79
СД-16	<u>Досумов К., Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С., Мылтыкбаева Л.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНА	80
СД-17	<u>Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Ким О.К.</u> КРЕКИНГ УТЯЖЕЛЁННЫХ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ НА БЕСЦЕОЛИТНЫХ И HSeY – ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАРИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ МОНТМОРИЛЛОНИТА В Ca-ФОРМЕ	81

СД-18 <u>Николаев С.А., Голубина Е.В., Кротова И.Н., Чистяков А.В., Цодиков М.В.</u> ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНВЕРСИИ БИОЭТАНОЛА В СИНТЕТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ C₄-C₈ И ОКИСЛЕНИЯ СО В СО₂ НА MO_x/Au/Al₂O₃.....	82
СД-19 <u>Каримов Э.Х., Касьянова Л.З., Каримов О.Х.</u> ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ В ИЗОПРЕН	83
СД-20 <u>Сальников В.С.</u> КОМБИНИРОВАННАЯ КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ МНЕМОСХЕМА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЗАДАЧ.....	84
СД-21 <u>Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К.</u> ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА	86
СД-22 <u>Солманов П.С., Максимов Н.М., Самсонов В.С., Томина Н.Н.</u> ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ	87
СД-23 <u>Трухина А.А., Цветков Д.А., Стародубцев С.Г.</u> ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОПЫТ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МТБЭ.....	88
СД-24 <u>Максимов Н.М., Солманов П.С., Самсонов В.С., Томина Н.Н.</u> МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ СОЕДИНЕНИЯМИ БОРА И ФОСФОРА	89
СД-25 <u>Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Ипатов Е.А., Абдюшев Р.Р., Рахимов М.Н., Каримова А.Р.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА СКФ-АЛКАНОВ В РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	90
Список участников.....	91
Содержание	97
Рекламные страницы.....	103



Рекламные страницы

«Газпромнефть – Омский НПЗ», дочернее предприятие компании «Газпром нефть», является одним из самых современных нефтеперерабатывающих заводов России и одним из крупнейших в мире



В 2012 году Омский НПЗ увеличил объем переработки нефти на 5% по сравнению с 2011 годом – до 20,95 млн тонн. Глубина переработки нефти в 2012 году составила 88,83%, этот показатель является одним из лучших в отрасли.

Основные технологические процессы «Газпромнефть-Омский НПЗ»: обессоливание и обезвоживание нефти, первичная переработка нефти, каталитический крекинг, сернокислотное алкилирование, каталитическое риформирование, гидроочистка дизельного топлива, производство ароматических углеводородов и другие.

Предприятие выпускает порядка 50 видов нефтепродуктов: автомобильные бензины, топливо для дизельных и реактивных двигателей, бытовой газ, топочный мазут, бензол, толуол, ортоксилол, параксилол, битум, кокс, техническую серу и другую продукцию, востребованную на рынке.

Омский нефтеперерабатывающий завод – единственный отечественный производитель катализаторов крекинга. Сотрудниками нефтезавода совместно с учеными Института проблем переработки углеводородов СО РАН создан бицеолитный катализатор, который достойно конкурирует с аналогами от ведущих мировых производителей. Свойства катализатора омского производства позволяют увеличить объемы выпуска бензинов, увеличить их октановое число и снизить содержание серы. Планируется, что Омский нефтезавод будет обеспечивать новым катализатором все нефтеперерабатывающие предприятия «Газпром нефти».

Компания «Газпром нефть» осуществляет значительные инвестиции в обновление и модернизацию производства, доведение его технологий и качества нефтепродуктов до мировых стандартов. В рамках масштабной программы модернизации в 2012 году введен в промышленную эксплуатацию крупнейший в России комплекс селективной очистки моторных топлив, состоящий из: установки гидроочистки бензинов каталитического крекинга мощностью 1,2 млн тонн в год и установки гидроочистки дизельных топлив мощностью 3 млн тонн в год. Новый комплекс позволил заводу значительно увеличить выпуск бензинов и дизельных топлив, соответствующих 4 и 5 экологическим классам. По итогам первого полугодия 2013 г. более 75% всего произведенного Омским НПЗ бензина соответствует 5 классу Технического регламента РФ по качеству моторных топлив.

До 2020 года на заводе будут модернизированы 6 существующих и введены в эксплуатацию 8 новых производственных объектов. Это позволит повышать качество выпускаемых нефтепродуктов, снижать трудовые и энергозатраты на производство продукции, уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду.

В соответствии с утверждённой программой на Омском НПЗ будут построены:

- комплекс первичной переработки нефти ЭЛОУ-АВТ,
- установка замедленного коксования,
- комплекс глубокой переработки нефти.

Также планируется реконструкция ряда производственных мощностей и объектов общезаводского хозяйства.

Новый комплекс первичной переработки нефти ЭЛОУ-АВТ планируется построить к концу 2016 года. После его ввода из эксплуатации будет выведено 3 установки первичной переработки нефти предыдущего поколения. Этот масштабный проект осуществляется с целью реновации производственных мощностей, повышения эксплуатационной готовности, надежности и безопасности производственных процессов, а также улучшения экологических показателей.

Пуск в 2017 году установки замедленного коксования позволит увеличить глубину переработки и объем выпуска светлых нефтепродуктов.

Комплекс глубокой переработки нефти, в состав которого войдут установки гидрокрекинга вакуумного газойля, производства серы, производства водорода, будет построен к 2018 году. После его ввода в эксплуатацию увеличится объем выпуска моторных топлив 5 экологического класса и будет повышена глубина переработки.

Омск Карбон Групп – крупнейший производитель технического углерода в России и странах СНГ, который предлагает самый широкий ассортимент от шинных до специальных марок.

В состав Группы входят современные и высокотехнологичные предприятия:

- *Завод технического углерода в г. Омске, с производственной мощностью 250 тыс. тонн;*
- *Завод технического углерода в г. Волгограде с производственной мощностью 110 тыс. тонн;*
- *Представительство в Германии;*
- *Представительство в Румынии;*
- *Научно-технологический центр углеродных материалов.*

Омск Карбон Групп производит широкий ассортимент марок технического углерода:

1. 18 стандартных марок:

- высокодисперсные марки **N115, N121, N134, N220, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N375;**
- среднедисперсные марки **N550, N650, N660;**
- низкодисперсные марки **N762, N772, N774, N787.**

2. 16 марок специального назначения OMCARB™:

- **специальные шинные марки**, применяемые при производстве протекторов высококачественных трейлерных шин;
- **электропроводные марки**, которые используются для производства кабелей, конвейерных лент и резин с повышенными электропроводными свойствами; полупроводящих смесей для кабелей; кабельных оболочек; транспортерных лент; электропроводных пластиков; синтетических волокон; химических источников тока, суперконденсаторов;
- **пигментные марки**, используемые при производстве типографских красок, полимерных суперконцентратов, красителей для кожи, декоративных и промышленных покрытий; для крашения полимеров (конструкционные пластики, сельскохозяйственные пленки) с целью долговременной защиты от действия УФ лучей;
- **высокочистые марки**, которые применяются для производства РТИ, профилируемых экструдированием в автомобильной промышленности, уплотнительных соединений, гидравлических шлангов, радиаторных шлангов, изолирующих слоев шин, амортизирующих подушек; при изготовлении обуви, камер, оконных профилей.

Первый в России научно-технологический центр углеродных материалов занимается разработкой новых высокотехнологичных марок и техническим сопровождением потребителей.

На предприятии внедрена система менеджмента качества ISO 9001:2008. На данный момент осуществляется внедрение ISO 14001:2004. Продукция компании зарегистрирована в соответствии с требованиями регламента REACH.

Адрес: 644024, г. Омск, ул. Пушкина, дом 17, корпус 1
Тел./факс: (3812) 377-322
E-mail: marketing@omskcarbon.com
Сайт: www.omskcarbongroup.com



Наш девиз – Мы проектируем “своё”!

ВЫПОЛНЕНИЕ ПРОЕКТНЫХ РАБОТ

- *всех уровней сложности*
- *авторский надзор и техническое сопровождение строительства, монтажных работ и эксплуатации*

ОРИЕНТАЦИЯ НА РАБОТУ С РОССИЙСКИМИ ЗАКАЗЧИКАМИ

с применением отечественных разработок и решений

Наши возможности – ограничены, но Реальны!

БАЗОВОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ЛИЦЕНЗИРОВАНИЕ

процессов нефте- и газопереработки, нефтехимии, технологий производства адсорбентов и катализаторов

ТЭО

строительства и модернизации объектов

ПРОЕКТИРОВАНИЕ

- *площадочных сооружений и комплексов*
- *объектов нефтепродуктообеспечения*

Наши контакты:

644040, г. Омск, пр. Губкина- 1/5

Тел: +7 (3812) 51-66-69; + 7 913 963-41-72

Факс: +7 (3812) 66-56-12

E-mail: a.shmonnov@gmail.com

Шмоннов Артем Анатольевич

ООО «Сервис — центр «ХРОМОСИБ» - Дилер и Сервисный центр по хроматографическому оборудованию серии «ХРОМОС», систем водо и газо подготовки серии «СПЕКТР». Мы осуществляем конструирование аналитических схем и подготовку ТЗ на производство хроматографа, полную комплектацию, поставку, ввод в эксплуатацию, гарантийное/техническое/методическое сопровождение.



ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ «ХРОМОС GX 1000»

Аналитический контроль компонентного состава сложных газовых и жидких объектов - нефте-газо-химический комплекс, экологический мониторинг и контроль, фармакология, медицина, научные и прикладные исследования, учебный процесс и проч.

Технические характеристики:

- компактный моноблок с модульной структурой элементов;
- термостат колонок (ТК) на 14 или 19 литров;
- зон нагрева до 11-ти, в т.ч. на крышке ТК до 6-ти;
- детекторы: ПИД, ДТП, ПФД, ТИД, ЭЗД, ФИД, ГИД;
- электронные регуляторы газового потока (РГП) до 14-ти;
- устройства ввода:
 - испарители для насадочных и капиллярных колонок;
 - автоматические и ручные краны-дозаторы до 4-х;
 - термодесорбер, дозатор равновесного пара, метанатор.

Функциональные характеристики:

- установка до 5-6 хроматографических колонок
- поддержка до 4-х детекторов в любом сочетании
- размещение до 3-4-х устройств ввода в любом сочетании
- краны-дозаторы/переключатели 4/6/8/10/12/14 портовые
- РГП - 6 функций потока (расход, давление, линейная скорость, постоянное и программируемое ступенчатое задание потока)

Вспомогательное оборудование:

- лабораторные каталитические установки;
- генераторы водорода, воздуха, азота; системы очистки
- формироваель/калибратор и измерители газовых потоков

Комплектующие и расходные материалы под любые типы хроматографов:

- фазы, носители, сорбенты, насадочные колонки
- капиллярные колонки ведущих мировых производителей
- септы, лайнеры, ферулы, шприцы и микрошприцы, виалы, трубки, ГСО, ПГС



И тысячи других наименований для ГХ/ВЭЖХ от Agilent, SGE, Restek, VICI, Supelco !



Группа компаний Центр «Хромосиб»

644050, г. Омск, ул. Химиков 25
т/ф. (3812)67-23-35, 90-60-33, 51-60-98
mail@chromosib.ru, www.chromosib.ru



Установка MCB

Настольная автоматическая установка для исследования катализаторов в различных каталитических процессах и использования в учебных целях. Эффективна при изучении реакций гидрокрекинга, гидроочистки, изомеризации, алкилирования, каталитического риформинга и тд.

Макс. рабочее давление:	200 бар
Макс. рабочая температура:	550°C
Объем реактора:	10 мл
Объем катализатора:	5 мл



Универсальная каталитическая установка CTU

Лабораторные однореакторные установки для исследования катализаторов в различных процессах, протекающих в условиях до 550°C и 200 бар как в газовой, так и в жидкой фазах. Позволяет получить данные об активности, селективности, стабильности катализатора, реакции на ингибиторы, яды и влиянии условий активации.

Объем реактора:	10, 100, 200 мл
Габаритные размеры:	2 x 0,8 x 1,4 м



Многореакторная установка MRT

Установки серии MRT предназначены для исследования катализаторов в условиях до 550°C и 200 бар как в газовой, так и в жидкой фазах. Возможна последовательная и параллельная конфигурация 2-4 реакторов. С помощью MRT можно оценить реакции дегидрогенезации, гидрогенезации, гидроочистки, гидрокрекинга, изомеризации и тд.

Объем реактора:	10, 100, 200 мл
Габаритные размеры:	2,2 x 0,8 x 3 м



Высокопроизводительные системы

Высокопроизводительные установки для автоматизированного приготовления и испытания катализаторов имеют от 4 до 8 реакторов в зависимости от модели. Модуль из 4 реакторов может быть использован при одинаковой температуре и давлении с разными газовыми смесями. Обеспечивает бесперебойную работу в течении 24 часов.

Обогреваемый объем реактора:	1 мл
Макс. рабочее давление:	до 200 бар
Макс. рабочая темп.:	800°C
Материал реактора:	кварц или нерж. сталь



Испытание катализаторов на прочность

Линейка приборов настольного исполнения для определения прочности катализаторов и адсорбентов различных форм на раздавливание.

Соответствие методам ASTM D4179, D6175 и методу Shell SMS 1471.

Трение и истирание во вращающемся барабане и кипящем слое согласно ASTM D4058 и методу Spence.



Смеситель-экструдер MXE-1

Предназначен для перемешивания и формирования экструдатов катализатора из гелей оксида алюминия, цеолитов, кремнеалюмофосфатов (SAPOs), двуокиси титана, карбид кремния в лабораторном масштабе.

Рабочий объем:	1,5 л
Скорость вращения лопастей:	Левой: от 22 до 108 об/мин Правой: от 15 до 72 об/мин
Скорость вращения шнека:	от 20 до 60 об/мин

**II Российско-Азербайджанский симпозиум
с международным участием
«Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Ответственные редакторы: Член-корр. РАН В.А. Лихолобов
Член-корр. НАНА В.М. Аббасов

Тезисы напечатаны в представленном авторами виде,
ответственность за содержание тезисов остается за авторами.

Составители: Л.Я. Старцева
Д.А. Шляпин
Г.Г. Аббасова

Компьютерная обработка Ю.В. Климова

Компакт-диски, обложка А.А. Спиридонов

Электронный аналог печатного издания.
Подписано в печать 21.08.2013. Заказ № 50.
Формат 60x84/8. Усл. печ. л. 13,75. Тираж 75 экз.
Отпечатано в Издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5
<http://catalysis.ru/>