КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЦЕРИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ МЕТАНОЛА

Гулиянц Ю.С., Таранова Л.В., Гулиянц С.Т.
Тюменский государственный нефтегазовый университет, Тобольский индустриальный институт
Тюмень, Россия

Присутствие метанола в товарных парафиновых углеводородах нежелательно вследствие снижения их качества при дальнейшем использовании этих углеводородов как сырья для нефтехимического синтеза. Для очистки от метанола предложены различные методы: отмывка с последующей доочисткой на цеолитах; гидроочистка на Al-Co-Mo катализаторе; каталитическая очистка на медьсодержащем катализаторе и др. В настоящей работе предложено использовать для этих целей цериевый катализатор.

Целью работы явилась оценка каталитической активности цериевого катализатора и возможности его использования в процессах очистки парафиновых углеводородов от примесей метанола.

Возможность использования церия как катализатора в процессах гидрогенолиза метанола и других органических кислородсодержащих соединений (ОКС) ранее не была описана в литературе. Известные ссылки на применении церия в катализе описывают использование только его диоксида (CeO_2) в качестве модифицирующего, а не активного компонента катализатора наравне с известными переходными металлами (никелем, палладием, рутением и др.). Изучение физико-химических свойств церия позволило предположить возможность проявления им каталитической активности в реакциях с участием водорода, а также в реакциях гидрогенолиза связи С-О, что и позволило предложить церий в качестве активного компонента в составе катализатора гидрогенолиза метанола и других ОКС.

В настоящей работе синтезировали опытный образец церийсодержащего катализатора и оценили его активность в процессах очистки парафиновых углеводородов от примесей метанола методом каталитического гидрогенолиза. Оценку эффективности предлагаемого катализатора проводили в сравнении с промышленными палладий и никельсодержащими гидрирующими катализаторами. Опыты осуществляли на лабораторной установке при атмосферном давлении в реакторе со стационарным слоем катализатора. В качестве модельного углеводорода использовали н-гептан; содержание метанола варьировали в пределах 0,19-0,25 % масс.; в качестве гидрирующего агента использовали электролитический водород. Температура процесса составляла 25-150^{0}С; мольное соотношение H_2 : CH_3OH – (4÷270):1; объемная скорость – от 1 до 7 час $^{-1}$. Анализ продуктов реакции осуществляли на хроматографе Цвет 500М с пламенно-ионизационным детектором. Некоторые результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Очистка парафиновых углеводородов от метанола на различных катализаторах

№	Условия очистки			Содержание метанола, ppm	
	Температура, ^{0}С	Объемная скорость, час $^{-1}$	Мольное соотношение H_2/CH_3OH	До очистки	После очистки
Катализатор никель на кизельгуре					
1	50	3,2	32:1	2200	16
2	50	1,0	50:1	2500	5
3	70	1,0	270:1	1300	5
Катализатор Pd/ Al_2O_3					
4	30	3,2	32:1	1900	15
5	50	3,2	270:1	1900	12
6	50	6,0	5:1	1900	12
Церийсодержащий катализатор (опытный образец)					
7	25	4,0	15:1	3800	5
8	25	4,0	20:1	3800	<1
9	25	5,0	30:1	3800	<1

Данные эксперимента показали возможность использования цериевого катализатора наряду с известными палладий и никельсодержащими катализаторами. При этом предлагаемый катализатор является более дешевым и обеспечивает высокую степень очистки от метанола при протекании процесса в более «мягких» условиях: комнатная температура;

небольшой мольный избыток водорода и высокие скорости подачи сырья. Для достижения аналогичных эффектов с использованием Ni и Pd- содержащих катализаторов требуется повышение температуры или увеличение мольного соотношения H_2/CH_3OH, или проведение процесса при более низких объемных скоростях.

Таким образом, в работе установлена высокая активность цериевого катализатора в процессах очистки парафиновых углеводородов методом каталитического гидрогенолиза, что создает предпосылки для синтеза ряда новых катализаторов превращений органических соединений.

УПРОЧНЕНИЕ ЛИТЫХ СТАЛЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ ИЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ ОБМАЗОК

Гурьев М.А., Иванов А.Г.,
Иванов С.Г., Гурьев А.М.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

Одним из важнейших эксплуатационных качеств деталей машин и инструмента является износостойкость, так как более 70% деталей машин и инструмента выходят из строя по причине износа. Существует множество способов упрочнения деталей машин и оборудования: накатка, применение различных технологий нанесения покрытий. Одним из наиболее простых в техническом плане и не требующим специального оборудования способом нанесения упрочняющих покрытий является диффузионное упрочнение, а в частности, диффузионное насыщение бором и другими элементами.

Традиционно используется диффузионное борирование для готовых изделий, когда операция упрочнения является окончательной. Однако в данном случае приходится учитывать влияние таких последствий как изменение геометрических размеров упрочненных деталей, которое неприемлемо для прецизионных изделий. А так же относительно высокую хрупкость получаемого диффузионного слоя при размерах самого слоя, не превышающих 350 мкм.

Указанных недостатков лишен способ поверхностного упрочнения, когда диффузионное насыщение и процесс изготовления совмещены в единый процесс. Такая комбинация возможно только при изготовлении деталей машин и инструмента методами литья. При этом получаются упрочненные слои, имеющие толщину до 5 мм, обладающие высокими износостойкостью и пластичностью слоя.

В данной работе проводили упрочнение сталей 35Л и 110Г13Л литьем в форму из кварцевого песка различными методами из смеси на основе карбида бора, нанесенной на поверхность литейной формы. Установлено, что диффузионный слой, полученный при литье имеет на порядок большую толщину по сравнению с диффузионными слоями, полученными методами химико-термической обработки (ХТО). Строение диффузионного слоя, полученного упрочнением при литье, также претерпевает значительные изменения по сравнению с химико-термической обработкой: игольчатое строение, присущее боридным слоям, полученным методами ХТО исчезает, переходя в литую боридную эвтектику. Микротвердость слоев, получаемых в процессе литья несколько ниже, чем у слоев, получаемых методами ХТО, однако это компенсируется их значительно возросшей пластичностью, что позволяет использовать литые диффузионно-упрочненные детали при повышенных ударных нагрузках без опасности скалывания слоя.

При упрочнении по аналогичной технологии стали 110Г13Л можно сделать вывод, что толщина слоя, получающегося при поверхностном легировании сталей различного химического состава толщина диффузионного слоя слабо зависит от марки стали в отличие от диффузионного упрочнения в твердой фазе. При этом слой, получившийся на стали 110Г13Л все же значительно отличается от слоя на стали 35Л: полученный слой имеет четкую границу, делящую его на два подслоя, четко разграниченные по цветам. Более темный цвет верхнего подслоя обусловлен выделениями пластинчатого углерода вследствие вытеснения его бором из карбидов. Так как данная марка стали содержит довольно много углерода, то бор, диффундирующий с поверхности изделия в процессе охлаждения отливки, вытесняет углерод из растворов и соединений. Светлый подслой представляет собой боридную эвтектику. Выделение углерода в данном случае не происходит, так как диффузия бора на глубине около 1 мм от поверхности происходит довольно слабо и новые атомы бора практически не поступают. Данный слой представляет собой структуру, сформировавшуюся в результате взаимодействия расплавленного металла с борирующей обмазкой и впоследствии слабо подвергавшуюся другим воздействиям.

По результатам исследований разработан новый способ упрочнения стальных изделий, получено 2 патента РФ на изобретение и подана заявка на получение патента.