

*На правах рукописи*

САХИБГАРЕЕВ САМАТ РИФОВИЧ



**ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ  
И ЛЕГКИХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ  
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Уфа – 2023

Работа выполнена на кафедре «Физическая и органическая химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор  
**Бадикова Альбина Дарисовна**

Официальные оппоненты: **Волошин Александр Иосифович**  
доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
ООО «РН-БашНИПИнефть» /  
старший эксперт Бюро старших экспертов

**Джалилова София Насибуллаевна**  
кандидат технических наук  
ФГАОУ ВО «Национальный  
исследовательский Томский  
политехнический университет» /  
доцент отделения нефтегазового дела  
Инженерной школы природных ресурсов

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Самарский государственный  
технический университет», г. Самара

Защита диссертационной работы состоится «25» мая 2023 г. в 12:30 на заседании диссертационного совета 24.2.428.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Удалова Елена Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования**

Поиски решения задачи рационального использования добываемой нефти и совершенствования структуры вторичных процессов ее переработки в значительной степени опираются на стратегию развития высокотехнологичных схем использования нефти с внедрением инноваций в области эффективной каталитической переработки нефтегазовых ресурсов. Новые отечественные разработки каталитических технологий на данный момент пока еще не вносят ощутимого вклада в интегральные показатели состояния отрасли. Один из действенных векторов развития нефтегазопереработки предполагает поиск и изучение новых катализаторов, позволяющих перенести акценты на вторичные каталитические процессы, открывающие перспективы повышения объемов производства качественных нефтепродуктов для отечественного и мирового рынка. Непрерывное развитие и повышение технического уровня процессов с применением новых каталитических систем предполагает необходимость исследований не только для выявления и исследования эффективных катализаторов, их свойств и путей модификации, но и для глубокого изучения ключевых механизмов химических реакций, протекающих при их использовании. Такие подходы позволяют более полно представлять картину основных стадий каталитического процесса, иметь более четкое представление об элементарных реакциях, протекающих на промежуточных этапах превращений углеводородов и гибко управлять селективностью процесса в целом для решения поставленных актуальных задач.

*Исследование выполнено в рамках грантов по программам: «УМНИК» (2019 г.) по теме: «Разработка катализатора деструктивной переработки высококипящего нефтяного сырья» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере; «Конкурс на получение грантов в форме субсидий в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых» (2022 г.) по теме: «Разработка уникальной каталитической системы для крекинга различного углеводородного сырья».*

### **Степень разработанности темы**

Переработке нефтяных остатков и попутного нефтяного газа термическими и каталитическими методами посвящены работы Хаджиева С.Н., Кадиева Х.М., Ахметова А.Ф., Теляшева Э.Г., Гимаева Р.Н., Хайрудинова И.Р., Шириязданова Р.Р., Давлетшина А.Р., Цадкина М.А., Мустафина И.А., Восмерикова Л.Н., Восмериковой А.А., Тыщенко В.А., Аджиева А.Ю., Елецкого П.М., Лаппаса А.А. и др. Труды указанных авторов содержат исследования по определению состава и свойств тяжелой нефти, нефтяных остатков, природного нефтяного газа и показывают возможность их использования в переработке.

Заявленная в представленной диссертационной работе тема каталитических превращений тяжелых нефтяных остатков (ТНО) и смеси предельных углеводородов  $C_1-C_5$  в присутствии металлокомплексных каталитических систем на основе неорганических хлоридов до настоящего времени недостаточно глубоко изучена.

Создание новых каталитических систем для квалифицированного использования и эффективного превращения такого малоценного сырья, как тяжелые нефтяные остатки (ТНО) и смеси предельных газообразных углеводородов в целевые продукты имеет важное практическое значение.

### **Соответствие паспорту научной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 1.4.12.: «изучение и разработка процессов превращения нефти в химические продукты (полупродукты, мономеры и др.)». Область исследования: «глубокая переработка нефти, утилизация побочных продуктов и отходов» (п.5).

**Целью работы** является исследование закономерностей химических превращений компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций в присутствии каталитических систем с новыми металлокомплексными активными центрами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- осуществить подбор активных электрофильных добавок на основе хлоридов металлов и устойчивых носителей, разработать методику получения на их основе металлокомплексных каталитических систем для превращения компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций;
- исследовать влияние электрофильной добавки на физико-химические свойства металлокомплексных каталитических систем;
- изучить влияние металлокомплексной каталитической системы на селективность, кинетические закономерности и механизм терموкаталитического превращения компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций на примере модельных углеводородов (декалина, нафталина, гексадекана, пропана) при температуре 450-550 °С;
- установить технологические параметры проведения терموкаталитических превращений тяжелого нефтяного и газообразного сырья;
- изучить стабильность металлокомплексных каталитических систем методом многократной окислительной регенерации.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые для терموкаталитических превращений компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций использованы металлокомплексные каталитические системы на основе неорганических хлоридов ( $\text{NaCl}$  и  $\text{FeCl}_3$ ).
2. Разработана методика модифицирования комплексной солью тетрахлорферратом натрия носителей: цеолитов Y в кислой и натриевой формах, безводных  $\text{BaCl}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
3. Установлено, что кристаллы металлокомплексных каталитических систем на основе цеолитсодержащих носителей  $\text{NaY}$  и  $\text{HYmm}$ , модифицированных тетрахлорферратным комплексом, представляют собой псевдосферические агрегаты размером ~ от 5 до 6 мкм, состоящие из нанокристаллов кубической формы размером от 200 до 300 нм. Кристаллы образца имеют размеры от 1 до 2 мкм и представляют собой сростки тонких пластин. Для образцов каталитических систем на основе  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются образования более крупных кристаллов с кубическими формами, размеры которых достигают до 20 мкм.

4. Установлены маршруты превращений модельных углеводородов (декалина, нафталина, гексадекана, пропана) в присутствии металлокомплексной каталитической системы в интервале температур 450-550 °С на основе результатов хромато-масс-спектрометрии и кинетического анализа; определены эффективные кинетические константы реакций.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании возможности использования металлокомплексных каталитических систем на основе неорганических хлоридов для термокаталитического превращения тяжелых нефтяных остатков и смеси предельных углеводородов  $C_1-C_5$ . Разработаны кинетические модели превращения модельных углеводородов, рассчитаны эффективные константы протекания конкурирующих реакций.

Практическая значимость заключается в том, что полученные в работе результаты могут быть использованы при создании новых каталитических систем комплексного действия, характеризующихся высокой активностью и селективностью термокаталитического превращения, как тяжелого остаточного сырья, так и смеси предельных углеводородов  $C_1-C_5$  с получением компонентов моторных топлив, и легких ненасыщенных углеводородов состава  $C_2-C_4$ , являющихся ценным сырьем для нефтехимического синтеза.

Личный вклад автора состоит в подготовке литературного обзора, постановке задач исследования, осуществлении экспериментов по синтезу металлокомплексных каталитических систем с различными носителями: цеолитами  $Y$  в  $H^+$  и  $Na^+$  формах,  $BaCl_2$  и  $\gamma-Al_2O_3$ , экспериментальному исследованию термокаталитического превращения модельных углеводородов, мазута, тяжелого вакуумного газойля, а также в анализе и систематизации полученных результатов и их подготовке к публикации и дальнейшей апробации.

#### **Методология и методы исследования**

Методология исследований заключалась в изучении термокаталитических превращений компонентов высококипящего нефтяного и газообразного сырья в присутствии металлокомплексных каталитических систем посредством газовой хромато-масс-спектрометрии и кинетического анализа.

При проведении экспериментов использовались методы анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), определение статической адсорбционной емкости каталитических систем, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), термогравиметрический анализ (ТГА), газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХМС), газовая хроматография (ГХ), окислительная регенерация каталитических систем.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Методика модифицирования активной электрофильной добавкой тетрахлорферрата натрия (ТХФН) поверхностей различных носителей с целью получения активных форм металлокомплексных каталитических систем; физико-химические характеристики полученных каталитических систем.
2. Механизм термокаталитического превращения компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций на примере модельных углеводородов (декалина, нафталина, гексадекана, пропана) в условиях каталитического крекинга на основе результатов хромато-масс-спектрометрии и кинетического анализа.

3. Термокаталитическая конверсия тяжелых нефтяных остатков и смеси предельных углеводородов  $C_1-C_5$  в присутствии металлокомплексной каталитической системы; выбор рабочих условий проведения процесса. Окислительная регенерация закоксованной поверхности катализатора.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Степень достоверности обеспечивалась применением широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, и обусловлена использованием современных средств анализа. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные результаты исследований диссертации докладывались и обсуждались на XXXII Международной научно-технической конференции «Реактив-2019» (Уфа, 2019); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 2020; 2021); XIII-XV Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2020; 2021; 2022); XXXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Уфа, 2020); 74-ой Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (Ярославль, 2021); II Международной научной конференции «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии» (Сумгаит, 2021).

#### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 45 научных трудах, в том числе: 9 статей опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, из них 2 статьи в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus и WoS; 33 работы в материалах международных, всероссийских конференций и в сборниках научных трудов; получено 3 патента РФ.

#### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа изложена на 169 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 159 наименований, содержит 31 таблицу и 52 рисунка.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** посвящена обзору отечественных и зарубежных литературных источников по теме диссертации. Приведен краткий литературный обзор, в котором сделан анализ современных представлений о термических и каталитических процессах превращения тяжелого и легкого нефтяного сырья, а также их отдельных компонентов. Рассмотрены современные каталитические

системы в переработке и изучены новые подходы в модифицировании каталитических систем; изучены маршруты превращений на основании кинетического анализа.

**Во второй главе** обоснован выбор объектов исследования, описаны методики получения и анализ физико-химических свойств металлокомплексных каталитических систем.

Определение равновесных адсорбционных емкостей опытных каталитических систем проводили «эксикаторным» методом. Их фазовый состав определяли с помощью метода РФА. Съёмки дифрактограмм проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) с монохроматизированным излучением, представляющим собой  $\text{Cu-K}\alpha$ , при напряжении – 40 kV и силе тока – 40 mA. Морфологию и размер кристаллов металлокомплексных каталитических систем изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Съёмка изображений велась в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Дериватографическое (или дифференциальное термическое) исследование металлокомплексных каталитических систем проводили на установке «Thermoscan-2». Окислительную регенерацию опытных металлокомплексных каталитических систем проводили на автоматизированной установке с безградиентным реактором в режиме виброожижения. Состав газообразных продуктов определяли на газовом хроматографе Хроматэк – Кристалл 5000 на капиллярной колонке с использованием детектора ДТП. Жидкие продукты анализировали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms.

Каталитические свойства металлокомплексных каталитических систем исследовали на проточной установке со стационарным слоем катализатора в диапазоне температур 450–550 °С, объемной скорости подачи сырья 1,0–4,0 ч<sup>-1</sup>.

**В третьей главе** представлено получение активной электрофильной добавки тетрахлорферрата натрия  $\text{NaFeCl}_4$  (ТХФН) с дальнейшим модифицированием поверхностей цеолитсодержащих носителей Y в  $\text{Na}^+$ - и в  $\text{H}^+$ -формах,  $\text{BaCl}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , где на долю комплекса приходится 5–30 % мас. к носителю. В результате разработаны способы получения четырех видов металлокомплексных каталитических систем:  $\text{NaFeCl}_4/\text{цеолит NaY}$ ,  $\text{NaFeCl}_4/\text{цеолит HYmm}$ ;  $\text{NaFeCl}_4/\text{BaCl}_2$ ;  $\text{NaFeCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что модифицированием поверхностей носителей активной электрофильной добавкой ТХФН можно расширить интервал распределения пор по размерам (Таблица 1).

Установлено, что полученные металлокомплексные каталитические системы характеризуются развитой пористой поверхностью, где суммарный объем пор составляет 0,40–0,65 см<sup>3</sup>/г, и уменьшение суммарного объема пор ( $V_\Sigma$ ) происходит в ряду носителей:  $\text{HYmm} > \text{NaY} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{BaCl}_2$ .

Показано, что в процессе нанесения ТХФН на поверхность активного носителя не происходит морфологических структурных изменений и выделения существенного количества аморфной фазы активного носителя. Величины относительной степени кристалличности решеток носителей после модифицирования остаются практически неизменными.

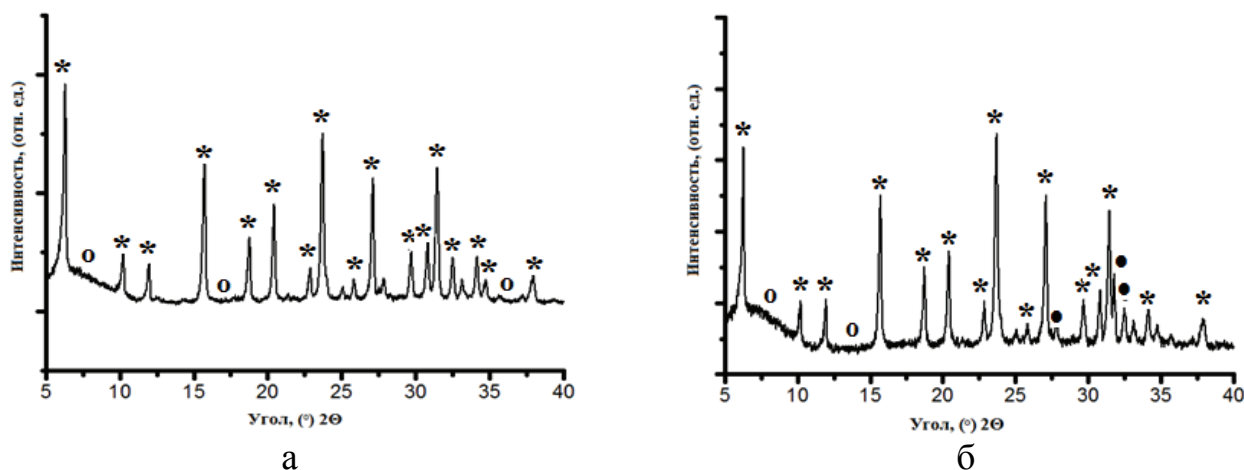
Таблица 1 – Характеристики пористой структуры образцов опытных каталитических систем

Образцы катализаторов	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г			
	микро-	мезо-	макро-	общий
NaY	0,2663	0,0964	0,1227	0,4854
5% NaFeCl <sub>4</sub> /цеолит NaY	0,1900	0,1338	0,1983	0,5221
10% NaFeCl <sub>4</sub> /цеолит NaY	0,1814	0,1345	0,2148	0,5307
20% NaFeCl <sub>4</sub> /цеолит NaY	0,1604	0,1411	0,2106	0,5121
30% NaFeCl <sub>4</sub> /цеолит NaY	0,1805	0,1039	0,1989	0,4833
HYmmm	0,2073	0,1292	0,1661	0,5026
5% NaFeCl <sub>4</sub> /цеолит HYmmm	0,2400	0,1395	0,2003	0,5798
10% NaFeCl <sub>4</sub> /цеолит HYmmm	0,2201	0,1262	0,2890	0,6353
20% NaFeCl <sub>4</sub> /цеолит HYmmm	0,2105	0,1662	0,1905	0,5672
30% NaFeCl <sub>4</sub> /цеолит HYmmm	0,1903	0,1542	0,2031	0,5476
5% NaFeCl <sub>4</sub> /BaCl <sub>2</sub>	0,3084	0,0532	–	0,3616
10% NaFeCl <sub>4</sub> /BaCl <sub>2</sub>	0,3165	0,0485	0,0081	0,3731
20% NaFeCl <sub>4</sub> /BaCl <sub>2</sub>	0,3288	0,0595	0,0074	0,3957
30% NaFeCl <sub>4</sub> /BaCl <sub>2</sub>	0,3197	0,0572	0,0090	0,3859
5% NaFeCl <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2072	0,1427	0,1458	0,4957
10% NaFeCl <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2258	0,1380	0,1466	0,5104
20% NaFeCl <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2223	0,1307	0,1519	0,5049
30% NaFeCl <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2170	0,1276	0,1417	0,4863

На основании величин равновесных адсорбционных емкостей пор металлокомплексных каталитических систем для дальнейших исследований выбраны системы с наиболее развитой пористой поверхностью: 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит NaY; 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит HYmmm; 10% NaFeCl<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 20% NaFeCl<sub>4</sub>/BaCl<sub>2</sub>, как наиболее перспективные.

Для идентификации и обнаружения наличия распределения фаз различной степени кристалличности, структуры поверхности носителей электрофильного тетрахлорферратного комплекса во всех четырех металлокомплексных каталитических системах проведен рентгенофазовый анализ в области углов  $2\theta$  от 5 до 40 ° с шагом 1°/мин. Рентгенограммы металлокомплексных каталитических систем с активной добавкой ТХФН отражают все типичные пики исходных носителей, однако в области 15–40 ° угла  $2\theta$  наблюдается появление новых рентгеновских пиков, что свидетельствует о наличии на поверхности изучаемых активных носителей новых структурных образований, отвечающих локализации молекул тетрахлорферратного комплекса. В качестве примера на Рисунке 1 приводятся рентгенограммы исходного носителя HYmmm и модифицированной добавкой ТХФН формы – 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит HYmmm. Для всех четырех металлокомплексных каталитических систем установлено, что модифицирование активной добавкой не вызывает разрушения пористой структуры исходных носителей, степень кристалличности сохраняется на прежнем уровне.

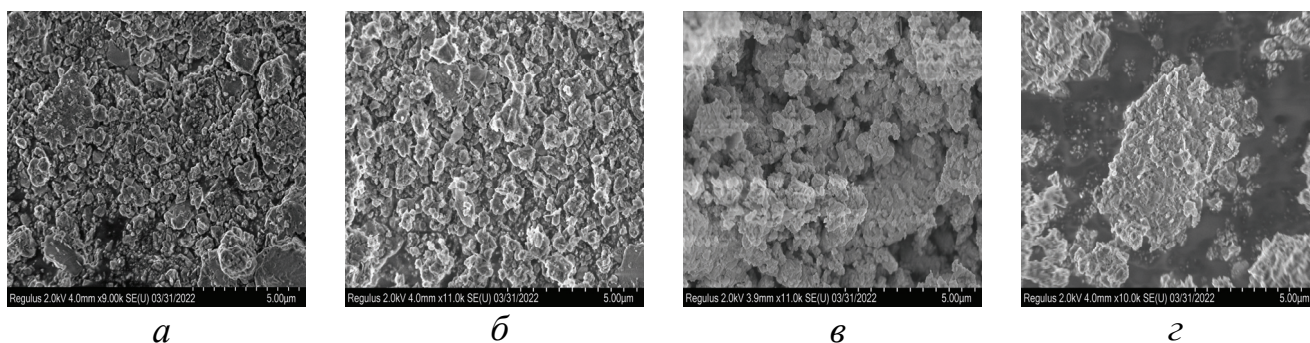




*a* – *HYmtt*; *б* – 10%  $\text{NaFeCl}_4/\text{цеолит } \text{HYmtt}$

Рисунок 1 – Рентгенограммы исходных и модифицированных носителей

Для оценки морфологической характеристики поверхности металлокомплексных каталитических систем получены снимки поверхностей образцов сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) с использованием оптического зонда (Рисунок 2).



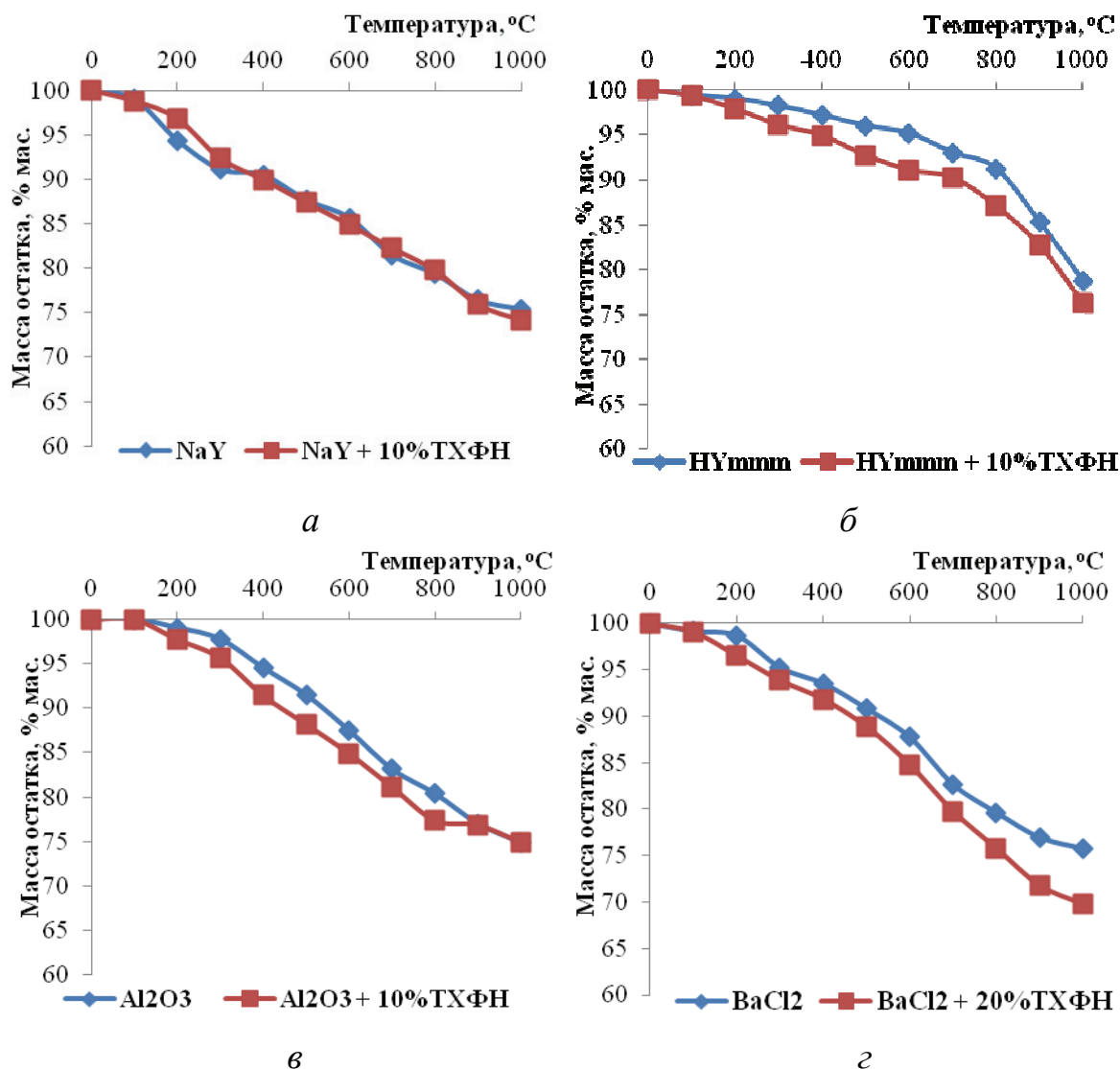
*a* – 10%  $\text{NaFeCl}_4/\text{цеолит } \text{NaY}$ ; *б* – 10%  $\text{NaFeCl}_4/\text{цеолит } \text{HYmtt}$ ;  
*в* – 10%  $\text{NaFeCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; *г* – 20%  $\text{NaFeCl}_4/\text{BaCl}_2$

Рисунок 2 – Снимки СЭМ порошкообразных металлокомплексных каталитических систем

Снимками СЭМ установлено, что поверхность каталитической системы 10%  $\text{NaFeCl}_4/\text{цеолит } \text{NaY}$  состоит из кристаллов с псевдосферической морфологией размерами 3–9 мкм (Рисунок 2*а*). Поверхность цеолитсодержащей металлокомплексной каталитической системы 10%  $\text{NaFeCl}_4/\text{цеолит } \text{HYmtt}$  представляет собой псевдосферические агрегаты размером ~ 5–6 мкм, состоящие из нанокристаллов кубической формы размером 200–300 нм; сами кристаллы образца представляют собой сростки тонких пластин с размерами 1–2 мкм (Рисунок 2*б*).

Для образцов каталитических систем на основе  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10%  $\text{NaFeCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  и 20%  $\text{NaFeCl}_4/\text{BaCl}_2$  наблюдаются образования более крупных кристаллов с кубическими формами, размеры которых достигают 20 мкм (Рисунок 2 *в* и *г*, соответственно).

Оценку устойчивости металлокомплексных каталитических систем при сравнении с исходными носителями без модификации осуществляли методом дифференциального термического анализа (Рисунок 3).



*a* – NaY и 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит NaY; *б* – HYmmm и 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит HYmmm; *в* – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10% NaFeCl<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *г* – BaCl<sub>2</sub> и 20% NaFeCl<sub>4</sub>/BaCl<sub>2</sub>

Рисунок 3 – Дериватограммы образцов исходных носителей и металлокомплексных каталитических систем

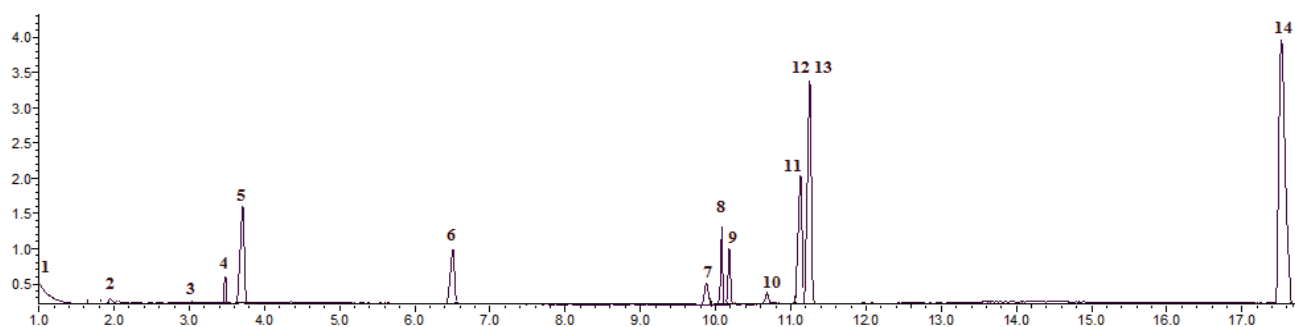
Обнаружено, что металлокомплексные каталитические системы проявляют высокую термическую стабильность до 1000 °C и лишь незначительно отклоняются в потере массы при сравнении с исходными носителями.

Таким образом, из четырех металлокомплексных каталитических систем 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит NaY; 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит HYmmm; 10% NaFeCl<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 20% NaFeCl<sub>4</sub>/BaCl<sub>2</sub>, согласно суммарному объему пор (0,65 см<sup>3</sup>/г) и термической стабильности (87% мас. при 800 °C) в качестве наилучшего образца выбран 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит HYmmm.

**В четвертой главе** изучен вероятный механизм химических превращений декалина, нафталина, гексадекана, пропана, как компонентов ТНО и легких нефтяных фракций  $C_1-C_5$ , в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10%  $NaFeCl_4$ /цеолит  $HYmm$  при температуре 550 °С. Описание механизма осуществлялось по следующему алгоритму: идентификация углеводородных соединений в реакционной смеси методом хромато-масс-спектрометрии во времени; построение кинетической модели на основании промежуточных соединений; получение кинетических кривых расходования промежуточных соединений; сопоставление уравнений кинетических кривых расходования промежуточных соединений с экспериментальными данными путем линейризации в координатах полученных уравнений; расчет констант скоростей расходования первичных молекулярных продуктов.

Для интерпретации протекания термокatalитических превращений модельных углеводородов в присутствии кислой каталитической системы приводился кинетический анализ для декалина.

При совместном воздействии на декалин металлокомплексной каталитической системы 10%  $NaFeCl_4$ /цеолит  $HYmm$  при 550 °С образовались первичные молекулярные продукты нафталин, бутилциклогексан, 1-метил-2-пропилциклогексан, 1,2-диэтилциклогексан, а также молекулярный водород и кокс (Рисунок 4).



1 – газообразные углеводороды и  $H_2$ ; 2 – метилбутан; 3 – метилциклопентан; 4 – циклогексан;  
 5 – бензол; 6 – толуол; 7 – этилбензол; 8 – *o*-ксилол; 9 – *p*-ксилол; 10 – *n*-этилтолуол;  
 11 – бутилциклогексан; 12 – 1-метил-2-пропилциклогексан; 13 – 1,2-диэтилциклогексан;  
 14 – нафталин

Рисунок 4 – Образование первичных молекулярных продуктов из декалина

Зависимость мольной доли исходного декалина и образующихся продуктов в реакционной системе от времени представлена на Рисунке 5.

Установлено, что вид кинетических кривых первичных молекулярных соединений реакции однозначно указывает на то, что они являются промежуточными продуктами, то есть вначале преобладает стадия образования, а затем на более глубоких стадиях начинают доминировать стадии расходования.

Образование первичных молекулярных продуктов из декалина, вероятно, происходит по следующим элементарным стадиям (Рисунок 6).

Декалин также подвергается дегидрированию с образованием нафталина.

Каталитическая изомеризация декалина включает стадии образования и расходования радикальных и ионных интермедиатов.

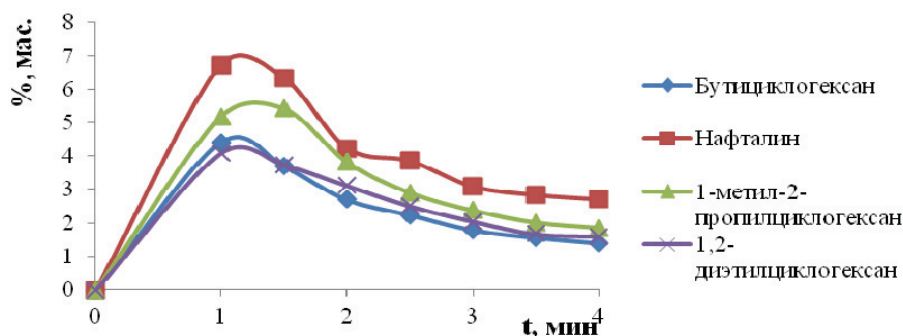


Рисунок 5 – Кинетические кривые образования и расходования первичных молекулярных продуктов при термокаталитической деструкции декалина

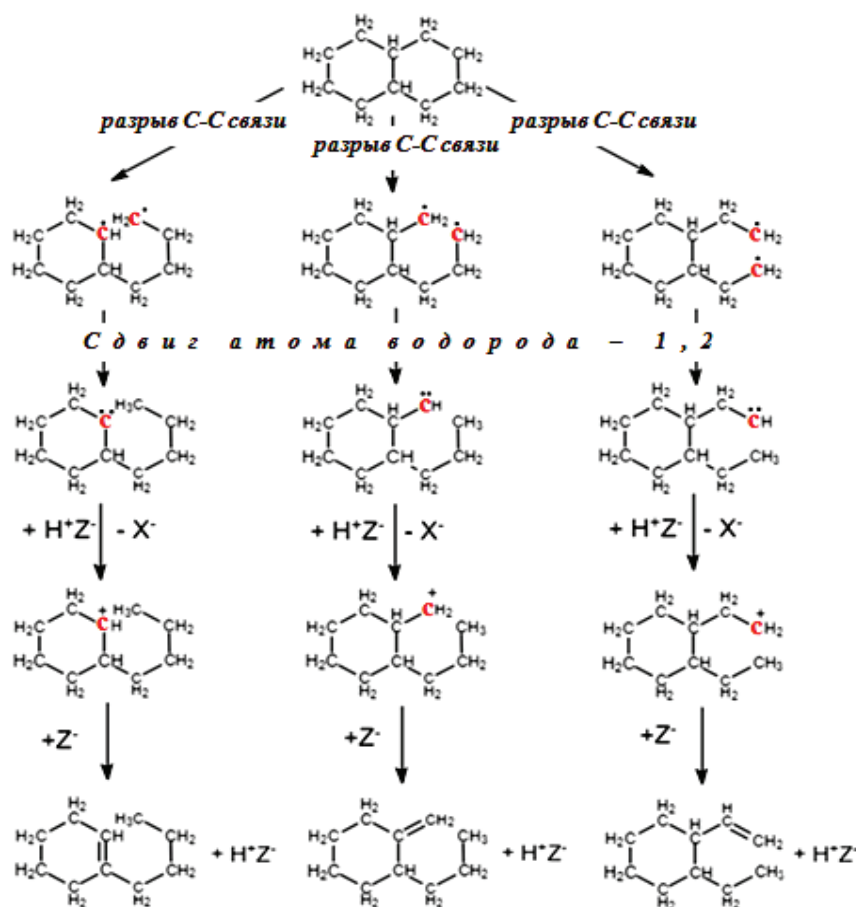


Рисунок 6 – Предполагаемый механизм превращения декалина в присутствии каталитической системы 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит HYmm

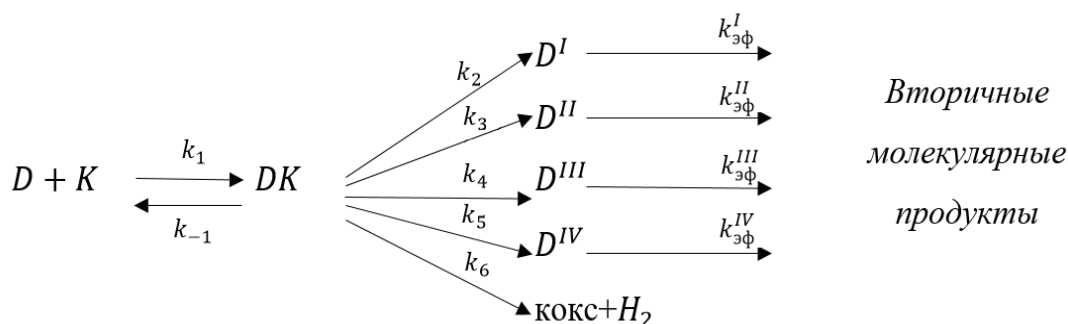
На первой стадии этих трех маршрутов при высокой температуре, вероятно, происходит гомолиз C-C связи с образованием бирадикального интермедиата, который быстро рекомбинирует с образованием карбена, который, в свою очередь, присоединяет протон твердого носителя H<sup>+</sup>Z<sup>-</sup> (подложки) каталитической системы, обладающей кислотными свойствами.

Далее карбокатион элиминирует протон, и образуются непредельные соединения. Такие непредельные углеводороды обнаружены в следовых количествах в ходе эксперимента.

За счет молекулярного водорода, образующегося по первому маршруту, параллельно с нафталином, происходит каталитическое гидрирование непредельных продуктов деструкции декалина, и образуются первичные молекулярные продукты, кинетические кривые которых приведены на Рисунке 5. Показано, что стадии образования радикальных интермедиатов и карбокатионов гидрирования непредельных соединений идут с высокой скоростью за время прогрева реакционной смеси и поэтому через 30 секунд от начала реакции каталитических превращений декалина (D) определяются нафталин ( $D^I$ ), бутилциклогексан ( $D^{II}$ ), 1-метил-2-пропилциклогексан ( $D^{III}$ ), 1,2-диэтилциклогексан ( $D^{IV}$ ).

Последующая деструкция этих веществ сопровождается образованием вторичных молекулярных продуктов.

В упрощенном виде без учета нелимитирующих элементарных стадий изучаемый процесс каталитических превращений декалина можно представить в виде кинетической схемы:



На первой стадии при взаимодействии декалина с каталитической системой  $K$  обратимо с константами скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$  образуется комплекс  $DK$ , который превращается в первичные молекулярные продукты с эффективными константами скорости  $k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$  согласно приведенной выше схемы элементарных стадий. Для обоснования соответствия данной схемы экспериментальным результатам проведен кинетический анализ.

Скорость изменения мольной доли декалина на образование комплекса с каталитической системой равна:

$$-\frac{dX^D}{dt} = k_1 \cdot X^D \cdot Y^K - k_{-1} \cdot Y^{DK} \quad (1)$$

где  $X^D$  – мольная доля декалина в реакционной смеси, определяемая экспериментально;

$Y^K$  – отражает массовую долю  $\text{NaFeCl}_4$  на твердом носителе,

$Y^{DK}$  – массовая доля комплекса ( $DK$ ) на твердом носителе.

В свою очередь скорость накопления комплекса определяется уравнением:

$$\frac{dY^{DK}}{dt} = k_1 \cdot X^D \cdot Y^K - (k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot Y^{DK} \quad (2)$$

При достижении равновесной концентрации комплекса  $\frac{dy^{DK}}{dt} = 0$ ;

$$k_1 \cdot X_{\text{равн}}^D \cdot Y^K = (k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot Y_{\text{равн}}^{DK} \quad (3)$$

Отсюда:

$$Y_{\text{равн}}^{DK} = \frac{k_1 \cdot X_{\text{равн}}^D \cdot Y^K}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6} = \frac{k_1 \cdot X^D \cdot Y^K}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6} \quad (4)$$

Как правило, концентрация комплекса мала, и поэтому в пределах ошибки эксперимента можно принять:

$$X_{\text{равн}}^D = X^D - Y_{\text{равн}}^{DK} \approx X^D \quad (5)$$

После подстановки  $Y^{DK}$  в уравнение (1), получим:

$$-\frac{dX^D}{dt} = k_1 \cdot X^D \cdot Y^K - \frac{k_1 \cdot k_{-1} \cdot X^D \cdot Y^K}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6} = \left( k_1 - \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6} \right) \cdot X^D \cdot Y^K = k_{\text{эф}} \cdot X^D \cdot Y^K, \quad (6)$$

где  $k_{\text{эф}} = k_1 - \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6}$ ,

Разделение переменных и интегрирование в пределах от начальной мольной доли  $X_0^D$  до текущей  $X_t^D$  и от  $t = 0$  до  $t$  с учетом постоянства массовой доли катализатора, дает уравнение кинетической кривой изменения мольной доли декалина:

$$\int_{X_0^D}^{X_t^D} -\frac{dX^D}{X^D} = \int_0^t k_{\text{эф}} \cdot Y^K dt$$

$$\ln X_t^D = \ln X_0^D - k_{\text{эф}} \cdot Y^K \cdot t = \ln X_0^D - k_{\text{эксп}} \cdot t, \quad (7)$$

где  $k_{\text{эксп}} = k_{\text{эф}} \cdot Y^K$ .

Кинетическая кривая расходования декалина (Рисунок 7) линеаризуется в координатах уравнения (7) с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0,99$  (Рисунок 8).

Трансформация кинетической кривой расходования декалина (Рисунок 7) в прямую линию (Рисунок 8) в координатах теоретически полученного уравнения кинетической кривой однозначно подтверждает правильный выбор элементарных стадий расходования декалина. Поэтому установлено, что кинетические закономерности расходования декалина адекватно описывают экспериментальные данные. По тангенсу угла наклона линейной трансформации кинетической кривой с использованием метода наименьших квадратов определили значение эффективной константы скорости  $k_{\text{эксп}} = 0,42 \pm 0,02 \text{ с}^{-1}$ .

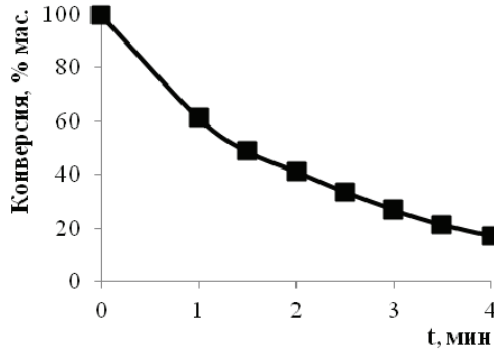


Рисунок 7 – Кинетическая кривая расходования декалина

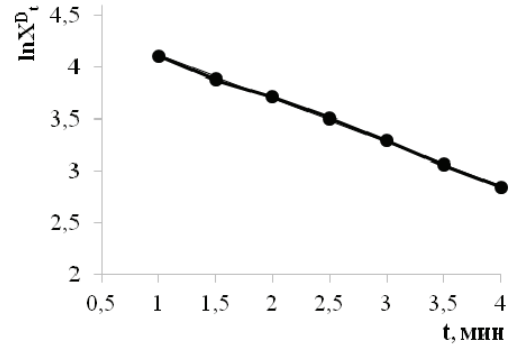


Рисунок 8 – Линеаризация кинетической кривой расходования декалина в координатах уравнения (7)

Нафталин, бутилциклогексан, 1-метил-2-пропилциклогексан, 1,2-диэтилциклогексан, как промежуточные продукты, образуются и одновременно расходуются, и поэтому скорость накопления этих продуктов в реакционной системе равна разности скоростей этих стадий с учетом (4):

$$\frac{dX^{DI}}{dt} = k_2 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK} - k_{\text{эф}}^I \cdot X^{DI} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6)} - k_{\text{эф}}^I \cdot X^{DI} \quad (8)$$

$$\frac{dX^{DII}}{dt} = k_3 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK} - k_{\text{эф}}^{II} \cdot X^{DII} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6)} - k_{\text{эф}}^{II} \cdot X^{DII} \quad (9)$$

$$\frac{dX^{DIII}}{dt} = k_4 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK} - k_{\text{эф}}^{III} \cdot X^{DIII} = \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6)} - k_{\text{эф}}^{III} \cdot X^{DIII} \quad (10)$$

$$\frac{dX^{DIV}}{dt} = k_5 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK} - k_{\text{эф}}^{IV} \cdot X^{DIV} = \frac{k_1 \cdot k_5 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6)} - k_{\text{эф}}^{IV} \cdot X^{DIV} \quad (11)$$

Для промежуточных веществ последовательных реакций интегрирование уравнений (8)-(11) дает уравнения кинетических кривых изменения мольной доли этих продуктов:

$$X_t^{DI} = \frac{k_2 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK}}{k_{\text{эф}}^I - k_2} \cdot (e^{-k_2 t} - e^{-k_{\text{эф}}^I t}) = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{\text{эф}}^I - k_2)} \cdot (e^{-k_2 t} - e^{-k_{\text{эф}}^I t}) \quad (12)$$

$$X_t^{DII} = \frac{k_3 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK}}{k_{\text{эф}}^{II} - k_3} \cdot (e^{-k_3 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{II} t}) = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{\text{эф}}^{II} - k_3)} \cdot (e^{-k_3 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{II} t}) \quad (13)$$

$$X_t^{DIII} = \frac{k_4 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK}}{k_{\text{эф}}^{III} - k_4} \cdot (e^{-k_4 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{III} t}) = \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{\text{эф}}^{III} - k_4)} \cdot (e^{-k_4 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{III} t}) \quad (14)$$

$$X_t^{DIV} = \frac{k_5 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK}}{k_{\text{эф}}^{IV} - k_5} \cdot (e^{-k_5 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{IV} t}) = \frac{k_1 \cdot k_5 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{\text{эф}}^{IV} - k_5)} \cdot (e^{-k_5 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{IV} t}) \quad (15)$$

Как видно из уравнений (12)-(15), значения текущих концентраций нафталина, бутилциклогексана, 1-метил-2-пропилциклогексана, 1,2-диэтилциклогексана будут, прежде всего, зависеть от соотношения экспонент в правой части уравнения. Рассмотрим на примере нафталина, два возможных варианта. Если  $k_2 \gg k_{3\Phi}^I$ , то  $e^{-k_{3\Phi}^I t} \gg e^{-k_2 t}$ . В этом случае в пределах ошибки эксперимента можно пренебречь величиной  $e^{-k_2 t}$ . Тогда

$$X_t^{DI} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^I - k_2)} \cdot (-e^{-k_{3\Phi}^I t}).$$

Логарифмирование этого уравнения приводит к следующему уравнению:

$$\ln X_D^I = \ln \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^I - k_2)} + k_{3\Phi}^I \cdot t \quad (16)$$

Как следует из уравнения (16), концентрация нафталина по ходу реакции должна возрастать, что принципиально не соответствует экспериментально наблюдаемой кинетической кривой (Рисунок 5).

При  $k_{3\Phi}^I \gg k_2$ , соотношение экспонент  $e^{-k_2 t} \gg e^{-k_{3\Phi}^I t}$  и поэтому можно в пределах ошибки эксперимента принять  $X_t^{DI} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^I - k_2)} \cdot e^{-k_2 t}$ . После логарифмирования уравнение кинетической кривой изменения мольной доли нафталина предстает в виде:

$$\ln X_t^{DI} = \ln \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^I - k_2)} - k_2 \cdot t \quad (17)$$

Уравнение (17) адекватно описывает кинетическую кривую (Рисунок 5) расходования нафталина (в интервале времени после прохождения максимума на кинетической кривой), о чем свидетельствует линейная зависимость экспериментальных данных в координатах этого уравнения (Рисунок 9) с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0,98$ .

Аналогичный подход к анализу уравнений (13)-(15) позволяет также получить уравнения кинетических кривых изменения мольной доли бутилциклогексана, 1-метил-2-пропилциклогексана, 1,2-диэтилциклогексана:

$$\ln X_t^{DII} = \ln \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^{II} - k_3)} - k_3 \cdot t \quad (18)$$

$$\ln X_t^{DIII} = \ln \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^{III} - k_4)} - k_4 \cdot t \quad (19)$$

$$\ln X_t^{DIV} = \ln \frac{k_1 \cdot k_5 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^{IV} - k_5)} - k_5 \cdot t \quad (20)$$

В координатах уравнений (18)–(20) экспериментальные результаты по расходованию бутилциклогексана, 1-метил-2-пропилциклогексана, 1,2-диэтилцик-



логексана также дают линейные зависимости с коэффициентами корреляции  $R^2 = 0,96-0,98$  согласно методу наименьших квадратов (Рисунок 10).

Из линейной трансформации в виде тангенса угла наклона определены значения констант скоростей (Таблица 2).

Таблица 2 – Константы скорости расходования первичных молекулярных продуктов из декалина

Соединение	нафталин	бутилциклогексан	1-метил-2-пропилциклогексан	1,2-диэтилциклогексан
Константа скорости, $k, c^{-1}$	$0,311 \pm 0,005$	$0,399 \pm 0,006$	$0,478 \pm 0,005$	$0,168 \pm 0,003$

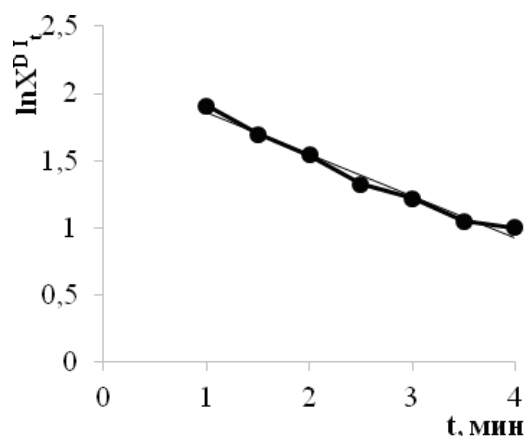


Рисунок 9 – Линеаризация кинетической кривой расходования нафталина

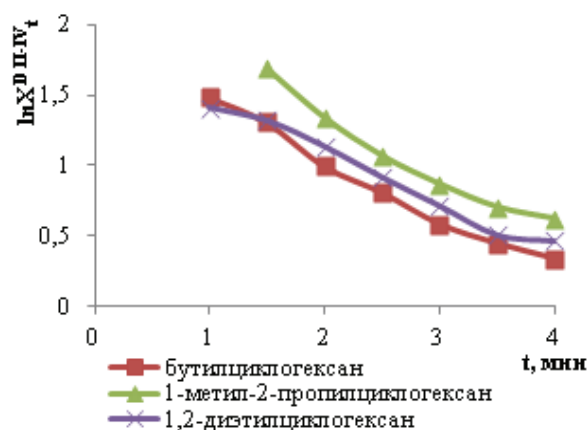


Рисунок 10 – Линеаризация кинетических кривых расходования первичных молекулярных продуктов

На основании теоретически полученных уравнений кинетических кривых (18)–(20) установлено, что предлагаемая кинетическая модель адекватно описывает механизм элементарных стадий термокatalитических превращений декалина.

Общее уравнение, описывающее все кривые расходования (после достижения максимальной концентрации) первичных молекулярных продуктов из декалина можно представить в виде:

$$\ln X_t^{DN} = \ln \frac{k_1 \cdot k_{n+1} \cdot X^D \cdot \gamma^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^n - k_{n+1})} - k_{n+1} \cdot t. \quad (21)$$

Аналогично рассмотрен механизм для остальных трех модельных углеводородов.

Хроматографически установлено, что на первом этапе каталитического превращения нафталина выделяются значительные количества таких продуктов, как бензол, толуол и *o*-ксилол при 550 °С. Их образование можно представить в виде следующей последовательности элементарных стадий. На поверхности каталитической системы (К) кислотного типа адсорбируется молекулярный водород, образующийся параллельно с коксом:  $H_2 + H^+Z^- \leftrightarrow H^+ \cdots H \cdots HZ^-$ . Образовавшийся ионный каталитический центр образует  $\pi$ -комплекс с исходной

молекулой нафталина, который далее подвергается согласованному гидрированию за счет молекулярного водорода в газовой фазе с разрывом С-С-связи в одном из ароматических колец нафталина. Образовавшийся интермедиат после повторного согласованного гидрирования за счет молекулярного водорода в газовой фазе и разрыва С-С связи подвергается распаду по двум маршрутам (Рисунок 11).

При термokatалитическом превращении гексадекана хроматографически установлено образование спектра первичных насыщенных и ненасыщенных соединений: октан, октен-3, октен-4, декан, додекан, 2,3-диметилдекан, 2-метилдодекан, тридекан, 2-метилтридекан, 6-метилтридекан, 2,3-диметилдодекан, тетрадекан при 550 °С. В исследуемых температурных условиях и в присутствии кислой каталитической системы реакция, вероятно, протекает по смешанному радикально-карбоний-ионному механизму с согласованным разрывом и образованием новых связей.

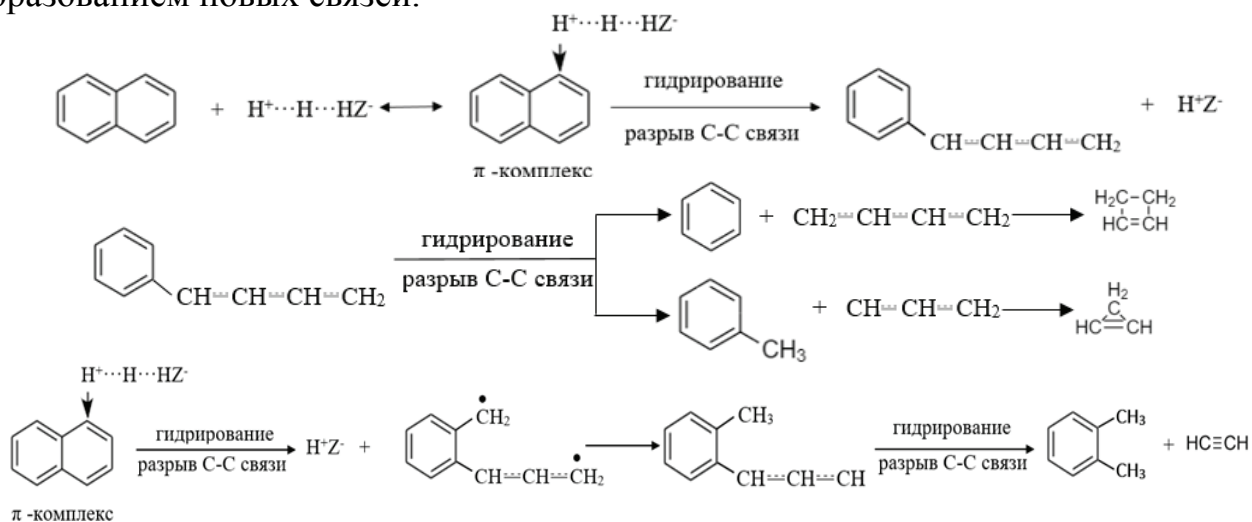


Рисунок 11 – Предполагаемый механизм превращения нафталина в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmmm

Этому предположению соответствуют эффективные величины энергий активации термokatалитических процессов. Моделирование с использованием гексадекана показывает, что с высокой долей вероятности карбоний-ионы, образующиеся на промежуточных стадиях процесса, очень быстро включаются в реакции с передачей заряда на углеводородные цепочки, и такой перенос заряда продолжается до тех пор, пока обеспечивается доступность С-С-связей углеводородных соединений, контактирующих с активными центрами поверхности каталитической системы. Однако наиболее просто по продуктам термokatалитического превращения гексадекана можно ограничиться описанием свободнорадикальных превращений, что не противоречит идентифицированным первичным продуктам. В ходе процесса образуются радикальные частицы различной длины от  $C_1$  до  $C_{15}$  (Рисунок 12).

Особенности каталитических превращений пропана оценивались путем варьирования величин скорости подачи –  $0,5-4,0 \text{ ч}^{-1}$  и температуры процесса в пределах 450–550 °С. Выявлено, что выход жидкой фракции в изученных диапазонах составляет от 62 до 79 %, а конверсия пропана при относительно низких объемных скоростях подачи сырья составляет около 100%.

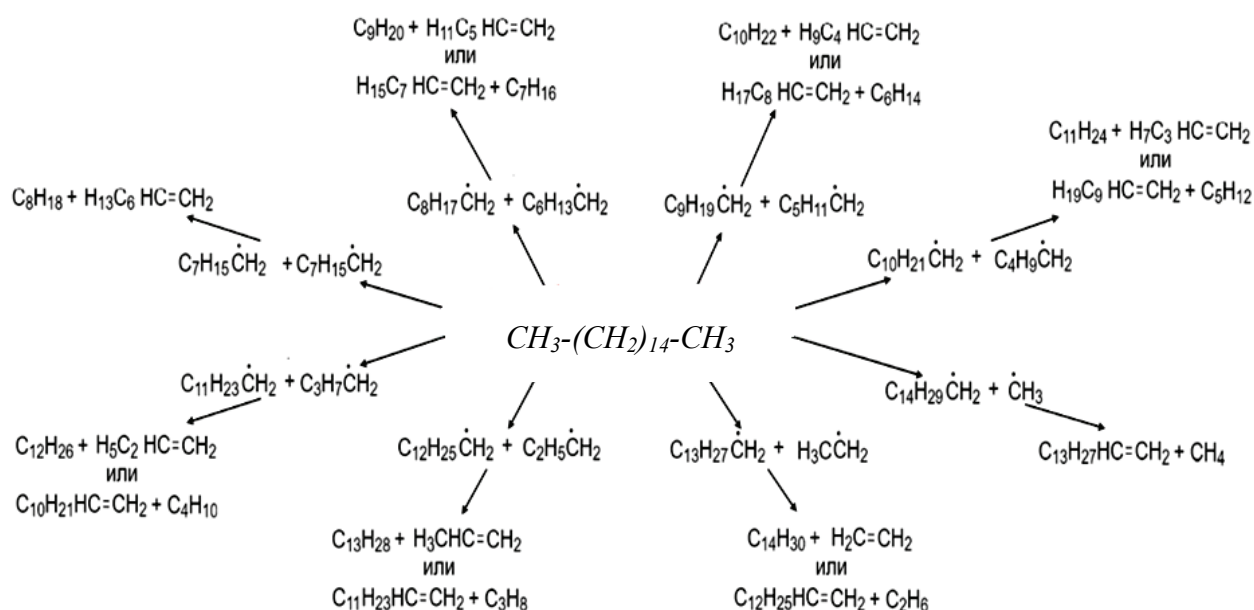
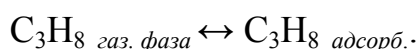
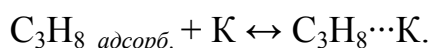


Рисунок 12 – Предполагаемый механизм превращения гексадекана в присутствии каталитической системы 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит HYmm

Полученные экспериментальные данные можно объяснить следующим образом. Пропан из газовой фазы равновесно адсорбируется на поверхности каталитической системы:



Затем адсорбированный пропан образует с активными центрами каталитической системы комплекс (равновесно):



Из этого комплекса образуются радикальные интермедиаты, а затем продукты реакции:



При больших скоростях потока из-за малого времени контакта лишь малая доля молекул пропана адсорбируется, т.е. молекулы  $C_3H_8$  не успевают образовать достаточно прочные связи с поверхностью каталитической системы и их выносит поток газа из реакционной зоны. С уменьшением скорости потока возрастает время контакта, и больше молекул  $C_3H_8$  успевают зафиксироваться на активных центрах (реакция идет только на активных центрах), поэтому большее число молекул  $C_3H_8$  вступают в реакцию, что приводит к возрастанию степени конверсии. При малых скоростях потока в условиях необходимого времени контакта степень конверсии становится высокой и мало меняется вследствие достижения равновесного состояния и образования максимальной концентрации  $C_3H_8 \cdots K$ , а также радикальных интермедиатов и продуктов. При больших скоростях потока равновесие не достигается.

Таким образом, разработанная металлокомплексная каталитическая система способна не только катализировать деструктивные превращения компонентов ТНО по смешанному механизму (радикально-карбоний-ионному), но и эффективно катализировать процессы сшивки промежуточных интермедиатов термокatalитической конверсии пропана.

**В пятой главе** представлены результаты применения металлокомплексной каталитической системы 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит HYmm в термокatalитических превращениях реальных объектов: мазута западно-сибирской нефти, тяжелого вакуумного газойля с установки АВТ-5 ПАО «Башнефть-Новоыл», смеси углеводородных газов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

На примере тяжелого вакуумного газойля показана эффективность в процессе термокatalитического превращения в температурном диапазоне 450-550 °С и режиме, отвечающем скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>. Установлено, что уже в низкотемпературном диапазоне отмечается эффективное превращение сырья в газообразные и жидкие продукты (Таблица 3).

Таблица 3 – Характеристики процесса каталитической конверсии тяжелого вакуумного газойля в температурном диапазоне 450–550 °С (скорость подачи сырья 2,0 ч<sup>-1</sup>)

Показатели	Температура, °С		
	450	500	550
Выход газообразных продуктов, % мас.	20,16	28,62	36,15
Состав газа, % мас.			
CH <sub>4</sub>	1,93	2,56	3,04
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3,09	4,33	5,38
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,12	2,65	2,93
H <sub>2</sub> S	0,17	0,42	0,60
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3,24	5,39	7,15
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,28	2,63	3,21
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,81	2,19	3,47
<i>Σ</i> <i>изо</i> , α-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1,52	2,56	3,74
<i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,87	2,34	2,47
<i>транс</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1,33	2,03	2,05
<i>цис</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,80	1,52	1,46
В том числе:			
<i>Σ</i> C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> олефинов, % мас.	9,98	15,83	19,78
<i>Σ</i> C <sub>4</sub> олефинов, % мас.	3,65	6,11	7,25
Выход жидких продуктов, % мас., в том числе:	82,81	69,48	61,73
выход светлых н.к. 350 °С, % мас.	68,53	60,17	57,42
выход бензиновой фракции, % мас.	45,10	43,29	43,16
кокс, % мас.	1,66	1,90	2,12

На Рисунке 13 показан компонентный состав газообразных и жидких продуктов превращения тяжелого вакуумного газойля при температуре 550 °С.

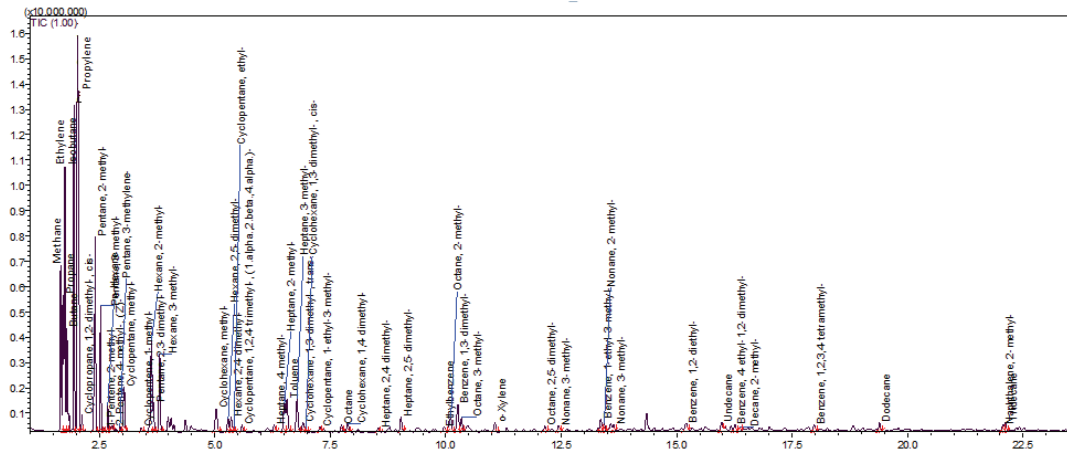


Рисунок 13 – Хроматограмма компонентного состава продуктов термокаталитического превращения тяжелого вакуумного газойля при 550 °С

Для выбора оптимальной скорости подачи сырья проведена серия экспериментов при варьировании объемной скорости подачи сырья при постоянной температуре 550 °С в пределах от 1,75 до 2,50 ч<sup>-1</sup> (Таблица 4).

Таблица 4 – Характеристики процесса термокаталитического превращения тяжелого вакуумного газойля в диапазоне скоростей подачи сырья 1,75–2,50 ч<sup>-1</sup> (температура 550 °С)

Показатели	Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>			
	1,75	2,00	2,25	2,50
Выход газообразных углеводородов, % мас.	35,32	36,15	34,71	33,15
Состав газа, % мас.				
СН <sub>4</sub>	3,20	3,04	2,88	2,69
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	5,16	5,38	5,32	5,28
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	2,97	2,93	2,86	2,61
Н <sub>2</sub> С	0,65	0,60	0,47	0,20
С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	6,88	7,15	7,06	6,95
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	3,39	3,21	3,32	3,01
<i>изо</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	3,40	3,47	3,24	2,89
Σ <i>изо</i> , α-С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	3,78	3,74	3,68	3,43
<i>н</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	2,52	2,47	2,39	2,17
<i>транс</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	1,94	2,05	2,11	1,90
<i>цис</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	1,43	1,46	1,38	1,24
В том числе:				
ΣС <sub>2</sub> –С <sub>4</sub> олефинов, %мас.	19,19	19,78	19,55	18,95
ΣС <sub>4</sub> олефинов, % мас.	7,15	7,25	7,17	6,78
Выход жидких продуктов, % мас., в том числе:				
выход светлых н.к. 350 °С, % мас.	57,49	57,42	58,74	57,24
выход бензиновой фракции, % мас.	43,10	43,16	43,80	43,89
кокс, % мас.	2,46	2,12	2,03	2,10

Экспериментальные данные статистически проанализированы с целью оптимизации условий максимальной эффективности металлокомплексной каталитической системы в процессе термокаталитического превращения (Рисунок 14).

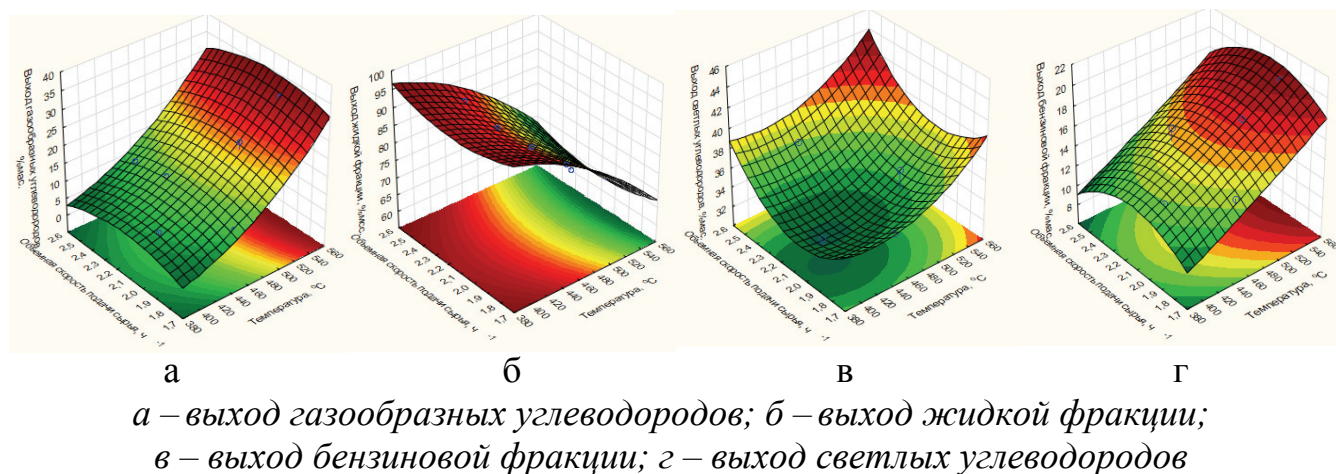


Рисунок 14 – Контурные графики «желательности» выходов целевых продуктов реакции термокаталитического превращения тяжелого вакуумного газойля

Математическое описание поверхностей отклика позволяет оптимизировать многофакторный процесс каталитического превращения тяжелого вакуумного газойля в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит HYmm и, в частности, установить, что ожидаемые максимальные значения выходов целевых продуктов в градиентных поверхностях наблюдаются при значениях скоростей подачи сырья в интервале 2,00-2,25 ч<sup>-1</sup> при температурах 480-550 °С.

Аналогично рассмотрены термокаталитические превращения для других реальных объектов.

Таким образом, использование металлокомплексной каталитической системы 10% NaFeCl<sub>4</sub>/цеолит HYmm позволяет эффективно перерабатывать многокомпонентное углеводородное сырье с получением высоких выходов целевых продуктов.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые доказана эффективность использования электрофильного комплекса тетрачлорферрата натрия – NaFeCl<sub>4</sub> (ТХФН) в качестве активной добавки (5–30 % мас.) к носителям на основе цеолитов NaY, HYmm и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub> для получения металлокомплексных каталитических систем. Показано, что введение добавки приводит к повышению микро-, мезо-, макропористой структуры в ряду носителей: BaCl<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NaY < HYmm (0,40, 0,51, 0,53, 0,65 см<sup>3</sup>/г, соответственно) и термоустойчивости выше 85% в условиях каталитического крекинга.
2. Установлено, что применение металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm в термокаталитическом превращении компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций (условия: температура 550 °С, скорость

подачи сырья  $2 \text{ ч}^{-1}$ ) на примере модельных углеводородов (декалин, нафталин, гексадекан, пропан) позволяет достичь максимального выхода алкенов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  до 14% мас., который увеличивается в ряду: нафталин < декалин < пропан < гексадекан; ароматических углеводородов до 72% мас. – в ряду: гексадекан < нафталин < декалин < пропан.

3. На основании хромато-масс-спектрометрического анализа состава продуктов термокаталитического превращения модельных углеводородов и кинетических исследований выявлено, что в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm процесс превращения реализуется по смешанному (карбоний-ионный и свободнорадикальный) механизму; реакции с согласованным разрывом связей исходных молекул протекают с дальнейшей изомеризацией радикалов интермедиатных структур в условиях процесса: температура  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , время 4 мин, скорость подачи сырья  $2 \text{ ч}^{-1}$ .
4. Доказано, что уравнения кинетических кривых исходных и промежуточных продуктов реакций адекватно описывают процесс расходования модельных углеводородов в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm (коэффициенты детерминации ( $R^2$ ) – 0,96–0,99); на основании кинетических моделей обоснована возможность выбора условий проведения процесса в зависимости от требуемого состава целевых продуктов
5. Впервые исследована активность металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm в процессе термокаталитических превращений тяжелого нефтяного и газообразного сырья при  $450\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$  и установлено, что в ее присутствии тяжелое нефтяное сырье (мазут западно-сибирской нефти, тяжелый вакуумный газойль) подвергается глубокому расщеплению с получением высоких выходов алкенов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  до 40% мас., светлых – до 70% мас. При термокаталитической конверсии смеси углеводородных газов  $\text{C}_1\text{--C}_5$  выход ароматических углеводородов достигает более 53% мас., а эффективность действия каталитической системы по наибольшему выходу  $\text{C}_2\text{--C}_4$  алкенов – до 28% мас.
6. Впервые изучен метод многократной окислительной регенерации металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm и показано, что в ряду пропан < декалин < нафталин < гексадекан наблюдается постепенное увеличение образования поверхностного кокса с 1,30 до 1,90 % мас. Выжиг кокса окислением кислородом воздуха в стационарном слое достигает 98–99 % мас. при температуре  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  и времени 3 ч.

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 45 научных трудах:

**9 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, из них 2 статьи в журналах, включенных в базу данных Web of Science и Scopus:**

1. Badikova, A.D., Catalytic Cracking of Fuel Oil on a Zeolite-Containing Chloroferrate Catalysts / A.D. Badikova, M.A. Tsadkin, S.R. Sakhibgareev, E.F. Gumerova, A.V. Rullo // Chemistry and Technology of Fuels and Oils.– 2022. – Т.58.– С.469-473.

2. Sakhibgareev, S.R., Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride / S.R. Sakhibgareev, M.A. Tsadkin, A.D. Badikova, E.F. Gumerova // ChemChemTech.– 2022. – Т. 65. – №9. – С.64-73.
3. Сахибгареев, С.Р. Каталитическое расщепление тяжелого вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе / С.Р. Сахибгареев, М.А. Цадкин, А.Д. Бадикова, Д.И. Бежан, Ш.Н. Бикбулатов, С.Р. Алтынбаев, В.А. Кожанов // НефтеГазоХимия. – 2022. – №4. – С.57-61.
4. Сахибгареев, С.Р. Каталитическое расщепление мазута на модифицированном металлхлоридном катализаторе / С.Р. Сахибгареев, М.А. Цадкин, А.Д. Бадикова, Ш.Н. Бикбулатов, С.Н. Матюшкин, В.Д. Новикова // Башкирский химический журнал.– 2022.– Т.29, №3.– С.78-83.
5. Сахибгареев, С.Р. Расщепление тяжёлого вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе / С.Р. Сахибгареев, М.А. Цадкин, А.Д. Бадикова, Гумерова Э.Ф., Ш.Н. Бикбулатов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2022.– №6.– С.15-18.
6. Сахибгареев, С.Р. Каталитический крекинг тяжелого вакуумного газойля на хлорферратном катализаторе / С.Р. Сахибгареев, М.А. Цадкин, А.Д. Бадикова, Д.И. Казанцева, Я.М. Арсланова, М.Э. Давудов // Вестник Башкирского университета.– 2022.– Т.27, №4.– С.981-986.
7. Сахибгареев, С.Р. Окислительная регенерация модифицированных металлхлоридных катализаторов / С.Р. Сахибгареев, М.А. Цадкин, А.Д. Бадикова, Е.В. Осипенко, В.А. Абдрахманов, А.Г. Мустафин // Нефтегазовое дело.– 2021.– №6.– С.158-172.
8. Сахибгареев, С.Р. Некоторые закономерности деструктивно-каталитической переработки нефтяного сырья на модифицированных катализаторах на основе хлоридов щелочноземельных металлов / С.Р. Сахибгареев, М.А. Цадкин, А.Д. Бадикова, Е.В. Осипенко // Башкирский химический журнал.– 2020.– Т.27, №3.– С.47-51.
9. Сахибгареев, С.Р. Высокотемпературная каталитическая деструкция мазута на модифицированном катализаторе на основе хлоридов металлов / С.Р. Сахибгареев, М.А. Цадкин, А.Д. Бадикова, О.А. Батраева, Е.В. Осипенко // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2020.– №10.– С.12-14.

**Получено 3 патента РФ:**

1. Патент РФ №2780730. Способ переработки мазута каталитическим крекингом в присутствии двойной соли  $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$  / Сахибгареев С.Р., Бадикова А.Д., Цадкин М.А. // 2022.– Бюл. №28.
2. Патент РФ № 2781095. Способ получения газообразных и жидких углеводородов деструктивно-каталитической переработкой пропана / Цадкин М.А., Сахибгареев С.Р., Бадикова А.Д., Гумерова Э.Ф. // 2022.– Бюл. №28.
3. Патент РФ №2776066. Способ приготовления катализатора переработки тяжелых нефтяных фракций / Абдрахманов Б.А., Бадикова А.Д., Гумерова Э.Ф., Осипенко Е.В., Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А. // 2022.– Бюл. №20.

**33 работы в материалах международных и всероссийских конференций и в сборниках научных трудов.**

*Автор выражает глубокую благодарность д.т.н., профессору М.А. Цадкину, д.х.н., профессору И.М. Борисову, к.х.н., доценту Э.Ф. Гумеровой, к.х.н. М.Р. Аглиуллину, д.х.н., профессору Б.И. Кутепову, к.х.н. А.Н. Хазиповой за внимание и участие в обсуждении работы.  
Автор признателен д.т.н., профессору А.Д. Бадиковой за организацию, поддержку и участие в работе.*