

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

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

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Бадикова Альбина Дарисовна

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6	
Глава 1	Химический состав тяжелых нефтяных остатков и газообразного углеводородного сырья, их характеристики и перспективы использования в реакциях превращения	12
1.1	Общая характеристика и химический состав тяжелых нефтяных остатков и газообразного углеводородного сырья	12
1.1.1	Формирование и общая характеристика тяжелых нефтяных остатков	12
1.1.2	Химический состав тяжелых нефтяных остатков	14
1.1.3	Формирование и общая характеристика попутного нефтяного газа	20
1.2	Превращения различного углеводородного сырья в современных процессах	21
1.2.1	Методы превращения тяжелых нефтяных остатков	21
1.2.2	Промышленные термokatалитические методы превращений тяжелых нефтяных остатков	26
1.2.3	Методы превращения попутного нефтяного газа	27
1.2.4	Промышленные термokatалитические методы переработки попутного нефтяного газа	29
1.3	Химизм процессов термokatалитических превращений и десульфуризации нефтяных остатков, попутного нефтяного газа	31
1.3.1	Термokatалитические превращения компонентов тяжелых нефтяных остатков	31
1.3.2	Кинетические исследования превращения тяжелых нефтяных остатков и отдельных компонентов	33
1.3.3	Методы десульфуризации тяжелых нефтяных остатков	35
1.3.4	Термokatалитические превращения легких углеводородных газов	37

1.4	Каталитические системы термокаталитических превращений высококипящего нефтяного сырья, смесей углеводородных газов и индивидуальных углеводородов	41
1.4.1	Каталитические системы в превращениях тяжелых нефтяных остатков	42
1.4.2	Каталитические системы в превращениях попутного нефтяного газа и отдельных компонентов	44
1.4.3	Модифицирование поверхности активных носителей каталитических систем в термокаталитических превращениях	47
	Выводы по главе 1	52
Глава 2	Характеристика объектов исследования, методики экспериментов, анализа сырья и продуктов	53
2.1	Объекты исследования, реагенты и вспомогательные вещества	53
2.2	Методики экспериментов	55
2.2.1	Методика приготовления металлокомплексных каталитических систем	55
2.2.1.1	Методика ионообменной обработки цеолита NaY	55
2.2.1.2	Методика проведения термopаровой обработки	57
2.2.1.3	Приготовление электрофильной модифицирующей добавки тетраxлорферрата натрия (NaFeCl ₄)	58
2.2.1.4	Приготовление металлокомплексных каталитических систем на основе электрофильной добавки NaFeCl ₄ с активными носителями	58
2.2.1.5	Приготовление носителей на основе хлорида бария и γ-оксида алюминия	59
2.2.2	Методика кинетического исследования термокаталитической конверсии модельных углеводородов	59
2.2.3	Проведение термокаталитических превращений углеводородов в проточном реакторе	60

2.3	Методики аналитического контроля	62
2.3.1	Исследование адсорбционных характеристик металлокомплексных каталитических систем	62
2.3.2	Методика определения химического состава цеолитсодержащих носителей	62
2.3.3	Дериватографическое исследование металлокомплексных каталитических систем	63
2.3.4	Исследование морфологии и рентгенофазовый анализ	63
2.3.5	Статистическая обработка результатов и математическое планирование эксперимента в программе «STATISTICA 13»	65
2.3.6	Хроматографический метод анализа газообразных и жидких продуктов термокatalитической конверсии	65
2.3.7	Окислительная регенерация каталитических систем	67
2.3.7.1	Методика определения кокса	67
2.3.7.2	Методика изучения окислительной регенерации закоксованных каталитических систем	67
	Выводы по главе 2	68
Глава 3	Металлокомплексные каталитические системы на основе неорганических хлоридов и их физико-химические свойства	69
3.1	Носители для металлокомплексных каталитических систем	69
3.2	Характеристики синтезированной активной электрофильной добавки тетрахлорфerrата натрия	70
3.3	Физико-химические характеристики металлокомплексных каталитических систем	72
3.3.1	Изучение характеристик пористой структуры	72
3.3.2	Исследование фазового состава	74
3.3.3	Исследование морфологии поверхностей каталитических систем	76
3.3.4	Исследование термической стабильности	78
	Выводы по главе 3	80

Глава 4	Кинетические исследования термokatалитической конверсии модельных углеводородов в присутствии металло-комплексной каталитической системы	81
4.1	Кинетические исследования химических реакций превращений модельных углеводородов тяжелых нефтяных остатков	82
4.1.1	Кинетические исследования превращений циклоалканов на примере декалина	82
4.1.2	Кинетический анализ протекания реакций превращения ароматических углеводородов на примере нафталина	95
4.1.3	Кинетические исследования химических реакций превращения парафиновых углеводородов на примере гексадекана	106
4.2	Особенности кинетических закономерностей термokatалитических превращений газообразных углеводородов на примере пропана	119
	Выводы по главе 4	127
Глава 5	Термokatалитические превращения различного углеводородного сырья в присутствии металлокомплексной каталитической системы	128
5.1	Термokatалитические превращения тяжелых нефтяных остатков	128
5.1.1	Переработка мазута западно-сибирской нефти	128
5.1.2	Переработка тяжелого вакуумного газойля	138
5.2	Термokatалитические превращения смеси углеводородных газов C ₁ -C ₅	142
5.3	Окислительная регенерация металлокомплексных каталитических систем	144
	Выводы по главе 5	148
	Заключение	149
	Список сокращений и условных обозначений	151
	Список использованной литературы	152

ВВЕДЕНИЕ

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 термокatalитического превращения компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций на примере модельных углеводородов (декалина, нафталина, гексадекана, пропана) при температуре 450-550 °С;
- установить технологические параметры проведения термокatalитических превращений тяжелого нефтяного и газообразного сырья;
- изучить стабильность металлокомплексных каталитических систем методом многократной окислительной регенерации.

Научная новизна работы

1. Впервые для термокatalитических превращений компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций использованы металлокомплексные каталитические системы на основе неорганических хлоридов (NaCl и FeCl_3).

2. Разработана методика модифицирования комплексной солью тетрахлорферратом натрия носителей: цеолитов Y в кислой и натриевой формах, безводных BaCl_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. Установлено, что кристаллы металлокомплексных каталитических систем на основе цеолитсодержащих носителей NaY и HYmmm, 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 BaCl_2 и Al_2O_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 термокatalитического 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 термокatalитического 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 термокatalитического 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 Российской Федерации.

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.

ГЛАВА 1 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И ГАЗООБРАЗНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ, ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РЕАКЦИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

1.1 Общая характеристика и химический состав тяжелых нефтяных остатков и газообразного углеводородного сырья

1.1.1 Формирование и общая характеристика тяжелых нефтяных остатков

Одним из важных показателей, характеризующих эффективность использования единицы нефтяного сырья, является глубина переработки нефти (ГПН). На сегодняшний день глубина переработки нефти в среднем по России составляет 82,8%, в то время, как в развитых странах этот показатель может достигать до 95% [1]. Достижение значения глубины переработки на уровне 90% – одна из главных задач отечественной нефтепереработки.

Задачи Российской Федерации в части развития индустрии нефтепереработки ориентированы на высокотехнологичное интенсивное развитие современных процессов глубокой переработки нефтяного сырья, способных обеспечить национальную энергетическую безопасность, повысить обеспеченность современным топливом высших экологических классов и непрерывность процессов производства. Министерством энергетики РФ разработана программа, согласно которой показатель по глубине переработке нефти до 2025 года должен составлять не менее 90% [2]. В России такой продукт первичной перегонки нефти, как мазут, преимущественно находит свое применение в качестве котельного топлива, что представляется нерациональным вариантом его использования. До 30 % от всего объема перерабатываемой в России нефти идет на выработку котельного топлива, в частности топочного мазута, а в США это составляет всего лишь 5% [3].

Значительная доля всей массы отходов приходится на так называемые тяжелые нефтяные остатки (ТНО). Это, как правило, нефтепродукты, которые не находят более квалифицированного применения, чем использование в качестве компонента котельного топлива, либо сырья для его производства [4].

Тяжелыми нефтяными остатками называют фракции нефтей, остающиеся после их перегонки при атмосферном давлении или в вакууме. Атмосферную разгонку ведут до 350 °С и в остатке получают мазут. Дополнительной отгонкой под вакуумом отгоняют вакуумный газойль или ряд масляных фракций и в остатке получают фракцию, выкипающую выше 500-550 °С, называемую гудроном [1].

Исходя от технологической оснащенности вторичными процессами нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) в качестве ТНО могут выступать следующие фракции:

- 1) мазут – остаточная фракция атмосферной перегонки нефти;
- 2) гудрон – кубовый продукт вакуумной перегонки мазута;
- 3) тяжелый газойль каталитического крекинга;
- 4) асфальт, образующийся при деасфальтизации гудрона, при наличии в структуре НПЗ масляного производства,
- 5) экстракты селективной очистки масляных фракций [4-5].

В зависимости от происхождения нефти в ней могут содержаться от 15 до 55% различных продуктов, относящихся к нефтяным остаткам. Такое же их количество образуется при первичной и вторичной переработке нефти. Так, тяжелые нефти характеризуются повышенной концентрацией негидроуглеродных компонентов, смол и асфальтенов, которые могут достигать в общей сложности 50% мас. или даже более [6-7].

Тяжелые нефтяные остатки представляют собой твердые вязкопластичные (модели Нортона-Хоффа [8]) или вязкопластичные жидкие (тела Шведова-Бингама [8]) продукты переработки нефти. Химический состав ТНО представлен сложной смесью веществ органической природы,

состоящей из высокомолекулярных углеводородов и соединений неуглеводородного состава, включающих помимо углерода и водорода значительное количество гетероатомов (кислорода, серы, азота) и металлов (железа, магния, никеля, ванадия, хрома, меди, и др.) [7, 9-12]. По разным оценкам, ТНО содержат более 60 различных элементов, причем большинство из них составляют металлоорганические соединения, а также микроэлементы и редкие элементы [13]. Особенность тяжелых нефтяных остатков проявляется в том, что находящиеся в них высокомолекулярные углеводороды и гетероатомные соединения, имеют такие же углеродные каркасы, что и у нефтяных компонентов в исходной нефти. Они образуются из ограниченного числа биогенетических предшественников и сходных между собой скелетами молекул-предшественников, либо продуктами их трансформации. Нефтяные остатки представляют собой сбалансированные физические системы, где все составляющие взаимозависимы и поддерживают общую устойчивость. Однако при изменении условий система перестает быть стабильной, и начинают выделяться асфальтеновые вещества, содержащие смолистые фракции [14]. В этом существенное отличие нефтяных остатков от других фракций нефти.

1.1.2 Химический состав тяжелых нефтяных остатков

Из-за сложного состава и строения ТНО выделение индивидуальных соединений из них очень затруднено, за исключением парафинов. Поэтому принято разделять ТНО на группы компонентов, отличающихся по их растворимости.

При растворении в *n*-алканах (C₅-C₈) ТНО разделяют на твердую, нерастворимую и растворимую в *n*-алканах части: асфальтены и мальтены, соответственно, которые в свою очередь, разделяются на масла и смолы [15-16].

Рассмотрим более подробно состав компонентов каждой группы, входящих в состав ТНО, следует отметить, что нефтяные масла представляют

собой сложные смеси *n*-алканов, *изо*-алканов, циклоалканов, парафинонафтенов и полициклических нафтенов, последних обычно больше 60% мас., с числом углерода примерно от 18 до 68 [11]. Структура минимальной энергетической цепи алканов представляет собой плоский зигзаг из цепочек атомов углерода и водорода, расположенных в плоскостях, проходящих через атомы углерода перпендикулярно осям цепи (Рисунок 1.1).

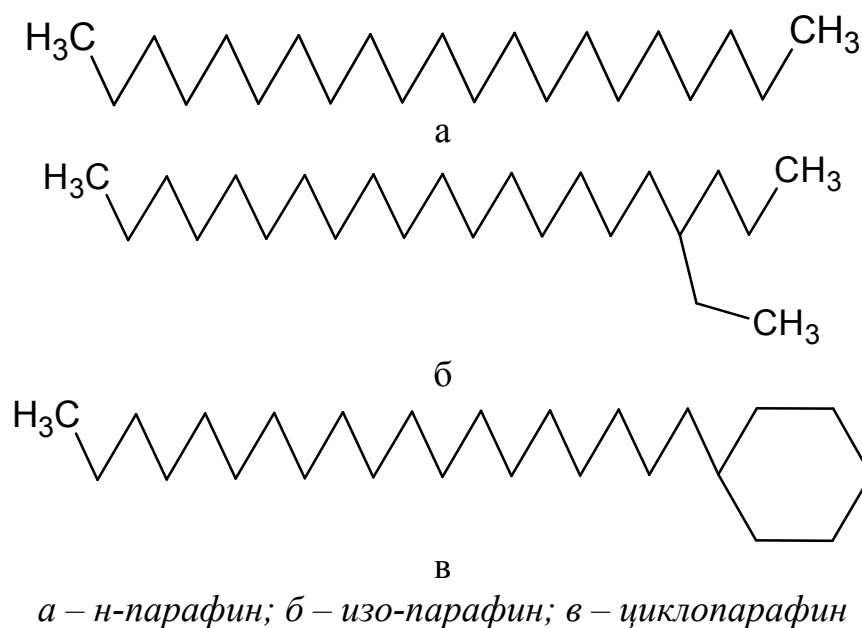


Рисунок 1.1 – Структурные формулы насыщенных углеводородов ТНО

Масла представляют собой смесь гибридных соединений с примесью парафинов. Их принято подразделять на парафинонафтеновые соединения, моноциклоароматические, бициклоароматические и полициклоароматические фракции, которые идентифицируются хроматографическими методами. Единственными углеводородами ТНО, не имеющими гибридной структуры, являются насыщенные углеводороды нормального строения (парафины) и углеводороды *изо*-строения (церезины) [16]. Нормальные алканы образуют непрерывный гомологический ряд, вплоть до C_{65} – C_{68} [17], а по данным [18] – и до C_{78} . Авторы в работе [19] из нефтей выделяли *n*-алканы от CH_4 (метан) до $C_{36}H_{74}$ (гексатриаконтан). Парафины, содержащиеся в нефти, называемые иначе «нефтяными

парафинами», состоят в основном из насыщенных углеводородных цепей, где число атомов углерода варьируется от 18 до 36 (Рисунок 1.2).

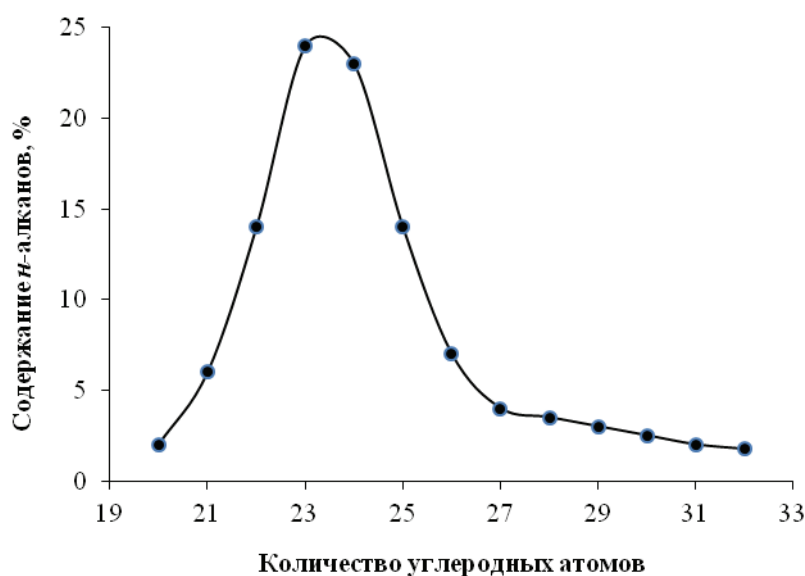
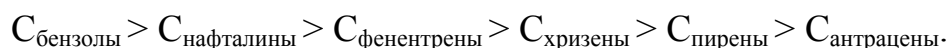


Рисунок 1.2 – Распределение *n*-алканов в нефтяной смоле в зависимости от числа атомов углерода [20]

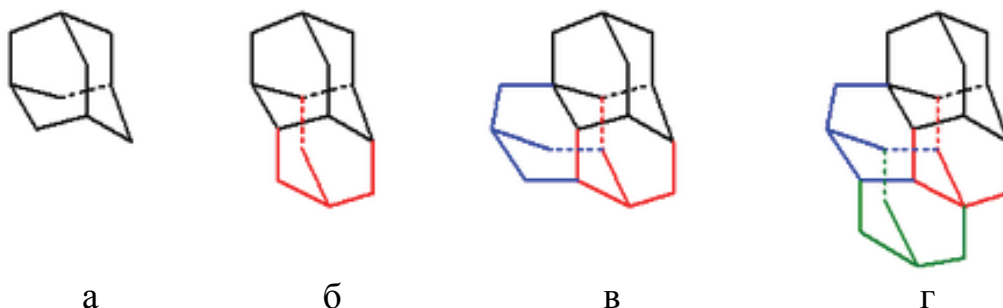
В работе [21] показано, что при фракционном разделении ТНО с увеличением температуры в составе выкипающих фракций наблюдается уменьшение содержания *n*-алканов. Также, в некоторых случаях обнаружена невозможность отделения парафиновых и парафинонафтеновых углеводородов в чистом виде [22]. В работах [23-26] показано, что выделенные из высококипящего нефтяного сырья парафины и церезины представляют собой сложные цепочечные углеводороды, содержащие в своем составе, как парафиновые углеводороды, так и *изо*-парафиновые углеводороды. Кроме того эти фракции включают насыщенные алициклические углеводороды, имеющие в своем составе от 1 до 3 колец и заместители, представляющие собой цепи линейного и *изо*-строения, а также ароматические углеводороды с разным числом колец в молекуле, различной длиной и структурой боковых цепей. Ароматические углеводороды могут включать и сернистые соединения [27-28]. Таким образом, структурный и

элементный состав парафиновой фракции определяется химической природой ТНО. Высококипящие парафинонафтеновые углеводороды содержат в молекулах до 5-6 [29], а по масс-спектральным данным [30] до 7-8 циклов. При структурно-групповом и масс-спектрометрическом анализе ТНО нафтеновых нефтей обнаружены вещества, в средней молекуле которых содержится более 5 колец [31]. Однако точных сведений о строении высокоциклических углеводородов нет. По УФ-спектральным данным [31], концентрации (С) ароматических ядер в остаточных дистиллятах, выкипающих до 500 °С, как правило, снижаются в следующей последовательности:



Общей закономерностью является увеличение содержания ароматических соединений с повышением температуры кипения фракций. В нефтях содержание аренов с пятью и большим количеством конденсированных бензольных циклов в молекуле – крайне незначительно [32].

В нефтяных смолах авторами [33-34] также выделены молекулы алмазоидной структуры, которые представляют собой клеточные ультрастабильные насыщенные углеводороды, состоящие из нескольких слитых вместе шестичленных углеродных колец (Рисунок 1.3).



а – адамантан; б – диамантан; в – триамантан; г – антиизомер тетраамантана

Рисунок 1.3 – Молекулярные структуры алмазоидов

Другими словами, они состоят из повторяющихся звеньев из десяти атомов углерода, образующих тетрациклическую каркасную систему. Такие образования называются «алмазоидными», потому что их углерод-углеродный каркас представляет собой фундаментальную повторяющуюся единицу в структуре решетки алмаза [33].

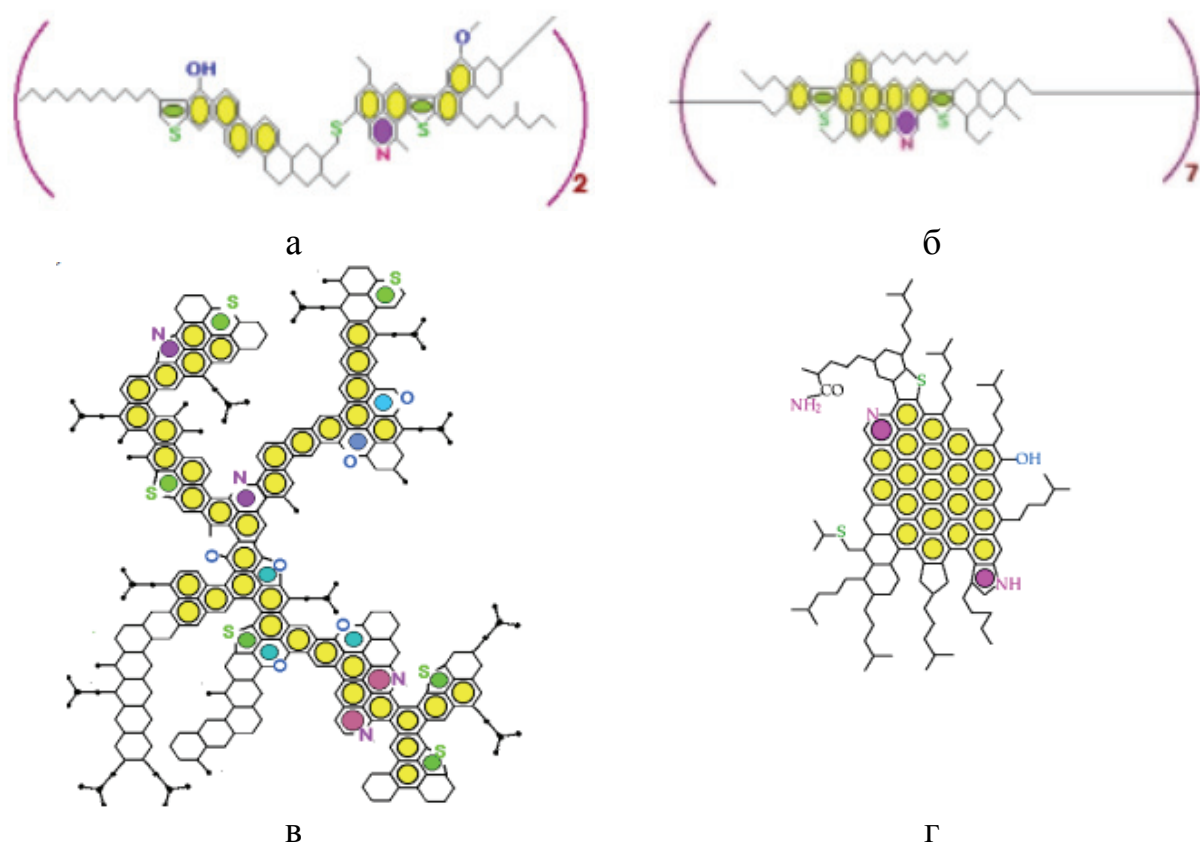
Асфальтены в составе ТНО представляют собой высокомолекулярные полициклические органические соединения, в структуре которых помимо углерода и водорода присутствуют азот, кислород и сера [6, 7, 14, 34-41]. В настоящее время асфальтены определяются как «самый тяжелый компонент нефти и нефтяных остатков, который не растворяется в легких *n*-алканах, таких как *n*-пентан или *n*-гептан, но растворяется в ароматических соединениях, таких как толуол [35]. Асфальтогеновые кислоты и родственные им соединения могут присутствовать в ТНО обычно в следовых количествах.

Частицы асфальтена могут принимать различные формы при смешивании с другими молекулами в зависимости от относительных размеров и полярности содержащихся частиц. При нагревании асфальтены не плавятся, а разлагаются с образованием углерода и летучих продуктов выше 300-400 °С [42].

Методом элементного анализа асфальтены охарактеризованы с точки зрения комбинации элементов, а также источников углерода. Асфальтены в нефтяных флюидах сильно полидисперсны с большим молекулярно-массовым распределением. Средняя молекулярная масса асфальтенов изменяется в широких пределах от 1000 до 2000000 г/моль [40].

На Рисунке 1.4 представлены четыре различные структуры асфальтенов, выделенные из различных природных нефтяных флюидов.

Смолы, входящие в состав ТНО, представляют собой разветвленные полициклические ароматические соединения с высокой молекулярной массой и плотностью [40]. Ряд авторов [6, 26] считают, что они являются молекулярными предшественниками асфальтенов.

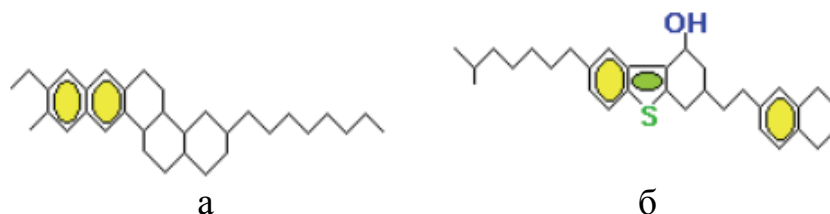


а – атабаскатар-песок (Канада); б – фракции тяжелой нефти Athabasca, Канада; в – нефти Мауа, Мексика; г – тяжелый остаток сырой нефти 510 °С, Венесуэла [43]

Рисунок 1.4 – Модели среднего молекулярного звена асфальтенов ТНО

Молекулярная масса смол варьируется от 859 до 1240 г/моль, а их плотность находится в диапазоне от 1007 до 1066 кг/м³ [44].

На Рисунке 1.5 показаны две репрезентативные структуры молекул смол, принадлежащие различным видам нефтей.



а – атабаскатар-песок, Канада; б – фракции тяжелой нефти Athabasca, Канада [43]

Рисунок 1.5 – Модели средней молекулярной структуры нефтяных смол ТНО

1.1.3 Формирование и общая характеристика попутного нефтяного газа

Попутный нефтяной газ (ПНГ) растворен в большей части нефти и находится в пространстве между породой и нефтяной залежью, называемом «шапкой». ПНГ является побочным продуктом нефтедобычи. Так, только на одну тонну извлекаемой нефти в зависимости от района добычи и месторождений приходится от 25 до 800 м³ извлекаемого ПНГ [45, 46].

ПНГ и природный газ (ПГ) состоят из смеси газов, представляющих собой углеводородные и неуглеводородные соединения. В чистом виде ПНГ – это бесцветный газ, примерно в 2 раза легче воздуха, не имеющий определенного запаха, однако обладающий свойствами легко воспламеняющихся и взрывоопасных соединений [46].

Различают следующие подходы к классификации ПНГ:

- 1) по типам, отражающему содержание целевых компонентов углеводородов от C₃ и выше: тощие, средние, полужирные и экстра жирные;
- 2) по классам, характеризующим содержание сернистых соединений: бессернистые, малосернистые, сернистые и высокосернистые;
- 3) по группам, отражающим содержание негорючих компонентов: безбалластные, малобарьерные, среднеобластные и высокогорючие;
- 4) по содержанию механических примесей: чистые, относительно чистые, загрязненные и сильнозагрязненные [47].

ПНГ, как и ПГ, представляет собой газообразную смесь углеводородных и неуглеводородных компонентов.

Его состав варьируется от одного месторождения к другому и зависит от характера месторождения. ПНГ, хранящийся в газовых «шапках» и извлекаемый в начале эксплуатации месторождения, «более легкий» по составу (с большим содержанием метана и меньшей долей тяжелых углеводородных газов) в отличие от растворенного нефтяного газа.

Углеводородный компонентный состав попутного нефтяного газа представлен следующими соединениями: метан (СН₄) и его гомологи – этан (С₂Н₆), пропан (С₃Н₈), бутан (С₄Н₁₀), пентан (С₅Н₁₂), гексан (С₆Н₁₄), гептан

(C₇H₁₆), октан (C₈H₁₈), нонан (C₉H₂₀), декан (C₁₀H₂₂) и др. вплоть до C₂₂H₄₆ [47]. Неуглеводородные компоненты попутного нефтяного газа: Ar, H₂, He, N₂, H₂S, водяной пар (H₂O), CO, CO₂, а также серосодержащие соединения и инертные газы. Ориентировочный состав попутного нефтяного газа, добываемого на нефтяных месторождениях, приведен в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Компонентный состав ПНГ

Состав	% мас.
CH ₄	45,5
C ₂ H ₆	16,7
C ₃ H ₈	21,3
C ₄ H ₁₀	7,6
C ₅ H ₁₂	3,5
C ₆ H ₁₄	1,2
C ₇ H ₁₆	0,5
C ₈ -C ₂₂	3,2
Прочие примеси	0,5

Таким образом, тяжелые нефтяные остатки представляют собой сложную многокомпонентную смесь, состоящую из соединений различной структуры и природы. Состав попутного нефтяного газа в основном представлен предельными соединениями одного гомологического ряда.

1.2 Превращения различного углеводородного сырья в современных процессах

1.2.1 Методы превращения тяжелых нефтяных остатков

Неблагоприятные тенденции в снижении объемов добычи нефтяного сырья вызывают необходимость создания высокотехнологичных производственных схем, позволяющих не только решать базовую задачу

извлечения дистиллятных нефтепродуктов высокого качества, но и получать дополнительные продукты за счет переработки низкокачественного и малоценного углеводородного сырья [7, 48-50]. Дополнительные перспективы таких схем включают возможность применения нефтяных фракций вторичного происхождения, высокосернистых и других нефтепродуктов, которые могли бы существенно повысить эффективность процессов углубленной переработки нефтяного сырья, а вовлечение в процесс переработки легких углеводородных газов (ПНГ), позволит добиться энерго-, ресурсосбережения с получением ценных продуктов.

Несмотря на развитие различных подходов к химическим превращениям ТНО, до сих пор вклад термических процессов переработки значителен [10, 51-53]. Однако, такой классический процесс расщепления тяжелого нефтяного сырья, как термический крекинг, в современных реалиях нацеленности на энерго-, ресурсосбережение и высокую эффективность, практически не находит своего применения в процессах производства бензина и направлен на получение сажевого сырья или маловязких котельных топлив. Для снижения температуры процесса нефтеперерабатывающие предприятия все больше вводят в производственный цикл установки гидроконверсии тяжелых остатков, висбрекинга и др. [48, 54-58].

На Рисунке 1.6 показаны доли технологий, базирующихся на традиционных процессах, в структуре мировой переработки тяжелого углеводородного сырья. Значительный вклад процессов висбрекинга и коксования связан с их относительно низкой инвестиционной стоимостью [48].

Низкая доля каталитических процессов обусловлена значительным коксообразованием поверхностей катализаторов, тем самым дезактивируя активные центры. Содержащиеся в ТНО переходные металлы (Ni, V и др.) в составе порфириновых колец и в виде механических примесей – являются мощными «ядами», приводящими к сильной дезактивации катализатора [59].



Рисунок 1.6 – Структура мировой переработки тяжелого нефтяного сырья в 2021 г. [10]

В последнее время проявляется значительный интерес к совершенствованию процессов замедленного коксования, и на его основе разрабатываются различные технологии обогащения ТНС, которые отличаются аппаратным оформлением, условиями теплопередачи и типом используемых твердых теплоносителей [7, 10, 59-61]. Среди таких новых разработок следует отметить процесс НТЛ (Heavy to Light – «От тяжелого к легкому» с английского), предназначенный для обогащения ТНС в более легкую и более качественную синтетическую нефть, отвечающую требованиям трубопроводного транспорта. Теплоносителем в НТЛ процессе является движущийся циркулирующий слой горячего песка. Асфальтены в составе сырья осаждаются на поверхности контакта и образуют тонкую пленку, покрывающую частички песка, что позволяет добиться их высокой конверсии. Вследствие очень малых времен пребывания суспензии в реакторе, не превышающих 2 с, достигается высокий выход более легких жидких продуктов при минимальном образовании газа и кокса. Процесс разработан и запатентован компанией Ivanhoe Energy и отличается своей

компактностью и более низкими операционными затратами по сравнению с традиционными процессами облагораживания. В результате протекания процесса плотность облагороженного продукта, полученного из природных битумов Атабаска, снижается с 8,5 до 18,8 API, содержание остатка вакуумной перегонки – с 52 до 6 мас. %, содержание ванадия – с 209 до $27 \cdot 10^{-6}$ %, а содержание никеля – с 79 до $15 \cdot 10^{-6}$ % [62].

Также в последние годы интенсивно развивается метод термоконтактного крекинга (ТКК), позволяющий перерабатывать ТНО и обеспечивать высокий выход нефтяного кокса от 10 до 25% мас. [61, 63]. Получаемый в результате продукт находит свое применение при изготовлении конструкционных материалов, в производстве цветных металлов, абразивных материалов, в химической и электротехнической промышленности, космонавтике. Применение метода газификации получаемого порошка кокса позволило создать комбинированный процесс флексикокинга [61, 64]. Данный процесс реализуется при более высоких температурах (510-560 °С) и меньших временах пребывания (несколько минут) по сравнению с замедленным коксованием, результатом чего является увеличение выхода жидких продуктов при снижении выхода нефтяного кокса. В процессе флексикокинга используется реактор замедленного коксования, но включая дополнительную секцию газификации, в которой избыток кокса подвергается парокислородной конверсии с получением низкокалорийного топливного газа. На разрабатываемых установках газификации подвергается от 60 до 97% образующегося кокса. Процесс флексикокинга является разработкой компании Exxon Mobil Research & Engineering (США).

ТКК на сегодняшний день является одним из востребованных процессов для территориального и технологического совмещения процессов добычи, переработки ТНО и извлечения полезных попутных компонентов. Переработка ТНО в процессах ТКК позволяет добиться высокой конверсии сырья и выхода дистиллятных фракций (синтетической нефти) и, в отличие

от замедленного коксования, позволяет проводить крекинг в непрерывном режиме при меньшем выходе кокса [61].

Похожий процесс ТКК Viscositor для облагораживания тяжелых нефтей непосредственно на местах добычи, разработан норвежской компанией Ellycrack AS. В процессе Viscositor ТНС распыляется перегретым паром и подвергается крекингу при контакте с нагретыми мелкими частичками песка в полости реактора, где достигаются высокие линейные скорости восходящего потока. Твердые частицы, нагреваемые в регенераторе за счет сжигания кокса в режиме псевдооживления, подаются в реактор при помощи пневмотранспорта горячими дымовыми газами. Процесс протекает при низких температурах вследствие низких парциальных давлений сырья, является автотермическим и не требует подвода тепла, выделяющегося при сжигании образующегося кокса, и наличия катализатора, вместо которого роль теплоносителя выполняют мелкозернистые минералы. При этом содержание металлов в продукте облагораживания уменьшается на 90% [65].

Оригинальный вариант ТКК разработан фирмой ETX Systems. Технология основана на термическом крекинге ТНО при его контакте с твердыми горячими частицами, находящимися во взвешенном состоянии за счет поперечного потока газа и движущимися через реактор под действием силы тяжести. Тяжелый остаток, попадая в реактор, конвертирует с образованием жидких продуктов, кокса и газа за счет передачи тепла от слоя твердых частиц. Кокс осаждается на поверхности твердых частиц, в то время как флюидизирующий газ, и другие продукты процесса выводятся с верхней части реактора. Процесс проводится в менее жестких условиях при относительно низких температурах, что увеличивает выход жидких продуктов [65].

Однако, в современных реалиях, основными факторами определяющими эффективность процесса является нацеленность на энерго-, ресурсосбережение и высокую эффективность, а в этой связи термические методы сильно уступают каталитическим.

1.2.2 Промышленные термокаталитические методы превращений тяжелых нефтяных остатков

Известен процесс НОС фирмы «Келлог», использующий установку каталитического крекинга с флюидизированным катализатором для переработки тяжелых нефтяных остатков – мазута и гудрона. Степень превращения сырья достигает 60-73 % [7, 66].

Известна установка РСС фирмы «UOP», позволяющая подвергать каталитическому крекингу (КК) мазут, характеризующаяся диспергированием сырья с помощью рециркулирующих легких углеводородных газов, которые вводятся ниже входа сырья. Распыл мазута, предварительно нагретого в теплообменниках, осуществляется с помощью ультразвуковых форсунок. В результате уменьшения размеров капель сырья интенсифицируется испарение [7, 66].

Процесс КК мазутов R-2-R характеризуется наличием двух регенераторов с отдельной подачей воздуха и отводом дымовых газов. Такая система последовательного выжига кокса предохраняет катализатор от термодеструкции [7, 66]. В настоящее время подавляющее большинство установок каталитического крекинга работает с использованием синтетических микросферических цеолитсодержащих катализаторов. Шариковые катализаторы (для установок типа 43-102) производят в России в ограниченном количестве и только для обеспечения работы еще существующих установок старого типа.

Выходы основных целевых продуктов каталитических превращений мазута в процессах: НОС, R-2-R, РСС представлены в Таблице 1.2. В виде механических примесей исходный мазут содержит в своем составе соединения тяжелых металлов (Ni и V) [7].

Таблица 1.2 – Качество сырья и выходы продуктов каталитической переработки мазута

Параметры	Процессы-аналоги		
	R-2-R (Франция)	НОС (США)	RCC (США)
Используемый катализатор	Цеолитсодержащий		
Механические примеси, г/т	22,0	29,3	44,0
Выход, % мас.:			
Сухой газ + H ₂ S	4,7	3,4	3,3
C ₃ -C ₄	28,4	23,5	25,2
Светлые, в том числе:	60,9	65,3	57,8
легкий газойль	12,1	14,5	15,0
тяжелый газойль	5,7	4,0	8,4
кокс	7,5	8,7	8,4

Из таблицы видно, что в процессах НОС, R-2-R и RCC выходы светлых дистиллятов составляют от 55 до 65 % мас. и 22-28 \sum C₃-C₄, % мас.

1.2.3 Методы превращения попутного нефтяного газа

В современной производственной практике утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) существует ряд широко применяемых технологий использования ПНГ в качестве топлив и сырья, а также известны технологические разработки в области его переработки, которые представляются достаточно перспективными и коммерчески выгодными [45-46, 67-67]. На сегодняшний день широко известны следующие подходы к использованию ПНГ (Рисунок 1.7):

- сжигание газа;
- повторная закачка газа в нефтяной пласт;
- переработка в нефтехимическую продукцию [67].



Рисунок 1.7 – Направление использования попутно-нефтяного газа в России в 2021-2022 гг.

ПНГ может транспортироваться по трубопроводам на газоперерабатывающие заводы или непосредственно потребителям только в том случае, если попутный газ соответствует техническим параметрам местной газотранспортной системы, а значит, содержание в нем постороннего газа и других примесей является удовлетворительным. Второе условие – наличие трубопроводной инфраструктуры в месте добычи нефти.

Сжигание в факелах является крайне нежелательной процедурой, как с точки зрения экологических последствий, так и с учетом потери ценного ресурса. Тем не менее, следует подчеркнуть, что сжигание газа на факелах является необходимой технологической операцией, которая всегда должна в той или иной мере присутствовать на предприятиях по добыче и переработке углеводородов. Это требуется для обеспечения безопасности в аварийных ситуациях, а также, например, когда невозможно обеспечить полное соответствие мощностей инфраструктуры по утилизации газа в разные периоды эксплуатации месторождений. В этом смысле наличие горящих факелов является неизбежным атрибутом современной нефтедобычи, что, однако, не означает оправдания масштабного сжигания основных объемов вместо других вариантов утилизации [46, 68].

Обратная закачка – в настоящее время является одним из востребованных способов утилизации ПНГ. Если это приводит к увеличению нефтеотдачи, то метод становится хорошим дополнением к коммерческой отдаче месторождения, кроме того, утилизируются неуглеводородные газы, такие как CO_2 или азот [67].

Следовательно, с развитием нефтехимической отрасли и неуклонным ростом потребности в нефтехимических продукциях, все больше возрастает роль методов превращения и преобразования ПНГ в ценные целевые продукты. При этом ключевыми методами превращения малоценного углеводородного сырья (ПНГ) являются каталитические процессы, где на их долю приходится порядка 10% [69-70].

1.2.4 Промышленные термокatalитические методы переработки попутного нефтяного газа

В настоящее время признано, что значительный потенциал в нефтехимической отрасли имеет задача квалифицированного использования ПНГ в качестве сырья для получения углеводородов различного строения. Одним из эффективных путей использования ПНГ или его отдельных компонентов является термокatalитическое превращение с получением ароматических и ненасыщенных углеводородов [71-83]. Ароматические углеводороды являются важным исходным сырьем в органическом синтезе. На основе ароматических углеводородов получают синтетические волокна, пластмассы, фармацевтические и сельскохозяйственные препараты, красители, различные каучуки и др. Низшие ненасыщенные углеводороды являются ценными мономерами в нефтехимическом синтезе.

На сегодняшний день функционирует множество различных установок каталитической конверсии ПНГ и отдельных его компонентов в ароматические соединения. Известны процессы БИЦИКЛАР (Россия) [84] и CYCLAR (США) [85-86], где газообразные углеводороды непосредственно за один проход превращаются в жидкие углеводороды, преимущественно в

ароматические соединения, где на их долю приходится более 60% мас. (Таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Промышленные процессы каталитической конверсии ПНГ, пропана, пропан-бутановой фракции

Параметры	Процессы -аналоги	
	БИЦИКЛАР (Россия)	CYCLAR (США)
Используемый катализатор	Цеолитсодержащий	
Конверсия сырья, % мас.	89-95	~ 90
Выход, % мас:		
Водород	5-6	5,9
Топливный газ (метан и этан)	21-22	31,0
Алифатические углеводороды C ₅₊	~1,0	Сл.
Ароматические соединения, в том числе:		
бензол	63-67	63,5
толуол	15-17	27-31
УВС ₈	25-30	41-43
УВ-С ₈	20-23	17-20
УВ-С ₉₊	10-13	10-11

Однако, главным недостатком данных технологических процессов по термокаталитической конверсии легких углеводородных газов является высокая доля образования низших алифатических углеводородов C₁-C₂ до 31% мас., а свою очередь выход ненасыщенных углеводородов (алкенов) крайне низкий.

Таким образом, как при переработке ТНО, так и легких углеводородных газов лишь незначительная роль отводится на термокаталитические процессы.

1.3 Химизм процессов термокаталитических превращений и десульфуризации нефтяных остатков, попутного нефтяного газа

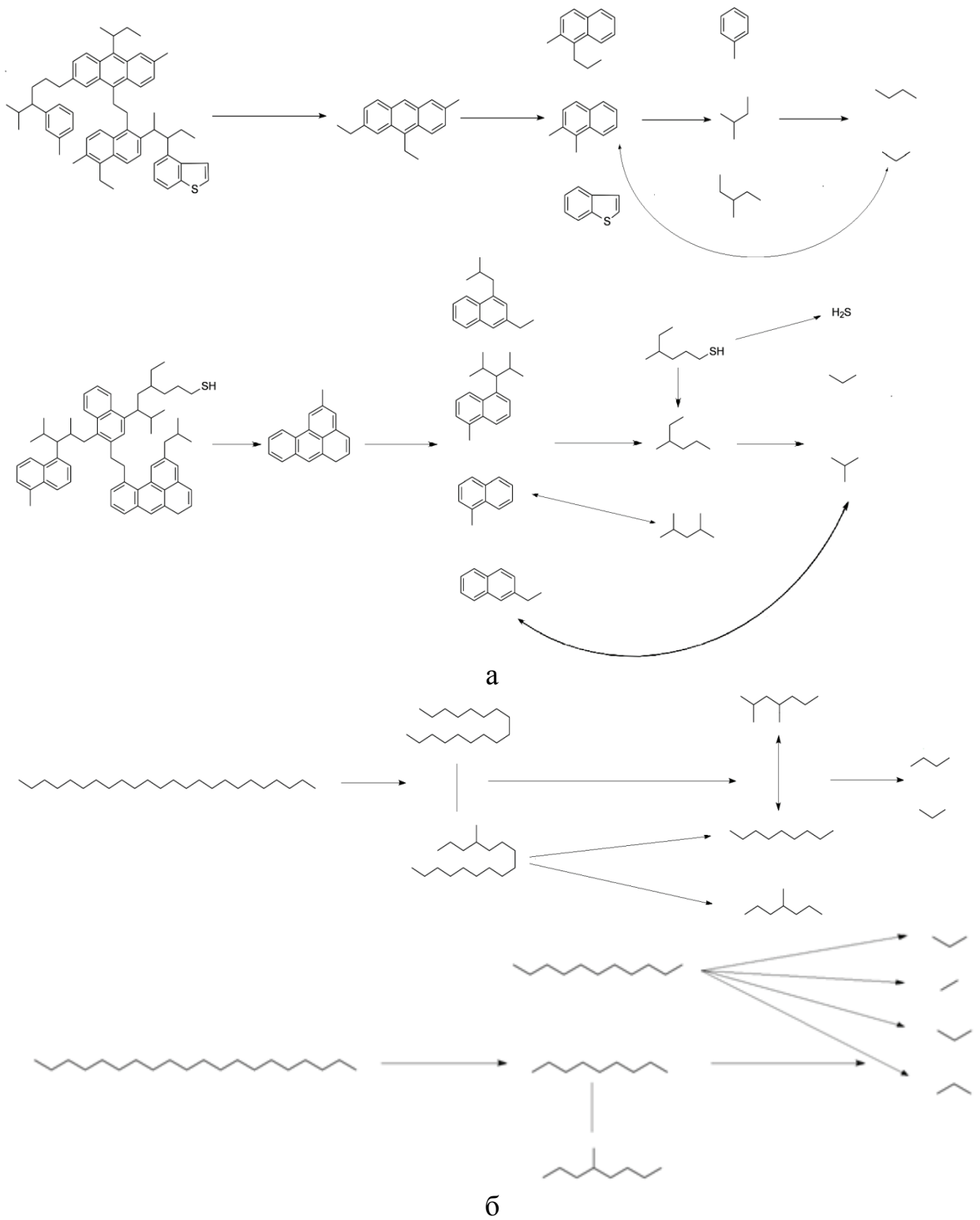
1.3.1 Термокаталитические превращения компонентов тяжелых нефтяных остатков

В работе [87] представлен схематический обзор реакций, происходящих при превращении сложного углеводородного сырья в бензиновую фракцию и газообразные соединения. Показано, что конверсия происходит ступенчато, и бензиновые углеводороды не являются первичными продуктами реакции, поскольку крупные молекулы исходного сырья не могут проникнуть в поры ($\sim 7,3 \text{ \AA}$) цеолита Y. Скорее, крупные молекулы, предварительно термически расщепленные в матрице, подвергаются многостадийным изменениям на поверхности и в поровых структурах цеолитов. Авторы допускают, что реакции крекинга, вероятно, представляют собой комбинацию термических и каталитических реакций, в которых каталитическая реакция становится более важной по мере того, как молекулы становятся меньше (Рисунок 1.8).

Авторы считают, что Бренstedовские кислотные центры способствуют передаче протона алкену, который в свою очередь должен быть предварительно образован термическим крекингом. На следующем этапе кислотные центры Льюиса способствуют отщеплению молекулы водорода от алкана, и то же самое может происходить на сильных Бренstedовских центрах.

Авторы же [88, 89], считают, что в присутствии кислых катализаторов, кислотные центры Бренстеда способствуют локализации протона на алкане, тем самым образуя пентакоординированный карбониевый ион.

При дальнейшем протолитическом расщеплении иона карбония образуются алканы и новые ионы карбения, которые далее приводят к формированию алкеновых углеводородов.



а – полиароматические соединения; б – насыщенные соединения нормального строения

Рисунок 1.8 – Возможные последовательные реакции крекинга сложного сырья

Авторы [90] делают вывод, что пути, включающие начальное образование ионов карбения на кислотных центрах Льюиса и начальное образование ионов карбония на кислотных центрах Бренстеда, происходят параллельно.

Таким образом, термокаталитические превращения различных органических соединений и предполагаемые маршруты превращений описаны для кислых цеолитсодержащих катализаторов.

1.3.2 Кинетические исследования превращения тяжелых нефтяных остатков и отдельных компонентов

В работе [91] получены результаты кинетического исследования термического и каталитического гидрокрекинга асфальтенов. Кинетические эксперименты проводились при температуре 380-430 °С в течение 1-20 ч в присутствии молибденсодержащего катализатора в режимах термического и каталитического гидрокрекинга. Согласно результатам кинетического исследования выявлено, что период индукции кокса и максимальный выход мальтенов изменяются в зависимости от температуры и времени реакции при термическом и каталитическом гидрокрекинге. Кроме того, показана линейная зависимость между выходами кокса и жидкой фракции. При этом также кинетическая модель хорошо согласуется с результатами эксперимента.

В работе [92] авторы провели кинетические исследования влияния реакций превращения ксилолов на цеолите ZSM-5 в зависимости от времени реакции и температуры. Получили эффективные константы химических реакций превращения ксилолов посредством математического моделирования; элементарные стадии превращений ксилолов (Рисунок 1.9). На основании результатов кинетического исследования доказали, что кинетическая модель, представляющая общую трансформацию молекул

ксилола, основана только на реакциях изомеризации и диспропорционирования (Рисунок 1.10).

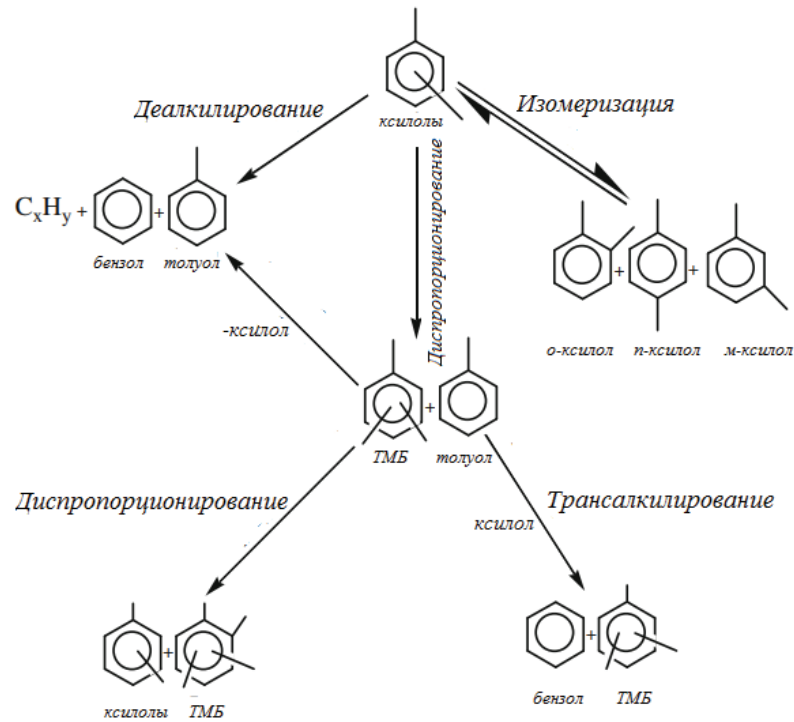


Рисунок 1.9 – Схема реакции, показывающая различные вероятные реакции во время реакции превращения ксилола

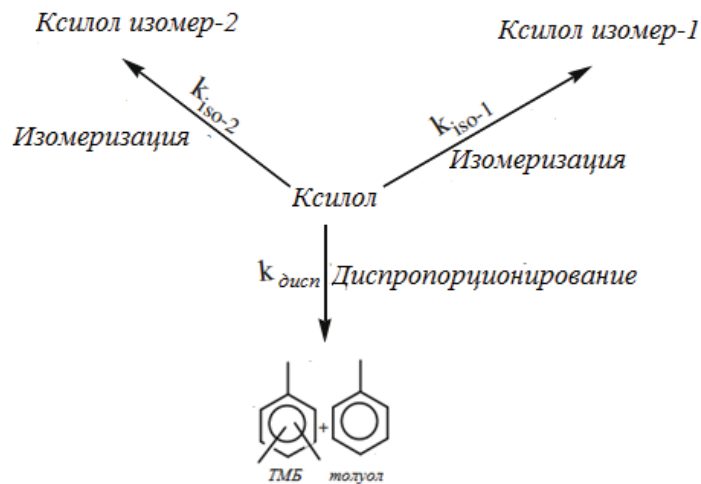


Рисунок 1.10 – Кинетическая схема реакций превращения ксилола

Таким образом, кинетический анализ хода реакции позволяет точно контролировать конверсию реакции с течением времени.

1.3.3 Методы десульфуризации тяжелых нефтяных остатков

Из-за сокращения запасов нефти в мире все больше внимания уделяется добыче низкокачественной нефти с высокой вязкостью, содержащей большое количество серы и более тяжелые фракции, что затрудняет десульфурацию и ведет к удорожанию процесса переработки. В настоящее время работами [93-95] показана возможность использования ультразвуковых волн для быстрой десульфуризации серосодержащих соединений в составе ТНО. Механизм такого воздействия ультразвука базируется на локальном возникновении в жидкости участков, характеризующихся высокими температурами и повышенным давлением (теория горячих точек).

Задача десульфуризации низкокачественных нефтей с применением устойчивых катализаторов и изучение механизма этого процесса в нефтяных фракциях, содержащих большое количество серы, актуальна в связи с влиянием серосодержащих соединений на качество получаемой продукции, их негативным воздействием на активность используемых катализаторов, а также из-за выделяемых на всех этапах переработки такого сырья широкого ряда токсичных и экологически опасных веществ. [96]. Как известно, при сжигании топлив органические соединения серы в них окисляются и выделяют вредный для атмосферы и окружающей среды газ SO_2 , вызывающий кислотные дожди и коррозию [97]. Поэтому крайне важно подвергать такие виды топлив низкого качества процессам десульфурования – обессеривания и сероочистки [98].

Задача удаления серы из транспортного топлива и продукции нефтехимии привлекает все больше внимания в связи с повышением осведомленности о неблагоприятном воздействии сжигания или практического применения серосодержащих нефтяных фракций как на здоровье людей и состояние окружающей среды, так и на техническое состояние любого оборудования, использующего такие топлива. Так, в

технологических циклах нефтепереработки крайне актуальным стало направление обессеривания бензинового топлива и мазута [93, 95]. Серосодержащие соединения в мазуте, такие как меркаптаны, тиофены, бензотиофены и дибензотиофены, при сгорании образуют оксид серы (SO_x , $x = 2-3$), которые являются основными загрязнителями воздуха и источниками кислотных дождей. Эти соединения также обладают также мощными коррозионными свойствами, что часто вызывает разрушение технологического оборудования. В работе [99] показаны реакции, происходящие на границе раздела жидкость-жидкость, как происходит окисление сульфена дибензотиофена на примере ванадийсодержащего катализатора (Рисунок 1.11).

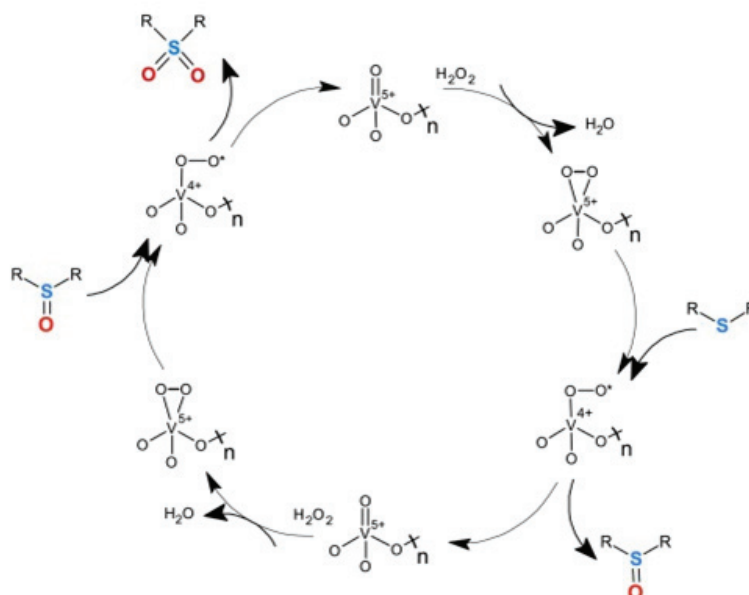


Рисунок 1.11 – Процесс десульфурации с механизмом реакции для ванадийсодержащих катализаторов

Авторы отмечают, что структура цеолита не влияет на реакцию окисления, а также исключают возможное пространственное препятствие молекулы перекиси водорода.

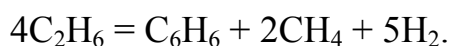
Следовательно, удаление таких серосодержащих соединений является обязательным условием для производства мазута по так называемым «зеленым технологическим схемам» и для обеспечения соответствия получаемой

продукции новым стандартам содержания серы (10-15 частей на миллион) по рекомендациям Агентства по охране окружающей среды США (USEPA).

Задача удаления серосодержащих соединений из мазута может быть решена различными методами: гидрообессеривание, биообессеривание, адсорбция и окислительное обессеривание [100]. В настоящее время обычный процесс гидрообессеривания является хорошо зарекомендовавшим себя методом на промышленном уровне. Такие процессы, как правило, проводят в присутствии катализаторов на основе переходных металлов (Ni, Co, Mo) при высокой температуре (до 400 °С) и давлении (до 100 атм) с использованием газообразного водорода [101]. Это хорошо известный и широко используемый процесс удаления алифатических и ациклических серосодержащих органических соединений. Процесс гидрообессеривания очень эффективен для удаления тиофенов, бензотиофенов и дибензотиофенов, однако установлено, что соединения серы, обнаруженные в самых тяжелых фракциях, требуют более жестких условий реакции (высокая температура и давление).

1.3.4 Термокаталитические превращения легких углеводородных газов

Авторами в работе [102] изучены превращения низкомолекулярных парафинов, в частности этана, в ароматические углеводороды фракции C₆-C₁₂ в присутствии цинксодержащих цеолитных катализаторов:



В работе [103] показаны маршруты образования пропана и ароматических соединений при термокаталитическом превращении *n*-бутана на цеолитном катализаторе ZSM-5 в соответствии с различными возможными элементарными реакциями, рассчитанными с помощью технологии молекулярного моделирования. По результатам расчета

элементарной реакции ароматизации *n*-бутана на катализаторе ZSM-5 на Рисунке 1.12 показан наиболее вероятный путь образования пропана и бензола. Видно, что на начальной стадии реакции *n*-бутан протонируется и расщепляется по кислотному центру с прямым образованием пропана, а его энергетический барьер реакции составляет 318,44 кДж/моль. Реакция *n*-бутана на цеолите ZSM-5, как типичный кислотный каталитический процесс, в основном реализуется по карбоний ионному механизму [90]. В частности, протон водорода в Бренстедовских кислотных центрах «атакует» углерод-углеродную или же углерод-водородную связь молекулы *n*-бутана с образованием нового короткоцепочечного алкана или водорода, и соответствующего карбоний иона. Образованный карбониевый ион также способствует получению алкенов путем депротонирования в кислотном центре. Кроме того, активированный C_4^+ карбоний ион может превращаться в меньшие ионы и алкены посредством β -расщепления. Пропен и карбоний ионы могут способствовать к образованию иона аллилкарбония посредством межмолекулярного переноса водорода, который в дальнейшем может полимеризоваться с пропиленом с образованием ароматических предшественников.

Работы [103-107] посвящены изучению вероятных маршрутов превращения единичного углеводорода пропана в реакциях ароматизации в присутствии бифункциональных катализаторов на основе цеолита ZSM-5, промотированного различными металлами – Zn, Ga, Al, Pt и Fe. Рост цепи легких алканов на бифункциональных катализаторах включает стадии дегидрирования, олигомеризации, циклизации и ароматизации, которые протекают параллельно с реакциями, катализируемыми кислотой и высокотемпературным воздействием (Рисунок 1.13).

Как правило, частицы металлов (Zn, Pt и Ga) ответственны за процессы дегидрирования, тогда как кислотные центры цеолита выполняют каталитические функции на стадии олигомеризации и циклизации [107] (Рисунок 1.14).

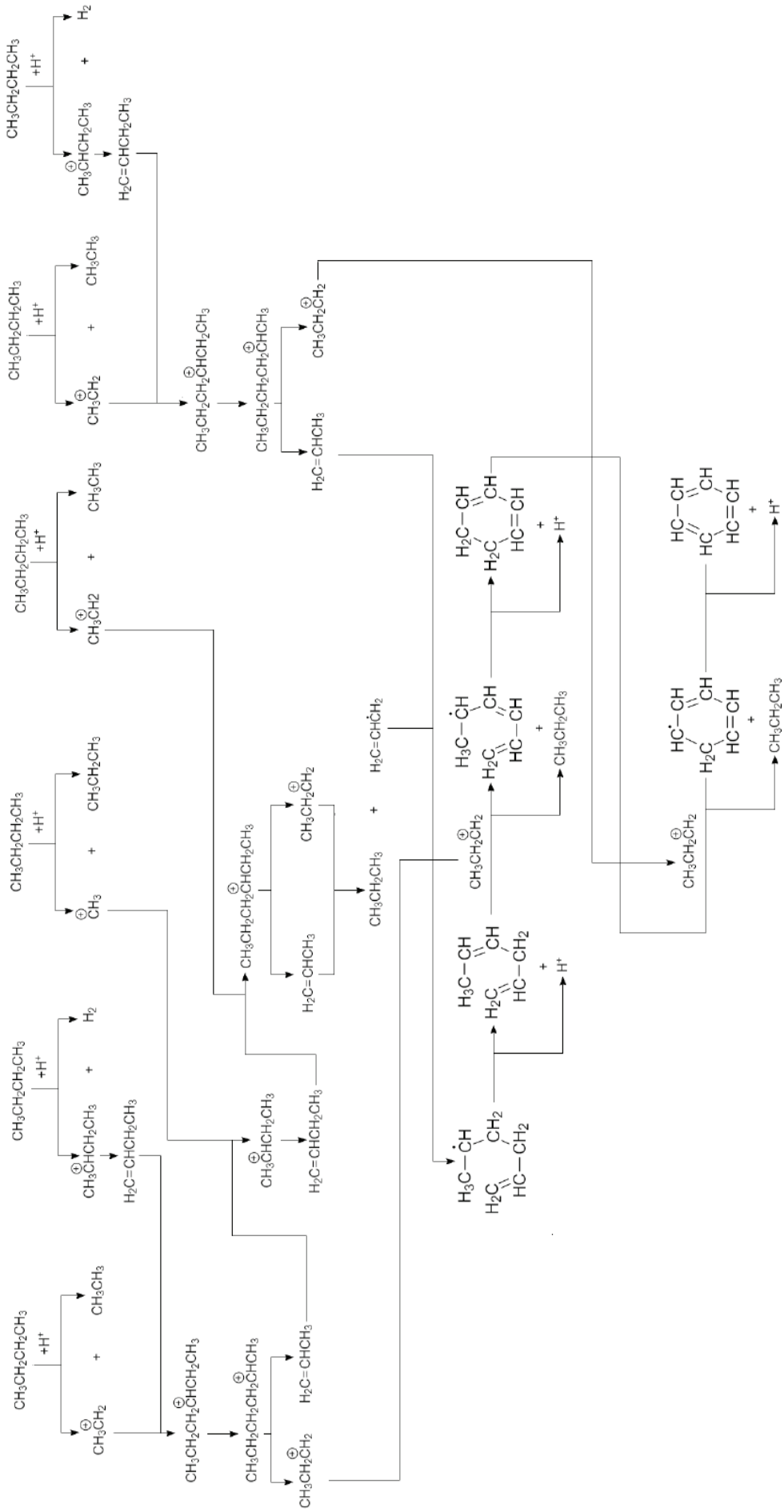


Рисунок 1.12 – Схема термокаталитических превращений *n*-бутана [103]

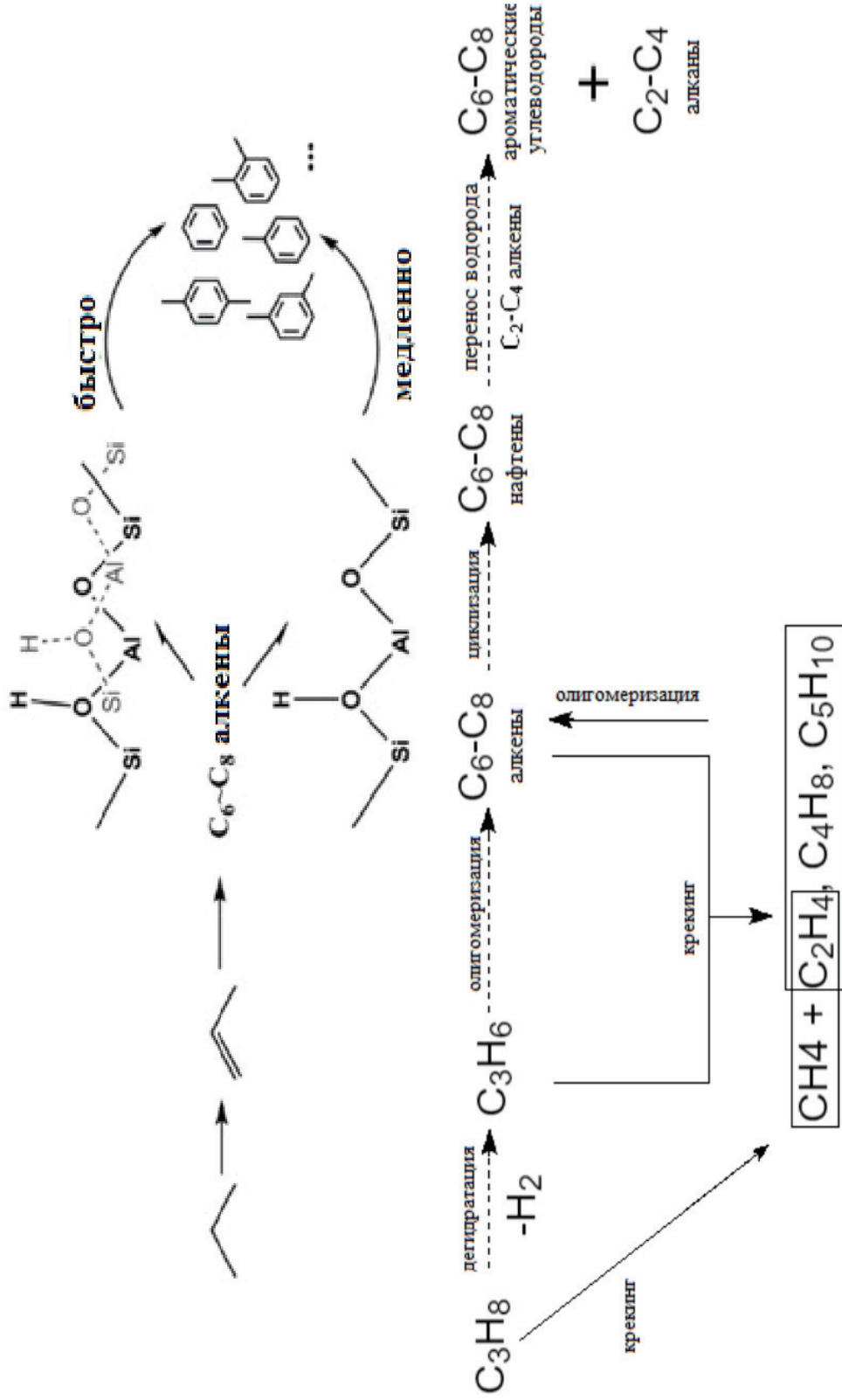


Рисунок 1.13 – Схема термокаталитических превращений *n*-пропана [107]

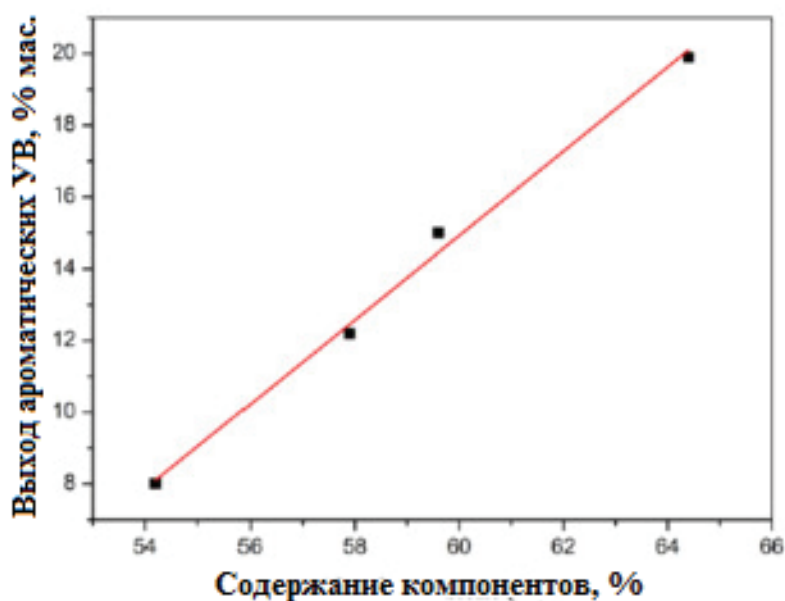


Рисунок 1.14 – Зависимость селективности превращения пропана в ароматические углеводороды при варьировании содержания компонентов [107]

Таким образом, изучение химизма термokatалитических превращений сложных смесей сводится к изучению отдельных их компонентов. Для выявления механизма химических превращений и прогнозирования изменений селективности реакции при варьировании условий проведения процесса необходимо проводить кинетические исследования.

1.4 Каталитические системы термokatалитических превращений высококипящего нефтяного сырья, смесей углеводородных газов и индивидуальных углеводородов

Сегодня к параметрам катализаторов каталитического крекинга предъявляется ряд основных требований [7, 108]:

– активность, селективность и доступность: каталитические системы должны проявлять активные свойства в процессах превращения больших молекул исходного сырья в молекулы целевых веществ;

- стойкость к истиранию: частицы катализатора должны выдерживать удары друг о друга и о стенки агрегата в процессе циркуляции;
- гидротермическая стабильность: катализатор должен выдерживать температуру и парциальное давление пара в регенераторе;
- устойчивость к металлам: катализатор должен быть в состоянии противостоять действию ядов в (более тяжелом) сырье;
- коксоселективность: катализатор должен образовывать минимальное количество кокса при высокой активности крекинга, даже при переработке более тяжелого нефтяного сырья.

1.4.1 Каталитические системы в превращениях тяжелых нефтяных остатков

В настоящее время все чаще применяются новые модифицированные каталитические системы для деструкции тяжелых нефтяных углеводородов в различных технологических схемах. Одной из них является использование катализаторов в системе с водяным паром [109]. Применение водяного пара различным образом влияет на процесс крекинга в зависимости от структуры катализатора и металлов, входящих в его состав. В работе [110] показано, что в присутствии Ru- и Ni-содержащих катализаторов при каталитическом крекинге тяжелого нефтяного сырья с использованием водяного пара увеличивается выход кокса, а использование катализаторов на основе железа приводит к значительному снижению его выхода [111]. В то же время применение Mo-содержащих катализаторов [112] не меняет выхода кокса каким-либо заметным образом.

В настоящее время флюидизированный каталитический крекинг (ФКК) по-прежнему является одним из важных процессов для превращения тяжелых нефтяных соединений в более легкие продукты, что описано в работах [87, 113]. В работе [114] используется катализатор, имеющий форму небольших сфер (70 мкм), который циркулирует в процессе через реактор с псевдоожиженным слоем. Катализатор состоит из активной фазы Y-цеолита,

встроенной в матрицу. В ходе реакций каталитического крекинга реализуются два механизма дезактивации этого катализатора. Во-первых, происходит осаждение продуктов уплотнения полиароматических углеродистых соединений до кокса, образующихся в ходе побочных реакций, что приводит к быстрой, но обратимой дезактивации, и процесс выжигания кокса может восстановить первоначальную активность. Также параллельно реализуется второй механизм – происходит необратимая дезактивация вследствие частичного разрушения кристалличности цеолита, вызванного жесткими гидротермальными условиями, существующими во время регенерации, и присутствием дезактивирующих ионов металлов в сырье (Ni, V).

В ряде работ применяются методы, которые позволяют перерабатывать напрямую такие виды сырья, как мазуты. Так, каталитический крекинг тяжелого мазута [115] осуществлялся в присутствии равновесного флюидного катализатора (E-Cat) с мезопористым MCM-41 в качестве добавки. Каталитические характеристики системы E-Cat / MCM-41 были оценены в установке МАТ с неподвижным слоем при различных температурах от 500 до 600 °С. В составе продуктов были обнаружены легкие олефины, сжиженный нефтяной газ (СНГ), бензин, сухой газ, кокс. Максимальный выход пропилена (17,5%) был получен при 550 °С, тогда как наивысшая конверсия и выход бензина были получены при 530 °С. Результаты приведены в Таблице 1.4.

К настоящему времени целым рядом работ [7, 116-124] показана высокая эффективность каталитических систем с использованием пористых структур, таких как оксид алюминия, диоксид кремния и алюмосиликатные материалы. Интерес к таким материалам в значительной степени определяется их высокоразвитой поверхностью, низкой стоимостью производства и доступностью.

В этом ряду следует отметить алюмосиликатные катализаторы, которые показали значительное превосходство в каталитической активности по сравнению с другими пористыми катализаторами [7, 120, 125]. В особенности выявлено, что цеолиты типа ZSM-5, Y являются наиболее

селективными катализаторами для получения легких олефинов, что в значительной степени определяется их мезопористой структурой, обеспечивающей хорошие показатели диффузии малых молекул.

Таблица 1.4 – Выходы продуктов каталитического крекинга мазута на мезопористом катализаторе E-Cat / MCM-41 [115]

Выход продукта, % мас.	Температура, °С			
	500	530	550	600
Сухой газ	11,78	16,85	16,43	26,46
Сжиженный нефтяной газ (C ₂ , C ₃ , C ₄)	9,0	8,5	9,7	9,0
ΣC ₂	3,8	4,5	5,7	6,7
ΣC ₃	14,9	17,1	17,5	16,8
ΣC ₄	3,5	4,8	4,6	6,5
Бензин	22,9	29,3	24,9	14,9
Средний дистиллят	20,7	11,0	14,5	13,8
Конверсия	54,1	64,2	62,4	53,9
Коксуемость	6,6	6,8	6,0	6,9

1.4.2 Каталитические системы в превращениях попутного нефтяного газа и отдельных компонентов

Доступность ПНГ, как возможного сырья для получения ценной продукции, вызывает неизменный интерес исследователей к схемам его каталитической переработки с различными каталитическими системами. Так, авторами [126] изучены кислотные и каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов MFI при конверсии пропан-бутановой фракции попутных нефтяных газов в ароматические углеводороды. В работах [103, 106-107] показано, что наиболее активными и

селективными в процессе превращения низших алканов C_1-C_6 в арены являются высококремнистые цеолиты типов MFI и ZSM-5, модифицированные галлием, цинком, молибденом и рением. Наибольший выход до 56 мас. % углеводородов конверсии пропана достигается при 550 °C на катализаторе Zn/ZSM-5 в количестве 3% [127].

Также установлено, что на выход и селективность образования ароматических углеводородов из низших алканов влияют следующие аспекты: способы получения высококремнистых цеолитов типа ZSM-5, введение добавок и их природа [107].

В процессе получения ароматических углеводородов путем дегидроциклодимеризации пропана [128] достигаются достаточно высокие выходы ароматических углеводородов при применении в качестве катализатора кристаллического цеолита типа ZSM-5. Модификация этого цеолита включала нанесение фосфорсодержащего компонента и оксида алюминия с массовым соотношением фосфор: оксид алюминия 11-(30-50) в количестве 30-50% от массы катализатора в расчете на оксид алюминия. В качестве дополнительного компонента, активирующего поверхность цеолита и придающего устойчивость его каталитическим свойствам, был использован галлий в количестве 1% от массы цеолитного катализатора. Условием достижения приемлемых результатов по выходу целевых продуктов является предварительная очистка сырья до уровней остаточного содержания фтора порядка 0-80 ч/млрд⁻¹. Выявлено, что в случае дезактивации катализатора в ходе конверсии сырья вследствие осаждения на нем углерода, возможно восстановление его свойств путем регенерации в потоке кислородсодержащего газа при 490-540 °C. При выборе данной технологии выход ароматических углеводородов достигает 35,99% мас. Несмотря на очевидные достоинства этого способа каталитической конверсии пропана, следует отметить достаточно трудоемкий многостадийный процесс приготовления катализатора и невысокие величины конверсии газообразного сырья в целевые продукты.

Процесс дегидроциклодимеризации был успешно реализован также не только на примере модельного углеводорода пропана, но и при использовании углеводородной фракции C_1-C_4 [129]. Осуществление процесса каталитической конверсии этой фракции попутного газа проводилось с применением катализаторов типа ZSM-5. Часть парофазного потока из зоны сепарации продуктов реакции и поток из зоны фракционирования продуктов, содержащий пропан и бутан, вовлекались в циклический процесс. При использовании сырья, обогащенного компонентами C_{5+} , которые, как было выявлено, снижают стабильность действия катализатора ZSM-5, в зону реакции направляют дополнительно углеводороды C_1-C_4 и неконденсируемые газы, выделенные в зоне фракционирования из смеси сырья и продуктов. В результате этого циклического процесса получают углеводороды C_{5+} , которые представляют собой сложную смесь ароматических углеводородов разнообразной структуры. Авторами не было установлено явной зависимости характера получаемой продукции – смеси ароматических углеводородов – от условий осуществления процесса и способа получения катализатора. Следует отметить, что описанный процесс характеризуется высокой энергозатратностью, сложной циклической системой подачи сырья в зону реакции, а также многостадийной обработкой каталитической системы, использованной в работе.

Смесь парафиновых углеводородов более широкого спектра, в частности, отвечающего составу C_2-C_{12} , была опробована в процессе конверсии с применением каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 [130]. В высокотемпературном режиме до $600\text{ }^\circ\text{C}$ величины конверсии этой смеси парафинов в газообразные и жидкие углеводороды различной структуры достигают не менее $90,0\%$ мас. При этом выход суммы ароматических углеводородов состава C_6-C_8 составляет не более $18,0\%$ мас., а содержание газообразных олефинов состава C_2-C_4 выявлено в количестве не менее – $32,5\%$ мас. Таким образом, данный процесс позволяет, с одной

стороны, вовлекать в процесс каталитической переработки достаточно широкую углеводородную фракцию, с другой стороны, эффективность этого процесса по выходу ценной продукции в виде углеводородов ароматического ряда весьма невысока.

В работе [131] реализован способ получения жидкостей, богатых ароматическими углеводородами (более 51% мас.), путем контактирования метана при температуре 600-800 °С в отсутствие кислорода с каталитической композицией, включающей алюмосиликат, имеющий молярное отношение SiO_2 к Al_2O_3 – 5:1, причем указанный алюмосиликат насыщен галлием (Ga) и 2-валентными металлами из группы VIIВ Периодической таблицы.

Таким образом, основными каталитическими системами, используемые при ароматизации легких углеводородных газов выступают модифицированные цеолитсодержащие катализаторы.

1.4.3 Модифицирование поверхности активных носителей каталитических систем в термокаталитических превращениях

В качестве гетерогенных катализаторов каталитического крекинга было исследовано множество разнообразных соединений металлов – оксидов, хлоридов и других комбинаций металлов от индивидуальных соединений до комплексов и сложных солей. Так, показано, что комплексы хлоридов металлов I-II групп с хлоридом алюминия, а также комплексы хлоридов металлов с протонодонорными соединениями проявляют исключительную активность в процессах деструкции углеводородов: высоко- и низкомолекулярных полимеров, углеводородных фракций нефтепереработки, а также в дегидросульфуризации сераорганических соединений, в том числе серосодержащих нефтепродуктов [132]. Также в качестве катализаторов указанных процессов, описанных в работе [132], применялись электрофильные аквакомплексы двойных солей типа MeAlCl_4 , MeAlCl_5 , MeAlRCl_3 (Me = Li, K, Na, Mg, Ca), MeInCl_5 (Me = Mg, Ca) наряду с

аквакомплексами некоторых индивидуальных хлоридов и алкилхлоридов металлов (Al, Mg, In, Bi).

Кислоты Бренстеда, образующиеся в результате взаимодействия алюминийхлоридов с хлоридами металлов I и II групп Периодической системы элементов в присутствии протонодонорных соединений, показаны, как перспективные катализаторы полифункционального действия в электрофильных реакциях, к которым и относятся процессы каталитического крекинга как ТНО, так и ПНГ.

В работе [133] изучен целый ряд кислот Бренстеда (электрофильных катализаторов) на основе хлоридов металлов с их показателями кислотности (Таблица 1.5) для выбора оптимального катализатора каталитической конверсии различных фракций углеводородного сырья. Установлено, что фактором, определяющим электрофильную активность и избирательность действия катализаторов, служит их кислотность. Это позволяет предвидеть направления изменений активности и селективности катализаторов в конкретных химических процессах в соответствии с правилом антибатности: при увеличении кислотности электрофильных катализаторов возрастает их активность.

Следует отметить, что на данный момент нет ни одного исследования термокаталитических процессов превращения, как тяжелого нефтяного сырья, так и легкого газообразного сырья в присутствии комбинаций хлорида железа (III) с протонодонорными соединениями.

Однако авторами [134] было показано, что катализаторы на основе оксида алюминия, модифицированного электрофильными добавками, представляющих собой аквакомплексы двойных солей, а именно тетрахлоалоуминат натрия (NaAlCl_4) или тетрависмутат натрия (NaBiCl_4), могут быть использованы в процессах каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья, в частности мазута.

Таблица 1.5 – Показатели кислотности электрофильных катализаторов на основе хлоридов металлов [133]

Катализатор	ПОК мг-экв/(г кат) (± 0.1)	pKa (± 0.1)	η_{H^+} (± 0.02)	Катализатор	ПОК мг-экв/(г кат) (± 0.1)	pKa (± 0.1)	η_{H^+} (± 0.02)
H[AlCl ₃ OH]	5	-22,0	0,45	H[NiCl ₂ OH]	1	17,8	0,1
H[FeCl ₄]	4,8	-19,0	–	H[Al(C ₂ H ₅)Cl ₃]	4,3	-16	–
H[AlCl ₄]	4,4	-16,0	–	H[MgAlCl ₅ OH]	2,3	0,0	0,24
H[FeCl ₂ OH]	3,5	-10,0	0,34	H[MgAl(C ₂ H ₅)Cl ₄ OH]	2,2	0,9	0,25
H[BiCl ₃ OH]	2,8	-4,2	0,29	H[CaAlCl ₅ OH]	2,2	0,9	0,25
H[InCl ₃ OH]	2,6	-2,5	0,27	H[CaAl(C ₂ H ₅)Cl ₄ OH]	1,8	4,0	0,21
H[MgInCl ₅ OH]	1,9	3,5	0,21	H[LiAl(C ₂ H ₅)Cl ₃ OH]	1,8	4,1	0,18
H[CaInCl ₅]	1,6	4,5	0,22	H[Al ₂ Cl ₄ (O)OH]	–	4,4	0,21
H[[MgCl ₂ OH]	1,5	7,1	0,19	H[NaAlCl ₄ OH]	1,6	4,5	0,23
H[[MgCl ₂ OH]•H ₂ O]	1,5	7,7	0,18	H[BaAl(C ₂ H ₅)Cl ₄ OH]	1,6	5,0	0,21
H[Mg(C ₄ H ₉)ClOС ₃ H ₇]	–	7,7	0,19	H[NaAl(C ₂ H ₅)Cl ₃ OH]	1,4	7,3	0,18
H[AlCl ₃ OC ₂ H ₅]	1,5	7,7	0,19	H[Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ OH]	1,4	7,2	0,19
H[Mg(C ₂ H ₅)ClOH]	–	8,1	0,17	H[Al(C ₂ H ₅) ₂ ClOH]	–	7,5	0,20
H[Mg(C ₃ H ₇)ClOС ₃ H ₇]	–	8,5	0,18	H[Al(OH)Cl ₂ OH]	–	8,5	0,18
H[MgCl ₂ OH]•3H ₂ O	1,0	10,5	0,16	H[Al ₂ (CH ₃) ₃ Cl(O)OH]	–	8,5	0,18
H[CaCl ₂ OH]	1,0	10,5	0,16	H[SrAlCl ₅ OH]	–	8,5	0,18
H[MnCl ₂ OH]	1,0	10,5	0,16	H[ZnAlCl ₅ OH]	1,1	9,8	0,16
H[BaCl ₂ OH]	0,9	11,6	0,15	H[CdAlCl ₅ OH]	1,1	9,8	0,16
H[CoCl ₂ OH]	0,6	13,8	0,13	H[SrAlCl ₅ OH]	0,9	11,6	0,13

Примечание: ПОК – показатель относительной кислотности (экспериментально); pKa – универсальный показатель кислотности; η_{H^+} – заряд на атоме водорода катализатора (квантомеханический расчет)

Для технологичности применения каталитических форм необходимо создание их приемлемых модифицированных форм, которые позволят придать новые свойства, удобные для применения в проточных системах реакторов, при сохранности их высокой каталитической активности.

Одним из таких способов, несомненно, является нанесение на поверхность пористых структур, например, цеолитов. Известно, что цеолиты являются катализатором огромного количества разнообразных процессов. Таким образом, при применении их в качестве модифицирующей добавки или основы-подложки для нанесения на них активной формы другого катализатора, следует ожидать либо сохранения каталитических свойств цеолитов в форме со-катализа, либо их инертности в конкретном процессе. Ряд таких катализаторов, применяемых в виде индивидуальных соединений, либо использованных в качестве добавок в каталитических системах для различных терموкаталитических процессов, в частности, оксид алюминия, хлориды металлов, цеолиты различных марок, представлены в Таблице 1.6.

Авторами разработаны [135] методы каталитического крекинга высококипящего нефтяного сырья с получением низших олефинов, углеводородов *изо*-строения, бензиновой фракции и прочих светлых продуктов с применением модернизированных каталитических систем: 1) высокопористый ячеистый никелевый носитель с вторичным слоем γ -оксида алюминия с модифицирующей добавкой нитрата цезия; 2) высокопористый ячеистый медный носитель с вторичным слоем δ -модификации оксида алюминия и цеолита ZSM-5. Эффективность переработки высококипящего нефтяного сырья с применением этих катализаторов обусловлена протеканием процессов глубокой деструкции сырья в ценные продукты при одновременном снижении роли возможных побочных процессов.

В ряде работ [76, 78-80, 104-111, 117, 119, 120, 123] приводятся методы модифицирования цеолитных структур с целью увеличения кислотности катализатора и повышения каталитической активности цеолитов. Ионный

обмен является одним из распространенных методов активации поверхности цеолитов за счет повышения ее кислотности. Примером такого повышения активности являются реакции ионного обмена с использованием нитрата или хлорида аммония. Такие преобразования поверхности повышают кислотность катализатора, в результате чего также повышаются показатели активности катализаторов по целевым продуктам [136-137].

Таблица 1.6 – Современные катализаторы каталитического крекинга [7, 124, 132]

Носитель	Поверхность носителей, м ² /г	Достоинства	Недостатки
Цеолиты – кристаллические алюмосиликаты (Al ₂ O ₃ - SiO ₂)	300-1000	Увеличивают скорость разложения органических соединений, снижают вероятность образования побочных продуктов	Диффузионные ограничения транспорта крупных молекул в пористой системе
Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)	10-400	Активен в реакции глубокого окисления углеводородов, обладает хорошей способностью стабилизировать мелкодисперсные частицы катализатора	Неустойчивость к действию влаги, малые размеры пор
Хлорид бария (BaCl ₂)	150	Увеличивают скорость разложения органических соединений до низших олефинов	При температурах крекинга активен незначительно (активен при высоких температурах – 600-700 °С)

Значительный интерес представляет модифицирование поверхности цеолитов путем закрепления на ней активных металло-ионных центров, а также комплексных соединений [134, 138]. Этот путь является одним из перспективных методов обработки цеолитных катализаторов с регулируемой

кислотностью и в значительной мере повышает активность катализатора в целевом деструктивно-каталитическом процессе переработки мазута.

Таким образом, в настоящее время основными катализаторами и носителями модифицирующих агентов выступают цеолиты различных марок и другие неорганические соединения. Однако для придания катализаторам более сильных каталитических свойств в определенных реакциях прибегают к методу модифицирования или промотирования поверхностей различными активными добавками.

Выводы по главе 1

1. Вследствие наличия в составе тяжелого нефтяного остатка большого разнообразия органических соединений различных классов, не изучены элементарные стадии превращения компонентов на основании кинетического анализа и механизм действия катализаторов.

2. В настоящее время целевыми продуктами термокаталитического превращения легких углеводородных газов является концентрат ароматических углеводородов (высокооктановая добавка фракция C_6-C_9), однако одновременное получение высоких выходов ароматических и ненасыщенных соединений (алкенов C_2-C_4) мало изучена.

3. Основными катализаторами при переработке тяжелого нефтяного и легкого газообразного сырья являются, в первую очередь, цеолитсодержащие каталитические системы с различными модифицирующими агентами. Однако, работ, посвященных созданию каталитических систем, позволяющих эффективно перерабатывать одновременно, и тяжелое нефтяное сырье и смесь углеводородных газов мало.

4. Комплексы неорганических хлоридов при модифицировании поверхности каталитических систем увеличивают их кислотность и тем самым позволяют рассматривать их в качестве перспективных добавок к катализаторам электрофильных каталитических процессов крекинга, изомеризации, ароматизации, дегидрирования и др.

ГЛАВА 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, АНАЛИЗА СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ

2.1. Объекты исследования, реагенты и вспомогательные вещества

В качестве объектов исследования выбраны:

1) модельные углеводороды: декалин ($C_{10}H_{18}$), (ТУ 2415-289-05742746-95 [139]), нафталин ($C_{10}H_8$), (ГОСТ 16106-2019 [140]), цетан – гексадекан ($C_{16}H_{34}$), (ГОСТ 12525-85 [141]), пропан (C_3H_8), (ГОСТ 10679 [142]);

2) нефтепродукты: мазут западно-сибирской нефти (Таблицы 2.1, 2.2), тяжелый вакуумный газойль с установки АВТ-5 ПАО «БАШНЕФТЬ-НОВОЙЛ» (Таблица 2.3), смесь предельных углеводородов C_1 - C_5 (Таблица 2.4).

В качестве основных реагентов, необходимых для приготовления каталитических систем, использовались:

1) хлорид натрия (NaCl) марки «ХЧ» производства ООО «ХлоренХима» – ГОСТ 4233-77 «Натрий хлористый» [143];

2) хлорид железа (III) марки «Ч» производства ООО «ПМ» – ГОСТ 4147-74 «Железо хлорное безводное» [144].

Таблица 2.1 – Физико-химические характеристики и показатели мазута западно-сибирской нефти

Показатели	Значения
1	2
Внешний вид	Густая жидкость черного цвета
Плотность при 20 °С, кг/м ³	972
Содержание, % мас.:	
общей серы	2,981
воды	менее 0,03
механических примесей	не более 1,00
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	106
Кинематическая вязкость при:	
80 °С	138,2
100 °С	55,4

1	2
Температура начала кипения, °С	170
Фракционный состав, % мас.	
350	26,23
370	0,93
400	2,38
420	0,92
440	0,67
460	1,54
480	1,53
500	4,27
500+	60,91
потери	0,61

Таблица 2.2 – Групповой углеводородный состав мазута западно-сибирской нефти

Углеводороды	Содержание, % мас.
Парафино-нафтеновые	24,5
Ароматические углеводороды:	
легкие	18,4
средние	5,9
тяжелые	27,6
Смолы	20,9
Асфальтены	2,7

Таблица 2.3 – Физико-химические характеристики и показатели вакуумного газойля с установки АВТ-5 ПАО «Башнефть-Новойл»

Показатели	Значения
1	2
Внешний вид	Густая жидкость
Алканы, % мас.	19,4
Алкены, % мас.	–
Арены, % мас.	55,5
Лигроин, % мас.	26,1
Массовая доля серы, % не более	2,5
Массовая доля воды, %, не более	Сл.
Содержание сероводорода, %	–

1	2
Массовая доля ванадия, % не более	0,001
Массовая доля механических примесей, %	Сл.
Условная вязкость при 50 °С, мм ² /с	1,88
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	8,96
Коксуемость, %, не более	0,4
Температура застывания, °С	10
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	142
Плотность при 20 °С, кг/м ³	920

Таблица 2.4 – Смесь предельных углеводородов C₁-C₅

Наименование углеводорода	Брутто-формула	Относительная молекулярная масса, а.е.м.	Температура самовоспламенения, °С	Температура кипения, °С	Содержание компонента в смеси, %
Метан	CH ₄	16,04	537,8	-161,6	19,7
Этан	C ₂ H ₆	30,07	472,0	-88,6	20,5
Пропан	C ₃ H ₈	44,10	466,0	-42,1	20,8
<i>n</i> -Бутан	C ₄ H ₁₀	58,12	405,0	-0,5	10,0
Изобутан	C ₄ H ₁₀	58,12	462,2	-11,73	10,1
<i>n</i> -Пентан	C ₅ H ₁₂	72,15	287,0	36,1	9,5
Изопентан	C ₅ H ₁₂	72,15	427,0	27,9	9,4

2.2 Методики экспериментов

2.2.1 Методика приготовления металлокомплексных каталитических систем

2.2.1.1 Методика ионообменной обработки цеолита NaY

Ионный обмен катионов Na⁺ на NH₄⁺ в цеолите NaY проводили в изотермическом стеклянном реакторе периодического действия при интенсивном перемешивании суспензии цеолита с раствором NH₄NO₃. Условия ионного обмена: температура 80 °С, продолжительность 60 мин, начальная концентрация NH₄NO₃ в ионообменном растворе 70 г/л.

Полученные результаты обрабатывали по следующим уравнениям:

$$1) H = (M_1 - M_2) / M_1 \cdot 100; \quad (1)$$

$$2) (G_{\text{ц}})_o = G_1 \cdot (1 - H/100); \quad (2)$$

$$3) (M^{\text{T}}_{\text{Na}})_o = (\% \text{ Na})_o \cdot (G_{\text{ц}})_o / 100; \quad (3)$$

$$4) (\text{Na МГ-ЭКВ.})_o = 1000 \cdot (M^{\text{T}}_{\text{Na}})_o / 22,99; \quad (4)$$

$$5) (C^{\text{T}}_{\text{Na}})_o = (\text{МГ-ЭКВ. Na})_o / (G_{\text{ц}})_o; \quad (5)$$

$$6) B_0 = (M^{\text{P}}_{\text{Na}})_o = (C^{\text{P}}_{\text{Na}})_o = 0; \quad (6)$$

$$B_i = 740 \cdot A_i \cdot K_i; \quad (7)$$

$$(M^{\text{P}}_{\text{Na}})_i = B_i \cdot V; \quad (8)$$

$$(C^{\text{P}}_{\text{Na}})_i = 1000 \cdot B_i / 22,99; \quad (9)$$

$$7) (M^{\text{T}}_{\text{Na}})_i = (M^{\text{T}}_{\text{Na}})_o - (M^{\text{P}}_{\text{Na}})_i; \quad (10)$$

$$8) (G_{\text{ц}})_i = (G_{\text{ц}})_o - (M^{\text{P}}_{\text{Na}})_i + ((M^{\text{P}}_{\text{Na}})_i A_{\text{Me}}) / (22,99 \cdot n); \quad (11)$$

$$9) (C^{\text{T}}_{\text{Na}})_i = 10^3 (M^{\text{T}}_{\text{Na}})_i / (22,99 / (G_{\text{ц}})_i); \quad (12)$$

$$10) (C^{\text{T}}_{\text{Me}})_o = 0; (C^{\text{T}}_{\text{Me}})_i = ((\text{МГ-ЭКВ. Na})_o - (C^{\text{T}}_{\text{Na}})_i \cdot (G_{\text{ц}})_i) / (G_{\text{ц}})_i; \quad (13)$$

$$11) (C^{\text{P}}_{\text{Me}})_i = (C^{\text{P}}_{\text{Me}})_o - (C^{\text{P}}_{\text{Na}})_i / n; \quad (14)$$

$$12) (\alpha_{\text{Na}})_o = 0; (\alpha_{\text{Na}})_i = 1 - (M^{\text{T}}_{\text{Na}})_i / (M^{\text{T}}_{\text{Na}})_o; \quad (15)$$

$$13) (\alpha_{\text{Me}})_o = 0; (\alpha_{\text{Me}})_i = 1 - (C^{\text{P}}_{\text{Me}})_i / (C^{\text{P}}_{\text{Me}})_o; \quad (16)$$

$$14) (\text{МГ-ЭКВ. Me}^{z+})_o = (C^{\text{P}}_{\text{Me}})_o \cdot V, \quad (17)$$

где H – потери при прокаливании навески цеолита, % по массе;

K_i – коэффициент разбавления раствора при определении Na^+ ;

A_i – текущая концентрация Na_2O в обменном растворе, г/мл;

t_i – время определения концентрации A_i , мин;

M_1, M_2 – масса образца цеолита до и после прокаливания при определении потерь при прокаливании (ППП), г;

$(C^{\text{P}}_{\text{Me}})_o$ – начальная концентрация Me^{z+} (NH_4^+) в растворе, мг-экв. /л;

V – объем обменного раствора, л;

$(\% \text{ Na})_o$ – концентрация Na^+ в цеолите, взятом для обмена, % по массе;

A_{Me} – атомная масса одного г-экв. Me;

z – степень окисления второго обменного катиона (+1);

G_1 – масса исходной навески цеолита, г;

- $(G_{ц})_o$ – масса исходной навески цеолита с учетом Н, г;
- $(M_{Na}^T)_o$ – исходная масса Na^+ , содержащегося в навеске цеолита, взятого для обмена, г;
- $(\text{мг-экв. Na})_o$ – начальное количество Na^+ в цеолите, мг-экв.;
- (мг-экв. Me) – начальное количество обменного катиона в растворе, мг-экв.;
- $(C_{Na}^T)_o$ – концентрация Na в цеолите, взятом для обмена, мг-экв./г;
- V_i – концентрация Na^+ в растворе, мг/л;
- $(M_{Na}^P)_i$ – текущая масса Na^+ в растворе, г;
- $(C_{Na}^P)_i$ – текущая концентрация Na^+ в растворе, мг-экв./л;
- $(M_{Na}^T)_i$ – текущая масса Na^+ в навеске цеолита, г;
- $(G_{ц})_i$ – текущая масса навески цеолита, г;
- $(C_{Me}^T)_i$ – текущая концентрация NH_4^+ в навеске цеолита, мг-экв./г;
- $(C_{Me}^P)_i$ – текущая концентрация NH_4^+ в растворе, мг-экв./л;
- $(\alpha_{Na})_i$ – степень обмена Na^+ в навеске цеолита, доли единицы;
- $(\alpha_{Me})_i$ – степень обмена NH_4^+ в обменном растворе, доли единицы.

2.2.1.2 Методика проведения термопаровой обработки

Термопаровую обработку (ТПО) образцов цеолитов проводили в реакторе, который представлял собой четыре трубки, помещенный в вертикальную печь. В каждую трубку засыпали по 10 см³ цеолита, предварительно прокаленного в муфельной печи при 450 °С в течение 4 ч для исключения возможного влияния остаточных паров воды на цеолит при его разогреве. Сразу после загрузки образца цеолита начинали продувку реактора воздухом с расходом 3 л/мин. Подачу водяного пара осуществляли при достижении образцом 540 °С и прекращали по истечении времени обработки 4 ч. После этого пары воды из реактора удаляли потоком воздуха. Термопара находилась в слое обрабатываемого материала, что позволяло проводить процесс в строго контролируемом температурном режиме.

2.2.1.3 Приготовление электрофильной модифицирующей добавки тетрахлорферрата натрия (NaFeCl_4)

Для приготовления расплава катализатора предварительно подготовленные порции реактивов NaCl и FeCl_3 смешивали в соотношении, которое соответствует составу бинарных эвтектик. Используемые реактивы соответствовали квалификации «химически-чистый» с содержанием основного компонента более 99,0 %.

Получение двойной соли осуществляли в лабораторном реакторе путем спекания исходных безводных солей NaCl и FeCl_3 , взятых в эквивалентном соотношении 1:1. Синтез двойной соли $\text{NaCl}\cdot\text{FeCl}_3$ производили при температуре 310 °С путем выдерживания расплава солей в течение 15 мин. В результате удаляется часть адсорбированной влаги. После получения однородного состава, модифицирующая добавка использовалась для проведения дальнейших экспериментальных исследований.

2.2.1.4 Приготовление металлокомплексных каталитических систем на основе электрофильной добавки NaFeCl_4 с активными носителями

Синтезированную двойную соль $\text{NaCl}\cdot\text{FeCl}_3$ в стеклянном реакторе наносили на предварительно прокаленные при 350 °С порошкообразные активные носители: γ -оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) квалификации «ЧДА» ТУ 6-09-426-75 [145], хлорид бария (BaCl_2) квалификации «ХЧ» ГОСТ 4108-72 [146], цеолиты (NaY , HYmm). Для этого в колбу с перемешивающим устройством сначала загружали рассчитанные количества исходных компонентов двойной соли: NaCl 2,25 г, FeCl_3 7,75 г. Колбу погружали в масляную баню, в которой поддерживалась температура 310 °С. Синтез двойной соли осуществляли при постоянном перемешивании до образования расплава. Далее для приготовления каталитической системы « $\text{NaCl}\cdot\text{FeCl}_3$ / активный носитель» в массовых соотношениях – 1:20, 1:10, 1:5, 1:3, в колбу с полученной двойной солью добавляли соответствующее количество

активного компонента. Спекание проводили до образования однородной массы.

2.2.1.5 Приготовление носителей на основе хлорида бария и γ -оксида алюминия

Для приготовления носителей на основе хлорида бария и γ -оксида алюминия использовали образцы γ -оксида алюминия (γ - Al_2O_3) и хлорида бария (BaCl_2). Первоначально исходные образцы BaCl_2 и γ - Al_2O_3 подвергали термообработке в атмосфере воздуха при $T = 150^\circ\text{C}$ в течение не менее 10 ч для удаления всех связанных (адсорбированных) молекул воды. Для увеличения прочностных и структурно-механических свойств при формовании носителей на основе γ - Al_2O_3 и BaCl_2 в виде порошков вносили формующую добавку графита в количестве не более 5% мас. к носителю.

Полученную каталитическую шихту использовали для получения таблеток размерами 6*3 мм на таблеточной машине РТМ-41 М2В. Процесс таблетирования образцов производился путем прессования шихты при температуре 25°C с последующей пропиткой полученных таблеток расплавом тетрахлорферата натрия, модифицирующим рабочую поверхность носителей.

2.2.2 Методика кинетического исследования термокаталитической конверсии модельных углеводов

Кинетические исследования термокаталитических превращений модельных углеводов проводили методом «опыт-точка». В стеклянный реактор «барботажного» типа (ампулы) загружали предварительно прокаленный и взвешенный на аналитических весах катализатор с массой 5,0000 г. В начале проводили предварительную термообработку каталитической системы при температуре 450°C в течение 2 ч. Для экспериментальных исследований поддерживали массовое соотношение катализатор : сырье = 1 : 2, в соответствии с которым расчетные количества

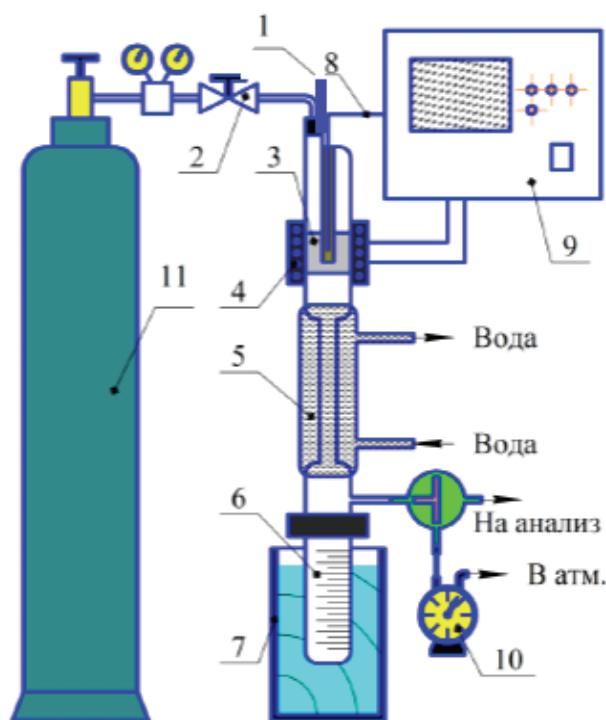
компонентов реакционной смеси загружали в ампулы. Затем каждую ампулу выдерживали при заданной температуре 550 °С и времени: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 с. Далее ампулы вынимали из лабораторного реактора и быстро охлаждали для прекращения дальнейшего термokatалитического превращения продуктов.

Состав газообразных продуктов, находящихся в ампулах определяли на газовом хроматографе Хроматэк – Кристалл 5000 на капиллярной колонке с использованием детектора ДТП, а жидкие продукты – на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms.

2.2.3 Проведение термokatалитических превращений углеводородов в проточном реакторе

Термokatалитические превращения модельных углеводородов и нефтепродуктов проводили на опытной установке с реактором проточного типа с объемом обогреваемой зоны 200 см³. Схема проточной установки приведена на Рисунке 2.1. Из мерной сырьевой емкости сырье подавали с помощью перистальтического насоса типа РР-2-1Б в печь предварительного нагрева, откуда оно поступало в верхнюю часть реактора со стационарным слоем катализатора. Обогрев реакционной зоны осуществляли с помощью лабораторной трубчатой печи РТФ 12/50/250, а контроль температуры с помощью термопар, и регистрировали потенциометром. Продукты превращений конденсировались в системе холодильников, жидкие продукты улавливались в приемнике конденсата. Газообразные продукты, пройдя через ловушку, поступали в барабанный счетчик с жидкостным затвором.

В сборнике сепаратора, помещенном в сосуд со льдом, собираются жидкие продукты реакции. С помощью газового счетчика ГСБ – 400 измеряли объем отходящих газов. Отбор газовой пробы на анализ осуществляли с помощью крана-дозатора.



- 1 – система ввода сырья;
 2 – редуктор; 3 – реактор;
 4 – электрическая печь; 5 –
 водяной холодильник; 6 – сборник
 дистиллята; 7 – сосуд для
 конденсации газообразных
 веществ; 8 – термопара;
 9 – терморегулятор ТК-4к;
 10 – газосчетчик барабанный ГСБ-
 400; 11 – баллон с инертным газом

Рисунок 2.1 – Экспериментальная установка деструктивно-каталитической переработки в проточной системе

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.

2.3 Методики аналитического контроля

2.3.1 Исследование адсорбционных характеристик металлокомплексных каталитических систем

Адсорбционные свойства образцов катализаторов исследовали методом эксикатора [136], путем определения полного насыщения данных образцов паром адсорбата (основные: вода или бензол, или *n*-гептан) в стандартных условиях испытаний (20 °С и давлении – 1 атм). Образцы массой 0,2-0,3 г дегидратировали в муфельной печи при температуре 400-450 °С в

течение 2-3 ч, после чего помещали в эксикатор определенной концентрацией водяного пара (или другого растворителя, например, бензола или *n*-гептана). Образцы в эксикаторе находились на протяжении 48 ч. Для изучения кинетики достижения равновесной адсорбционной емкости образца по водяному пару, бензолу или *n*-гептану взвешивали его через 2, 4, 6, 8, 12 и 24 ч.

По формуле рассчитывали равновесную адсорбционную емкость (C , см³/г) по парам воды, бензола или *n*-гептана:

$$C = m_2 / (m_1 \cdot d_4^{20}), \quad (18)$$

где m_1 – масса навески прокаленного образца, г;

m_2 – масса поглощенной воды (или бензола, или *n*-гептана), г;

d_4^{20} – плотность воды (или бензола, или *n*-гептана), г/см³.

Между результатами параллельных определений расхождение не превышало значения 0,02 см³/г.

2.3.2 Методика определения химического состава цеолитсодержащих носителей

В платиновой чашке с точностью до 0,0002 г взвешивали на аналитических весах около 0,4000 г подготовленной к химическому анализу пробы цеолитов. Во взятую навеску добавляли несколько капель дистиллированной воды для смачивания, потом прибавляли 15 мл плавиковой кислоты и 0,5 мл серной кислоты, упаривали до сухих солей на песочной бане. После этого чашку охлаждали, приливали 12,5 мл соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:2, и нагревали до полного растворения. Полученный раствор переносили количественно в мерную колбу с объемом 250 мл и до метки доводили дистиллированной водой. Этот раствор в дальнейшем использовали для определения содержания Na₂O и Al₂O₃. Для определения концентраций натрия, алюминия и кремния в растворе использовали методы пламенной фотометрии (прибор «ПФА-311»)

[147], комплексонометрического титрования [148] и гравиметрический и алкалиметрический методы, соответственно [149].

2.3.3 Дериватографическое исследование металлокомплексных каталитических систем

Дериватографическое исследование модифицированных металлокомплексных каталитических систем проводили на установке «Thermoscan-2», предназначенной для определения температуры и изменения массы навески образцов в процессе высокотемпературного нагрева. Изменение массы при изменении температуры определяли с помощью электронной системы непрерывного взвешивания. Исходная навеска образцов катализаторов составляла 0,6-0,8 г.

Условия проведения процесса: сосуды для образцов катализаторов – кварцевые, объемом 0,5 см³, температурный диапазон измерений 25-1000 °С, скорость нагрева 1 °С/мин., погрешность определения температуры ± 1 °С.

2.3.4 Исследование морфологии и рентгенофазовый анализ

Морфологию и размер кристаллов образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съёмку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 8-10 мм.

Съёмки дифрактограмм металлокомплексных каталитических систем проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматизированном излучении, представляющий собой Cu- α , при напряжении – 40 kV, и силе тока – 40 mA.

Для исследуемых образцов рассчитывали величины относительной степени кристалличности (ОСК), параметра элементарной ячейки (a_0) и модуля цеолита (M).

Расчет (ОСК) выполнялся согласно ASTM D 3906-03. Так как интенсивности пиков на дифрактограмме достаточно сильные, то расчет выполнялся по 8-ми пикам, находящимся в интервале углов дифракции 2θ : 14-35°. Дифрактограммы получены при съемке с шагом по $2\theta = 0,02^\circ$ и временем интегрирования 5 сек/точек.

В качестве стандартного образца, со 100% степенью кристалличности, для расчетов принят образец исходного катализатора NYmm. Таким образом, определялась относительная кристалличность. Расчет площадей пиков (выше уровня фона) выполняли с использованием программы Origin. Согласно ASTM D 3972-05, относительная степень кристалличности рассчитывали как соотношение сумм площадей пиков образцов после кислотной обработки к сумме площадей пиков стандартного образца:

$$ОСК = \frac{\sum S_{обр.}}{\sum S_{ст.}} \cdot 100 \quad (19)$$

Расчет параметра решетки a_0 также выполняли согласно ASTM D 3972-05. Дифрактограммы снимали в области углов дифракции 2θ : 20-32°: шаг – 0,02°, время интегрирования – 10 с/точек. Использовали метод внутреннего стандарта для уточнения положения дифракционных максимумов. Внутренним стандартом взяли образец Si (стандарт SRM660).

2.3.5 Статистическая обработка результатов и математическое планирование эксперимента в программе «STATISTICA 13»

Статистическую обработку результатов и математическое планирование эксперимента проводили с использованием инструментов статистического и графического анализа программы «STATISTICA 13». В эксперименте изучались зависимости выходов целевых продуктов терموкаталитических превращений реальных объектов от варьируемых факторов: x_1 – температура проведения процесса (°C), x_2 – объемная скорость

подачи сырья (ч^{-1}). В качестве отклика рассматривались в зависимости от объектов исследования: 1) ТНО: выходы газообразных и жидких продуктов, выходы бензиновой и светлых углеводородов; 2) смесь УВ газов: выходы газообразных и жидких продуктов, ароматических соединений – y_1 . Статистические модели применимы для нахождения наилучшего рабочего режима процесса: оптимальной температуры каталитического крекинга и объемной скорости подачи сырья с получением наибольших выходов целевых продуктов реакции. Оптимизацию технологических параметров каталитического превращения различных углеводородных соединений производили с применением трехуровневой модели центрального композитного дизайна с 10 опытами.

2.3.6 Хроматографический метод анализа газообразных и жидких продуктов термокаталитической конверсии

Газообразные продукты для их количественного определения направляли через ловушку в газовый барабанный счетчик. Через пробоотборный узел производился забор газообразных продуктов для их качественного и количественного анализа на газовом хроматографе Хроматек-Кристалл-5000 с капиллярной колонкой и детектором по теплопроводности (ДТП).

Жидкие продукты подвергали анализу на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms (Рисунок 2.2).

Компоненты продуктов разделялись на капиллярной колонке Rtx-5MS 60m x 0,25mm x 1,0 μ m. В качестве газа-носителя использовался гелий. Скорость потока поддерживалась на показателе 1,3 мл/мин. Температура термостата колонки программировалась по следующей программе: 40 °C в течение 3 мин., затем подъем температуры со скоростью 8 °C/мин до 310 °C. Параметры масс-спектрального детектора: температура источника ионов

200 °С, напряжение детектора 0,88 kV, максимальная температура интерфейса 200 °С.



Рисунок 2.2 – Лабораторный газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2020

2.3.7 Окислительная регенерация каталитических систем

2.3.7.1 Методика определения кокса

Метод заключается в определении содержания углерода (кокса) на катализаторе по количеству диоксида углерода, образующегося при сгорании коксовых отложений на катализаторе в атмосфере кислорода. Анализ осуществляли на хроматографе Хромос ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором.

Концентрацию образовавшегося диоксида углерода после осушки регистрировали с помощью катарометра. Продолжительность сжигания кокса составила 10 мин.

Расчет содержания кокса осуществляли по методу внешнего стандарта с использованием катализатора, содержащего известное количество кокса. По площади образовавшихся пиков рассчитывали калибровочные коэффициенты и далее выполняли количественное определение содержания кокса на поверхности катализатора.

2.3.7.2 Методика изучения окислительной регенерации закоксованных каталитических систем

Исследование процесса окисления опытных металлокомплексных каталитических систем проводили на автоматизированной установке с безградиентным реактором в режиме виброожижения катализатора, позволяющим непрерывно анализировать состав выходящих из реактора веществ. Образцы катализаторов загружали в реактор массой 1,0-1,5 г.



Рисунок 2.3 – Установка окислительной регенерации катализаторов

Установка окислительной регенерации представлена на Рисунке 2.3 и состоит из реакторного блока, системы подготовки и коммутации газовых потоков, а также блока поддержания и регулирования температуры.

Эксперимент проводили в два этапа: для стабилизации состава кокса производился отгон легколетучих продуктов в токе инертного газа (гелия), после этого, вместо гелия использовали кислородсодержащий газ.

Анализ реакционной смеси выполняли одновременно по компонентам: N_2 , CO , CO_2 , O_2 , H_2O . Для повышения точности анализа калибровку масс-спектрометра проводили по эталонным смесям до начала опыта и после его окончания.

Длительность опыта на гравиметрической установке составляла 5 ч, из которых в течение первых двух часов проводили отгон легких продуктов (температуру за этот период повышали до $500\text{ }^{\circ}C$), в течение остального времени осуществляли подачу кислородсодержащего газа, и выжиг трудноудаляемой части кокса.

Выводы по главе 2

1. Выбор объектов обусловлен изучением механизмов протекания химических превращений компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций.

2. Предложен новый метод получения металлокомплексных каталитических систем с различными носителями: цеолитсодержащие – NaY и $HYmm$; Al_2O_3 , $BaCl_2$.

3. Кроме стандартных и общепринятых методов исследования в работе использован кинетический метод, основанный на исследовании процесса химических превращений компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций методом хромато-масс-спектрометрии.

ГЛАВА 3

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ
И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА****3.1 Носители для металлокомплексных каталитических систем**

С целью получения металлокомплексных каталитических систем для превращений компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций, в качестве носителей использовались: цеолитсодержащие структуры Y в Na-форме и H-форме, хлорид бария ($BaCl_2$) и γ -оксид алюминия ($\gamma-Al_2O_3$). Для придания полифункциональных свойств каталитическим системам осуществлялось модифицирование их поверхностей посредством электрофильной добавки тетрахлорферратом натрия – $NaFeCl_4$ (ТХФН)

Исходный цеолитный носитель Y в Na-форме получили согласно методике [136]. Для получения глубодекатонированного носителя с более сильной каталитической активностью на основе цеолита Y – кислой формы (H-формы), цеолитный носитель Y в Na-форме подвергали пятикратному ионному обмену в водном растворе нитрата аммония (NH_4NO_3), где оптимальными условиями проведения процесса выступали: температура – 80-90 °C, pH раствора = 4,0-6,0 и продолжительность процедуры ионного обмена – 1 ч. Далее образец подвергали термообработке в атмосфере воздуха при 500 °C в течение 5 ч. Таким образом, получался цеолитсодержащий носитель в HNa-форме со степенью обмена (α) катионов Na^+ на H^+ равной 0,88. Для последующего более полного декатионирования структуры цеолитсодержащего носителя проводилась обработка HNa-формы 0,5 н раствором лимонной кислоты согласно методике (2.2.1.1) и после фильтрации (доведения дистиллированной водой до нейтральной pH) полученный образец сушился при 140 °C в течение 5 ч, затем подвергался прокаливанию при 500 °C в течение 5 ч с получением глубокодекатонированной формы цеолитсодержащего носителя – $HYmm$.

В Таблице 3.1 приведены результаты изучения химического состава исходных и полученных образцов цеолитов, а также их обменные характеристики.

Таблица 3.1 – Химический состав образцов цеолитов

№ п/п	Образец	Концентрации, % мас.			α^*
		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1	Исходный NaY	11,17	22,36	66,47	-
2	HNaYmmm	1,17	24,89	73,94	0,88
3	HYmmm	0,93	20,97	78,10	0,91

* – степень обмена катионов Na⁺ на катионы H⁺ в образцах

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на степень декатионирования влияет как осуществление ионных обменов, так и обработка образцов лимонной кислотой. Так образец HYmmm имеет в своем составе меньше всего катионов натрия 0,93% мас., в пересчете на оксид, соответственно. Полученные результаты объясняются тем, что комбинированная обработка более благоприятна для выхода катионов натрия из полостей и атомов алюминия из кристаллической решетки. Так после термообработки и обработки 0,5 н раствором лимонной кислоты в течение 6 ч для данного образца концентрация алюминия в образце цеолита минимальна и составляет 20,97% мас.

3.2 Характеристики синтезированной активной электрофильной добавки тетрахлорферрата натрия

Для получения образцов металлокомплексных каталитических систем в лабораторных условиях получен расплав комплекса тетрахлорферрата натрия (ТХФН) с получением эвтектической смеси NaCl·FeCl₃ или NaFeCl₄ согласно методике [150].

На основании реологических исследований выявлены упругие, пластические и высокоэластические свойства электрофильной добавки ТХФН при постоянной температуре 313 °С (Таблица 3.2).

Степень изменения вязкости расплава под действием сдвиговых напряжений может характеризовать возможности его использования в практике нанесения на твердые носители. Расплав ТХФН представляет собой типичную неньютоновскую жидкость, вязкость которой изменяется при варьировании скорости сдвига.

Таблица 3.2 – Реологические показатели тетрахлорферрата натрия

п/п	Скорость сдвига, м/с	Напряжен ие сдвига, Па	Вязкость, Па·с	Время, с	
				эксперимента	сдвиговых деформаций
1	$4,72 \cdot 10^{-5}$	298,4	6323000	33,1	33,01
2	2,12	781,2	367,70	66,2	66,13
3	5,39	543,1	100,60	99,3	99,21
4	8,12	533,9	65,70	132,4	132,3
5	11,03	543,1	49,26	165,6	165,5
6	13,13	515,8	39,30	198,7	198,6
7	15,85	480,7	30,33	231,8	231,7
8	18,75	502,7	26,81	265,0	264,9
9	21,05	483,4	22,96	298,1	298,)
10	23,88	490,1	20,52	331,2	331,1
11	26,21	472,4	18,03	364,3	364,2
12	29,10	454,3	15,61	397,4	397,3
13	31,71	461,3	14,55	430,6	430,5
14	34,40	448,4	13,03	463,7	463,6
15	36,83	459,6	12,48	496,8	496,7
16	39,56	453,0	11,45	530,0	529,9
17	42,23	456,6	10,81	563,1	563,0
18	44,78	449,7	10,04	596,2	596,1
19	47,25	451,1	9,54	629,3	629,2
20	50,02	450,0	8,99	662,5	662,4

Из представленных Таблице 3.2 данных следует, что с увеличением скорости сдвига вязкость ТХФН резко падает, т.е. исследуемый материал проявляет себя, как структурированная жидкость. Очевидно, что с

повышением напряжения сдвига в образце электрофильной добавки структура молекул двойной соли меняется, и они проявляют стремление расположиться параллельно движению нагрузки. В результате сопротивление между отдельными слоями жидкости может ослабевать и, следовательно, вязкость – снижаться. С повышением скорости сдвига первоначальные межмолекулярные связи будут частично разрушаться, в связи с чем молекулы ТХФН могут легче скользить относительно друг друга, и вязкость будет понижаться. Такое поведение расплава наблюдается в относительно узком диапазоне сдвигов напряжений уже при их минимальных значениях и дальнейших изменений с ростом нагрузки практически не наблюдается. Приведенные реологические характеристики ТХФН могут свидетельствовать о том, что текучесть и вязкость его расплавов являются приемлемыми для использования в качестве модифицирующей добавки, наносимой на поверхность пористого цеолита и других активных носителей.

Активные образцы носителей впоследствии модифицированы расплавом ТХФН, где на долю комплекса приходится 5-30% мас. к носителю. В результате разработаны способы получения 4 видов металлокомплексных каталитических систем: $\text{NaFeCl}_4/\text{цеолит NaY}$, $\text{NaFeCl}_4/\text{цеолит HYmmm}$, $\text{NaFeCl}_4/\text{BaCl}_2$, $\text{NaFeCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [151-159].

3.3 Физико-химические характеристики металлокомплексных каталитических систем

3.3.1 Изучение характеристик пористой структуры

Следует отметить, что модифицированием поверхностей носителей активной электрофильной добавкой ТХФН можно расширить интервал, характеризующий распределение пор по размеру микро-, мезо-, и макропор (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Характеристики пористой структуры образцов опытных каталитических систем

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

В линейке полученных металлокомплексных каталитических систем, как видно из данных, приведенных в Таблице 3.3, наблюдается уменьшение суммарного объема пор (V_{Σ}) в ряду: HYmmm > NaY > Al₂O₃ > BaCl₂.

Исходное размерное распределение микро-, мезо- и макропор для всех четырех типов активных носителей, использованных для дальнейшего модифицирования, после нанесения ТХФН в различных концентрационных пределах, претерпевает некоторые изменения (Таблица 3.3). Во всех случаях следует отметить незначительное снижение микропоровых характеристик, однако, очевидно, что разрушения кристаллической структуры либо критического уменьшения пористости и каркаса исходного активного носителя при внесении 5-30% мас. ТХФН не происходит. Более того, установлено, что в целом наблюдается тенденция к повышению мезо- и

макропористости металлокомплексных каталитических систем, средний размер пор после модифицирования поверхностей электрофильным комплексом ТХФН, объективно увеличивается, а признаков повышения доли аморфной фазы не обнаруживается. Например, для цеолитсодержащего носителя HYmm с изначальной величиной общего размера пор $0,5026 \text{ см}^3/\text{г}$, после модифицирования 10% электрофильной добавкой ТХФН суммарный объем пор для этого образца носителя увеличился на $0,1327 \text{ см}^3/\text{г}$.

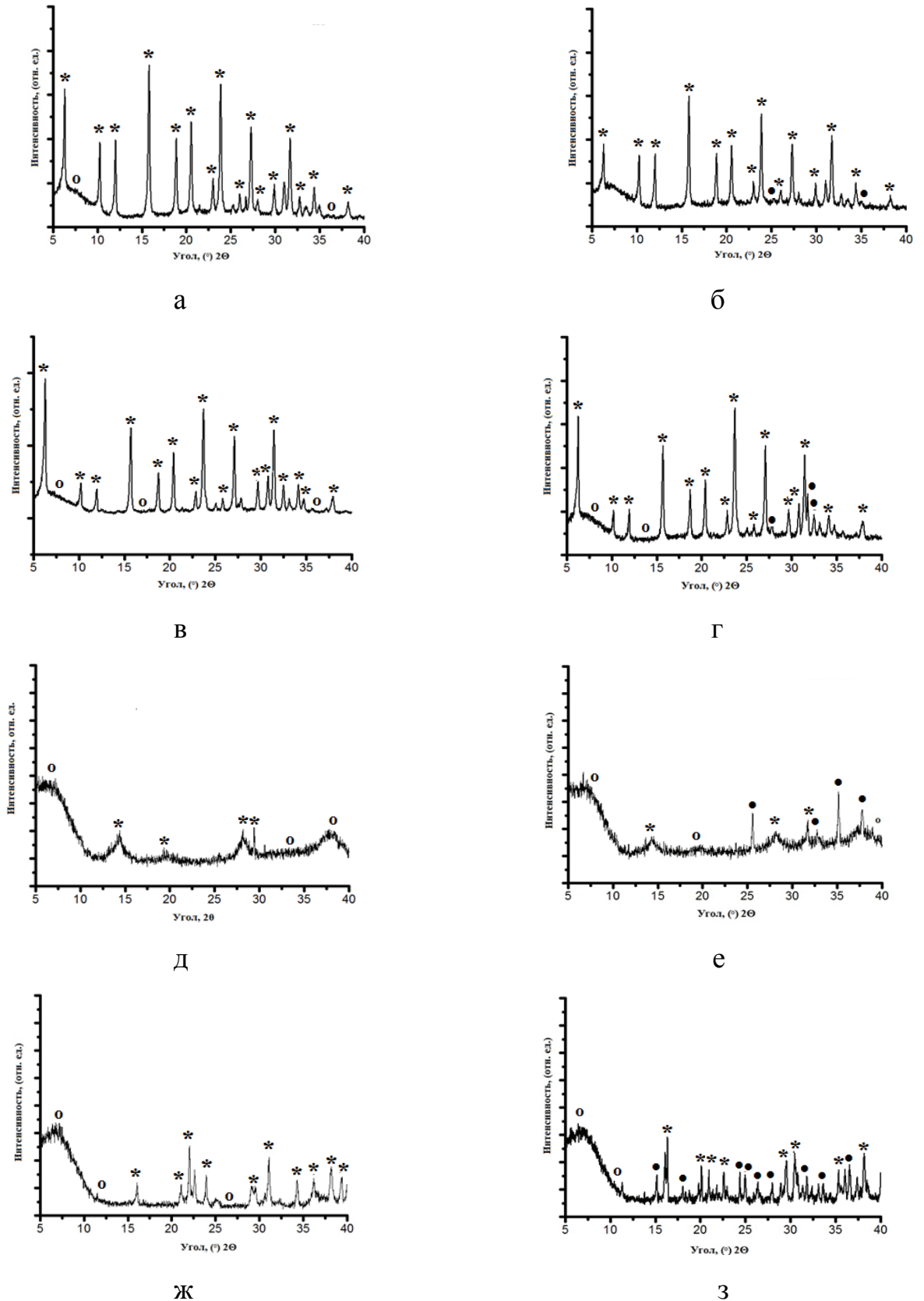
Следует также отметить, что как исходный носитель, так и модифицированные образцы на основе хлорида бария характеризуются наличием, в основном, лишь микропористостью, и средний объем микропор находится в диапазоне от $0,3084$ до $0,3288 \text{ см}^3/\text{г}$.

На основании величин равновесных адсорбционных емкостей пор металлокомплексных каталитических систем для дальнейших исследований выбраны системы с самой развитой пористой поверхностью: 10% NaFeCl_4 /цеолит NaY, 10% NaFeCl_4 /цеолит HYmm, 10% $\text{NaFeCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, 20% $\text{NaFeCl}_4/\text{BaCl}_2$, как наиболее перспективные.

3.3.2 Исследование фазового состава

Для идентификации и обнаружения наличия распределения фаз различной степени кристалличности структуры поверхности носителей электрофильного тетрахлорферратного комплекса в каталитических системах: 10% NaFeCl_4 /цеолит NaY, 10% NaFeCl_4 /цеолит HYmm, 10% $\text{NaFeCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, 20% $\text{NaFeCl}_4/\text{BaCl}_2$ проведен рентгенофазовый анализ в области углов 2θ от 5 до 40° с шагом 1 град/мин (Рисунок 3.1).

На Рисунке 3.1 показаны рентгенограммы образцов исходных носителей и катализаторов, полученных на их основе, в результате модифицирования электрофильным комплексом – тетрахлорферратом натрия. Видно, что все используемые типы носителей: немодифицированные цеолиты NaY и HYmm, а также носители Al_2O_3 и BaCl_2 состоят из двух фаз: основной фазы более 97% об. и аморфной фазы менее 3% об.



а – NaY; б – 10% NaFeCl₄/цеолит NaY; в – HYmm г – 10% NaFeCl₄/цеолит HYmm; д – Al₂O₃; е – 10% NaFeCl₄/Al₂O₃; ж – BaCl₂; з – 20% NaFeCl₄/BaCl₂

Рисунок 3.1 – Рентгенограммы исходных носителей и модифицированных носителей электрофильной добавкой ТХФН

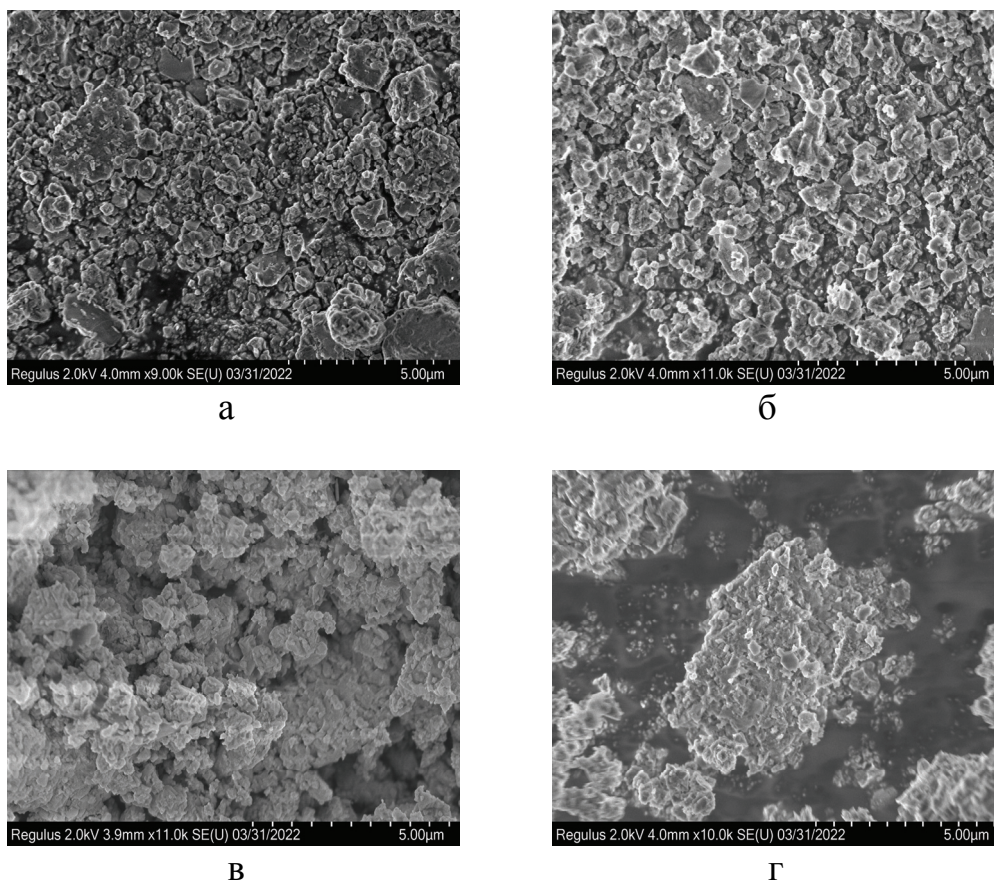
Рентгенограммы металлокомплексных каталитических систем с активной добавкой ТХФН (содержание от 10 до 20 % мас.) отражают все типичные пики исходных носителей. Также из представленных данных видно, что модифицирование активной добавкой не вызывает разрушения пористой структуры исходных носителей, степень кристалличности сохраняется на прежнем уровне. Однако внесение добавки ТХФН приводит к некоторому уменьшению интенсивности характеристических рентгеновских пиков. Например, для цеолитсодержащего носителя NaY, восемь пиков при $5,65^\circ$, $10,25^\circ$, $12,03^\circ$, $15,61^\circ$, $18,33^\circ$, $20,45^\circ$, $24,07^\circ$, $26,91^\circ$ и $31,63^\circ$ подтверждают алюмосиликатную структуру.

Помимо основных характеристических пиков обнаруживается появление новых рентгеновских пиков на дифрактограммах в области $15-40^\circ$ угла 2θ , что свидетельствует о наличии на поверхности изучаемых активных носителей новых структурных образований, отвечающих локализации молекул тетрахлорферратного комплекса. Оценка интегральной величины степени кристалличности, например, для цеолитсодержащих металлокомплексных катализаторов составляет более 90%.

Из рентгенограмм следует, что образцы металлокомплексных каталитических систем характеризуются образованием небольших участков новых аморфизированных частей, однако практически сохраняют величины степени кристалличности решеток близкими к характеристикам исходных носителей.

3.3.3 Исследование морфологии поверхностей каталитических систем

Металлокомплексные каталитические системы – 10% NaFeCl₄/цеолит NaY, 10% NaFeCl₄/цеолит HYmm, 10% NaFeCl₄/Al₂O₃, 20% NaFeCl₄/BaCl₂ исследовали с целью оценки морфологической характеристики их поверхности. Структурные особенности образцов оценивали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с оптическим зондом (Рисунок 3.2).



a – 10% NaFeCl₄/цеолит NaY; б – 10% NaFeCl₄/цеолит HYmm; в – 10% NaFeCl₄/Al₂O₃; г – 20% NaFeCl₄/BaCl₂

Рисунок 3.2 – Снимки СЭМ порошкообразных металлокомплексных каталитических систем

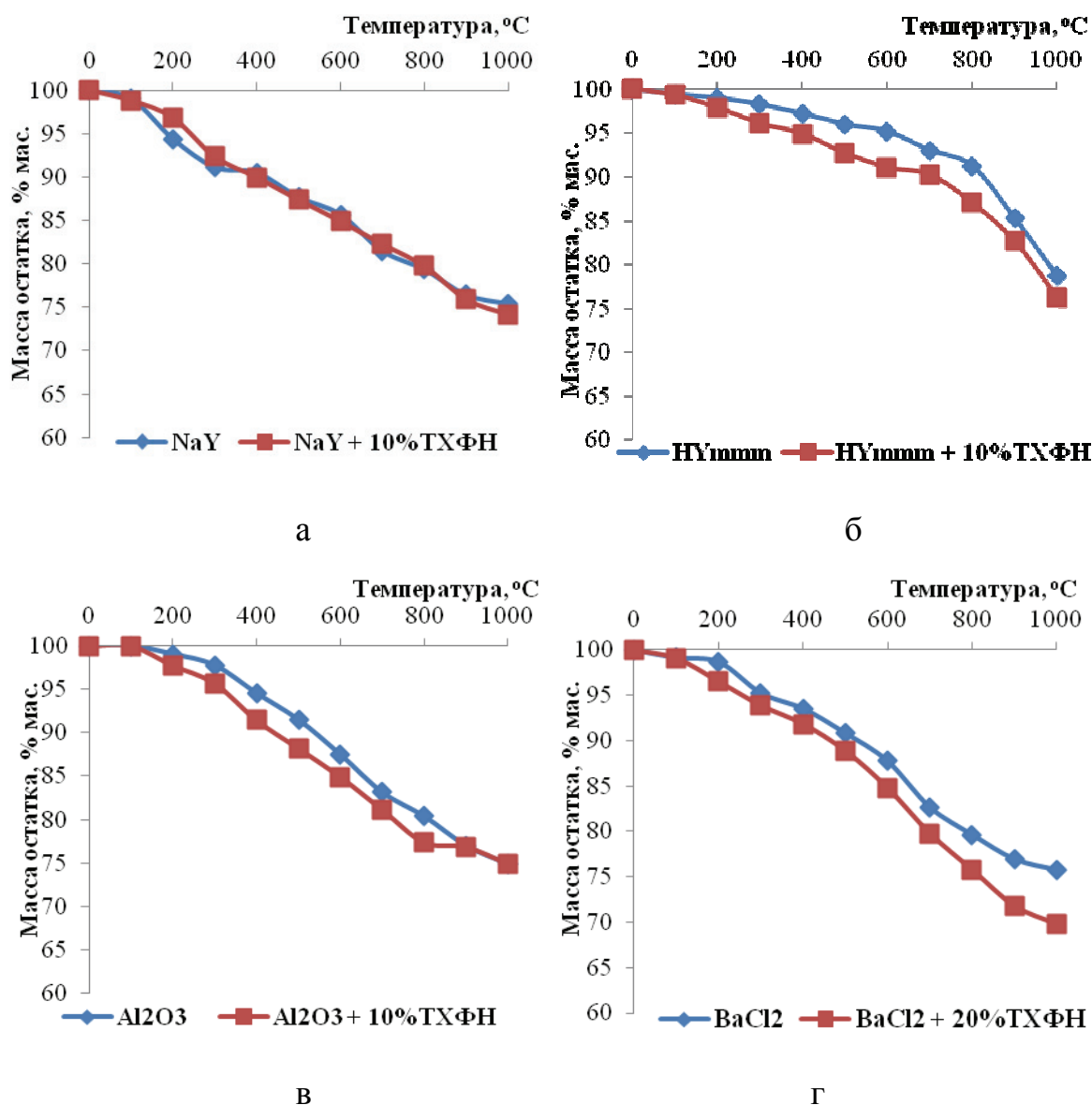
Из Рисунка 3.2 видно, что поверхность каталитической системы – 10% NaFeCl₄/цеолит NaY состоит из кристаллов с псевдосферической морфологией размерами 3-9 мкм. Поверхность цеолитсодержащей металлокомплексной каталитической системы на основе HYmm представляет собой псевдосферические агрегаты размером ~ от 5 до 6 мкм, состоящие из нанокристаллов кубической формы размером от 200 до 300 нм. Сами кристаллы образца представляют собой сростки тонких пластин с размерами от 1 до 2 мкм. Для образцов каталитических систем на основе BaCl₂ и Al₂O₃ наблюдаются образования более крупных кристаллов с кубическими формами, размеры которых достигают 20 мкм.

Таким образом, использование сканирующей электронной микроскопией позволяет получить не только изображение структуры материала, но и информацию о кристаллографической ориентировке зерен.

3.3.4 Исследование термической стабильности

Другая не менее важная, чем морфология катализатора, характеристика гетерогенного катализатора – его термоустойчивость. Она должна проявляться в двух аспектах: 1) с точки зрения сохранения его химического состава; 2) с точки зрения сохранения механической прочности в интервале температур эксплуатации и окислительной регенерации.

По результатам дифференциального термического анализа (дериватографии) выявили устойчивость металлокомплексных каталитических систем при сравнении с исходными носителями без модификации. Результаты дериватографических исследований опытных образцов приведены на Рисунке 3.3. В ходе дериватографических исследований металлокомплексных каталитических систем обнаруживается весьма незначительная потеря массы в температурном интервале от 200 до 600 °С. Это свидетельствует о возможности использования опытных каталитических систем в высокотемпературных условиях без явлений глубокого разрушения их структуры. Незначительная начальная потеря массы связана с удалением остатков адсорбционной влаги, далее вплоть до 1000 °С практически не наблюдается существенной потери массы катализаторов.



а – NaY и 10% NaFeCl_4 /цеолит NaY ; *б* – HYmmmm и 10% NaFeCl_4 /цеолит HYmmmm ; *в* – Al_2O_3 и 10% NaFeCl_4 / Al_2O_3 ; *г* – BaCl_2 и 20% NaFeCl_4 / BaCl_2

Рисунок 3.3 – Дериватограммы образцов исходных носителей и модифицированных носителей электрофильной добавкой ТХФН

Таким образом, из четырех металлокомплексных каталитических систем 10% NaFeCl_4 /цеолит NaY ; 10% NaFeCl_4 /цеолит HYmmmm ; 10% NaFeCl_4 / Al_2O_3 ; 20% NaFeCl_4 / BaCl_2 , согласно суммарному объему пор (0,65 $\text{см}^3/\text{г}$) и термической стабильности (87% мас. при 800 °C) в качестве наилучшего образца выбран – 10% NaFeCl_4 /цеолит HYmmmm .

Выводы по главе 3

1. Разработан способ получения металлокомплексных каталитических систем, путем нанесения активной электрофильной добавки тетрахлорферрата натрия (NaFeCl_4) в количестве 5-30% мас., полученного спеканием солей NaCl и FeCl_3 , на различные носители: цеолиты NaY и HYmm , Al_2O_3 и BaCl_2

2. Установлено, 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.

3. Полученные металлокомплексные каталитические системы характеризуются развитой пористой поверхностью, где суммарный объем пор составляет от 0,40 до 0,65 $\text{см}^3/\text{г}$ и уменьшение суммарного объема пор (V_Σ) происходит в ряду носителей: $\text{HYmm} > \text{NaY} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{BaCl}_2$.

4. Обнаружено, что металлокомплексные каталитические системы проявляют высокую термическую стабильность (более 75%) до 1000 °С и лишь незначительно отклоняются в потере массы при сравнении с исходными носителями.

ГЛАВА 4

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ
КОНВЕРСИИ МОДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

В работе исследовались кинетические закономерности термокаталитических превращений декалина ($C_{10}H_{18}$), нафталина ($C_{10}H_8$) и гексадекана ($C_{16}H_{34}$), (моделирующих основные компоненты ТНО) во времени (от при температуре $550\text{ }^{\circ}C$ в присутствии каталитической системы 10% $NaFeCl_4$ /цеолит $HYmm$). Выбор модельных углеводородов для кинетических исследований связан с тем, что в настоящей работе рассмотрены кинетические закономерности отдельных маршрутов превращений ТНО при воздействии температуры и каталитической системы.

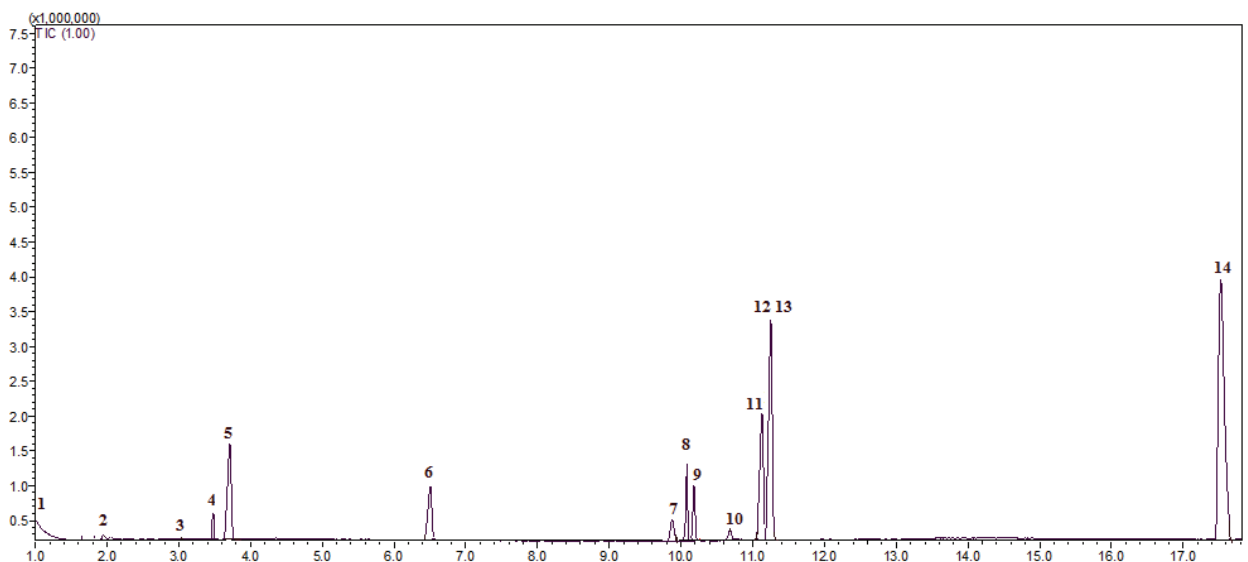
Кинетические исследования необходимы для установления возможного механизма элементарных стадий превращений исходных углеводородов, на основе которого строилась кинетическая модель процесса. Кинетический анализ подобных моделей (возможного механизма) позволяет получить уравнения кинетических кривых расходования исходных веществ и образования промежуточных и конечных продуктов реакции. Сопоставление полученных теоретически уравнений кинетических кривых с экспериментальными данными служит основой для доказательства адекватности предполагаемого механизма исследуемого процесса, экспериментально наблюдаемым закономерностям термокаталитического превращения ТНО.

4.1 Кинетические исследования химических реакций превращений модельных углеводородов тяжелых нефтяных остатков

4.1.1 Кинетические исследования превращений циклоалканов на примере декалина

Термокаталитические превращения в настоящее время рассматриваются как одно из перспективных направлений переработки мазута до светлых нефтепродуктов. Циклоалканы содержатся в значительной концентрации в составе ТНО, вследствие этого изучены кинетические закономерности превращения модельного соединения декалина при нагревании при 550 °С на поверхности комплексного катализатора NaFeCl_4 , нанесенного на цеолитсодержащий носитель HYmm .

При совместном воздействии катализатора и температуры на декалин образуются первичные молекулярные продукты: нафталин, бутилциклогексан, 1-метил-2-пропилциклогексан, 1,2-диэтилциклогексан, а также кокс и молекулярный водород (Рисунок 4.1).



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

Рисунок 4.1 – Образование первичных молекулярных продуктов из декалина

Зависимость мольной доли исходного декалина и образующихся продуктов в реакционной системе от времени представлена на Рисунке 4.2.

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. Иными словами, указанные продукты одновременно и образуются и расходуются, но скорости этих процессов различаются по ходу реакции.

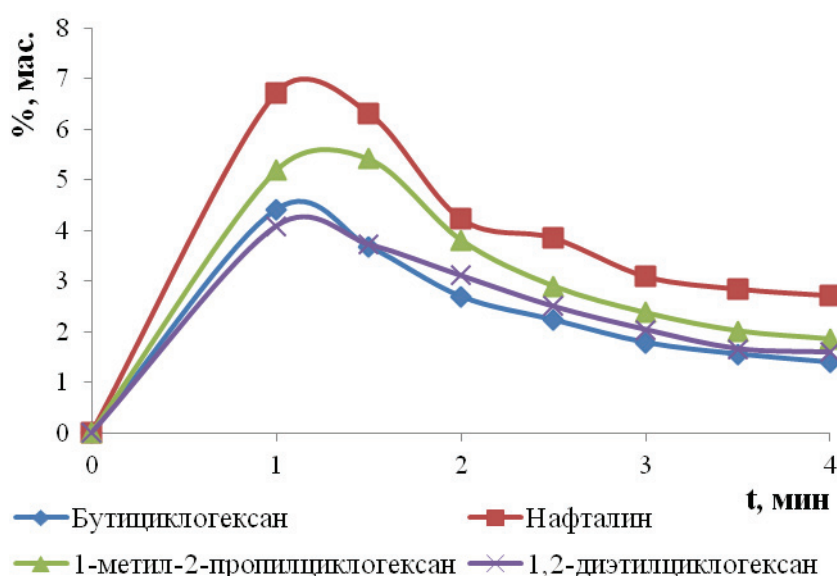


Рисунок 4.2 – Кинетические кривые образования и расходования первичных молекулярных продуктов при термокаталитической деструкции декалина

Образование первичных молекулярных продуктов из декалина можно представить следующим образом. Известно [132], что комплексные катализаторы на основе хлоридов металлов способны дегидрировать углеводороды. По-нашему мнению, декалин также подвергается дегидрированию с образованием нафталина.

Образование бутилциклогексана, 1-метил-2-пропилциклогексана, 1,2-диэтилциклогексана, возможно, происходит в следующих элементарных стадиях (Рисунок 4.3).

В этой брутто-реакции реализуется карбоний-ионный механизм.

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

На первой стадии этих трех маршрутов при высокой температуре, вероятно, происходит гомолиз С-С связи с образованием бирадикального интермедиата, который сразу рекомбинирует с образованием карбена, который, в свою очередь, присоединяет протон твердого носителя H^+Z^- (подложки) каталитической системы, обладающего кислотными свойствами.

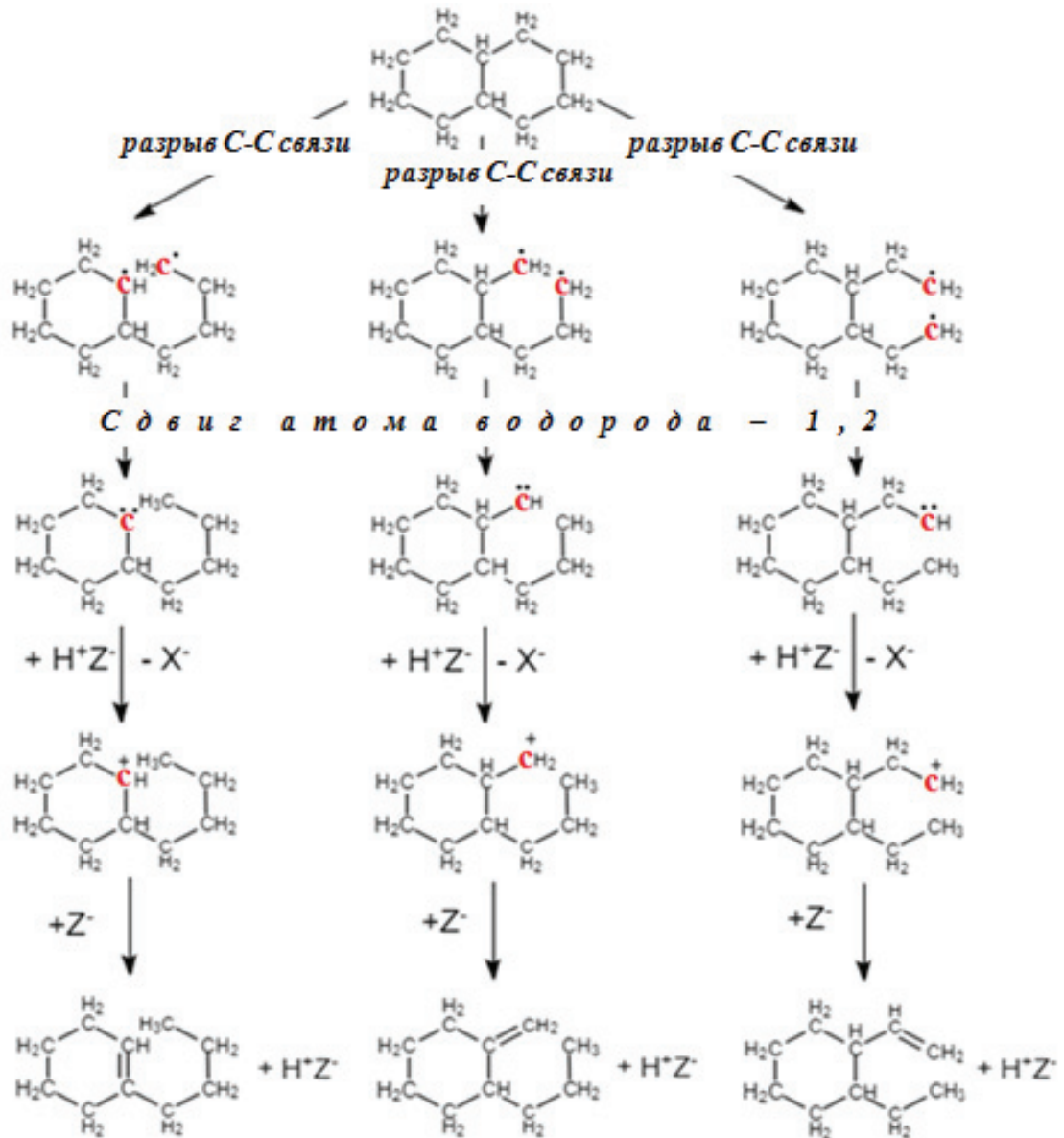


Рисунок 4.3 – Предполагаемый механизм превращения декалина в присутствии каталитической системы 10% $NaFeCl_4$ /цеолит HYmm

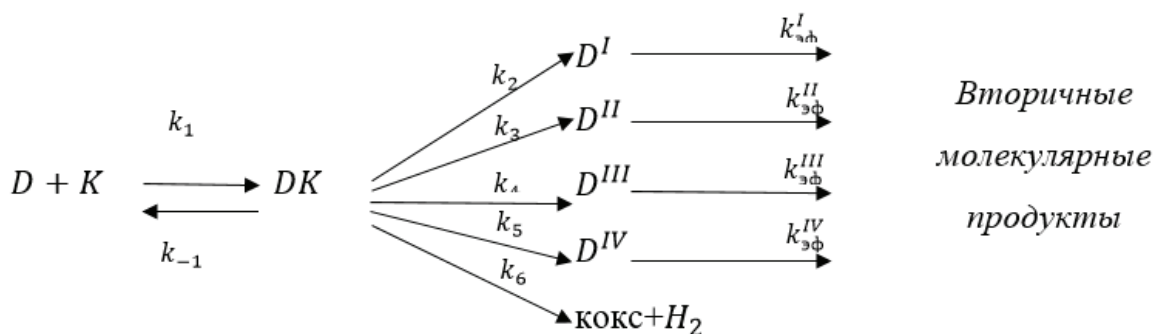
Далее карбокатион освобождается от протона и образуются непредельные соединения, что отмечают и авторы [87, 90]. В ходе эксперимента нами обнаружены в следовых количествах такие непредельные углеводороды.

Каталитические системы, подобные использованной нами, позволяют проводить гидрирование непредельных соединений [87]. Вполне вероятно, что 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 4.2.

Эксперимент показывает, 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}) (Рисунок 4.2).

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:

$$-\frac{dX^D}{dt} = k_1 \cdot X^D \cdot Y^K - k_{-1} \cdot Y^{DK} \quad (20)$$

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

Y^K – отражает массовую долю катализатора NaFeCl_4 на твердом носителе,

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

В свою очередь скорость накопления комплекса определяется уравнением:

$$\frac{dY^{DK}}{dt} = k_1 \cdot X^D \cdot Y^K - (k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot Y^{DK} \quad (21)$$

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

$$k_1 \cdot X_{\text{равн}}^D \cdot Y^K = (k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot Y_{\text{равн}}^{DK} \quad (22)$$

Отсюда:

$$Y_{\text{равн}}^{DK} = \frac{k_1 \cdot X_{\text{равн}}^D \cdot Y^K}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6} = \frac{k_1 \cdot X^D \cdot Y^K}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6} \quad (23)$$

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

$$X_{\text{равн}}^D = X^D - Y_{\text{равн}}^{DK} \approx X^D \quad (24)$$

После подстановки Y^{DK} в уравнение (20), получим:

$$-\frac{dX^D}{dt} = k_1 \cdot X^D \cdot Y^K - \frac{k_1 \cdot k_{-1} \cdot X^D \cdot Y^K}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6} = \left(k_1 - \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6} \right) \cdot X^D \cdot Y^K = k_{\text{эф}} \cdot X^D \cdot Y^K, \quad (25)$$

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.

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

$$\ln X_t^D = \ln X_0^D - k_{\text{эф}} \cdot Y^K \cdot t = \ln X_0^D - k_{\text{эксп}} \cdot t, \quad (26)$$

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

Кинетическая кривая расходования декалина (Рисунок 4.4) линеаризуется в координатах уравнения (26) с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,99$ (Рисунок 4.5).

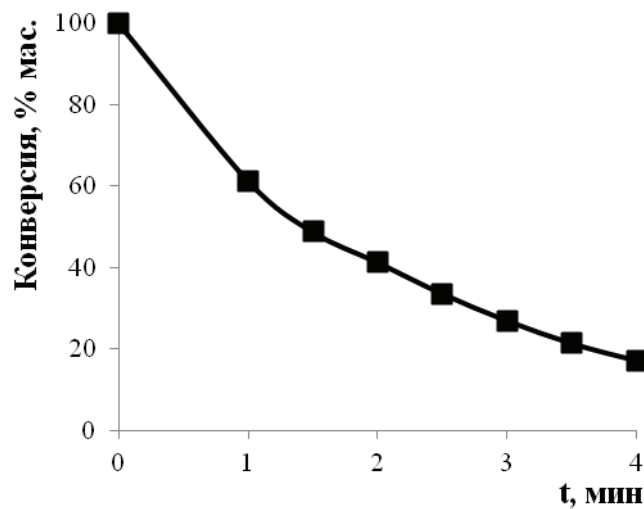


Рисунок 4.4 – Кинетическая кривая расходования декалина

Трансформация кинетической кривой расходования декалина (Рисунок 4.4) в прямую линию (Рисунок 4.5) в координатах теоретически полученного уравнения кинетической кривой (26) однозначно подтверждает правильный выбор элементарных стадий расходования декалина. Поэтому можно

заклучить, 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 $k_{\text{эксн.}} = 0,42 \pm 0,02 \text{ с}^{-1}$.

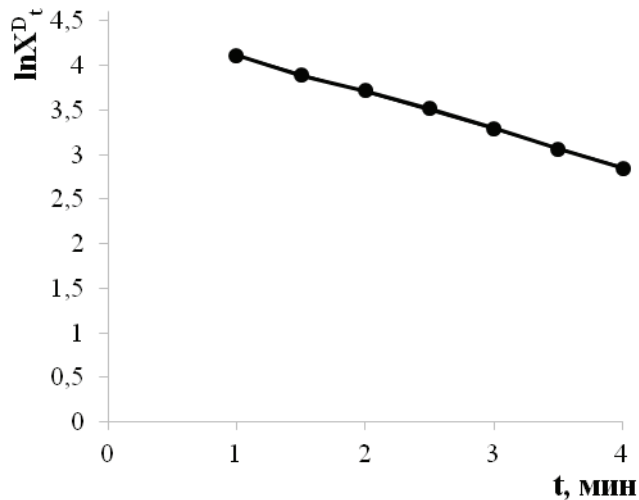


Рисунок 4.5 – Линеаризация кинетической кривой расходования декалина в координатах уравнения (26)

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 (23):

$$\frac{dX^{DI}}{dt} = k_2 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK} - k_{\text{эф}}^I \cdot X^{DI} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6)} - k_{\text{эф}}^I \cdot X^{DI} \quad (27)$$

$$\frac{dX^{DII}}{dt} = k_3 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK} - k_{\text{эф}}^{II} \cdot X^{DII} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6)} - k_{\text{эф}}^{II} \cdot X^{DII} \quad (28)$$

$$\frac{dX^{DIII}}{dt} = k_4 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK} - k_{\text{эф}}^{III} \cdot X^{DIII} = \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6)} - k_{\text{эф}}^{III} \cdot X^{DIII} \quad (29)$$

$$\frac{dX^{DIV}}{dt} = k_5 \cdot Y_{\text{равн}}^{DK} - k_{\text{эф}}^{IV} \cdot X^{DIV} = \frac{k_1 \cdot k_5 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6)} - k_{\text{эф}}^{IV} \cdot X^{DIV} \quad (30)$$

Для промежуточных веществ последовательных реакций интегрирование уравнений (27)-(30) [152] дает уравнение кинетических кривых изменения мольной доли этих продуктов:

$$X_t^{DI} = \frac{k_2 \cdot Y_{\text{РАВН}}^{DK}}{k_{3\Phi}^I - k_2} \cdot \left(e^{-k_2 t} - e^{-k_{3\Phi}^I t} \right) = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^I - k_2)} \cdot \left(e^{-k_2 t} - e^{-k_{3\Phi}^I t} \right) \quad (31)$$

$$X_t^{DII} = \frac{k_3 \cdot Y_{\text{РАВН}}^{DK}}{k_{3\Phi}^{II} - k_3} \cdot \left(e^{-k_3 t} - e^{-k_{3\Phi}^{II} t} \right) = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^{II} - k_3)} \cdot \left(e^{-k_3 t} - e^{-k_{3\Phi}^{II} t} \right) \quad (32)$$

$$X_t^{DIII} = \frac{k_4 \cdot Y_{\text{РАВН}}^{DK}}{k_{3\Phi}^{III} - k_4} \cdot \left(e^{-k_4 t} - e^{-k_{3\Phi}^{III} t} \right) = \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^{III} - k_4)} \cdot \left(e^{-k_4 t} - e^{-k_{3\Phi}^{III} t} \right) \quad (33)$$

$$X_t^{DIV} = \frac{k_5 \cdot Y_{\text{РАВН}}^{DK}}{k_{3\Phi}^{IV} - k_5} \cdot \left(e^{-k_5 t} - e^{-k_{3\Phi}^{IV} t} \right) = \frac{k_1 \cdot k_5 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^{IV} - k_5)} \cdot \left(e^{-k_5 t} - e^{-k_{3\Phi}^{IV} t} \right) \quad (34)$$

Как видно из уравнений (31)-(34), 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 $X_t^{DI} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^I - k_2)} \cdot (-e^{-k_{3\Phi}^I t})$. Логарифмированием этого уравнения проводит к следующему уравнению:

$$\ln X_D^I = \ln \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^I - k_2)} + k_{3\Phi}^I \cdot t \quad (35)$$

Как следует из уравнения (35), концентрация нафталина по ходу реакции должна возрастать, что принципиально не соответствует экспериментально наблюдаемой кинетической кривой (Рисунок 4.2).

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

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

уравнение кинетической кривой изменения мольной доли нафталина предстает в виде:

$$\ln X_t^{DI} = \ln \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\phi}^I - k_2)} - k_2 \cdot t \quad (36)$$

Уравнение (36) адекватно описывает кинетическую кривую (Рисунок 4.2) расщедования нафталина (в интервале времени после прохождения максимума на кинетической кривой), о чем свидетельствует линейная зависимость экспериментальных данных в координатах этого уравнения (Рисунок 4.6) с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,98$.

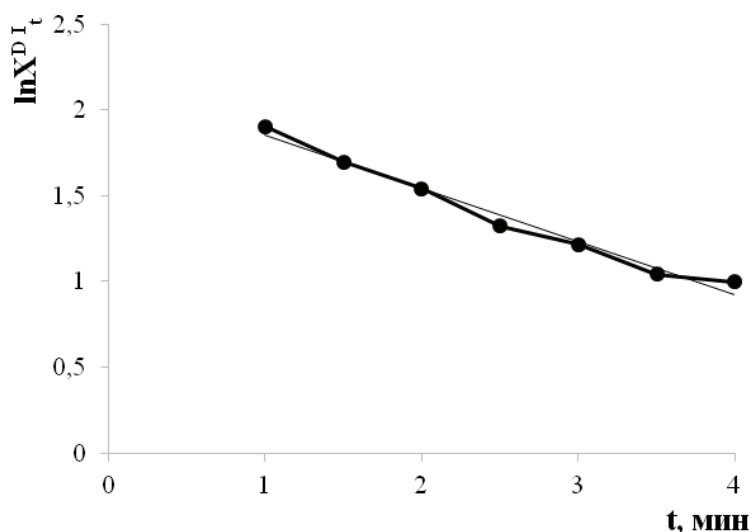


Рисунок 4.6 – Линеаризация кинетической кривой расщедования нафталина

Аналогичный подход к анализу уравнений (32)-(34) позволяет также получить уравнения кинетических кривых изменения мольной доли бутилциклогексана, 1-метил-2-пропилциклогексана, 1,2-диэтилциклогексана:

$$\ln X_t^{DII} = \ln \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\phi}^{II} - k_3)} - k_3 \cdot t \quad (37)$$

$$\ln X_t^{D^{III}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^{III} - k_4)} - k_4 \cdot t \quad (38)$$

$$\ln X_t^{D^{IV}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_5 \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^{IV} - k_5)} - k_5 \cdot t \quad (39)$$

В координатах уравнений (37)-(39) экспериментальные результаты по расходованию бутилциклогексана, 1-метил-2-пропилциклогексана, 1,2-диэтилциклогексана также дают линейные зависимости с коэффициентами корреляции $R^2 = 0,96-0,98$ согласно методу наименьших квадратов (Рисунок 4.7).

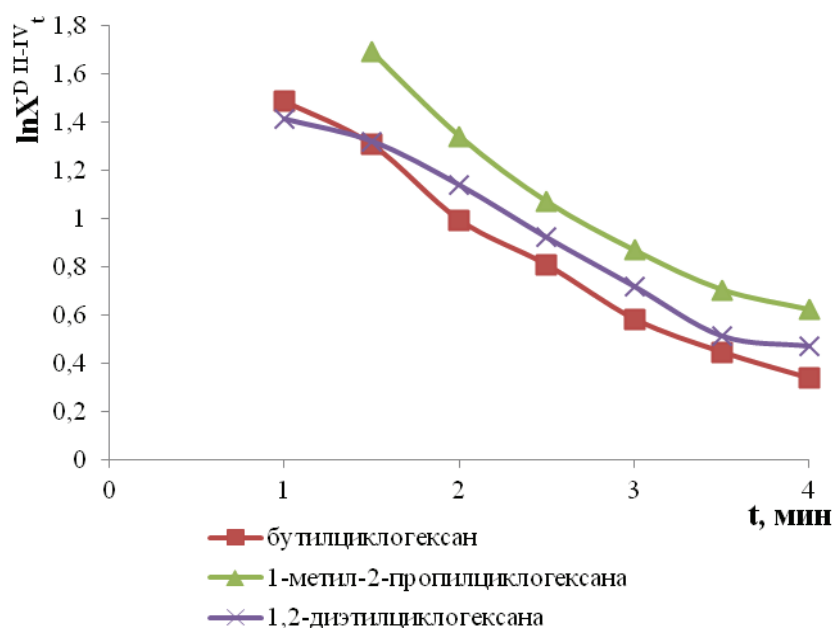


Рисунок 4.7– Линеаризация кинетических кривых расходовании первичных молекулярных продуктов

Из линейной трансформации в виде тангенса угла наклона определены значения констант скоростей (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Константы скорости расходовании первичных молекулярных продуктов из декалина

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

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

$$\ln X_t^{D^N} = \ln \frac{k_1 \cdot k_{n+1} \cdot X^D \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \cdot (k_{3\Phi}^n - k_{n+1})} - k_{n+1} \cdot t. \quad (40)$$

Таким образом, полное соответствие теоретически полученных уравнений кинетических кривых (37-39), экспериментальным данным позволяет заключить, что предлагаемая кинетическая модель адекватно описывает механизм элементарных стадий термокatalитических превращений декалина.

В настоящей работе также хроматографически идентифицированы продукты превращений молекулярных продуктов (Таблица 4.2).

Как видно из таблицы, в начальный момент в составе доминируют первичные молекулярные продукты, а затем с глубиной протекания процесса выходы вторичных молекулярных продуктов. Это значит, что при разработке технологии переработки циклических углеводородов на примере декалина, как одного из компонентов ТНО, заданная селективность процесса будет зависеть от времени контакта исходного сырья с каталитической системой. Например, если целевыми продуктами будут летучие производные циклогексана, то оптимальным временем контакта будет 60 с. Для получения более легких углеводородных фракций требуется время контакта сырья с каталитической системой более 200 с.

Таким образом, изучение динамики термокatalитических превращений декалина позволяет выбрать оптимальный режим проведения в зависимости от требуемого состава целевых продуктов.

Таблица 4.2 – Выходы продуктов термокаталитического превращения декалина

Соединения / УВ	% мас.							
	t = 60 c	t = 90 c	t = 120 c	t = 150 c	t = 180 c	t = 210 c	t = 240 c	
1	2	3	4	5	6	7	8	
Декалин	61,26	48,75	41,30	33,59	26,97	21,41	17,19	
Метан	-	0,19	0,35	0,64	0,97	1,34	1,52	
Этан	0,35	0,42	0,58	0,76	1,01	1,22	1,34	
Этилен	0,95	1,94	2,41	2,71	2,86	2,97	3,11	
Пропан	0,72	1,03	1,29	1,29	1,21	1,29	1,36	
Циклопропан	-	0,07	-	-	-	-	-	
Пропилен	1,16	1,37	2,84	3,09	3,69	4,00	4,28	
Изобутан	0,54	0,76	1,00	1,22	1,55	1,79	1,99	
2-метилпропен	0,14	0,53	1,86	2,36	2,70	3,16	3,39	
Бутан	0,26	0,31	0,48	0,93	1,24	1,52	1,61	
2-метилбутан	0,03	0,19	2,23	2,89	3,23	3,84	4,04	
2-метилбутен-1	-	0,56	0,59	0,90	1,17	1,31	1,42	
2-метил-бутен-2	-	0,43	0,68	1,05	1,36	1,60	1,77	
2-метилпентан	-	0,38	0,22	0,14	0,11	0,13	0,06	
<i>n</i> -гексан	-	0,47	0,94	1,81	2,29	2,42	2,58	
1,2-диметилциклопропан	-	-	-	0,09	0,16	0,19	0,22	
Метилциклопентан	0,06	0,69	1,15	2,46	2,67	3,15	3,64	
Циклогексан	1,65	1,41	1,49	1,62	1,80	1,93	2,06	
Бензол	3,90	4,72	4,20	3,68	2,93	2,55	2,27	
2-метилгексан	-	0,16	0,95	1,20	2,07	2,48	2,72	
3-метилгексан	-	0,08	0,51	0,99	1,36	1,51	1,63	
метилциклогексан	-	-	0,33	0,51	0,83	0,87	1,07	
Толуол	2,64	5,91	6,72	6,54	6,16	6,02	5,97	
<i>o</i> -ксилол	2,08	2,74	3,42	3,55	3,63	3,69	3,76	
Этилбензол	1,43	2,85	2,93	3,42	4,67	5,38	5,71	

Окончание Таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8
<i>n</i> -КСИЛОЛ	1,87	2,03	2,37	2,87	3,02	3,23	3,40
<i>n</i> -ЭПИЛОЛУОЛ	0,53	1,45	1,68	1,77	1,94	2,09	2,26
БУТИЛЦИКЛОГЕКСАН	4,42	3,69	2,70	2,24	1,79	1,56	1,40
1-МЕТИЛ-2-ПРОПИЛЦИКЛОГЕКСАН	5,19	5,42	3,82	2,91	2,38	2,02	1,86
1,2-ДИЭТИЛЦИКЛОГЕКСАН	4,10	3,74	3,12	2,51	2,05	1,67	1,60
4-МЕТИЛНОНАН	–	–	0,25	0,60	0,83	1,03	1,19
2-МЕТИЛНОНАН	–	–	0,09	0,37	0,60	0,75	0,95
НАФТАЛИН	6,72	6,32	4,23	3,85	3,09	2,84	2,71
УНДЕКАН	–	0,45	0,66	0,95	1,04	1,38	1,50
3-МЕТИЛДЕКАН	–	0,22	0,29	0,53	0,66	0,72	0,89
2,3,3-ТРИМЕТИЛДЕКАН	–	–	0,41	0,68	1,10	1,34	1,46
3-МЕТИЛДОДЕКАН	–	–	0,04	0,37	0,48	0,58	0,59
ТРИДЕКАН	–	0,45	0,67	0,95	1,32	1,52	1,62
2-МЕТИЛНАФТАЛИН	–	–	0,58	1,07	1,73	2,05	2,19
2,3-ДИМЕТИЛДЕКАН	–	–	0,32	0,49	0,81	0,96	1,06
2-МЕТИЛТРИДЕКАН	–	0,27	0,27	0,27	0,29	0,23	0,30
ТЕТРАДЕКАН	–	–	0,03	0,13	0,23	0,26	0,31

4.1.2 Кинетический анализ протекания реакций превращения ароматических углеводородов на примере нафталина

Ароматические соединения в виде различных разветвленных полиароматических структур составляют большую часть состава ТНО. Для выявления механизмов протекания термокatalитических превращений ароматических соединений (условия аналогичные разделу 4.1.1) изучены кинетические закономерности превращения нафталина, как углеводорода, являющегося моделью простейшего полиароматического соединения. Исследования проводились в инертной атмосфере с использованием азота при температуре 550 °С в присутствии каталитической системы 10% ТХФН/цеолит НУmm.

Для сравнительного анализа был проведен эксперимент без использования каталитической системы в режиме термического разложения нафталина при 550 °С. Выявлено, что такой базовый некаталитический процесс протекает с низкой скоростью и незначительными величинами конверсии модельного соединения – нафталина, вследствие чего продукты реакции идентифицируются в следовых количествах. При введении каталитической системы в зону реакции в идентичных условиях значения конверсии нафталина резко возрастают до величины, достигающей 68,60% мас. (Рисунок 4.8).

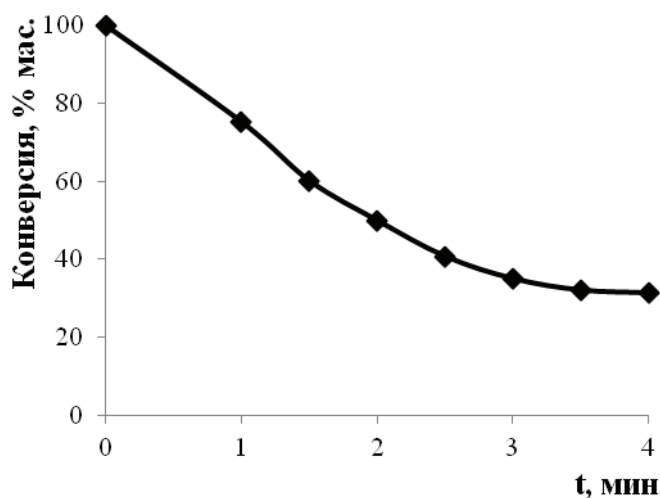
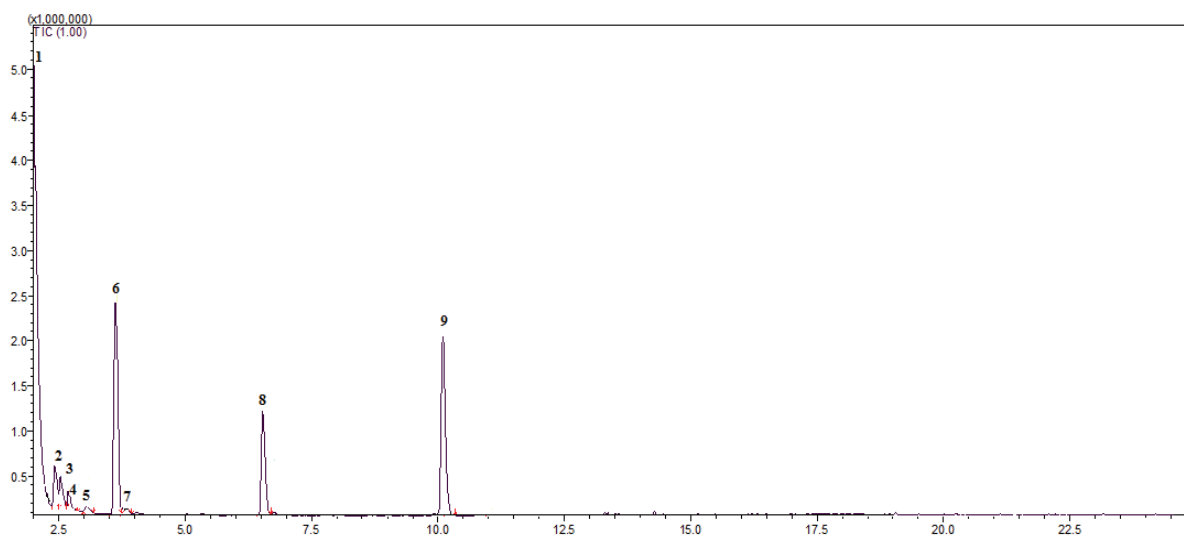


Рисунок 4.8 – Зависимость конверсии модельного углеводорода нафталина от времени контакта с каталитической системой в инертной атмосфере (азот)

Хроматографически установлено, что на первом этапе каталитического превращения нафталина выделяются значительные количества таких продуктов, как бензол, толуол и *o*-ксилол Рисунок 4.9.



1 – газообразные углеводороды и H₂; 2 – 2-метилпентан; 3 – 3-метилпентан;

4 – n-гексан; 5 – циклогексан; 6 – бензол; 7 – 3-метилгексан; 8 – толуол; 9 – o-ксилол

Рисунок 4.9 – Образование первичных молекулярных продуктов из нафталина

Величины выходов данных промежуточных молекулярных продуктов проходят через экстремум, соответствующий времени контакта около 1,5-2,0 мин.

Далее с увеличением времени контакта нафталина с каталитической системой наблюдается снижение брутто-выходов этих промежуточных продуктов реакции, что объясняется их расходом в дальнейших превращениях.

Кривые, описывающие изменения выходов этих углеводородов в реакционной системе, представлены на Рисунке 4.10.

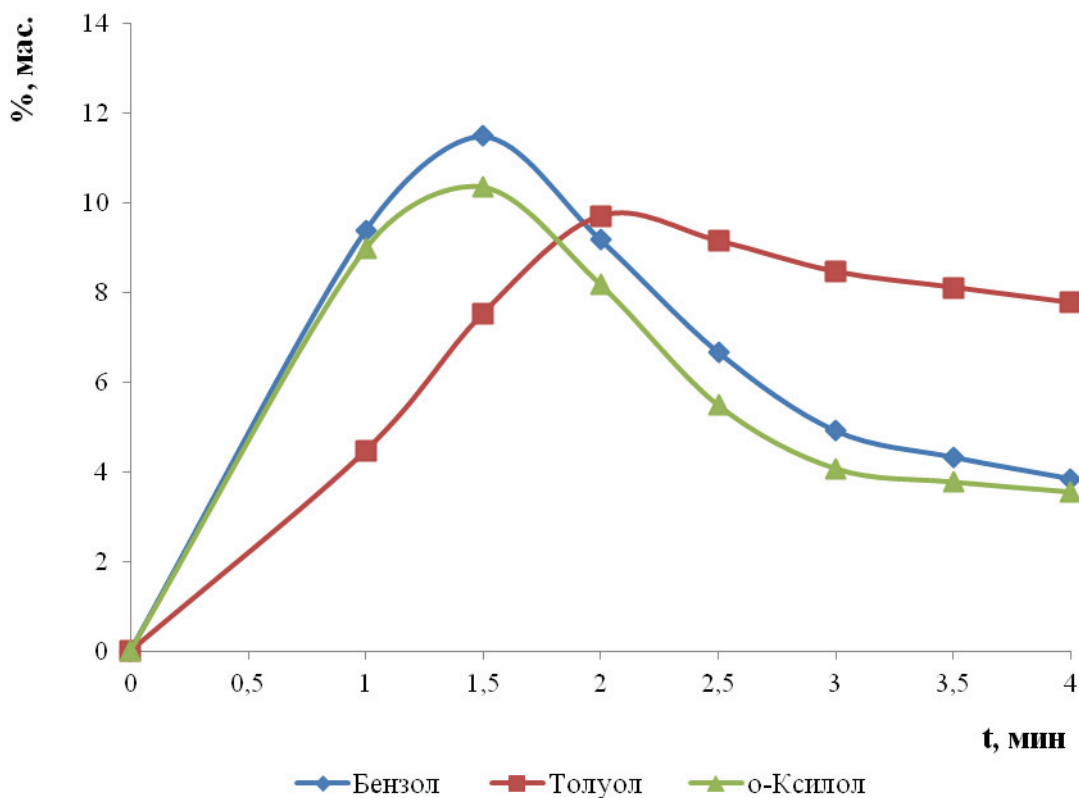


Рисунок 4.10 – Зависимость выхода продуктов термокаталитических превращений нафталина от времени контакта с каталитической системой 10% ТХФН/цеолит HYmm при 550 °С в инертной атмосфере (азот)

Образование бензола, толуола и *o*-ксилола можно представить в виде следующей последовательности элементарных стадий. На поверхности каталитической системы (*K*) кислотного типа адсорбируется молекулярный водород, образующийся параллельно с коксом: $H_2 + H^+Z^- \leftrightarrow H^+ \cdots H \cdots HZ^-$. Образовавшийся ионный каталитический центр образует π -комплекс с исходной молекулой нафталина, который далее подвергается согласованному гидрированию за счет молекулярного водорода в газовой фазе с разрывом C-C-связи в одном из ароматических колец нафталина.

Образовавшийся интермедиат после повторного согласованного гидрирования за счет молекулярного водорода в газовой фазе и разрыва C-C связи подвергается распаду по двум вероятным маршрутам (Рисунок 4.11):

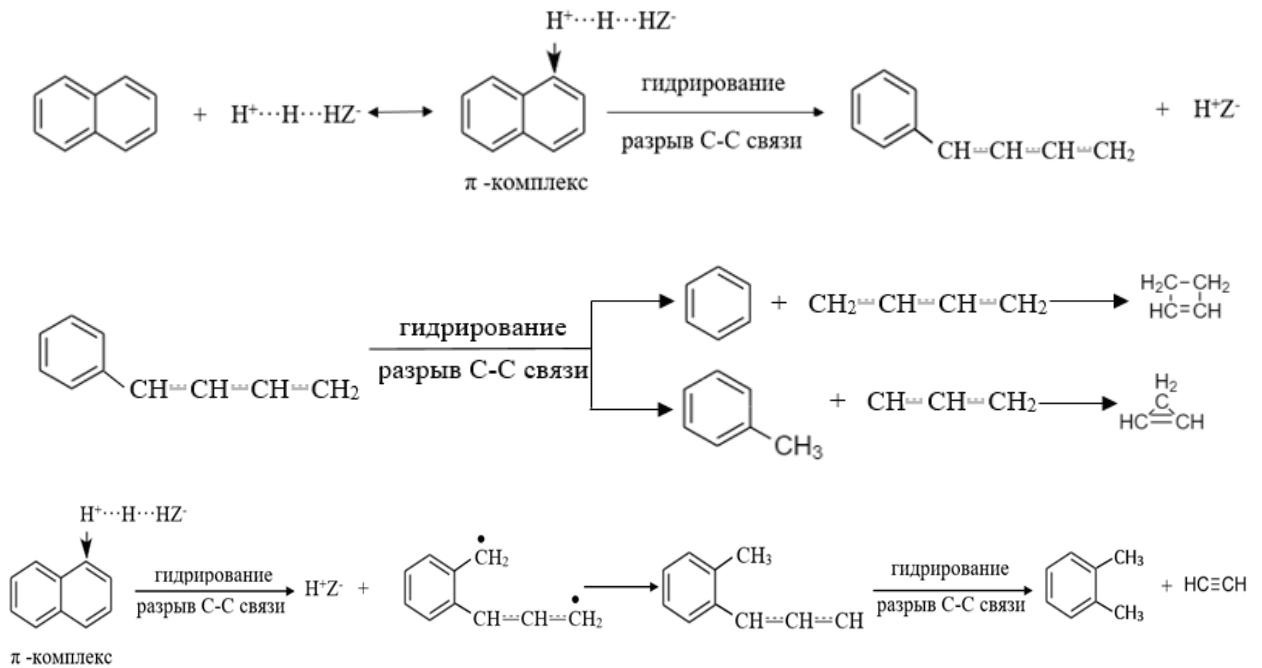
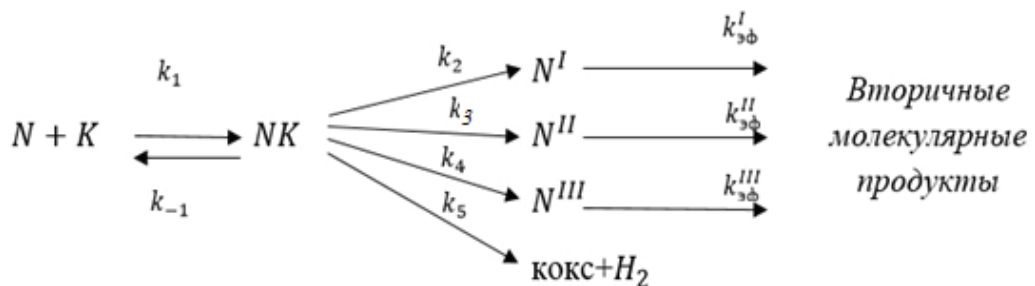


Рисунок 4.11 – Предполагаемый механизм превращения нафталина в присутствии каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm

Образование подобных промежуточных состояний сырья и кислого катализатора отмечают авторы [87, 90].

Аналогично экспериментам, проведенным с декалином, в реакциях термокаталитической деструкции нафталина также наблюдались высокие скорости образования переходных структур уже при малых величинах времени контакта с каталитической системой. Так уже через 15-30 с от начала каталитических превращений нафталина (N) экспериментально подтверждено образование бензола (N^I), толуола (N^{II}) и *o*-ксилола (N^{III}) (Рисунок 4.10). В упрощенном виде без учета нелимитирующих элементарных стадий изучаемый процесс каталитических превращений нафталина выглядит следующим образом:



На первой стадии из нафталина при его взаимодействии с каталитической системой (K) с константами скорости реакций k_1 и k_{-1} обратимо образуется комплекс NK , который далее превращается в первичные молекулярные продукты с эффективными константами скоростей реакций k_2 , k_3 , k_4 , k_5 согласно приведенной выше схеме этих элементарных стадий. Для обоснования соответствия данной схемы экспериментальным результатам проведен кинетический анализ, аналогично исследованиям декалина.

Скорость изменения мольной доли нафталина на образование комплекса с катализатором равна:

$$-\frac{dX^N}{dt} = k_1 \cdot X^N \cdot Y^K - k_{-1} \cdot Y^{NK} \quad (41)$$

где X^N – мольная доля нафталина в реакционной смеси, определяемая экспериментально;

Y^K – отражает массовую долю каталитической системы NaFeCl_4 на твердом носителе;

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

Скорость накопления комплекса определяется уравнением:

$$\frac{dY^{NK}}{dt} = k_1 \cdot X^N \cdot Y^K - (k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot Y^{NK} \quad (42)$$

При достижении равновесной концентрации комплекса $\frac{dY^{NK}}{dt} = 0$;

$$k_1 \cdot X_{\text{равн}}^N \cdot Y^K = (k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot Y_{\text{равн}}^{NK} \quad (42)$$

Отсюда получается уравнение (43):

$$Y_{\text{равн}}^{NK} = \frac{k_1 \cdot X_{\text{равн}}^N \cdot Y^K}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5} = \frac{k_1 \cdot X^N \cdot Y^K}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5} \quad (43)$$

Концентрация комплекса мала, а значит, что в пределах ошибки эксперимента можно принять:

$$X_{\text{равн}}^N = X^N - Y_{\text{равн}}^{NK} \approx X^N \quad (44)$$

После подстановки Y^{NK} в уравнение (42), получим:

$$-\frac{dX^N}{dt} = k_1 \cdot X^N \cdot Y^K - \frac{k_1 \cdot k_{-1} \cdot X^N \cdot Y^K}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5} = \left(k_1 - \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5} \right) \cdot X^N \cdot Y^K = k_{3\phi} \cdot \quad (45)$$

$$X^N \cdot Y^K,$$

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

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

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

$$\ln X_t^N = \ln X_0^N - k_{\text{эф}} \cdot Y^K \cdot t = \ln X_0^N - k_{\text{эксп}} \cdot t, \quad (46)$$

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

Кинетическая кривая расходования нафталина (Рисунок 4.8) линеаризуется в координатах уравнения (46) с коэффициентом детерминации более $R^2 = 0,99$ (Рисунок 4.12).

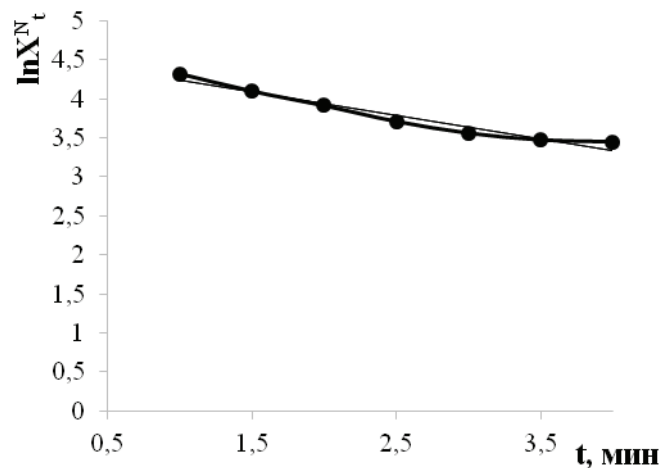


Рисунок 4.12 – Линеаризация кинетической кривой расходования нафталина в координатах уравнения (46)

Полученное уравнение кинетической кривой (46) свидетельствует о правильности выбора элементарных стадий расходования нафталина, благодаря преобразованию кинетической кривой расходования нафталина в

прямую линию в координатах уравнения. По тангенсу угла наклона кинетической кривой с использованием метода наименьших квадратов определили значение эффективной константы скорости расщепления нафталина $k_{экс.} = 0,126 \pm 0,002 \text{ с}^{-1}$.

Бензол, толуол и *o*-ксилол, как промежуточные продукты, образуются и одновременно расходуются в реакциях их дальнейших превращений, и поэтому скорость накопления этих продуктов в реакционной системе равна разности скоростей этих стадий с учетом (43):

$$\frac{dX^{NI}}{dt} = k_2 \cdot Y_{\text{равн}}^{NK} - k_{\text{эф}}^I \cdot X^{NI} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)} - k_{\text{эф}}^I \cdot X^{NI} \quad (47)$$

$$\frac{dX^{NII}}{dt} = k_3 \cdot Y_{\text{равн}}^{NK} - k_{\text{эф}}^{II} \cdot X^{NII} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)} - k_{\text{эф}}^{II} \cdot X^{NII} \quad (48)$$

$$\frac{dX^{NIII}}{dt} = k_4 \cdot Y_{\text{равн}}^{NK} - k_{\text{эф}}^{III} \cdot X^{NIII} = \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)} - k_{\text{эф}}^{III} \cdot X^{NIII} \quad (49)$$

Для промежуточных веществ, образующихся в последовательных реакциях, интегрирование уравнений (47)-(49) дает уравнение кинетических кривых изменения мольной доли этих продуктов:

$$X_t^{NI} = \frac{k_2 \cdot Y_{\text{равн}}^{NK}}{k_{\text{эф}}^I - k_2} \cdot (e^{-k_2 t} - e^{-k_{\text{эф}}^I t}) = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot (k_{\text{эф}}^I - k_2)} \cdot (e^{-k_2 t} - e^{-k_{\text{эф}}^I t}) \quad (50)$$

$$X_t^{NII} = \frac{k_3 \cdot Y_{\text{равн}}^{NK}}{k_{\text{эф}}^{II} - k_3} \cdot (e^{-k_3 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{II} t}) = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot (k_{\text{эф}}^{II} - k_3)} \cdot (e^{-k_3 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{II} t}) \quad (51)$$

$$X_t^{NIII} = \frac{k_4 \cdot Y_{\text{равн}}^{NK}}{k_{\text{эф}}^{III} - k_4} \cdot (e^{-k_4 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{III} t}) = \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot (k_{\text{эф}}^{III} - k_4)} \cdot (e^{-k_4 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{III} t}) \quad (52)$$

Как видно из уравнений (50)-(52), значения текущих концентраций бензола, толуола и *o*-ксилола будут зависеть от соотношения экспонент в правой части уравнения. Рассмотрим на примере бензола, два возможных варианта. Если $k_2 \gg k_{\text{эф}}^I$, то $e^{-k_{\text{эф}}^I t} \gg e^{-k_2 t}$. В этом случае, в пределах ошибки эксперимента, можно пренебречь величиной $e^{-k_2 t}$. Тогда $X_t^{NI} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot (k_{\text{эф}}^I - k_2)} \cdot (-e^{-k_{\text{эф}}^I t})$. Логарифмированием этого уравнения приводит к следующему уравнению:

$$\ln X_N^I = \ln \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot (k_{\text{эф}}^I - k_2)} + k_{\text{эф}}^I \cdot t. \quad (53)$$

Как следует из уравнения (53), концентрация бензола по ходу реакции должна возрастать, что принципиально не соответствует экспериментально наблюдаемой кинетической кривой (Рисунок 4.10).

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

$$\ln X_t^{NI} = \ln \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot (k_{\text{эф}}^I - k_2)} - k_2 \cdot t \quad (54)$$

Кинетическая кривая расходования бензола (Рисунок 4.10) минерализуется в координатах уравнения (54) с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,97$ (Рисунок 4.13), что подтверждает соответствие кинетических закономерностей расходования нафталина экспериментальным данным.

По тангенсу угла наклона линейной трансформации кинетической кривой с использованием метода наименьших квадратов определили значение константы скорости $k_{\text{эсп.}} = 0,497 \pm 0,009 \text{ с}^{-1}$.

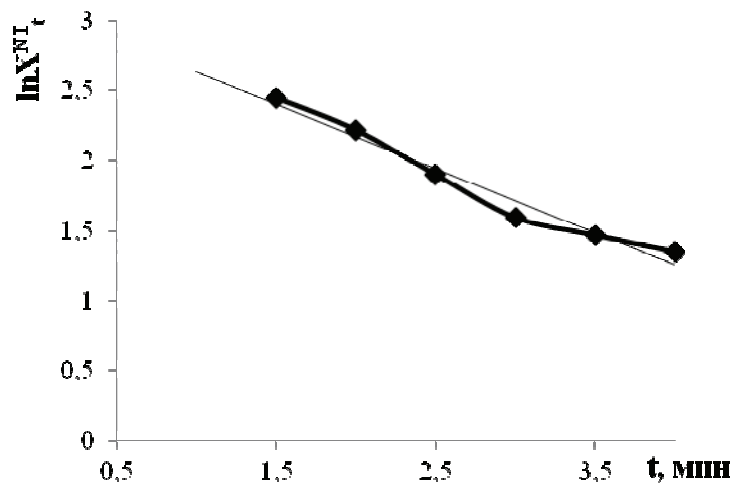


Рисунок 4.13 – Линейризация кинетической кривой расходования бензола

Аналогичный подход к анализу уравнений (51)-(52) позволяет также получить уравнения кинетических кривых изменения мольной доли толуола и *o*-ксилола:

$$\ln X_t^{NII} = \ln \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot (k_{3\Phi}^{II} - k_3)} - k_3 \cdot t \quad (55)$$

$$\ln X_t^{NIII} = \ln \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot (k_{3\Phi}^{III} - k_4)} - k_4 \cdot t \quad (56)$$

В координатах уравнений (55)-(56) для толуола и *o*-ксилола также построены линейные зависимости их расходовании, с коэффициентами корреляции не менее $R^2 = 0,96$ (Рисунок 4.14).

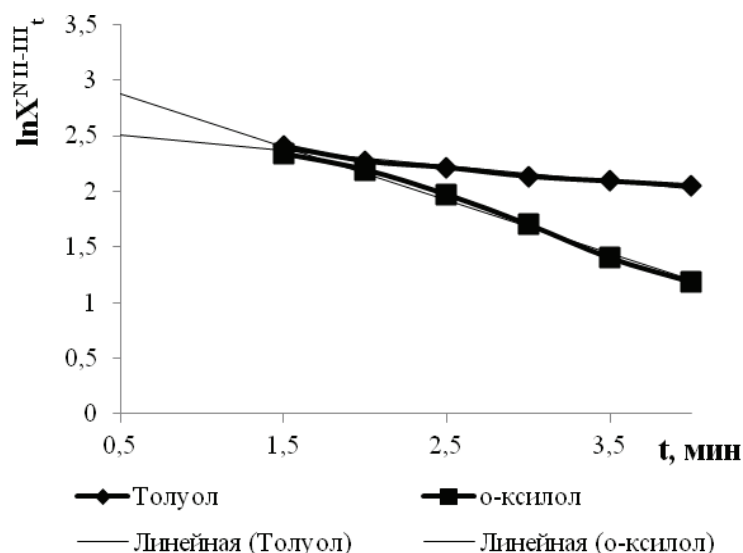


Рисунок 4.14 – Линейаризация кинетических кривых расходовании первичных молекулярных продуктов из нафталина

Из линейной трансформации графических данных по величинам тангенса угла наклона определены значения констант скоростей реакций расходовании образующихся интермедиатов (Таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Константы скорости расходовании первичных молекулярных продуктов из нафталина

Соединения	бензол	толуол	<i>o</i> -ксилол
k, c^{-1}	$0,497 \pm 0,009$	$0,113 \pm 0,003$	$0,509 \pm 0,001$

Общее уравнение, описывающие все кривые образования и расходования первичных молекулярных продуктов из нафталина можно представить в виде:

$$\ln X_t^{N^{\text{№}}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_{n+1} \cdot X^N \cdot Y^K}{(k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4) \cdot (k_{3\Phi}^n - k_{n+1})} - k_{n+1} \cdot t. \quad (57)$$

Идентификация продуктов каталитического превращения нафталина в динамике с изменением времени контакта сырья с катализатором осуществлялась хроматографическим методом. Результаты представлены в Таблице 4.4.

Согласно результатам Таблицы 4.4, изначально, в первые 60 секунд наблюдаются только первичные молекулярные продукты, напротив содержание других соединений крайне незначительное. При более долгом проведении процесса заметно увеличиваются выходы вторичных молекулярных продуктов.

Экспериментальные данные, полученные на примере нафталина, показывают, что при разработке технологии каталитической переработки ароматических соединений, ожидаемая селективность процесса будет зависеть от времени контакта исходного сырья с кислотной каталитической системой.

Таким образом, изучение динамики термокatalитических превращений нафталина позволяет осуществлять выбор оптимального режима проведения процесса деструктивной переработки углеводородных фракций, содержащих ароматические соединения.

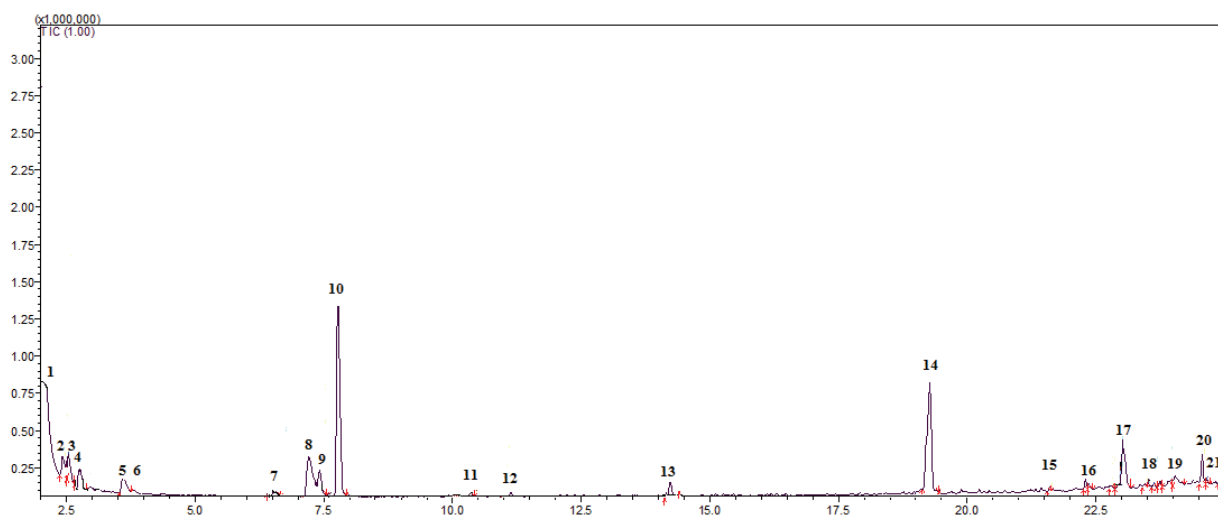
Таблица 4.4 – Выходы продуктов термокаталитического превращения нафталина

Соединения / УВ	% мас.							
	t = 60 с	t = 90 с	t = 120 с	t = 150 с	t = 180 с	t = 210 с	t = 240 с	
Нафталин	75,25	60,17	49,99	40,78	35,09	32,16	31,40	
Метан	-	0,25	0,52	0,98	1,18	1,26	1,32	
Этан	0,06	0,19	0,47	0,85	1,04	1,12	1,16	
Этилен	0,20	0,38	0,66	1,17	1,57	1,75	1,90	
Пропан	-	0,21	0,50	1,02	1,33	1,48	1,57	
Пропилен	0,12	0,43	1,34	1,94	2,35	2,61	2,76	
Изобутан	-	0,34	0,93	1,67	2,08	2,39	2,42	
Бутан	-	0,15	0,45	1,10	1,32	1,49	1,52	
2-метилбутен-1	-	0,27	0,71	1,43	1,97	2,04	2,14	
2-метилбутен-2	-	0,42	1,47	2,33	3,09	3,67	3,83	
2-метилпентан	0,35	1,58	3,86	6,14	6,90	7,28	7,47	
3-метилпентан	0,42	1,74	2,63	4,42	5,64	6,14	6,25	
n-гексан	0,25	0,97	1,79	2,38	3,19	3,50	3,61	
Метилциклопентан	0,04	0,61	1,08	1,55	1,88	1,92	2,03	
Циклогексан	0,37	0,73	1,15	1,61	1,97	2,20	2,22	
Бензол	9,38	11,49	9,19	6,68	4,92	4,33	3,85	
3-метилгексан	0,13	0,59	0,85	1,75	2,24	2,26	2,35	
Толуол	4,46	7,52	9,70	9,15	8,46	8,11	7,77	
o-ксилол	8,97	10,35	8,18	5,49	4,07	3,77	3,55	
2-метилнонан	-	0,32	0,76	1,29	1,58	1,72	1,78	
3-метилдекан	-	0,03	0,20	0,34	0,42	0,46	0,50	
2,3,3-триметилдекан	-	0,14	0,24	0,47	0,56	0,57	0,61	
3-метилдодекан	-	0,12	0,20	0,31	0,44	0,48	0,53	
Тридекан	-	-	0,08	0,09	0,17	0,18	0,18	
2-метилнафталин	-	0,60	1,35	1,96	2,35	2,45	2,52	
2,3-диметилдекан	-	-	0,23	0,43	0,48	0,51	0,54	
2-метилтридекан	-	0,39	0,77	1,07	1,42	1,49	1,55	
2,6,10,14-тетрагексадекан	-	-	0,24	0,46	0,69	0,74	0,78	
Тетрадекан	-	-	0,45	1,04	1,60	1,72	1,89	

4.1.3 Кинетические исследования химических реакций превращения парафиновых углеводородов на примере гексадекана

Известно, что существенная часть группового состава ТНО представлена насыщенными соединениями метанового ряда нормального и разветвленного строения. Для выявления характера протекающих промежуточных процессов и природы образующихся интермедиатов и конечных продуктов деструктивных реакций алканов в рабочих условиях с использованием кислотной каталитической системы (в условиях, аналогичных описанным в подразделах 4.1.1-4.1.2) изучены кинетические закономерности термокаталитического превращения модельного углеводорода – гексадекана (цетана).

Экспериментально установлено, что используемый в качестве модельного соединения гексадекан подвергается эффективному каталитическому расщеплению в присутствии катализатора 10% NaFeCl_4 /цеолит HYmm. Используемая каталитическая система, обладающая полифункциональными свойствами в электрофильных процессах, в высокотемпературных условиях способствует эффективному термокаталитическому расщеплению насыщенного углеводорода нормального строения – гексадекана – с получением 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 (Рисунок 4.15).



1 – газообразные углеводороды и H_2 ; 2 – 2-метилпентан; 3 – 3-метилпентан;
 4 – *n*-гексан; 5 – 2-метилгексан; 6 – 3-метилгексан; 7 – толуол; 8 – октен-3;
 9 – октен-4; 10 – октан; 11 – 2-метилоктен-1; 12 – нонан; 13 – декан;
 14 – додекан; 15 – 2,3-диметилдекан; 16 – 2-метилдодекан; 17 – тридекан;
 18 – 2,3-диметилдодекан; 19 – 6-метилтридекан; 20 – 2-метилтридекан;
 21 – тетрадекан

Рисунок 4.15 – Образование первичных молекулярных продуктов из гексадекана

Динамика изменения эффективности каталитической конверсии исходного гексадекана и выделения первичных молекулярных продуктов, образующихся в реакционной системе, в зависимости от времени контакта модельного соединения с каталитической системой представлена на Рисунках 4.16, 4.17.

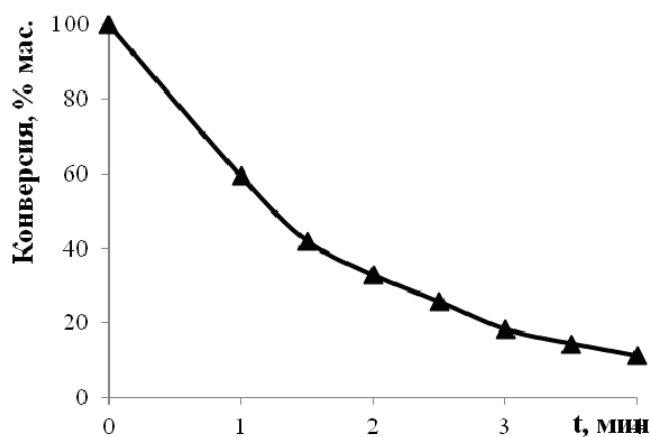


Рисунок 4.16 – Кинетическая кривая расходования гексадекана

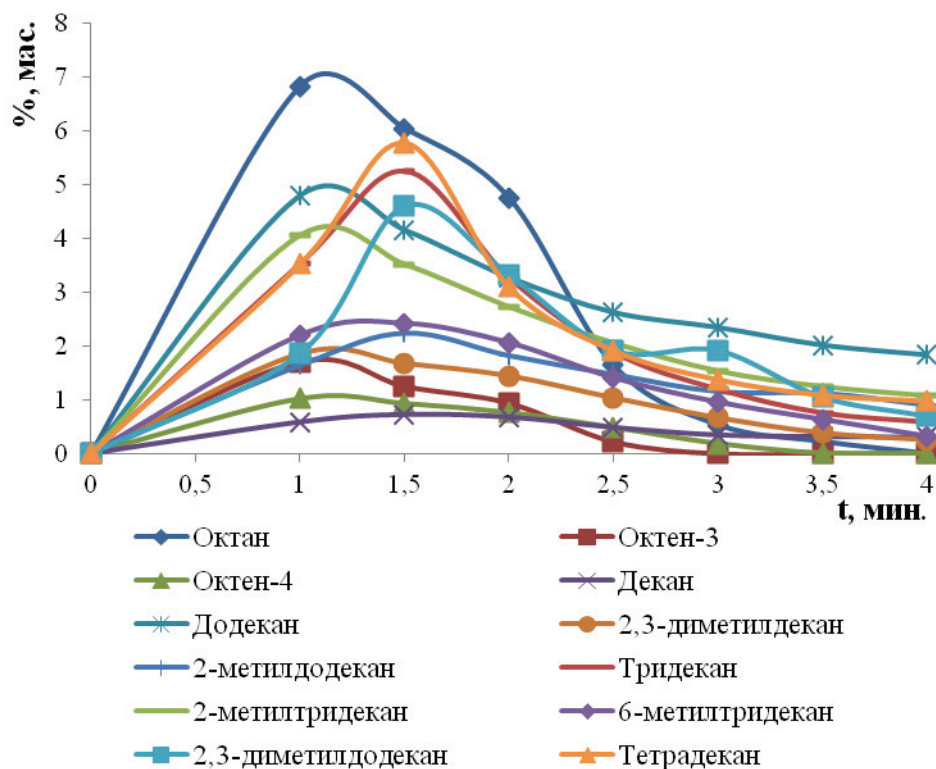


Рисунок 4.17 – Образование и расходование первичных молекулярных продуктов из гексадекана

Большинство первичных молекулярных продуктов накапливаются в течение первых 60-90 с. При дальнейшем проведении процесса первичные молекулярные продукты больше подвергаются расходованию, нежели их дополнительному накоплению. В результате такого характера термокatalитических превращений этих веществ наблюдается образование вторичных молекулярных соединений по следующим схемам (Рисунок 4.18). В исследуемых температурных условиях и в присутствии кислой кatalитической системы реакция, вероятно, протекает по смешанному радикально-карбоний-ионному механизму с согласованным разрывом и образованием новых связей.

Этому предположению соответствуют эффективные величины энергий активации таких процессов. Моделирование с использованием гексадекана показывает, что с высокой долей вероятности карбоний-ионы, образующиеся 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.

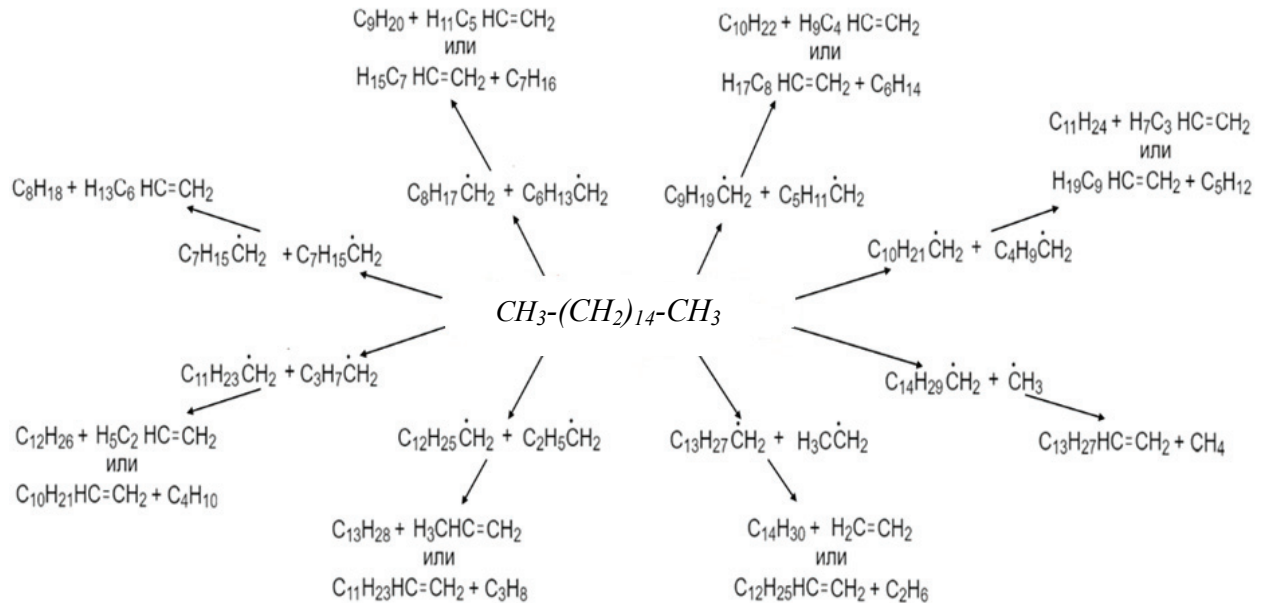
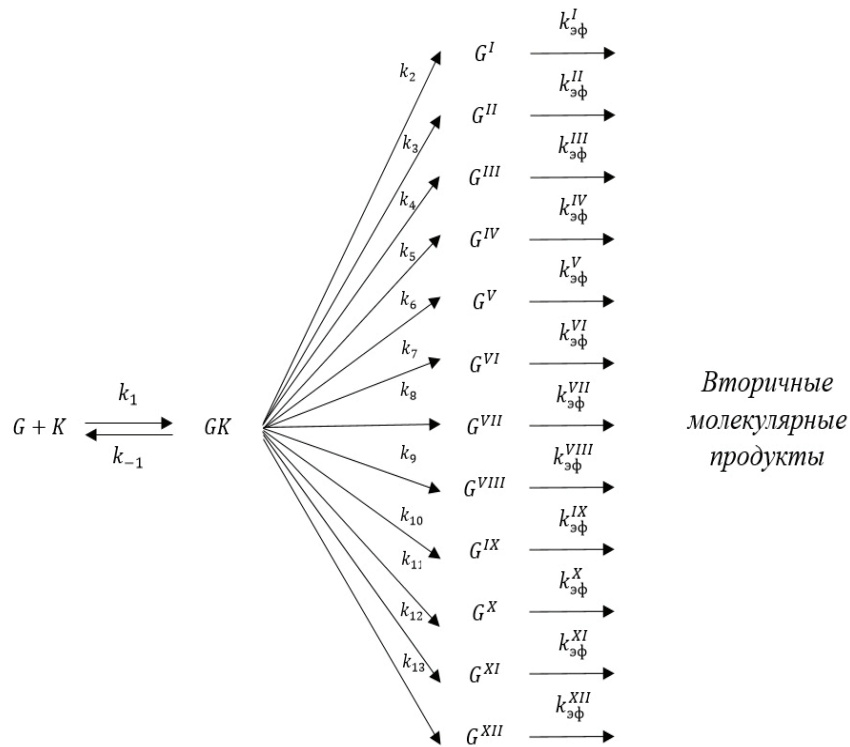


Рисунок 4.18 – Предполагаемый механизм превращения гексадекана на катализаторе 10% NaFeCl₄/цеолит HYmm

Наиболее просто по продуктам термокatalитического превращения гексадекана можно ограничиться описанием свободнорадикальных превращений, что не противоречит идентифицированным первичным продуктам. В ходе процесса образуются различной длины (от C₁ до C₁₅) радикальные частицы.

Аналогично ранее исследованным модельным соединениям уже при малых временах контакта гексадекана (*G*) с каталитической системой на выходе из реактора хроматографически установлено наличие в продуктах реакции таких соединений, как октан (*G^I*), октен-3 (*G^{II}*), октен-4 (*G^{III}*), декан (*G^{IV}*), додекан (*G^V*), 2,3-диметилдекан (*G^{VI}*), 2-метилдодекан (*G^{VII}*), тридекан (*G^{VIII}*), 2-метилтридекан (*G^{IX}*), 6-метилтридекан (*G^X*), 2,3-диметилдодекан (*G^{XI}*), тетрадекан (*G^{XII}*) (Рисунок 4.17). Упрощенно схему процесса термокatalитических превращений гексадекана можно представить так:



На первой стадии гексадекан при взаимодействии с активными центрами каталитической системы (K) формирует комплекс GK в соответствии с обратимой химической реакцией, представленной на схеме и характеризующейся константами скорости k_1 и k_{-1} . Образующийся комплекс превращается далее в первичные молекулярные продукты с эффективными константами скорости реакций от k_2 до k_{13} согласно приведенной выше схеме элементарных стадий. С целью подтверждения соответствия схемы экспериментальным данным проведен кинетический анализ термокatalитического превращения гексадекана.

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

$$-\frac{dX^G}{dt} = k_1 \cdot X^G \cdot Y^K - k_{-1} \cdot Y^{GK} \quad (58)$$

где X^G – мольная доля гексадекана в реакционной смеси, определяемая экспериментально;

Y^K – отражает массовую долю каталитической системы NaFeCl_4 на твердом носителе,

Y^{GK} – массовая доля комплекса на твердом носителе.

В свою очередь скорость накопления комплекса определяется уравнением:

$$\frac{dY^{GK}}{dt} = k_1 \cdot X^G \cdot Y^K - (k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot Y^{GK} \quad (59)$$

При достижении равновесной концентрации комплекса $\frac{dY^{GK}}{dt} = 0$:

$$k_1 \cdot X_{\text{равн}}^G \cdot Y^K = (k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} \quad (60)$$

Отсюда:

$$Y_{\text{равн}}^{GK} = \frac{k_1 \cdot X_{\text{равн}}^G \cdot Y^K}{k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i} = \frac{k_1 \cdot X^G \cdot Y^K}{k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i} \quad (61)$$

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

$$X_{\text{равн}}^G = X^G - Y_{\text{равн}}^{GK} \approx X^G \quad (62)$$

После подстановки Y^{GK} в уравнение (58), получим:

$$-\frac{dX^G}{dt} = k_1 \cdot X^G \cdot Y^K - \frac{k_1 \cdot k_{-1} \cdot X^G \cdot Y^K}{k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i} = \left(k_1 - \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i} \right) \cdot X^G \cdot Y^K = k_{\text{эф}} \cdot X^G \cdot Y^K \quad (63)$$

где $k_{\text{эф}} = k_1 - \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i}$

Разделение переменных и интегрирования в пределах от начальной мольной доли X_0^G до текущей X_t^G и от $t = 0$ до t с учетом постоянства массовой доли каталитической системы дает уравнение кинетической кривой изменения мольной доли гексадекана:

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

$$\ln X_t^G = \ln X_0^G - k_{\text{эф}} \cdot Y^K \cdot t = \ln X_0^G - k_{\text{эксп}} \cdot t, \quad (64)$$

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

Кинетическая кривая расходования гексадекана минерализуется в координатах уравнения (64) с коэффициентом корреляции (R^2) более 0,99 (Рисунок 4.19), что подтверждает соответствие кинетических закономерностей расходования гексадекана экспериментальным данным. По

тангенсу угла наклона линейной трансформации кинетической кривой с использованием метода наименьших квадратов определено значение константы скорости, равное $= 0,445 \pm 0,013 \text{ с}^{-1}$.

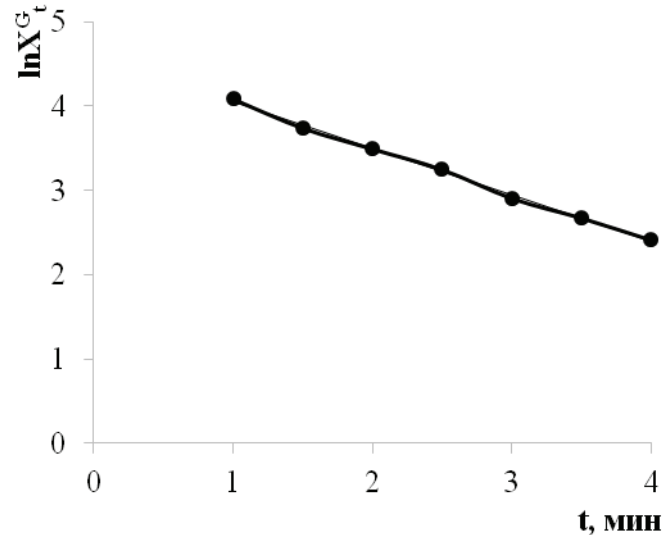


Рисунок 4.19 – Линейризация кривой расходования гексадекана

Выявлено, что октан, октен-3, октен-4, декан, додекан, 2,3-диметилдекан, 2-метилдодекан, тридекан, 2-метилтридекан, 6-метилтридекан, 2,3-диметилдодекан и тетрадекан являются промежуточными продуктами, так как проходят через максимумы кривых образования и расходования. Вследствие этого скорости накопления этих продуктов в реакционной системе равна разности скоростей этих стадий с учетом (61) описывается уравнениями:

$$\frac{dX^{GI}}{dt} = k_2 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^I \cdot X^{GI} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^I \cdot X^{GI} \quad (65)$$

$$\frac{dX^{GII}}{dt} = k_3 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^{II} \cdot X^{GII} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^{II} \cdot X^{GII} \quad (66)$$

$$\frac{dX^{GIII}}{dt} = k_4 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^{III} \cdot X^{GIII} = \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^{III} \cdot X^{GIII} \quad (67)$$

$$\frac{dX^{GIV}}{dt} = k_5 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^{IV} \cdot X^{GIV} = \frac{k_1 \cdot k_5 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^{IV} \cdot X^{GIV} \quad (68)$$

$$\frac{dX^{GV}}{dt} = k_6 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^V \cdot X^{GV} = \frac{k_1 \cdot k_6 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^V \cdot X^{GV} \quad (69)$$

$$\frac{dX^{GVI}}{dt} = k_7 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^{VI} \cdot X^{GVI} = \frac{k_1 \cdot k_7 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^{VI} \cdot X^{GVI} \quad (70)$$

$$\frac{dX^{GVII}}{dt} = k_8 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^{VII} \cdot X^{GVII} = \frac{k_1 \cdot k_8 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^{VII} \cdot X^{GVII} \quad (71)$$

$$\frac{dX^{GVIII}}{dt} = k_9 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^{VIII} \cdot X^{GVIII} = \frac{k_1 \cdot k_9 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^{VIII} \cdot X^{GVIII} \quad (72)$$

$$\frac{dX^{GIX}}{dt} = k_{10} \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^{IX} \cdot X^{GIX} = \frac{k_1 \cdot k_{10} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^{IX} \cdot X^{GIX} \quad (73)$$

$$\frac{dX^{GX}}{dt} = k_{11} \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^X \cdot X^{GX} = \frac{k_1 \cdot k_{11} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^X \cdot X^{GX} \quad (74)$$

$$\frac{dX^{GXII}}{dt} = k_{12} \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^{XII} \cdot X^{GXII} = \frac{k_1 \cdot k_{12} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^{XII} \cdot X^{GXII} \quad (75)$$

$$\frac{dX^{GXIII}}{dt} = k_{13} \cdot Y_{\text{равн}}^{GK} - k_{\text{эф}}^{XIII} \cdot X^{GXIII} = \frac{k_1 \cdot k_{13} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i)} - k_{\text{эф}}^{XIII} \cdot X^{GXIII} \quad (76)$$

Интегрирование уравнений (65)-(76) последовательных реакций для промежуточных веществ дает уравнения кинетических кривых изменения мольной доли этих продуктов:

$$X_t^{GI} = \frac{k_2 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK}}{k_{\text{эф}}^I - k_2} \cdot (e^{-k_2 t} - e^{-k_{\text{эф}}^I t}) = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^I - k_2)} \cdot (e^{-k_2 t} - e^{-k_{\text{эф}}^I t}) \quad (77)$$

$$X_t^{GII} = \frac{k_3 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK}}{k_{\text{эф}}^{II} - k_3} \cdot (e^{-k_3 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{II} t}) = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{II} - k_3)} \cdot (e^{-k_3 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{II} t}) \quad (78)$$

$$X_t^{GIII} = \frac{k_4 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK}}{k_{\text{эф}}^{III} - k_4} \cdot (e^{-k_4 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{III} t}) = \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{III} - k_4)} \cdot (e^{-k_4 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{III} t}) \quad (79)$$

$$X_t^{GIV} = \frac{k_5 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK}}{k_{\text{эф}}^{IV} - k_5} \cdot (e^{-k_5 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{IV} t}) = \frac{k_1 \cdot k_5 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{IV} - k_5)} \cdot (e^{-k_5 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{IV} t}) \quad (80)$$

$$X_t^{GV} = \frac{k_6 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK}}{k_{\text{эф}}^V - k_6} \cdot (e^{-k_6 t} - e^{-k_{\text{эф}}^V t}) = \frac{k_1 \cdot k_6 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^V - k_6)} \cdot (e^{-k_6 t} - e^{-k_{\text{эф}}^V t}) \quad (81)$$

$$X_t^{GVI} = \frac{k_7 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK}}{k_{\text{эф}}^{VI} - k_7} \cdot (e^{-k_7 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{VI} t}) = \frac{k_1 \cdot k_7 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{VI} - k_7)} \cdot (e^{-k_7 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{VI} t}) \quad (82)$$

$$X_t^{GVII} = \frac{k_8 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK}}{k_{\text{эф}}^{VII} - k_8} \cdot (e^{-k_8 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{VII} t}) = \frac{k_1 \cdot k_8 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{VII} - k_8)} \cdot (e^{-k_8 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{VII} t}) \quad (83)$$

$$X_t^{GVIII} = \frac{k_9 \cdot Y_{\text{равн}}^{GK}}{k_{\text{эф}}^{VIII} - k_9} \cdot (e^{-k_9 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{VIII} t}) = \frac{k_1 \cdot k_9 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{VIII} - k_9)} \cdot (e^{-k_9 t} - e^{-k_{\text{эф}}^{VIII} t}) \quad (84)$$

$$X_t^{GIX} = \frac{k_{10} \cdot Y_{\text{равн}}^{GK}}{k_{\text{эф}}^{IX} - k_{10}} \cdot (e^{-k_{10} t} - e^{-k_{\text{эф}}^{IX} t}) = \frac{k_1 \cdot k_{10} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{IX} - k_{10})} \cdot (e^{-k_{10} t} - e^{-k_{\text{эф}}^{IX} t}) \quad (85)$$

$$X_t^{GX} = \frac{k_{11} \cdot Y_{\text{равн}}^{GK}}{k_{\text{эф}}^X - k_{11}} \cdot (e^{-k_{11} t} - e^{-k_{\text{эф}}^X t}) = \frac{k_1 \cdot k_{11} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^X - k_{11})} \cdot (e^{-k_{11} t} - e^{-k_{\text{эф}}^X t}) \quad (86)$$

$$X_t^{GXII} = \frac{k_{12} \cdot Y_{\text{равн}}^{GK}}{k_{\text{эф}}^{XII} - k_{12}} \cdot (e^{-k_{12} t} - e^{-k_{\text{эф}}^{XII} t}) = \frac{k_1 \cdot k_{12} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{XII} - k_{12})} \cdot (e^{-k_{12} t} - e^{-k_{\text{эф}}^{XII} t}) \quad (87)$$

$$X_t^{G^{XII}} = \frac{k_{12} \cdot Y_{равн}^{GK}}{k_{3\Phi}^{XII} - k_{12}} \cdot \left(e^{-k_{12}t} - e^{-k_{3\Phi}^{XII}t} \right) = \frac{k_1 \cdot k_{12} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{3\Phi}^{XII} - k_{12})} \cdot \left(e^{-k_{12}t} - e^{-k_{3\Phi}^{XII}t} \right). \quad (88)$$

Как видно из уравнений (77)-(88), значения текущих концентраций октана, октена-3, октена-4, декана, додекана, 2,3-диметилдекана, 2-метилдодекана, тридекана, 2-метилтридекана, 6-метилтридекана, 2,3-диметилдодекана и тетрадекана будут, прежде всего, зависеть от соотношения экспонент в правой части уравнения. Рассмотрим на примере октана, 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 $X_t^{G^I} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{3\Phi}^I - k_2)} \cdot (-e^{-k_{3\Phi}^I t})$. После логарифмирования имеем:

$$\ln X_t^{G^I} = \ln \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{3\Phi}^I - k_2)} + k_{3\Phi}^I \cdot t. \quad (89)$$

Как следует из уравнения (89), концентрация октана по ходу реакции должна возрасти, что принципиально не соответствует экспериментально наблюдаемой кинетической кривой (Рисунок 4.17).

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

$$X_t^{G^I} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{3\Phi}^I - k_2)} \cdot e^{-k_2 t}. \quad \text{После логарифмирования получим}$$

уравнение кинетической кривой изменения мольной доли октана:

$$\ln X_t^{G^I} = \ln \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{3\Phi}^I - k_2)} - k_2 \cdot t. \quad (90)$$

Уравнение (90) адекватно описывает кинетическую кривую расходования октана (Рисунок 4.17), о чем свидетельствует линейная зависимость экспериментальных данных в координатах этого уравнения (Рисунок 4.20) с коэффициентом корреляции $R=0,98$.

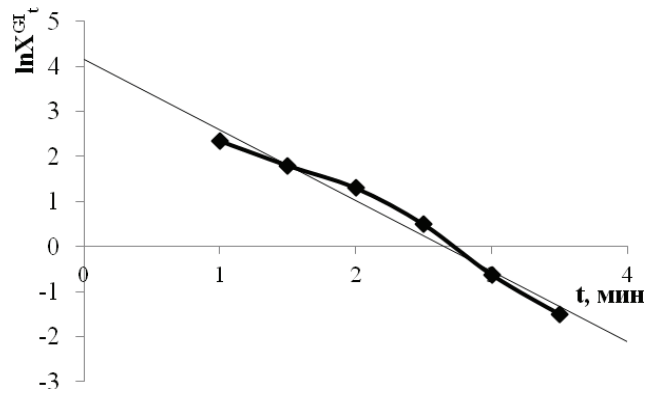


Рисунок 4.20 – Линеаризация кривой расходования октана

Аналогичный подход к анализу уравнений (78)-(88) позволяет также получить уравнения кинетических кривых изменения мольной доли октана-3, октана-4, декана, додекана, 2,3-диметилдекана, 2-метилдодекана, тридекана, 2-метилтридекана, 6-метилтридекана, 2,3-диметилдодекана и тетрадекана:

$$\ln X_t^{G^{II}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{II} - k_3)} - k_3 \cdot t \quad (91)$$

$$\ln X_t^{G^{III}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{III} - k_4)} - k_4 \cdot t \quad (92)$$

$$\ln X_t^{G^{VI}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_5 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{VI} - k_5)} - k_5 \cdot t \quad (93)$$

$$\ln X_t^{G^V} = \ln \frac{k_1 \cdot k_6 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^V - k_6)} - k_6 \cdot t \quad (94)$$

$$\ln X_t^{G^{VII}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_7 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{VII} - k_7)} - k_7 \cdot t \quad (95)$$

$$\ln X_t^{G^{VIII}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_8 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{VIII} - k_8)} - k_8 \cdot t \quad (96)$$

$$\ln X_t^{G^{IX}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_9 \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{IX} - k_9)} - k_9 \cdot t \quad (97)$$

$$\ln X_t^{G^{X}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_{10} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^X - k_{10})} - k_{10} \cdot t \quad (98)$$

$$\ln X_t^{G^{XI}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_{11} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{XI} - k_{11})} - k_{11} \cdot t \quad (99)$$

$$\ln X_t^{G^{XII}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_{12} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{\text{эф}}^{XII} - k_{12})} - k_{12} \cdot t \quad (100)$$

$$\ln X_t^{G^{XII}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_{13} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{3\Phi}^{XII} - k_{13})} - k_{13} \cdot t \quad (101)$$

Линеаризация кинетических кривых расходования первичных молекулярных продуктов из гексадекана при постановке экспериментальных значений в уравнения (91)-(101) дают линейные трансформации значения констант скоростей (Таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Константы скорости расходования первичных молекулярных продуктов из гексадекана

Соединения	k, c^{-1}
Октан	$0,167 \pm 0,004$
Октена-3	$0,140 \pm 0,001$
Октена-4	$0,616 \pm 0,003$
Декан	$0,429 \pm 0,001$
Додекан	$0,334 \pm 0,005$
2,3-Диметилдекан	$0,694 \pm 0,002$
2-Метилдодекан	$0,352 \pm 0,005$
Тридекан	$0,907 \pm 0,001$
2-Метилтридекан	$0,475 \pm 0,005$
6-Метилтридекан	$0,801 \pm 0,002$
2,3-Диметилдодекан	$0,736 \pm 0,002$
Тетрадекан	$0,702 \pm 0,002$

С увеличением времени контакта гексадекана с поверхностью катализатора при протекании дальнейших процессов преобразования первичных молекулярных продуктов хроматографически идентифицируются вторичные молекулярные продукты, представленные в Таблице 4.6.

Общее уравнение, описывающие все кривые образования и расходования первичных молекулярных продуктов из гексадекана:

$$\ln X_t^{G^{Ne}} = \ln \frac{k_1 \cdot k_{n+1} \cdot X^G \cdot Y^K}{(k_{-1} + \sum_{i=2}^{n=13} k_i) \cdot (k_{3\Phi}^n - k_{n+1})} - k_{n+1} \cdot t \quad (102)$$

Таблица 4.6 – Выходы продуктов термokatалитического превращения гексадекана

Соединения / УВ	% мас.							
	t = 60 c	t = 90 c	t = 120 c	t = 150 c	t = 180 c	t = 210 c	t = 240 c	
1	2	3	4	5	6	7	8	
Гексадекан	59,38	42,04	32,87	25,75	18,31	14,49	11,17	
Метан	0,14	0,27	0,52	0,94	1,35	1,69	1,85	
Этан	0,24	0,45	1,08	1,49	1,79	1,92	2,02	
Этилен	0,07	0,85	1,70	2,82	3,52	3,86	4,14	
Пропан	0,31	0,50	1,13	1,78	2,08	2,24	2,56	
Циклопропан	–	0,13	0,56	0,80	1,00	1,18	1,28	
Пропилен	0,05	0,78	1,62	2,77	3,23	3,77	3,95	
Изобутан	–	0,52	1,44	2,35	3,03	3,41	3,63	
2-метилпропен	0,16	0,91	2,09	3,22	3,82	4,47	4,88	
Бутан	0,89	1,48	1,76	2,10	2,41	2,53	2,54	
Бутен-1	–	0,27	0,45	0,24	–	0,09	–	
Бутен-2	–	0,59	0,85	0,96	1,09	1,14	1,15	
2-метилбутан	–	0,07	0,27	0,45	0,60	0,68	0,73	
2-метилбутен-1	–	0,30	0,83	1,37	1,88	2,10	2,17	
2-метилбутен-2	–	0,47	0,69	1,01	1,46	1,62	1,80	
2-метилпентан	0,79	1,32	3,67	5,58	7,12	7,74	8,66	
3-метилпентан	1,06	1,06	2,80	4,26	6,44	6,97	7,25	
n-гексан	0,63	1,74	2,34	2,76	2,47	2,41	2,42	
Циклогексан	–	–	0,12	0,19	0,18	0,21	0,24	
1,3-гексадиен-5-ин	–	0,08	0,44	0,98	1,22	1,40	1,53	
Бензол	–	–	0,05	0,11	0,09	0,15	0,18	
2-метилгексан	0,80	2,03	3,31	4,24	5,05	5,39	5,72	
3-метилгексан	0,47	1,35	2,17	3,43	4,17	4,42	4,62	
метилциклогексан	–	–	0,14	0,26	0,30	0,35	0,36	
этилциклогексан	0,02	0,41	0,77	1,02	1,27	1,50	1,64	

Окончание Таблицы 4.6

1	2	3	4	5	6	7	8
Толуол	0,14	1,13	2,56	4,15	4,59	5,04	5,37
<i>o</i> -ксилол	–	–	0,05	0,23	0,35	0,36	0,41
Этилбензол	–	–	–	–	0,07	0,14	0,17
<i>m</i> -ксилол	0,27	0,58	0,92	1,22	1,44	1,59	1,65
<i>n</i> -ксилол	0,55	0,76	1,21	1,50	1,70	1,85	1,98
Октан	6,82	6,04	4,75	1,64	0,53	0,22	–
Октен-3	1,69	1,24	0,93	0,22	–	–	–
Октен-4	1,02	0,93	0,76	0,48	0,18	–	–
2-метилоктен-1	0,19	0,44	1,19	1,69	2,02	2,20	2,34
Нонан	0,22	0,36	0,50	0,63	0,70	0,70	0,76
4-метилюнан	–	–	–	–	–	0,05	0,07
2-метилюнан	–	–	0,16	0,20	0,16	0,21	0,24
Декан	0,58	0,72	0,67	0,48	0,34	0,31	0,30
<i>a</i> -метилдекалин	–	0,05	0,23	0,52	0,67	0,78	0,83
Ундекан	–	0,10	0,47	0,45	0,45	0,42	0,41
пентициклогексан	–	–	–	0,04	0,20	0,25	0,29
2,3,3-триметилдекан	0,10	0,32	0,57	0,86	0,97	1,00	1,02
Додекан	4,79	4,15	3,27	2,62	2,34	2,01	1,83
2,3-диметилдекан	1,85	1,67	1,44	1,03	0,66	0,38	0,25
2-метилдодекан	1,64	2,24	1,82	1,47	1,15	1,12	0,90
Тридекан	3,52	5,24	3,26	1,88	1,19	0,75	0,58
2-метилтридекан	4,05	3,51	2,72	2,05	1,53	1,24	1,07
6-метилтридекан	2,19	2,41	2,05	1,40	0,95	0,63	0,32
2,3-диметилдодекан	1,85	4,59	3,31	1,91	1,91	1,04	0,69
<i>a</i> -метилнафталин	–	0,12	0,40	0,56	0,62	0,69	0,74
2,6,10,14-тетрагексадекан	–	–	–	–	0,03	0,10	0,14
Тетрадекан	3,52	5,78	3,09	1,91	1,37	1,08	0,97
2,6,10-триметилпентадекан	–	–	–	–	–	0,01	0,18

4.2 Особенности кинетических закономерностей термokatалитических превращений газообразных углеводородов на примере пропана

Одной из задач кинетических исследований механизма каталитических реакций явилась оценка возможностей использования короткоцепочечных углеводородов в качестве модельных соединений. Применение моделей, описанных в подразделах 4.1.1-4.1.3, показало определенное сходство в ключевых стадиях превращений этих модельных соединений в присутствии катализатора 10% ТХФН/цеолит НУmm. Составы продуктов каталитических превращений таких углеводородов, как декалин, нафталин и гексадекан во многом соответствовали спектру веществ, получаемых в реальных системах в аналогичных условиях в ходе каталитических превращений нефтяных углеводородных фракций. Исследование пропана в качестве сырья показало его принципиально иное модельное поведение. В результате превращений газообразного пропана на этом кислотном катализаторе установлено, что с высокими степенями конверсии протекают процессы образования жидких циклических и ароматических углеводородов. Каталитическая система, таким образом, проявляет полифункциональность в отношении направленности процесса, и в результате олигомеризации образуются углеводороды с большей молекулярной массой, чем у исходного модельного углеводорода.

В 4.1.1-4.1.3 показано, что степень превращения и динамика изменения селективности процесса напрямую зависит от времени контакта реакционной массы исходного сырья с каталитической системой. Поэтому были проведены экспериментальные исследования по превращению пропана в жидкие и легкие ненасыщенные углеводороды в условиях варьирования времени контакта в системе «пропан – гетерогенная каталитическая система» 10% ТХФН/цеолит НУmm. Особенности каталитических превращений в различных режимах оценивались путем варьирования величин скорости подачи пропана и температуры процесса в пределах 450-550 °С. Выявлено,

что выход жидкой фракции в изученных диапазонах составляет от 62% до 79%, а при относительно низких объемных скоростях подачи сырья конверсия пропана составляет около 100% (Рисунок 4.21).

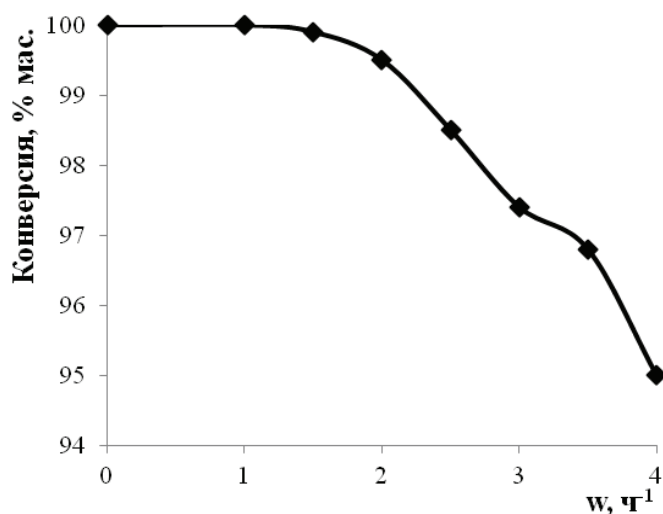
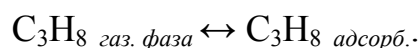
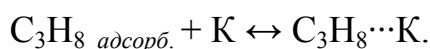


Рисунок 4.21 – Зависимость динамики конверсии пропана от объемной скорости подачи сырья при 550 °С

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

Маршруты получения ароматических соединений:

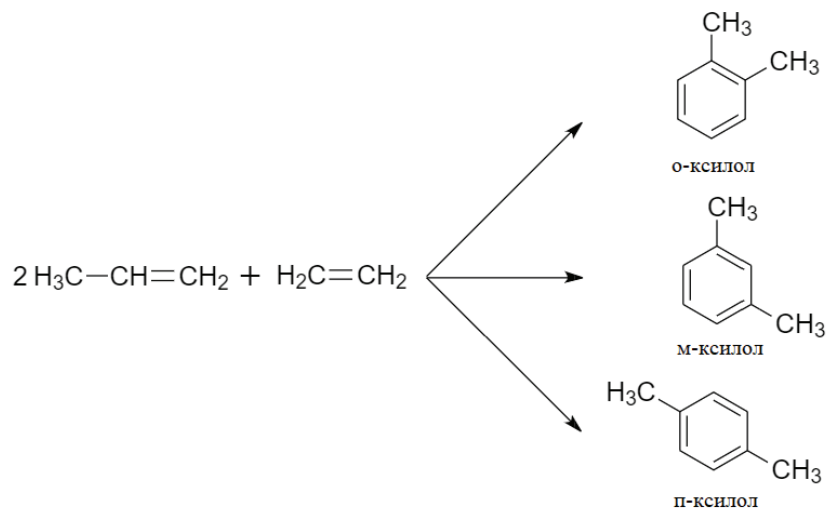
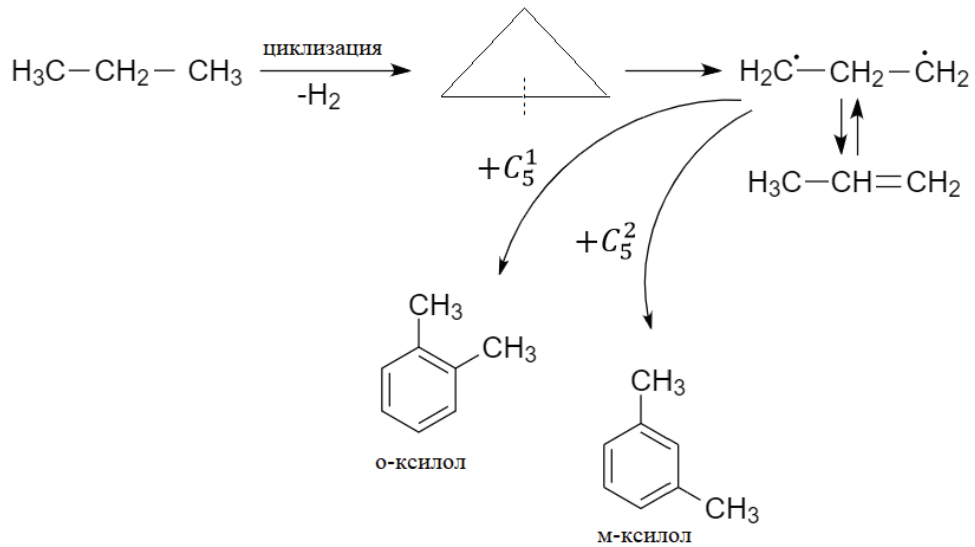
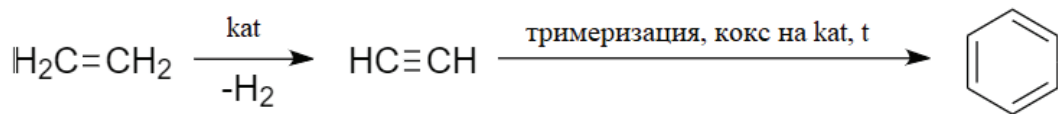
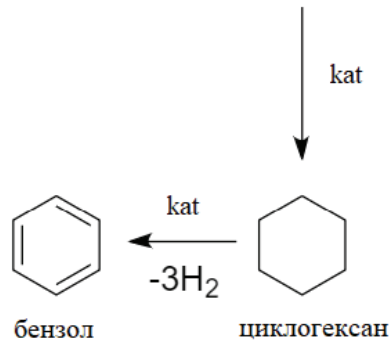
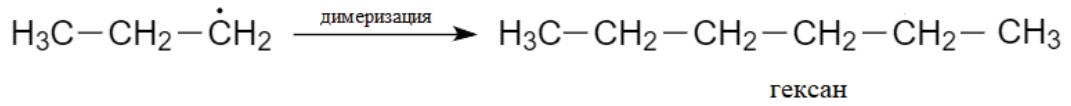


Рисунок 4.22 – Возможные маршруты превращений пропана

Выходы продуктов термокаталитической конверсии пропана при изменении температуры и объемной скорости подачи сырья представлены в Таблицах 4.7-4.10.

Таблица 4.7 – Состав продуктов и суммарная конверсия пропана на каталитической системе 10% ТХФН/цеолит HYmmn при температуре 450 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹

Состав	Выход продуктов, %
Суммарная конверсия пропана – 65,62 % мас., в том числе:	
Газообразование 36,22% мас.	
Метан	сл.
Этан	сл.
Этилен	сл.
Пропан	34,48
Пропилен	1,74
2-метилпропан	–
1,2-диметилциклопропан	Сл.
Жидкая фракция 62,98% мас.	
2-метилбутан	0,73
2,3-диметилбутан	Сл.
Бензол	29,11
Толуол	31,56
Гексадиен-1,3	0,94
Этилбензол	–
<i>m</i> -ксилол	Сл.
<i>n</i> -ксилол	Сл.
<i>o</i> -ксилол	0,64
2-этил-октен-1	Сл.
2,6,10,14-тетраметилгексадекан	Сл.
Гексадекан	Сл.
Октадекан	Сл.
Тетрадекан	Сл.
Кокс 0,40% мас.	

Процесс каталитического превращения пропана при температуре 500 °С характеризуют результаты, приведенные в Таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Состав продуктов и суммарная конверсия пропана на каталитической системе 10% ТХФН/цеолит HYmmt при температуре 500 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹

Состав	Выход продуктов, %
Суммарная конверсия пропана – 93,07% мас., в том числе:	
Газообразование 19,32% мас.	
Метан	2,16
Этан	2,39
Этилен	3,85
Пропан	6,93
Пропилен	2,14
2-метилпропан	1,85
1,2-диметилциклопропан	–
1	2
Жидкая фракция 79,95% мас.	
2-метилбутан	0,31
2,3-диметилбутан	0,56
Бензол	25,40
Толуол	35,58
Гексадиен-1,3	2,66
Этилбензол	Сл.
<i>m</i> -ксилол	1,04
<i>n</i> -ксилол	1,44
<i>o</i> -ксилол	1,48
2-этил-октен-1	0,52
2,6,10,14-тетраметилгексадекан	4,17
Гексадекан	2,01
Октадекан	2,66
Тетрадекан	2,12
Кокс 0,73% мас.	

Для процесса каталитического превращения пропана при температуре 550 °С характерны аналогичные закономерности. Результаты приведены в Таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Состав продуктов и суммарная конверсия пропана на каталитической системе 10% ТХФН/цеолит HYmm при температуре 550 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹

Состав	Выход продуктов, %
Суммарная конверсия пропана –100,00 % мас., в том числе:	
Газообразование 19,83% мас.	
Метан	3,65
Этан	2,52
Этилен	7,21
Пропан	Сл.
Пропилен	3,98
2-метилпропан	2,47
1,2-диметилциклопропан	Сл.
Жидкая фракция 78,97% мас.	
2-метилбутан	Сл.
2,3-диметилбутан	0,10
Бензол	31,04
Толуол	33,46
Гексадиен-1,3	0,49
Этилбензол	0,34
<i>m</i> -ксилол	2,92
<i>n</i> -ксилол	1,84
<i>o</i> -ксилол	2,39
2-этил-октен-1	0,72
2,6,10,14-тетраметилгексадекан	2,67
Гексадекан	1,12
Октадекан	0,52
Тетрадекан	1,36
Кокс 1,20% мас.	

Состав продуктов каталитического превращения пропана при температуре 550 °С представлен на Рисунке 4.23.

Процесс каталитического превращения пропана осуществляли при объемных скоростях подачи сырья с варьированием в пределах 0,5-4,0 ч⁻¹, а в реакционной зоне поддерживали температуру 550 °С (Таблица 4.10).



1 – газообразные углеводороды; 2 – 2-метилбутан; 3 – 2,3-диметилбутан; 4 – бензол; 5 – гексадиен-1,3; 6 – толуол; 7 – этилбензол; 8 – м-ксилол; 9 – п-ксилол; 10 – о-ксилол; 11 – 2-этил-октен-1; 12 – 2,6,10,14-тетраметилгексадекан; 13 – гексадекан; 14 – тетрадекан; 15 – октадекан

Рисунок 4.23 – Хроматограмма компонентов жидких углеводородов термокаталитического превращения пропана при температуре 550 °С

Таблица 4.10 – Состав продуктов и суммарная конверсия пропана на металлокомплексной каталитической системе 10% ТХФН/цеолит HYmm при температуре 550 °С и объемной скорости подачи сырья 0,5-4,0 ч⁻¹

Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Выход продуктов, % мас.		
	Газообразование / олефины состава C ₂ -C ₄	Жидкая фракция / ароматические соединения состава C ₆ -C ₈	Коксообразование
0,5	13,45 / 8,76	85,48 / 68,63	1,07
1,0	17,72 / 9,13	81,13 / 69,17	1,15
2,0	19,83 / 11,19	79,52 / 71,99	1,20
3,0	24,15 / 9,79	75,22 / 64,21	1,42
4,0	31,94 / 5,77	67,47 / 56,10	1,35

Представленные в примерах экспериментальные данные показывают, что в процессе каталитического превращения пропана в реакторе проточного типа в температурном интервале 450-550 °С и при скоростях подачи сырья 0,5-4 ч⁻¹ проявляется высокая эффективность металлокомплексной

каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmmn, достигаются высокие уровни конверсии пропана в интервале от 65,62 до 100,00% мас. Также в соответствии с поставленной задачей получены результаты, характеризующие значительную продуктивность процесса по выходу целевых ароматических углеводородов состава C₆-C₈ – до 71,99% мас. и легких ненасыщенных углеводородов (C₂-C₄ олефинов) – 11,19% мас.

Выводы по главе 4

Исследование динамики образования и расходования продуктов термокаталитических превращений декалина, нафталина, гексадекана позволило:

- подтвердить предлагаемые схемы изучаемых процессов на уровне элементарных стадий;
- количественно описать кинетические закономерности изменения концентрации продуктов этих реакций;
- показать, что кинетические закономерности превращений разных по строению углеводородов на одной и той же каталитической системе в целом сохраняются;
- предсказывать или управлять селективностью процесса термокаталитической деструкции ТНО во времени.

Декалин, нафталин, гексадекан моделируют основные компоненты ТНО и поэтому на основе полученных результатов можно выбрать оптимальный режим проведения процесса в зависимости от требуемого состава целевых продуктов.

Разработанная в данной работе каталитическая система способна не только катализировать деструктивные превращения компонентов ТНО, но и эффективно катализировать процессы сшивки промежуточных интермедиатов термокаталитической конверсии пропана.

ГЛАВА 5**ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ РАЗЛИЧНОГО
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Металлокомплексные каталитические системы хорошо себя показали при термокаталитических превращениях модельных углеводородов. На основании данных экспериментальных исследований предпринята попытка термокаталитической конверсии реальных нефтепродуктов: мазута, тяжелого вакуумного газойля и смеси легких углеводородных газов.

5.1 Термокаталитические превращения тяжелых нефтяных остатков*5.1.1 Переработка мазута западно-сибирской нефти*

Переработка мазута западно-сибирской нефти проводилась при атмосферном давлении, температурный режим поддерживается в пределах 400-550 °С в присутствии каталитической системы 10% ТХФН/цеолит НУmmm.

Выбор оптимальных условий проводится путем варьирования комбинаций скоростного режима подачи сырья и температуры. Выходные количественные характеристики процесса при различных температурах в реакционной зоне представлены в Таблице 5.1.

Оценка результатов каталитического превращения мазута западно-сибирской нефти в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит НУmmm в температурном интервале 400-550 °С позволяет выделить диапазон 500-550 °С, как область наибольшей эффективности металлокомплексной каталитической системы по превращению исходного сырья с получением высоких выходов целевых продуктов.

Подбор условий наибольшей эффективности каталитической системы включает также выбор скорости, с которой сырье подается в реакционную

зону. В экспериментальной оценке оптимальных условий использования каталитической системы – скорость подачи сырья варьировалась в пределах от 1,75 до 2,50 ч⁻¹.

Таблица 5.1 – Характеристики процесса каталитической конверсии мазута западно-сибирской нефти в температурном диапазоне 450-550 °С (скорость подачи сырья 2,0 ч⁻¹)

Показатели	Температура, °С		
	450	500	550
Выход газообразных продуктов, % мас.	16,68	23,96	29,17
Состав газа, % мас.			
СН ₄	1,43	1,96	2,40
СО ₂	–	–	0,11
С ₂ Н ₄	3,17	4,78	5,43
С ₂ Н ₆	2,70	3,81	4,27
Н ₂ С	0,22	0,40	0,42
С ₃ Н ₆	2,56	3,69	4,88
С ₃ Н ₈	2,31	2,97	3,39
<i>изо</i> -С ₄ Н ₁₀	0,37	0,54	0,57
∑ <i>изо</i> , α-С ₄ Н ₈	2,59	3,20	3,83
<i>н</i> -С ₄ Н ₁₀	0,36	0,52	0,93
<i>транс</i> -С ₄ Н ₈	0,47	1,14	1,69
<i>цис</i> -С ₄ Н ₈	0,50	0,95	1,25
В том числе:			
∑С ₂ -С ₄ олефинов, %мас.	9,29	13,76	17,08
∑С ₄ олефинов, % мас.	3,56	5,29	6,77
Выход жидких продуктов, % мас., в том числе:	80,74	73,30	67,66
выход светлых н.к. 350 °С, % мас.	63,17	64,30	60,91
выход бензиновой фракции	36,27	36,64	37,45
Кокс, % мас.	2,58	2,74	3,17

Согласно результатам Таблицы 5.2 получены данные по выходам основных продуктов реакции: выходы низших олефиновых углеводородов, преимущественно С₂-С₄ олефинов, составил свыше 17% мас. на сырье. При этом также сохраняется высокий выход светлых углеводородов около 60% мас., выходы бензиновой фракции около 37% мас.

Таблица 5.2 – Характеристики процесса каталитического превращения мазута западно-сибирской нефти в диапазоне скоростей подачи сырья 1,75-2,50 ч⁻¹ (температура 550 °С)

Показатели	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹			
	1,75	2,00	2,25	2,50
Выход газообразных углеводородов, % мас.	28,71	29,17	29,55	27,75
Состав газа, % мас.				
CH ₄	2,44	2,40	2,36	2,30
CO ₂	0,15	0,11	0,17	0,08
C ₂ H ₄	5,35	5,43	5,50	5,31
C ₂ H ₆	4,18	4,27	4,32	4,03
H ₂ S	0,50	0,42	0,35	0,37
C ₃ H ₆	4,71	4,88	4,85	4,76
C ₃ H ₈	3,46	3,39	3,61	3,35
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	0,44	0,57	0,56	0,40
∑ <i>изо</i> , α-C ₄ H ₈	3,82	3,83	3,91	3,78
<i>н</i> -C ₄ H ₁₀	0,99	0,93	1,04	0,84
<i>транс</i> -C ₄ H ₈	1,47	1,69	1,58	1,41
<i>цис</i> -C ₄ H ₈	1,20	1,25	1,30	1,12
В том числе:				
∑C ₂ -C ₄ олефинов, %мас.	16,55	17,08	17,14	16,38
∑C ₄ олефинов, % мас.	6,49	6,77	6,79	6,31
Выход жидких продуктов, % мас., в том числе:	67,74	67,66	67,33	69,20
	60,35	60,91	60,54	59,12
Выход светлых н.к. 350 °С, % мас.	37,38	37,45	37,51	36,85
Выход бензиновой фракции				
Кокс, % мас.	3,55	3,17	3,12	3,05

Также хроматографически идентифицировали компоненты жидких продуктов каталитического превращения мазута западно-сибирской нефти при 450-550 °С в присутствии каталитической системы 10% ТХФН/цеолит НУmm, объемная скорость подачи сырья – 2 ч⁻¹ (Таблица 5.3).

В относительно мягких (450 °С) в температурных условиях при термокатализическом превращении мазута выход газообразных продуктов невелик – до 16%, а жидкая фракция в основном состоит из ненасыщенных и насыщенных углеводородов различного строения.

Повышение температуры показывает рост выхода газообразных продуктов и их более широкое разнообразие (Таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Компонентный состав жидких продуктов каталитического превращения мазута западно-сибирской нефти

Соединения	Время удерживания, мин	Выход продукта (% мас.) при температуре, °С	
		450	550
1	2	3	4
2-Метилбутен-2	1,892	7,13	–
2-Метилбутен-1	1,916	–	0,22
3-Метилбутен-1	1,964	–	–
2-Метилбутан	1,961	10,25	1,94
Пентан	2,043	22,32	6,44
Пентен-2	2,085	10,75	2,12
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклопропан	2,143	15,90	3,06
Бицикло[2.2.1]-гептен-2	2,353	–	0,67
2,3-Диметилбутан	2,416	8,44	1,95
3-Метилпентан	2,533	2,95	0,67
Гексен-1	2,604	–	1,52
<i>n</i> -Гексан	2,687	–	3,93
<i>транс</i> -Гексен-2	2,761	–	2,96
3-Метилпентен-2	2,827	–	1,23
Гексен-2	2,871	–	1,01
Метилциклопентан	3,043	–	0,82
2,3-Диметилбутен-1	3,092	–	0,16
<i>цис</i> -Гексатриен-1,3,5	3,228	–	0,13
1-Метилциклопентан	3,406	–	0,99
1-Циклопентилэтанон	3,412	–	Сл.
Бензол	3,580	–	0,63
2-Метилгексан	3,621	–	0,91
5-Метилгексен-2	3,682	–	0,21
3-Метилгексан	3,795	–	0,57
Гептен-1	4,153	–	0,51
Гептан	4,375	–	3,64
<i>цис</i> -3-Метилгексен-2	4,485	–	1,43
Гептен-2	4,572	–	0,70
<i>цис</i> -3-Метилгексен-2	4,700	–	0,26
2-Этилфуран	4,758	–	0,35

1	2	3	4
<i>транс</i> -Гептен-2	4,811	–	0,42
Метилциклогексан	5,025	–	0,61
Этилциклопентан	5,395	–	0,26
1-Метилиденциклобутан	6,121	–	0,37
Толуол	6,561	–	3,90
1-Метилциклогексан	6,672	–	0,24
2,4-Диметилгексан	6,762	–	0,48
1,2-Диэтилциклобутан	7,270	–	0,21
Октен-1	7,420	–	0,45
2,2-Диметилпропилиденциклопропан	7,633	–	0,9
Октан	7,758	–	2,68
<i>транс</i> -Октен-2	7,995	–	0,43
1,3-Диметилциклогексен-1	8,096	–	0,68
Этилбензол	9,955	–	1,26
<i>о</i> -Ксилол	10,263	–	4,54
3-Метиллоктан	10,332	–	0,32
<i>п</i> -Ксилол	11,059	–	1,63
Нонен-4	11,175	–	0,36
Нонан	11,328	–	2,94
<i>транс</i> -Нонен-2	11,521	–	0,43
1-Этил-3-метилбензол	13,355	–	2,72
1,2,3-Триметилбензол	13,558	–	2,85
1-Этил-2-метилбензол	13,916	–	0,41
Декен-1	14,248	–	0,34
Декан	14,340	–	1,37
2-Этил-1,4-диметилбензол	16,772	–	0,90
Ундекен-1	17,116	–	0,24
Ундекан	17,353	–	1,61
1,2,3,4-Тетраметилбензол	17,962	–	0,31
1-Метил-2-(2-пропенил)бензол	18,783	–	0,99
Гептадекен-7	19,730	–	1,19
Додекан	19,944	–	0,98
Тридекен-1	22,158	–	0,20
Тридекан	22,351	–	1,04
2-Метилнафталин	22,425	–	1,61

Очевидно, что при этом также несколько более активно протекают процессы водородного переноса с образованием полициклических углеводородов и далее кокса. Тем не менее, в температурном диапазоне 450-

550 °С рост коксообразования незначителен и составляет от 2,58% мас. при 450 °С до 3,17% мас. при 550 °С. Жидкие углеводороды содержат изомерные парафиновые, алкеновые и циклические соединения C₅-C₁₂ (Рисунок 5.1).

Следовательно, проведенными исследованиями показана высокая активность металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит НУmm. Процесс характеризуется селективным выходом светлых продуктов, со снижением температурных пределов эффективного управления процессом. Применение активной электрофильной добавки ТХФН позволяет осуществлять термокatalитические превращения с подавлением или минимизацией реакций водородного переноса, приводящих к образованию полициклических углеводородов, которые запускают цепочку превращений, приводящих к коксообразованию.

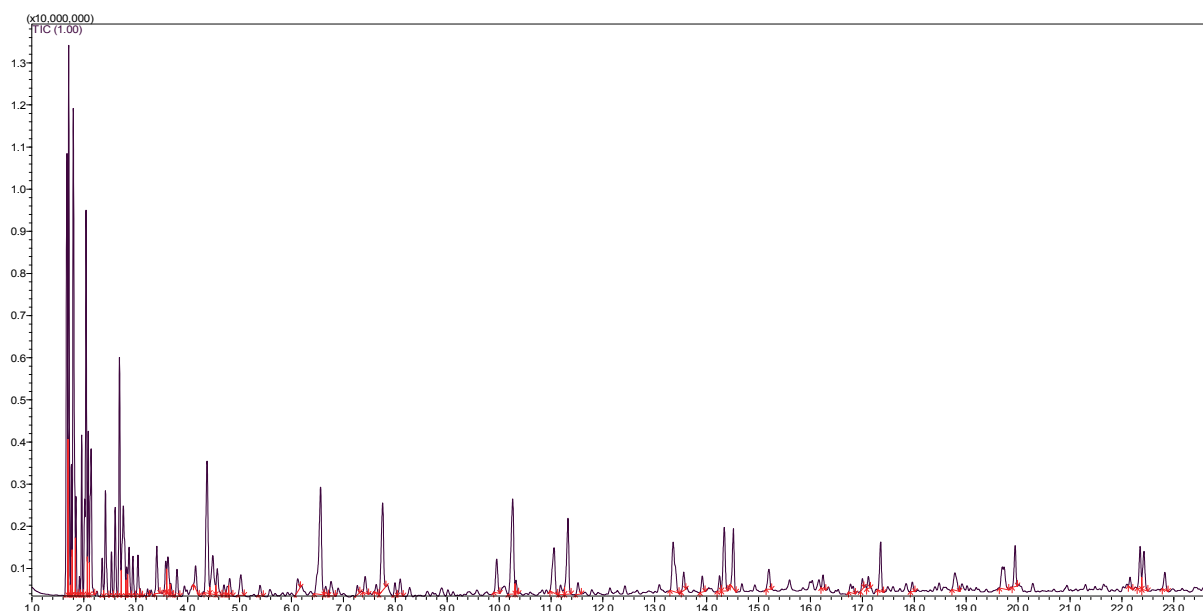


Рисунок 5.1 – Хроматограмма жидких продуктов термокatalитического превращения мазута западно-сибирской нефти при 550 °С

Процесс характеризуется высоким выходом ценных светлых углеводородов, катализатор не требует применения жестких режимов температур и проявляет активность в относительно мягких температурных условиях.

Данные, полученные (Таблицы 5.1 и 5.2) в результате экспериментальных испытаний каталитического превращения мазута

западно-сибирской нефти в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm, статистически проанализированы для определения параметров математических моделей выходов целевых продуктов с использованием программы «STATISTICA 13».

Для выбора наилучшей модели проведен дисперсионный анализ (ANOVA) экспериментальных проектных тестов. Двумя основными параметрами реакции являются А и В, которые характеризуют температуру реакции ($^{\circ}\text{C}$) и объемную скорость подачи сырья (ч^{-1}), соответственно. Уравнения реакций образования газообразных углеводородов и жидкой фракции включали параметры A_L , B_L , $A_L * B_L$ (L – линейная модель). В то же время уравнения выхода светлых углеводородов и бензиновой фракции включали параметры A_L , B_L , B_Q (Q-квадратичная модель).

В Таблице 5.4 приведены результаты ANOVA с 95%-ным уровнем достоверности результатов для определения выходов газообразных углеводородов и жидкой фракции.

Таблица 5.4 – Коэффициенты регрессий и их значения по выходам газообразных углеводородов и жидкой фракции

Факторы	Газообразные углеводороды: R-sqr=0,99094; Adj:0,9855 2 factors, 1 Blocks, 9 Runs; MS Residual=1,738333					
	Коэффициенты регрессии	Стандартное отклонения	t(5)	p-критерий	-95% Дов.инт.	+95% Дов.инт.
Коэф, перехвата	25,4333	30,62981	0,83035	0,444169	-53,3031	104,1698
Температура (A_L)	0,2777	0,02848	9,74886	0,000193	0,204	0,3509
Объемная скорость подачи сырья, ч^{-1} (B_L)	17,9667	6,61423	2,71637	0,041956	0,964	34,9691
$A_L * B_L$	-0,0540	0,01318	-4,09569	0,009394	-0,088	-0,0201
Факторы	Жидкая фракция: R-sqr=0,99367; Adj:0,98987 2 factors, 1 Blocks, 9 Runs; MS Residual=1,396388					
Коэф, перехвата	135,2067	12,80617	10,55793	0,000132	102,2874	168,1260
Температура(A_L)	-0,2891	0,02553	-11,3238	0,000094	-0,3547	-0,2234
Объемная скорость подачи сырья, ч^{-1} (B_L)	-16,2367	5,92811	-2,7389	0,040844	-31,4753	-0,9980
$A_L * B_L$	0,0517	0,01182	4,3709	0,007216	0,0213	0,0820

Согласно р-критерию, как инструменту для оценки уровня значимости и достоверности параметров, влияние температуры реакции (A_L), объемной скорости подачи сырья (B_L) и их взаимное влияние являются значительными при р-критерии $< 0,05$. Влияния квадратичных параметров уравнения реакции незначительны для данных фракций, так как р-критерий для них меньше $0,05$, вследствие этого из регрессионных коэффициентов они исключались.

Основываясь на значениях одночленных коэффициентов, полученных из моделей: 1) по выходу газообразных углеводородов: $p(A_L) = 0,000193$, $p(B_L) = 0,041956$, $p(A_L * B_L) = 0,009394$ и 2) выходу жидкой фракции: $p(A_L) = 0,000094$, $p(B_L) = 0,040844$ и $p(A_L * B_L) = 0,007216$, выявили порядок убывания значимости и достоверности независимых переменных по выходу газообразных углеводородов и жидкой фракции и можно их записать в следующий ряд: температура реакции $>$ отношение температуры к объемной скорости подачи сырья $>$ объемная скорость подачи сырья.

В Таблице 5.5 представлены результаты дисперсионного анализа при доверительном уровне 95% для отклика выходов светлых углеводородов и бензиновой фракции. Согласно р-критерию, влияние температуры реакции (A_L), объемных скоростей подачи сырья (B_L и B_Q) значимо при р-критерии $< 0,05$. Кроме того, влияние квадратичного параметра по температуре (A_Q) и отношение температуры к объемной скорости подачи сырья ($A_L * B_L$) вносят несущественный вклад по выходам данных фракций. На основании значений мономиальных коэффициентов, полученных из экспериментальных данных моделей: 1) по выходу светлых углеводородов: (A_L) = $0,000357$, $p(B_L) = 0,000042$ и $p(B_Q) = 0,000025$ и 2) по выходу бензиновой фракции: $p(A_L) = 0,000526$, $p(B_L) = 0,000005$ и $p(B_Q) = 0,000005$ порядок убывания влияния значимости и достоверности независимых переменных на выходы данных фракций имеет следующий вид: объемная скорость подачи сырья (квадратичный параметр) $>$ объемная скорость подачи сырья (линейный параметр) $>$ температура реакции.

Таблица 5.5 – Коэффициенты регрессий и их значения по выходам светлых углеводородов и бензиновой фракции

Факторы	Светлые углеводороды: R-sqr=0,99094; Adj:0,9855 2 factors, 1 Blocks, 9 Runs; MS Residual=1,738333					
	Коэффициенты регрессии	Стандартное отклонения	t(5)	p-критерий	-95% Дов.инт.	+95% Дов.инт.
Коэф, перехвата	26,1000	5,735649	4,5505	0,006110	11,3560	40,8440
Температура(A _L)	-0,0837	0,009765	-8,5680	0,000357	-0,1088	-0,0586
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹ (B _L)	45,5833	3,417756	13,3372	0,000042	36,7977	54,3690
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹ (B _Q)	-12,5500	0,845675	-14,8402	0,000025	-14,7239	-10,3761
Факторы	Бензиновая фракция: R-sqr=0,99367; Adj:0,98987 2 factors, 1 Blocks, 9 Runs; MS Residual=1,96388					
Коэф, перехвата	6,23333	1,514045	4,1170	0,009201	2,34136	10,12531
Температура(A _L)	-0,02033	0,002578	-7,8882	0,000526	-0,02696	-0,01371
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹ (B _L)	18,71667	0,902189	20,7458	0,000005	16,39752	21,03582
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹ (B _Q)	-4,51667	0,223234	-20,2329	0,000005	-5,09051	-3,94283

Уравнения 103-106 получены в результате экспериментальных исследований термokatалитического превращения мазута западно-сибирской нефти с использованием программы «STATISTICA 13»:

$$\text{Выход газообразных углеводородов (\% мас.)} = 25,4333 + 0,2777A_L + 17,9667B_L - 0,0540 A_L * B_L \quad (103)$$

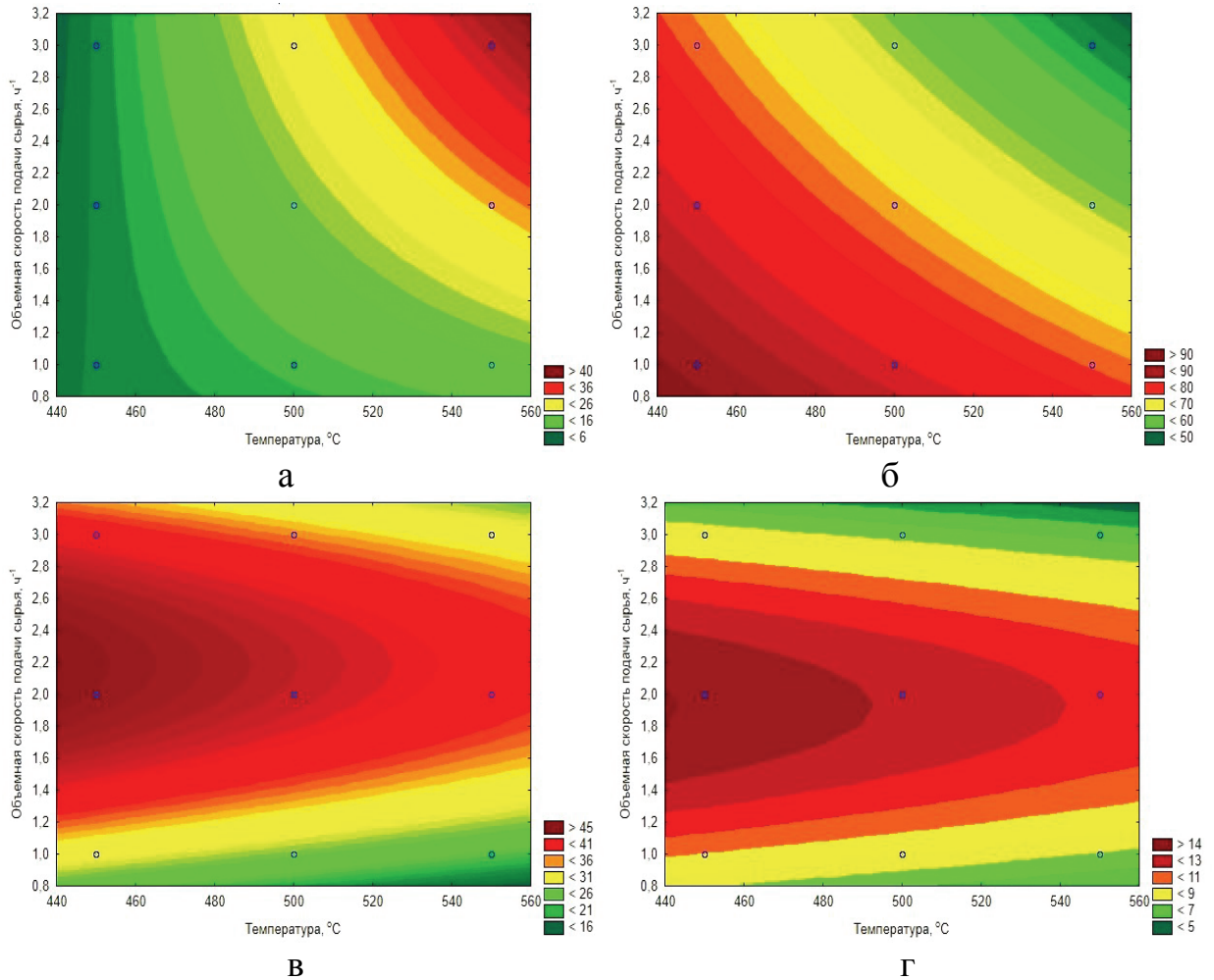
$$\text{Выход жидкой фракции (\% мас.)} = 135,2067 - 0,2891A_L - 16,2367B_L + 0,0517A_L * B_L \quad (104)$$

$$\text{Выход светлых углеводородов (\% мас.)} = 26,1 - 0,0837A_L + 45,5833B_L - 12,55B_Q \quad (105)$$

$$\text{Выход бензиновой фракции (\% мас.)} = 6,23333 - 0,02033A_L + 18,71667B_L - 4,51667B_Q \quad (106)$$

На Рисунке 5.2 показаны контурные графики прогнозируемых выходов целевых продуктов, построенных по уравнениям 103-106 в зависимости от

температуры ($^{\circ}\text{C}$), объемной скорости подачи сырья (ч^{-1}) и отношения температуры к объемной скорости подачи сырья.



*а – выход газообразных углеводородов; б – выход жидкой фракции;
в – выход светлых углеводородов; г – выход бензиновой фракции*

Рисунок 5.2 – Контурные графики «желательности» выходов целевых продуктов реакции каталитического крекинга мазута Западно-Сибирской нефти

В уравнении 103 коэффициент В больше, чем другие коэффициенты, т.е. выход газообразных углеводородов в основном зависит от скорости подачи сырья, но также и повышение температуры (А) увеличивает выход газообразных углеводородов, а взаимное влияние температуры к объемной скорости подачи сырья незначительно (а). В уравнении 104 наибольшее значение также имеет коэффициент В, поэтому выход жидкой фракции в основном зависит от объемной скорости подачи сырья (б). В уравнениях 105-

106 квадратичный показатель объемной скорости подачи сырья и увеличение температуры реакции снижают образование, как светлых углеводородов, так и бензиновой фракции (в-г).

Таким образом, статистическая интерпретация результатов позволяет надежно определять область, где достигается максимальный выход газообразной фракции, светлых, жидких углеводородных продуктов и отдельно бензиновой фракции. Математическое описание поверхностей отклика позволяет оптимизировать многофакторный процесс каталитического превращения мазута на каталитической системе «активная электрофильная добавка/цеолит» и, в частности, установить, что ожидаемый максимум в градиентных поверхностях может наблюдаться при значениях скоростей подачи сырья от 1,8-2,0 ч⁻¹ при температурах 480-550 °С. Моделирование показало целесообразность математической обработки с целью оптимизации условий максимальной эффективности процесса термокatalитического превращения мазута и подтвердило экспериментально выявленные области максимальной эффективности процесса.

5.1.2 Переработка тяжелого вакуумного газойля

Деструктивные превращения тяжелого вакуумного газойля проводились аналогично условиям, приведенным в разделе 5.1.1. Экспериментальные результаты по термокatalитическому превращению тяжелого вакуумного газойля получены в температурном диапазоне 450-550 °С и режиме, отвечающем скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Уже в низкотемпературном диапазоне отмечается эффективное превращение сырья в газообразные и жидкие продукты (Таблица 5.6).

Как и при термокatalитическом превращении мазута западно-сибирской нефти (5.1.1) оценка результатов термокatalитического превращения тяжелого вакуумного газойля при температурах 400-550 °С позволяет выделить температуру 550 °С, как область наибольшей эффективности каталитической системы.

Таблица 5.6 – Характеристики процесса каталитической конверсии тяжелого вакуумного газойля в температурном диапазоне 450-550 °С (скорость подачи сырья 2,0 ч⁻¹)

Показатели	Температура, °С		
	450	500	550
Выход газообразных продуктов, % мас.	20,16	28,62	36,15
Состав газа, % мас.			
CH ₄	1,93	2,56	3,04
C ₂ H ₄	3,09	4,33	5,38
C ₂ H ₆	2,12	2,65	2,93
H ₂ S	0,17	0,42	0,60
C ₃ H ₆	3,24	5,39	7,15
C ₃ H ₈	2,28	2,63	3,21
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	1,81	2,19	3,47
∑ <i>изо</i> , α-C ₄ H ₈	1,52	2,56	3,74
<i>н</i> -C ₄ H ₁₀	1,87	2,34	2,47
<i>транс</i> -C ₄ H ₈	1,33	2,03	2,05
<i>цис</i> -C ₄ H ₈	0,80	1,52	1,46
В том числе:			
∑C ₂ -C ₄ олефинов, % мас.	9,98	15,83	19,78
∑C ₄ 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	45,10	43,29	43,16
Кокс, % мас.	1,66	1,90	2,12

Компонентный состав продуктов превращения представлен на Рисунке 5.3.

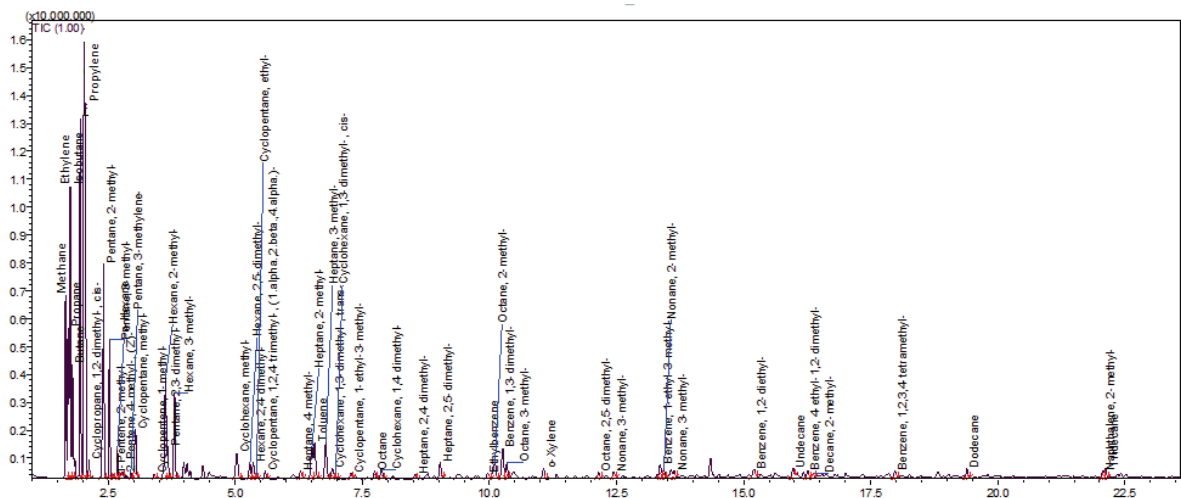


Рисунок 5.3 – Компонентный состав продуктов термокatalитического превращения тяжелого вакуумного газойля при 550 °С

Для выбора оптимальной скорости подачи сырья проводили серию экспериментов при варьировании объемной скорости подачи сырья при постоянной температуре 550 °С в пределах от 1,75 до 2,50 ч⁻¹ (Таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Характеристики процесса термokatалитического превращения тяжелого вакуумного газойля в диапазоне скоростей подачи сырья 1,75-2,50 ч⁻¹ (температура 550 °С)

Показатели	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹			
	1,75	2,00	2,25	2,50
Выход газообразных углеводородов, % мас.	35,32	36,15	34,71	33,15
Состав газа, % мас.				
CH ₄	3,20	3,04	2,88	2,69
C ₂ H ₄	5,16	5,38	5,32	5,28
C ₂ H ₆	2,97	2,93	2,86	2,61
H ₂ S	0,65	0,60	0,47	0,20
C ₃ H ₆	6,88	7,15	7,06	6,95
C ₃ H ₈	3,39	3,21	3,32	3,01
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	3,40	3,47	3,24	2,89
∑ <i>изо</i> , α-C ₄ H ₈	3,78	3,74	3,68	3,43
<i>н</i> -C ₄ H ₁₀	2,52	2,47	2,39	2,17
<i>транс</i> -C ₄ H ₈	1,94	2,05	2,11	1,90
<i>цис</i> -C ₄ H ₈	1,43	1,46	1,38	1,24
В том числе:				
∑C ₂ -C ₄ олефинов, %мас.	19,19	19,78	19,55	18,95
∑C ₄ олефинов, % мас.	7,15	7,25	7,17	6,78
Выход жидких продуктов, % мас., в том числе:	62,22	61,73	63,28	65,35
выход светлых н.к. 350 °С, % мас.	57,49	57,42	58,74	57,24
выход бензиновой фракции	43,10	43,16	43,80	43,89
Кокс, % мас.	2,46	2,12	2,03	2,10

По величинам эмпирических данных Таблиц 5.6 и 5.7 (аналогично подразделу 5.1.1) проведено экспериментальное проектирование с использованием метода отклика «желательности», с применением трехуровневой модели центрального композитного дизайна в программе «STATISTICA 13», определены уравнения (107-110), описывающие математические модели.

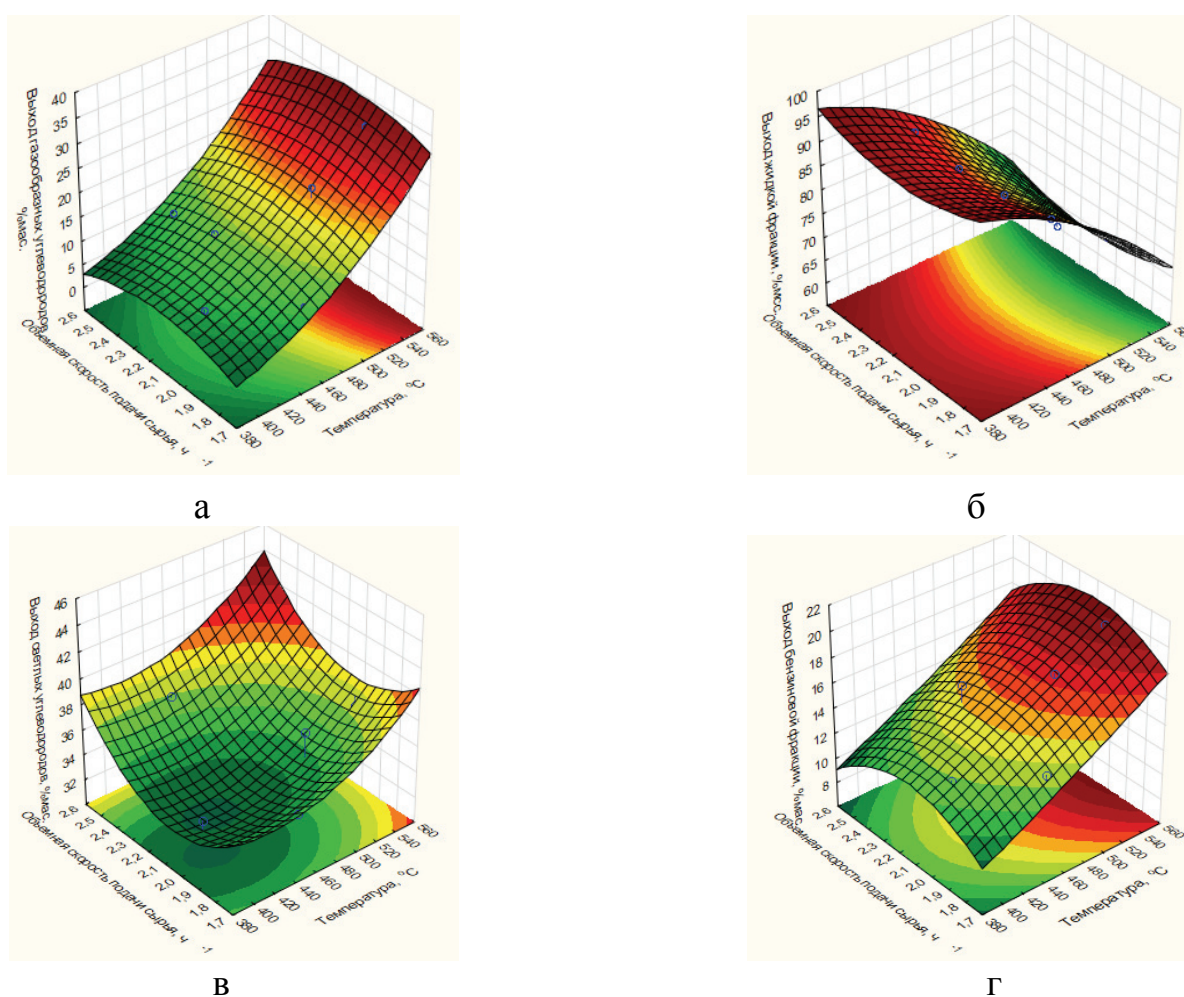
$$\text{Выход газообразных углеводородов (\% мас.)} = 17,7392 + 0,8402A_L + 9,4842B_L - 0,03820A_L * B_L \quad (107)$$

$$\text{Выход жидкой фракции (\% мас.)} = 98,9274 - 0,5382A_L - 12,4829B_L + 0,0739A_L * B_L \quad (108)$$

$$\text{Выход светлых углеводородов (\% мас.)} = 29,5062 - 0,0937A_L + 40,7282B_L - 9,6477B_Q \quad (109)$$

$$\text{Выход бензиновой фракции (\% мас.)} = 5,9921 - 0,04758A_L + 12,8497B_L - 3,8430B_Q \quad (110)$$

Также выявлены области оптимальных характеристик изучаемого процесса по выходам целевых продуктов (Рисунок 5.4).



*а – выход газообразных углеводородов; б – выход жидкой фракции;
в – выход бензиновой фракции; г – выход светлых углеводородов*

Рисунок 5.4 – Контурные графики «желательности» выходов целевых продуктов реакции термокatalитического превращения тяжелого вакуумного газойля

Следовательно, статистическая интерпретация результатов позволяет надежно определять область, где достигается наибольший выход газообразных углеводородов, бензиновой фракции, жидкой фракции и отдельно светлых углеводородов. Математическое описание поверхностей отклика «желательности» позволяет оптимизировать многофакторный процесс термокаталитического расщепления тяжелого вакуумного газойля в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm и установить, что ожидаемые максимальные значения выходов целевых продуктов в градиентных поверхностях наблюдаются при значениях скоростей подачи сырья в интервале 2,00-2,25 ч⁻¹.

Исследование показало, что проведение процесса термокаталитического расщепления тяжелого вакуумного газойля в присутствии модифицированного цеолитсодержащего катализатора эффективно с точки зрения получения высоких выходов газообразных углеводородов, олефинов состава C₂-C₄, светлых продуктов и бензиновой фракции.

5.2 Термокаталитические превращения смеси углеводородных газов

C₁-C₅

Термокаталитические превращения смеси углеводородных газов C₁-C₅ проводили в присутствии гетерогенной металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm при различных температурных режимах от 450 до 550 °С, объемная скорость подачи сырья поддерживали постоянной – 2 ч⁻¹ (Таблица 5.8).

Из результатов Таблицы 5.8 видно, что при температуре 450 °С выходы ненасыщенных углеводородов C₂-C₄ составляют – 16,27% мас., а ароматических соединений C₆-C₈ – 53,52% мас., соответственно. Увеличение температурного шага на 50 °С показывает о более глубоких превращениях исходных компонентов в продукты реакции. При температуре 550 °С достигаются самые высокие показатели по выходу газообразных

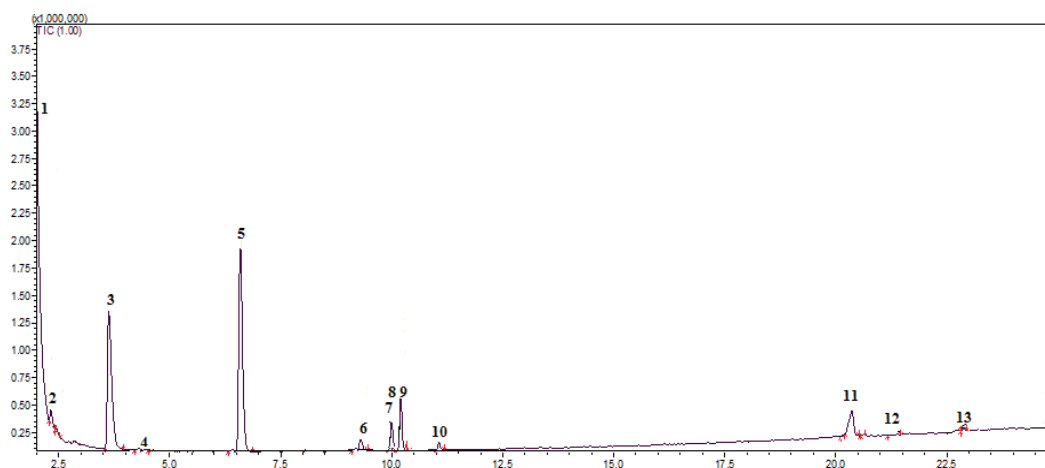
углеводородов – 43,96% мас., с преобладанием ненасыщенных углеводородов состава C₂-C₄ – 28,38% мас.

Таблица 5.8 – Продукты каталитической конверсии смеси газов C₁-C₅ при варьировании температуры

Показатели	Температура, °С		
	450	500	550
Выход газообразных углеводородов, % мас.	34,91	39,12	43,96
Метан	4,02	3,31	3,57
Этан	2,94	2,16	2,76
Этилен	6,64	10,93	12,05
Пропан	6,11	4,42	4,76
Пропилен	9,63	12,22	16,33
2-метилпропан	–	0,10	Сл.
Изобутан	5,57	5,98	4,49
Выход жидких углеводородов, % мас.	64,46	60,20	55,32
2,3-диметилбутан	Сл.	0,15	0,15
Бензол	14,15	16,72	14,13
Толуол	18,95	24,20	23,72
Гексадиен-1,3	3,67	0,39	Сл.
Этилбензол	3,33	1,92	1,10
<i>m</i> -ксилол	3,52	2,16	3,92
<i>n</i> -ксилол	7,64	4,59	5,87
<i>o</i> -ксилол	5,93	3,61	3,39
2-метил-октен-3	Сл.	0,12	0,72
2,6,10,14-тетраметилгексадекан	4,27	2,86	2,32
Гексадекан	1,34	1,01	0,34
Октадекан	1,66	1,67	0,66
Тетрадекан	–	0,12	–
Кокс, % мас.	0,63	0,68	0,72

Следует также отметить незначительное коксообразование каталитической системы в температурном интервале 450-550 °С с 0,63 до 0,72 % мас., соответственно.

На Рисунке 5.5 представлен компонентный состав жидких углеводородов термокаталитического превращения смеси углеводородных газов C₁-C₅.



1 – газообразные углеводороды; 2 – 2,3-диметилбутан; 3 – бензол;
 4 – гексадиен-1,3; 5 – толуол; 6 –) этилбензол; 7 – м-ксилол; 8 – о-ксилол;
 9 – п-ксилол; 10 – 2-метил-октен-3; 11 – 2,6,10,14-тетраметилгексадекан;
 12 – гексадекан; 13 – октадекан

Рисунок 5.5 – Хроматограмма компонентного состава жидких углеводородов термокаталитического превращения смеси углеводородных газов C_1-C_5 при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$

Из результатов экспериментальных исследований как термокаталитических превращений единичного газообразного углеводорода – пропана (раздел 4.2), так и при превращениях смеси углеводородных газов C_1-C_5 наблюдаются аналогичные зависимости по селективности каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm с преобладанием в составе газообразных продуктов – ненасыщенных углеводородов состава C_2-C_4 , а в составе жидких углеводородов – ароматических соединений состава C_6-C_8 , в том числе с содержанием различных пространственных изомеров.

5.3 Окислительная регенерация металлокомплексных каталитических систем

При каталитических превращениях нефтяного сырья установлено, что с повышением молекулярной массы углеводородов и температуры в реакционной зоне скорость коксообразования возрастает. В то же время на

примере предельных углеводородов в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит H_Ymmm наблюдается аналогичная зависимость (Рисунок 5.6): с увеличением длины углеводородной цепи от C₃ до C₄₀ выход кокса увеличивается от 1,30 до 3,40% мас. при постоянной температуре 550 °С.

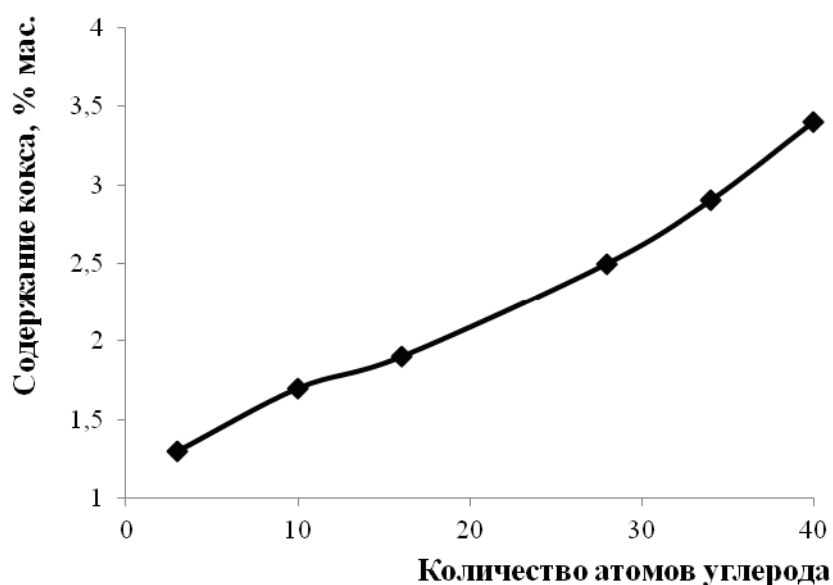


Рисунок 5.6 – Зависимость брутто-выхода кокса от длины углеводородной цепи (металлокомплексная каталитическая система 10% ТХФН/цеолит H_Ymmm)

В ходе экспериментов также установлено, что основным параметром процесса, определяющим соотношение между выходом газообразных соединений и коксообразованием является температура. Показано, что при повышении температуры с 450 °С до 550 °С скорость образования и выход кокса увеличиваются (Рисунок 5.7). Это обусловлено интенсивностью протекания различных вторичных реакций.

Проведение окислительной регенерации металлокомплексной каталитической системы проводилась в течение 6 ч, из которых в течение 1 ч во время выхода на режим (500 °С) происходил отгон легких продуктов в токе гелия.

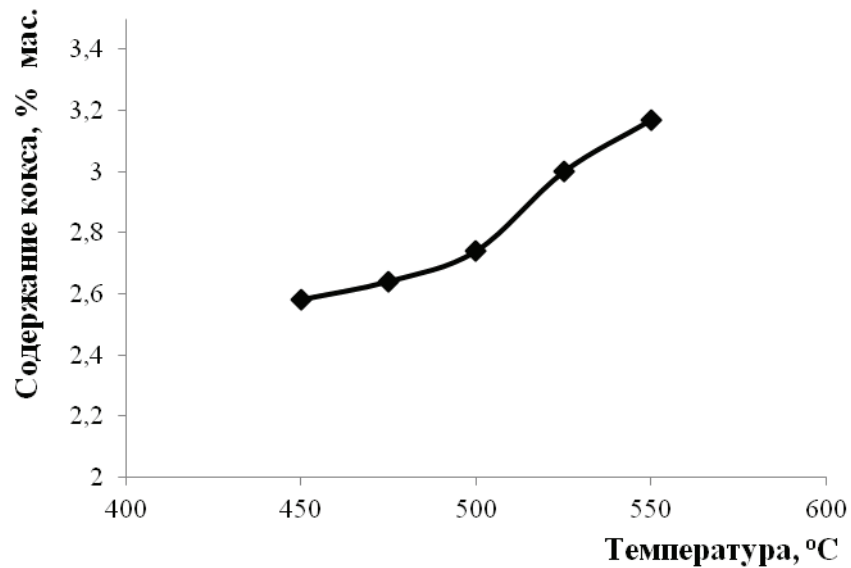


Рисунок 5.7 – Зависимость динамики образования кокса от температуры при термокаталитическом превращении мазута западно-сибирской нефти (металлокомплексная каталитическая система 10% ТХФН/цеолит НУmm)

Как видно из Рисунка 5.8, при отгоне легколетучей части происходит уменьшение массы на 1,77% мас, а при выжиге трудноудаляемой части на 1,38 % мас.

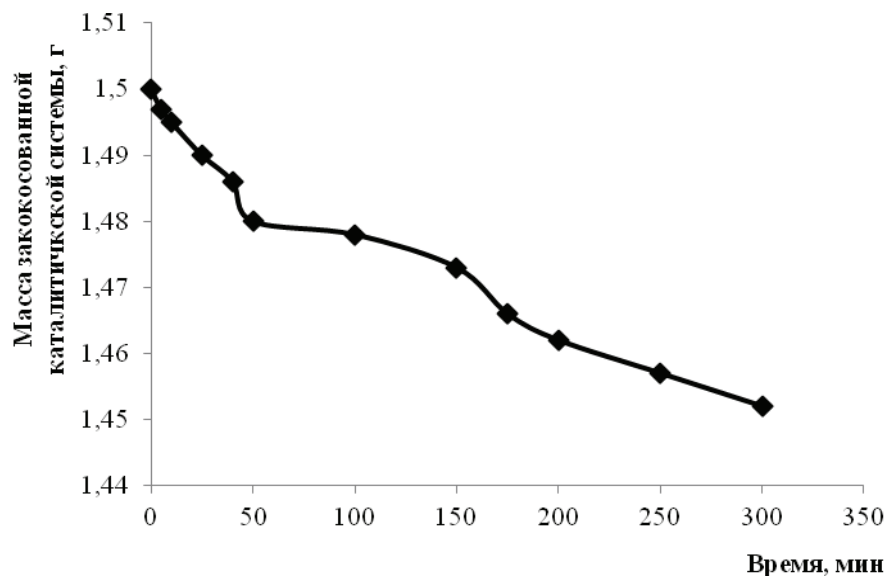


Рисунок 5.8 – Динамика изменения массы закоксованной металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит НУmm при стабилизации в токе инертного газа

В ходе эксперимента наблюдается резкое уменьшение содержания кокса в шихте катализатора и одновременно зафиксировано повышение выхода диоксида углерода. Это обуславливается повышением скорости выжига кокса при увеличении температуры проведения процесса. При температуре 500 °С получен пик выхода диоксида углерода (Рисунок 5.9).

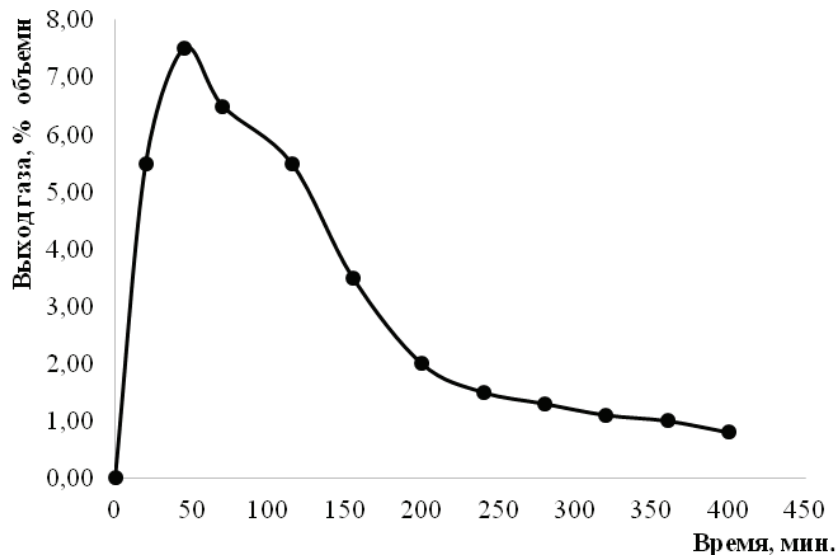


Рисунок 5.9 – Выход оксида углерода при окислительной регенерации закоксованной каталитической системы

Кроме того, в ходе эксперимента обнаружено, что скорость убыли массы образца катализатора начинается с температуры 475 °С, которая выбрана за температуру начала горения кокса.

Изменение состава газового потока в ходе эксперимента приведено на рисунке 5.9. Основной составляющей стабилизированного кокса является углерод, который в свою очередь окисляется в основном до диоксида. Пик выхода газовой смеси наблюдается через 50 мин после начала процесса.

Выводы по главе 5

1. Установлено, что в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmmn тяжелое нефтяное сырье подвергается к глубокому превращению. Выходы целевых продуктов термокаталитических превращений: 1) мазута западно-сибирской нефти составляют: ненасыщенные алкены состава C_2-C_4 – 17% мас., бензиновой фракции – 38% мас., суммы светлых – 64% мас.; 2) тяжелого вакуумного газойля: ненасыщенные алкены состава C_2-C_4 – 20% мас., бензиновой фракции – 45% мас., суммы светлых – 68% мас.

2. Хроматографически доказано, что состав жидких продуктов термокаталитического превращения мазута западно-сибирской нефти представлен более 70 компонентами различного состава и строения.

3. Методом трехуровневой модели центрального композитного дизайна в программе «STATISTICA 13» определены параметры математических моделей по выходам целевых продуктов термокаталитических превращений ТНО с получением уравнений, описывающих данные зависимости. Выявлены области оптимальных условий проведения процесса.

4. Разработан метод многократной окислительной регенерации металлокомплексных каталитических систем. Установлено, что с ростом температуры наблюдается постепенное увеличение образования поверхностного кокса с 0,60 до 3,50% мас. При окислении поверхностного кокса кислородом воздуха в токе гелия при температуре 500 °С, в течение первого часа, происходит удаление лишь легколетучих компонентов, а дальнейшее прокаливание (до 3 ч) позволяет добиться полного выжигания поверхностного кокса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые доказана эффективность использования электрофильного комплекса тетрахлорферрата натрия – NaFeCl_4 (ТХФН) в качестве активной добавки (5–30 % мас.) к носителям на основе цеолитов NaY , HYmm и Al_2O_3 , BaCl_2 для получения металлокомплексных каталитических систем. Показано, что введение добавки приводит к повышению микро-, мезо-, макропористой структуры в ряду носителей: $\text{BaCl}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{NaY} < \text{HYmm}$ (0,40, 0,51, 0,53, 0,65 $\text{см}^3/\text{г}$, 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 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 °С, время 4 мин, скорость подачи сырья 2 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 HYmmt (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 HYmmt в процессе термокatalитических превращений тяжелого нефтяного и газообразного сырья при 450-550 °С и установлено, что в ее присутствии тяжелое нефтяное сырье (мазут западно-сибирской нефти, тяжелый вакуумный газойль) подвергается глубокому расщеплению с получением высоких выходов алкенов C_2-C_4 до 40% мас., светлых – до 70% мас. При термокatalитической конверсии смеси углеводородных газов C_1-C_5 выход ароматических углеводородов достигает более 53% мас., а эффективность действия каталитической системы по наибольшему выходу C_2-C_4 алкенов – до 28% мас.
6. Впервые изучен метод многократной окислительной регенерации металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmmt 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 °С и времени 3 ч.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НПЗ	– нефтеперерабатывающий завод
ТНО	– тяжелые нефтяные остатки
ПНГ	– попутный нефтяной газ
ПГ	– природный газ
УВ	– углеводороды
КК	– каталитический крекинг
ТКК	– термоконтактный крекинг
ТНС	– тяжелое нефтяное сырье
ТХФН	– тетрафторферрат натрия
РФА	– рентгенофазовый анализ
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ГХМС	– газовая хромато-масс-спектрометрия

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Переработка нефти. ИТС 30-2021» [Электронный ресурс].– Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/728318740>.
2. Энергетическая стратегия России на период до 2035 года [Электронный ресурс].– Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/>.
3. Проблемы переработки нефти и добываемых нефтепродуктов [Электронный ресурс].– Режим доступа: <https://asuneft.ru/benzin/problemy-pererabotki-nefti-i-dobyvaemyh-nefteproduktov.html>.
4. Юсевич, А.И. Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы / А.И. Юсевич, Е.И. Грушова, М.А. Тимошкина, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ.– 2008.– Т.1.– №4.– С.52-57.
5. Thian, Tye C. Catalysts for Hydroprocessing of Heavy Oils and Petroleum Residues // Processing of Heavy Crude Oils – Challenges and Opportunities.– 2019.– P.272.
6. Yakubov, M.R. Composition and Properties of Heavy Oil Resins / M.R. Yakubov, G.R. Abilova, S.G. Yakubova, N.A. Mironov // Petroleum Chemistry.– 2020.– V.60.– №6.– Pp.637-647.
7. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов // Уфа: Гилем, 2002.– 627 с.
8. Beloglazov, I.I. Modeling of Heavy-Oil Flow with Regard to Their Rheological Properties / I.I. Beloglazov, V.A. Morenov, E.L. Leusheva, O.T. Gudmestad // Energies.– 2021.– V.14.– №2.– Pp.359-373.
9. Zhaoa, F. A review on upgrading and viscosity reduction of heavy oil and bitumen by underground catalytic cracking / F. Zhaoa, Y. Liu, N. Lu, T. Xu, G. Zhu, K. Wang // Energy Reports.– 2021.–V.7.– Pp.4249-4272.

10. Kapustin, V. Comparison of Moving-Bed Catalytic Tar Hydrocracking Processes / V. Kapustin, E. Chernysheva, R. Khakimov // Processes.– 2021.– V.9.– №3.– Pp.500.
11. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев // М.: Наука, 1979.– 269 с.
12. Камьянов, В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф.Камьянов, В.С.Аксенов, В.И.Титов // Новосибирск: Наука, Сиб. отд. АН СССР, 1983.– 239 с.
13. Parviz, M.R. The Chemistry of Bitumen and Heavy Oil Processing / M.R. Parviz, T. Gentzis // Practical Advances in Petroleum Processing.– 2007.– V.19.– Pp.597-634.
14. Manafov, M.R. Analysis of the modern state of researches on deposition of asphalt-resin substances, paraffin and modeling methods review part I: precipitation of asphaltenes / M.R. Manafov, G.I. Kelbaliev // Azerbaijan chemical journal.– 2020.– №2.– Pp.6-19.
15. Запылкина, В.В. Зависимость спекаемости нефтяного пека от его группового химического состава / В.В. Запылкина, Б.С. Жирнов, И.Р. Хайрудинов // Нефтегазовое дело.– 2012.– №5.– С.507-513.
16. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун.– М.: Химия, 1973.– 428 с.
17. Ludwig, F.J. Analysis of microcrystalline waxes by gas-liquid chromatography / F.J. Ludwig // Analysis.– 1965.– V.37.– Pp.1732–1737.
18. Denekas, M.O. Materials adsorbed at crude petroleum/water interfaces.
19. Isolation and analysis of normal paraffins of high molecular weight / M.O. Denekas, F.T. Coulson, J.W. Moore, C.G. Dodd // Industrial & Engineering Chemistry.– 1951.– V.43.– № 5.– Pp.1165–1169.
20. Петров, А.А. Химия алканов / А.А. Петров – М.: Наука, 1974.– 243 с.
21. Ganeeva, Y.M. Distribution of high-molecular-weight n-alkanes in paraffinic crude oils and asphaltene-resin-paraffin deposits / Y.M. Ganeeva, T.R. Foss, T. Yusupova, A.G. Romanov // Petroleum Chemistry.– 2010.– V.50.– Pp.17-22.

22. Boczkaj, G. Size-exclusion chromatography for the determination of the boiling point distribution of high-boiling petroleum fractions / G. Boczkaj, A. Przyjazny, M. Kamiński // *Journal of Separation Science*.– 2015.– V.38.– № 5.– Pp.741-748.
23. Botvin'eva, A.M. Composition of paraffinic and naphthenic hydrocarbons in petroleum asphalts / A.M. Botvin'eva, N.A. Shkredova, R.V. Dubkova // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*.– 1982.– V.18.– Pp.183-186.
24. Introductory Chapter: Petroleum Paraffins / F.S. Soliman // *Paraffin – an Overview*.– 2020.– P.90.
25. Wedad, H. Classification of Crude Oils and its Fractions on the Basis of Paraffinic, Naphthenic and Aromatics / H. Wedad, I-Dahhan, Shaymaa MA Mahmood // *Al-Nahrain Journal of Science*.– 2019.– V.22, I.3.– Pp.35-42.
26. Panda, S.K. Size exclusion chromatography of aromatic compounds in high-boiling petroleum samples / S.K. Panda, A.A. Al-Zahrani, D.J. Kearney, E.S. Altarooti, T.A. Al-Qunaysi // *Journal of Chromatography*.– 2021.– V.1657.– Pp.462-510.
27. Morozova, A.V. Composition of Petroleum Resins Inhibiting the Precipitate Formation in an Ultrasonically Treated Solution of Petroleum Wax in Decane / A.V. Morozova, G.I. Volkova, E.B. Krivtsov // *Petroleum Chemistry*.– 2022.– V.2, I.2.– Pp.161-168.
28. Kondyli, A. Study of Crude Oil Fouling from Sulfur-Containing Compounds Using High-Resolution Mass Spectrometry / A. Kondyli, W. Schrader // *Energy Fuels*.– 2021.– V.35, I.16.– Pp.13022-13029.
29. Grinko, A. Aromatic sulfur-containing structural units of resins and asphaltenes in heavy hydrocarbon feedstock / A. Grinko, R. Min, T. Sagachenko, A. Golovko // *Petroleum Chemistry*.– 2012.– V.52.– Pp. 221-227.
30. Петров, А.А. Химия нафтенов / А.А. Петров.– М.: Наука, 1971.–С.388.
31. Dooley, J.E. Analysing heavy ends of crude. Comparisons of heavy distillates from different crude oils / J.E. Dooley, D.E. Hirsch, C.J. Thompson, C.C. Ward // *Hydrocarbon processing*.– 1974.– V.53.– №11.– Pp.187-194.

32. Куклинский, А.Я. Ароматические углеводороды высококипящих фракций нефтей / А.Я. Куклинский, Р.А. Пушкина, В.Л. Геворкова // Нефтехимия.– 1974.– Т.16.– №1.– С.28–37.
33. Wedad, D. Classification of Crude Oils and its Fractions on the Basis of Paraffinic / D. Wedad, M. Shaymaa // Naphthenic and Aromatics.– 2019.– V.22.– Pp.35-42.
34. Mansoori, G Ali. Diamondoid Molecules / G.Ali Mansoori //Advances in Chemical Physics.– 2017.– V.136.– Pp. 207-258.
35. Nekhaev, A.I. Diamondoids in Oil and Gas Condensates / A.I. Nekhaev, A.L. Maksimov // Petroleum Chemistry.– 2019.– V.59– Pp.1108-1117.
36. Ганеева, Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева // Успехи химии.– 2011.– Т.80. –№ 10. – С.1034-1050.
37. 36. Scott, D.E. Deciphering structure and aggregation in asphaltenes: hypothesis-driven design and development of synthetic model compounds. Check for updates/ D.E. Scott, Schulze Matthias, Jeffrey M. Stryker and Rik R. Tykwinski // Chemical Society Reviews.– 2021.– V.50.– Pp.9202-9239.
38. Cheshkova, T.V. Composition of Sulfur-Linked Fragments in Asphaltene Components of Heavy Fuel Oil and its Pyrolysis Products / T.V. Cheshkova, A.V. Arysheva, T.A. Sagachenko, R.S. Min, M.A. Kopytov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils.– 2022.– V.58, I.2.– Pp.306-310.
39. Akimov, A.S. Transformation of asphaltenes of vacuum residues in thermal and thermocatalytic processes / A.S. Akimov, N.N. Sviridenko // Petroleum Science and Technology.– 2022.– V.40, I.8.– Pp.980-994.
40. Cheshkova, T.V. Structural Transformations of Heavy Oil Asphaltenes in the Course of Heat Treatment / T.V. Cheshkova, A.A. Grinko, R.S. Min, T.A. Sagachenko // Petroleum Chemistry.– 2022.– V.62, I.2.– Pp.214-221.
41. Cheshkova, T.V. Resins and Asphaltenes of Light and Heavy Oils: Their Composition and Structure / T.V. Cheshkova, V.P. Sergun, E.Y. Kovalenko,

- N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // *Energy Fuels*.– 2019.– V.33.– №9.– Pp.7971-7982.
42. Wang, Y. Structural Characteristics and Interfacial Properties of n-Hexane- and n-Heptane-Asphaltenes / Y. Wang, T. Cheng, G. Zhou // *Petroleum Chemistry*.– 2022.– V.62, I.7.– Pp.740-751.
43. Priyanto, S. Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent / S. Priyanto, G. Ali Mansoori, A. Suwono // *Chemical Engineering Science*.– 2001.– V.56, I.24.– Pp.6933-6939.
44. Mansoori, Ali G. Asphaltene, resin, and wax deposition from petroleum fluids / Ali G Mansoori // *The Arabian Journal for Science and Engineering*.– 1996.– V.–21.–№48.–Pp.707-723.
45. Shinil, G. Measurement and Modeling of Asphaltene-Rich Phase Composition / G. Shinil // *Department of chemical and petroleum Engineering*.–2009.–P.117.
46. Аджиев, А.Ю. Подготовка и переработка попутного нефтяного газа в России / А. Ю. Аджиев, П. А. Пуртов.– Краснодар: ЭДВИ.– 2014.–504 с.
47. Попутный нефтяной газ (ПНГ) [Электронный ресурс].– Режим доступа: <https://neftegaz.ru/tech-library/energoresursy-toplivo/141459-poputnyu-neftyanoj-gaz-png/>.
48. ГОСТ Р. 55598-2013. Попутный нефтяной газ. Критерии классификации. М.: Национальный стандарт Российской Федерации, 2014.– 7 с.
49. Капустин, В.М. Современное состояние и перспективы развития процессов переработки тяжелых нефтяных фракций и остатков / В.М Капустин, Е.А. Чернышева // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*.– №9.– 2009.– С. 20-24.
50. Муслимов, Р.Х. Нетрадиционные и альтернативные источники энергии: перспективы развития / Р.Х. Муслимов // *Рациональное освоение недр*.– 2010.– №1.– С.46-52.

51. Rana, M.S. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua / M.S. Rana, V. Samanto, J. Ancheyta, J.A.I. Diaz // *Fuel*.– 2007.– V.86.–№9.– Pp.1216-1231.
52. Капустин, В.М. Основные каталитические процессы переработки нефти / В.М. Капустин, Е.А. Чернышева // Москва: Калвис.–2006.–116 с.
53. Мейерс, Р.А. Основные процессы нефтепереработки / Р.А. Мейерс.– Санкт-Петербург: Профессия.– 2011.– 95 с.
54. Баннов, П.Г. Процессы переработки нефти. Часть 2. / П.Г. Баннов.– Москва: ЦНИИТЭнефтехим.– 2011.– 415 с.
55. Кадиев, Х.М. Особенности гидроконверсии тяжелого углеводородного сырья с суспендированным наноразмерным катализатором / Кадиев Х.М., Шпирт М.Я., Висалиев М.Я., Кадиева М.Х., Кубрин Н.А. // *Наногетерогенный катализ*.– 2018.– Т.3.– №2.– С.84-88.
56. Хаджиев, С.Н. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья / С.Н. Хаджиев, Х.М. Кадиев, М.Х. Кадиева // *Нефтехимия*.– 2014.– Т.54. – №5.– С.327-351.
57. Verstraete, J.J. Effect of HCO coprocessing during ebullated-bed vacuum residue hydrocracking / J.J Verstraete, J. Marques, S. Maget // *The American Chemical Society, Division Proceedings. Denver, CO*.– 2011.– V.56.– №2.– Pp. 450-452.
58. Ali, M.A. Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports / M.A. Ali, T. Tatsumi, T. Masuda // *Applied Catalysis A: General*.– 2002.– V.233.– Pp.77-90.
59. Sahu, R. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues / R. Sahu, B.J. Song, J.S. Im, Y.P. Jeon, C.W. Lee // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.– 2018.– V.27.– Pp.12-24.
60. Rodríguez, E. Modeling of hydrotreating catalyst deactivation for heavy oil hydrocarbons / E. Rodríguez, F. Guillermo, A. Jorge, T. Fernando // *Fuel*.– 2018.– V.225.– Pp.118-133.

61. Mohan, R. A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading Of Heavy Oils and Residua / R. Mohan, S. Vicente, A. Jorge, J.A.I. Diaz // Fuel.– 2007.– V.86.– Pp.1216-1231.
62. Ashish, S. Petroleum Residue Upgrading Via Delayed Coking: A Review / S. Ashish, P. Aniruddha, S. Shriniwas, J. Jyeshtharaj // The Canadian Journal of Chemical Engineering.– 2007.– V.85.– Pp.1-24.
63. Magomedova, R.N. Current Status and Prospects of Demetallization of Heavy Petroleum Feedstock / R.N. Magomedova, A.Z. Popova, T.A. Maryutina, K.M. Kadiev, S.N. Khadzhiev // Petroleum Chemistry.– 2015.– V.55.– Pp.421-441.
64. Ancheyta, J. Future Technology In Heavy Oil Processing / J. Ancheyta, M.S. Rana // Petroleum engineering-downstream.– 2015.– V.65.– Pp.473-489.
65. Ancheyta, J. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum / J. Ancheyta // CRC Press.– BocaRaton.– 2013.– P.561.
66. Furimsky, E. Characterization of Cokes From Fluid/Flexi-Coking of Heavy Feeds/ E. Furimsky // Fuel Processing Technology.– 2000.– V.67.– Pp.205-230.
67. Castaneda, L. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils / L.C. Castaneda, J. Muñoz, J. Ancheyta // Catalysis Today.– 2014.– Pp.248-273.
68. Ясавеев, Х.Н. Модернизация установок переработки углеводородных смесей / Х.Н. Ясавеев, А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов // Казань: Издательство «ФЭН».– 2004.– С.307.
69. Рустамов, З.А. Проблема утилизации попутного нефтяного газа. «Анализ и современное состояние» / З.А. Рустамов, К.С. Брюхова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета– 2019.– №58.– Pp.102-109.
70. Курбанкулов, С.Р. Проблемы и перспективы использования попутного нефтяного газа на нефтяных промыслах / С.Р. Курбанкулов, Р.З. Фахрутдинов // Вестник Технологического университета.– 2016.– Т.19.– №12.– С.55-59.

71. Parmon, V.N. Catalytic methods for associated petroleum gas pretreatment and processing / V.N. Parmon, A.S. Noskov // Russ J Gen Chem.–2011.– №81.– Pp.2568-2573.
72. Манукян, М.М. Анализ существующих технологий переработки попутного нефтяного газа в России // Вестник Самарского университета. Экономика и управление.– 2022.– Т.13.– №3.– С.22-28.
73. Lishchiner, I. Conversion of Associated Petroleum Gas into Aromatic Hydrocarbons / I. Lishchiner, O. Malova, A.Tarasov // Catalysis in Industry.– 2019.– V.11.– Pp.138-146.
74. Saito, H. Catalytic conversion of ethane to valuable products through non-oxidative dehydrogenation and dehydroaromatization / H. Saito, Y. Sekine // RSC advances.– 2020.– V.10.– №36.– Pp.21427-21453.
75. Восмерикова, Л.Н. Превращение компонентов природного и попутного нефтяного газов на модифицированных цеолитных катализаторах / Л.Н. Восмерикова, А.А. Восмерилов, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмерилов // Химия в интересах устойчивого развития.– 2020.– Т.28.– №3.– С.236–245.
76. Vosmerikova, L.N. Kinetic features of the process of conversion of propane to aromatic hydrocarbons / L.N. Vosmerikova, A.A. Vosmerikov, Ya.E. Barbashin, A.V. Vosmerikov // Journal of Siberian Federal University. Chemistry.– 2021.– P.21-29.
77. Guisnet, M. Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts / M. Guisnet, N.S. Gnep, F. Alario // Appl. Catal. A Gen.– 1992.– V.89.– Pp.1-30.
78. Al-Yassir, J.N. Physicochemical properties and catalytic performance of galloaluminosilicate in aromatization of lower alkanes: A comparative study with Ga/HZSM-5 / J.N. Al-Yassir, M.N. Akhtar, S. Al-Khattaf // Porous Mater.– 2012.– V.19.– Pp.943-960.
79. Su, X. Synthesis of nanosized HZSM-5 zeolites isomorphously substituted by gallium and their catalytic performance in the aromatization / X. Su, G. Wang, X. Bai, W. Wu, L. Xiao, Y. Fang, J. Zhang // Chem. Eng. J.–2016.– V.293.– Pp.365-375.

80. Montes, A. A new way to obtain acid or bifunctional catalysts: V. Considerations on bifunctionality of the propane aromatization reaction over [Ga, Al]-ZSM-5 catalysts / A. Montes, G. Giannetto // *Appl. Catal. A Gen.*—2000.— V.197.— Pp.31-39.
81. Rodrigues, V.O. On catalyst activation and reaction mechanisms in propane aromatization on Ga/HZSM-5 catalysts. / V.O. Rodrigues, A.C. Faro Júnior // *Appl. Catal. A Gen.*—2012.— V.435.— Pp.68-77.
82. Erofeev, V.I. Conversion of the Propane–Butane Fraction into Arenes on MFI Zeolites Modified by Zinc Oxide and Activated by Low-Temperature Plasma / V.I. Erofeev, S.N. Dzhaliлова, M.V. Erofeev, V.S. Ripenko, V.P. Reschetilowski // *Molecules.*—2020.—№25.— Pp.2704-2711.
83. Han, J. Hollow Fibers for Efficient Catalytic Conversion of n-Butane into Light Olefins and Aromatics / J. Han, G. Jiang, S. Han, J. Liu, Y. Zhang, Y. Liu, R. Wang, Z. Zhao, C. Xu, Y. Wang // *Catalysts.*—2016.— V.6.— P.13.
84. Al-Yassir, J.N. Synthesis of stable H-galloaluminosilicate MFI with hierarchical pore architecture by surfactant-mediated base hydrolysis, and their application in propane aromatization / J.N. Al-Yassir, M.N. Akhtar, K. Ogunronbi, S. Al-Khattaf // *J. Mol. Catal. A Chem.*—2012.— V.360.— Pp.1-15.
85. Guisnet, M. Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons: VI. Aromatization of C₂-C₄ alkanes on H-ZSM-5—Reaction mechanisms / M. Guisnet, N.S. Gnep, D. Aittaleb, Y.J. Doyemet // *Appl. Catal. A Gen.*—1992.— V.87.— Pp.255-270.
86. Байбурский, В.Л. Инновационные направления в нефтехимии / В.Л. Байбурский, Б.В. Яковлел // *Chem. J.*—2008.— С.34-39.
87. Meyers, R.A. Handbook of petroleum refining processes / A. Meyers Robert // NY: McGraw-Hill Professional.—2003.— P.847.
88. Гайле, А.А. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок: Справочник / А.А. Гайле, В.Е. Сомов, О.М. Варшавский.— СПб: Химиздат, 2000.— С.544.

89. Dupain, X. Optimal conditions in fluid catalytic cracking: A mechanistic approach / X. Dupain, M. Makkee, J.A. Moulijn // *Applied Catalysis A: General.* –V.297, I.2.– 2006.– Pp.198-219.
90. Gounder, R. Catalytic consequences of spatial constraints and acid site location for monomolecular alkane activation on zeolites / R. Gounder, E. Iglesia // *Journal of the American Chemical Society.*– 2009.– V.131, I. 5.– Pp.1958-1971.
91. Hou, X. Effects of Operating Conditions on the Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolites in n-Pentane Cracking / X. Hou, L. Zhao, M. Zhenzhou, M. Bochong, F. Chen, C. Tingting // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology.*– 2021.– V.23.– Pp.67-75.
92. Corma, A. The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts / A. Corma, J. Planelles, J. Sánchez-Marín, F. Tomás // *Journal of Catalysis.*– 1985.– V.93, I.1.– Pp.30-37.
93. Pham, H. Kinetic study of thermal and catalytic hydrocracking of asphaltene / H. Pham, N.T. Nguyen, K.S. Go, S. Park, N.S Nho, G.T. Kim, G.W. Lee, G. Félix // *Catalysis Today.*– 2020.– V.353.– Pp.112-118.
94. Al-Shammari, A. Kinetic Studies of Xylene Transformation Reactions Over ZSM-5 Zeolite / A. Al-Shammari, M.N. Akhtar, T. Odedairo, N.M. Tukur, S. Al-Khattaf // *Arabian Journal for Science and Engineering.*– 2014.– V.39.– Pp.3423-3440.
95. Pankaj, S.S. Gogate Ultrasound assisted oxidative desulfurization of simulated diesel using flow cell and longitudinal bath in combination with different oxidants / S.S. Pankaj, R.G. Parag // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification.*– 2020.– V.153.– Pp.107968-107975.
96. Jafari, M. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: a critical review / M. Jafari, S. Leila, M.R. Khosravi-nikou // *Ultrason. Sonochemistry.*– 2018.– №40.– Pp.955-968.

97. More, N.S. Intensified approach for desulfurization of simulated fuel containing thiophene based on ultrasonic flow cell and oxidizing agents / N.S. More, P.R. Gogate // *Ultrason. Sonochem.*– 2019.– V.51.– Pp.58-68.
98. Houda, S. Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review / S. Houda, C. Lancelot, P. Blanchard, L. Poinel, C. Lamonier // *Catalysts.*– 2018.– T.8, I.9.– Pp.344-351.
99. Jain, R.K. Environmental impact of mining and mineral processing: Management, monitoring, and auditing strategies / R.K. Jain, Z. «Cindy» Cui, J.K. Domen // *Elsevier.*– 2016.– P.322.
100. Hossain, M.N. A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil / M.N. Hossain, H.C. Park, H.S. Choi // *Catalysts.*– 2019.– V.9, I.– Pp.229-235.
101. Mello, M.I.S. V or Mn zeolite catalysts for the oxidative desulfurization of diesel fractions using dibenzothiophene as a probe molecule: Preliminary study / M.I.S Mello, E. V. Sobrinho, V.T. Silva, S.B. Pergher // *Molecular Catalysis.*– 2020.– V.482.– Pp.100495-100512.
102. Katasonova, O. Extraction Methods for Removing Sulfur and Its Compounds from Crude Oil and Petroleum Products / O. Katasonova, E.Savonina, T. Maryutina // *Russian Journal of Applied Chemistry.*– 2021.– V.94.– Pp.411-436.
103. Tanimu, A. Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis / A.Tanimu, K. Alhooshani // *Energy & Fuels.*– 2019.– V.33, I.4.– Pp.2810-2838.
104. Lapidus, A.L. Zinc-containing zeolite catalysts for ethane aromatization prepared by solid-state modification / A.L. Lapidus, A.A. Dergachev, V.A. Kostina, I.V. Mishin // *Russian Chemical Bulletin.*– 2003.– V.52.– Pp.1094-1099.
105. Wang, Z. Mechanism of propane formation during n-butane aromatization over ZSM-5 zeolite / Z. Wang, A. Ma, Z. Yu // *React Kinet Mech Cat.*– 2021.– №134.– Pp. 419-440.

106. Oseke, G.G. Highly selective and stable Zn–Fe/ZSM-5 catalyst for aromatization of propane / G.G. Oseke, A.Y. Atta, B. Mukhtar et al. // *Appl Petrochem Res.*– 2020.– V.10.– Pp.55-65.
107. Berndt, H. Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics I. Acidity and activity / H. Berndt, G. Lietz, B. Lücke, J. Völter // *Applied Catalysis A-general.*– 1996.–V.146.– Pp.351-363.
108. Montes, A. A new way to obtain acid or bifunctional catalysts: V. Considerations on bifunctionality of the propane aromatization reaction over [Ga, Al] – ZSM-5 catalysts / A. Montes, G. Gianetto // *Applied Catalysis A: General.*– 2000.– V.197.– Pp.31-39.
109. Shi, D. Synthesis of HZSM-5 Rich in Paired Al and Its Catalytic Performance for Propane Aromatization / D. Shi, S. Wang, H. Wang, P. Wang, Z. Li, Z. Qin, J. Wang, H. Zhu, W. Fan // *Catalysts.*– 2020.– V.10.– P.622.
110. He, M. The development of catalytic cracking catalysts: Acidic property related catalytic performance / M. He // *Catalysis Today.*– 2002.– V.73.– P.49-55.
111. Eletsii, O.O. Catalytic Steam Cracking of Heavy Oil Feedstocks / O.O. Eletsii, R.G. Mironenko, G.A. Kukushkin, V.A. Sosnin, A.A.Yakovlev // *A Review Catalysis in Industry.*– 2018.– V.10.– №3.– Pp.185-201.
112. Mironenko, O.O. Catalytic steam cracking of heavy crude oil with molybdenum and nickel nanodispersed catalysts / O.O. Mironenko // *Catalysis in Industry.*– 2017.– V. 9.– №3.– Pp.221-229.
113. Eletsii, P.M. Investigating the process of heavy crude oil steam cracking in the presence of dispersed catalysts. II: Investigating the effect of Ni-containing catalyst concentration on the yield and properties of products / P.M. Eletsii // *Catalysis in Industry.*– 2016.– V. 8.– №4.– Pp.328-335.
114. Соснин, Г.А. Каталитический паровой крекинг гудрона в присутствии дисперсных катализаторов на основе различных металлов / Г.А. Соснин, О.О. Заикина, П.М. Елецкий, В.А. Яковлев // *Известия Томского*

политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.– 2018.– Т.329.– №12.– С.145-154.

115. Lappas, A.A. Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking - Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors / A.A. Lappas, D.K. Iatridis, M.C. Papapetrou et al // Chemical Engineering Journal.– 2015.– V.278.– Pp.140-149.
116. Ihli, J. A three-dimensional view of structural changes caused by deactivation of fluid catalytic cracking catalysts / J. Ihli, R. R. Jacob, M. Holler, M. Guizar-Sicairos, A. Diaz, J. C. da Silva, D. Ferreira Sanchez, F. Krumeich, D. Grochimund, M. Taddei, W. Cheng, Y. Shu, A. Menzel, J. A. van Bokhoven // Nature communications.– 2017.– V.8.– №1.– P.809.
117. Ebrahimi, A. Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil Over E-CAT/MCM-41 Catalyst / A. Ebrahimi, S. Tarighi, A. Bakhshi Ali // Kinetics and Catalysis.– 2016.– V.57.– Pp.610-616.
118. Соляр, Б.З. Каталитический крекинг остаточного нефтяного сырья. ОАО «ВНИИ НП» / Б.З. Соляр, Э.З. Аладышева, Р.Г. Галиев, В.А. Хавкин // Технология нефти и газа.– 2009.– Т.1.– №60.– С.3-11.
119. Шириязданов, Р.Р. Переработка газовых потоков нефтеперерабатывающих производств в экологически безопасные моторные топлива на катализаторах нового поколения / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Ф.Ш. Вильданов, Э.Г. Теляшев, М.Н. Рахимов, Е.А. Ипатова, Р.Р. Абдюшев, Ю.А. Хамзин // Химия и технология топлив и масел.– 2014.– №6.– С.14-18.
120. Хайрутдинов, О.И. Исследование возможности расширения ресурсов сырья каталитического крекинга за счет вовлечения в процесс остаточных фракций тяжелых газовых конденсатов / О.И. Хайрутдинов, Г.М. Сидоров, Н.З. Исламгулова // Башкирский химический журнал.– 2019.– Т.26.– №2.– С.80-85.
121. Fumoto, E. Catalytic cracking of heavy oil with iron oxide-based catalysts using hydrogen and oxygen species from steam / E. Fumoto, Y. Sugimoto, S.

- Sato, T. Takanohashi // *Journal of the Japan Petroleum Institute*.– 2015.– V.58.– Pp. 329-335.
122. Nguyen-Huy, C. Amelioration of catalytic activity in steam catalytic cracking of vacuum residue with ZrO₂-impregnated macro-mesoporous red mud / C. Nguyen-Huy, E. Shin // *Fuel*.– 2016.– V.179.– Pp.17-24
123. Kolesov, S.V. Development of yrolysis catalysts based on barium chloride for industrial use / S.V. Kolesov, M.A. Tsadkin, R.N. Gimaev // *Russian Journal of Applied Chemistry*.– 2003.– V.76.– №3.– Pp. 407-414.
124. Ахметов, А.Ф. Особенности переработки тяжелых нефтяных остатков / А.Ф. Ахметов, Ю.В. Красильникова, Е.В. Герасимова // *Нефтегазовое дело*.– 2011.– Т. 9. – №1.– С.101-104.
125. Мустафин, И.А. Многократное использование наноразмерного металлсодержащего катализатора цинка при крекинге прямогонного мазута / И.А. Мустафин, О.М. Судакова, К.Е. Станкевич, Р.Н. Галиахметов, Э.Р. Валинурова, А.Р. Ханов // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*.– 2020.– №5.– С.93-106.
126. Fumoto, E. Catalytic Cracking of Heavy Oil over a Complex Metal Oxide Catalyst in a Steam Atmosphere / E. Fumoto, S. Sato, T. Takanohashi // *ACS Symposium Series*.– 2018.– V.1092.– Pp. 75-85.
127. Гильмутдинов, А.Т. Обзор современных катализаторов, используемых в процессах каталитического крекинга / А.Т. Гильмутдинов, Л.З. Хисамова // *Химическая технология*.– 2019.– Т.5.– №50.– С.10-15.
128. Erofeev, V.I. Acidic and Catalytic Properties of Zeolites Modified by Zinc in the Conversion Process of Lower C₃–C₄ Alkanes / V.I. Erofeev, V.V. Khasanov, S.N. Dzhililova, W.P. Reschetilowski, A.A Syskina, L.A. Bogdankova // *Catalysts*.– 2019.– V.9.– Pp.421-433.
129. Asaftei, I.V. Conversion of light hydrocarbons from petroleum refining processes over Zn-HZSM-5 (nitrate) and Zn-HZSM-5 (acetate) catalyst a comparative study / I.V. Asaftei, N.C. Lungu, L. Birsa, L. Sarbu, M. Ignat // 2016.– V.67.– Pp.1523-1528.

130. Пат. 2007379 RU. Способ получения ароматических углеводородов / Д.Ф. Кокал, Д.С. Мартиндейл, П.Д. Кукач // заявл. 04.11.1988; опубл. 15.02.1994.
131. Пат. 2139844 RU. Способ получения ароматических углеводородов из попутного газа / Г.С. Фалькевич, Н.Н. Ростанин // заявл. 13.03.1998; опубл. 20.10.1999.
132. Pat. 4922051 US. Process for the conversion of C₂-C₁₂ paraffinic hydrocarbons to petrochemical feedstocks / M. Nemet-Mavrodin, J. L. Soto; ExxonMobil Oil Corp. // filed. 20.03.1989; patented. 01.05.1990.
133. Pat. 4727206 US. Production of aromatics from hydrocarbon feedstock / D.M. Clayson, K. Timothy; British Petroleum Company p.l.c. // filed. 05.12.1986; patented. 23.02.1988.
134. Цадкин, М.А. Пиролиз бензина в присутствии хлоридов металлов / М.А. Цадкин, А.Д. Бадикова // Вестник Башкирского университета.– 2015.– Т.20.– №4.– С.1198-1200.
135. Минскер, К.С. Комплексы хлоридов металлов с протонодонорными соединениями – перспективные катализаторы полифункционального действия для электрофильных процессов / К.С. Минскер, С.Р. Иванова, Р.З. Биглова // Успехи химии.– 1995.– Т.64.– №5.– С.462-478.
136. Пат. РФ №2780730 Способ переработки мазута каталитическим крекингом в присутствии двойной соли NaCl·AlCl₃ / С.Р. Сахибгареев, А.Д. Бадикова, М.А. Цадкин // заявл. 08.07.2021; опубл. 29.09.2022.
137. Пат. 2691650 RU. Катализатор крекинга тяжелых остатков нефти, вязкой и высоковязкой нефти / А.А. Адольфович // заявл. 19.02.2019; опубл. 17.06.2019.
138. Пат. 2412903 RU. Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа NaY высокой фазовой чистоты / М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, Б.И. Кутепов, У.М. Джемилев, О.С. Травкина, С.И. Мячин, А.В. Прокопенко // заявл. 03.08.2008; опубл. 27.02.2010.

139. Nery, J.G. Location of cerium and lanthanum cations in CeNaY and LaNaY after calcination. / J.G. Nery, Y.P. Mascarenhas, T.J. Bonagamba T.J et al // Zeolites.– 1997.– №18.– Pp.44-49.
140. Kosinov, N. Engineering of Transition Metal Catalysts Confined in Zeolites / N. Kosinov, C. Liu, E. J. M. Hensen, E.A. Pidko // Chem. Mater.– 2018.– V.30.– №10.– Pp.3177–3198.
141. ТУ 2415-289-05742746-95. Декалин. Технические условия. М.: Межгосударственный стандарт, 1996.– 15 с.
142. ГОСТ 16106-2019. Нафталин коксохимический. Технические условия. М.: Межгосударственный стандарт, 2020.–12 с.
143. ГОСТ 12525-85. Цетан эталонный. Технические условия. М.: Межгосударственный стандарт, 1987.– 6 с.
144. ГОСТ 10679. Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава. М.: Межгосударственный стандарт, 2020.– 35 с.
145. ГОСТ 4233-77. Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия. М.: Межгосударственный стандарт, 1978.– 19 с.
146. ГОСТ 4147-74. Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия. М.: Межгосударственный стандарт, 1975.– 12 с.
147. ТУ 6-09-426-75. Алюминий оксид (алюминий окись) чистый для анализа, чистый. М.: Стандарт, 1976.– 65 с.
148. ГОСТ 4108-72. Реактивы. Барий хлорид 2-водный. Технические условия. М.: Межгосударственный стандарт, 1973.– 7 с.
149. Garralon, G. Faujasites dealuminated with ammonium hexafluorosilicate: Variables affecting the method of preparation. / G.Garralon, V. Fornes, A. Corma / Zeolites.– 1988.– №8. – P.268-272.
150. Kerr, G.T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. V. Preparation of aluminum-deficient faujasites. / G.T. Kerr // J. Phys. Chem.– 1968.– №7.– Pp.2594-2596.
151. Naonobu, K. Acidic property of modified ultra stable Y zeolite: increase in catalytic activity for alkane cracking by treatment with

ethylenediaminetetraacetic acid salt / K. Naonobu, Yasuyoshi K., Kazue T., Takahide K., Hosne Ara B., Miki N. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*– 2004.– V.211.– Pp.119-130.

152. Фурман, А.А. Неорганические хлориды. Химия и технология / А.А.Фурман // *Химия.* – Москва.– 1980.– С.416.
153. Пат. 2776066 RU. Способ приготовления катализатора переработки тяжелых нефтяных фракций / Б.А. Абдрахманов, А.Д. Бадикова, Э.Ф. Гумерова, Е.В. Осипенко, С.Р. Сахибгареев, М.А. Цадкин // заявл. 13.07.2022; опубл. 07.09.2021.
154. Денисов, Е.Т. Химическая кинетика / О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн // *Учебник для вузов.* – М.: Химия, 2000. – 568 с.
155. Tsadkin, M.A. New type jet turbulent contactor for sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins / M.A. Tsadkin, S.R. Sakhigareev, E.F. Gumerova, A.D. Badikova // *New Journal of Chemistry.*– 2022.– V.46, № 46.– Pp.22322-22331.
156. Sakhigareev, S.R. Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride / S.R. Sakhigareev, M.A. Tsadkin, A.D. Badikova, E.F. Gumerova // *ChemChemTech.*– 2022.– V.65, №9.– Pp.64-73.
157. Badikova, A.D. Catalytic Cracking of Fuel Oil on a Zeolite-Containing Chloroferrate Catalysts / A.D. Badikova, M.A. Tsadkin, S.R. Sakhigareev, E.F. Gumerova, A.V. Rullo // *Chem Technol Fuels Oils.*– 2022.– V.58.– Pp.469-473.
158. 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.
159. Сахибгареев, С.Р. Расщепление тяжелого вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе / С.Р. Сахибгареев, М.А. Цадкин, А.Д. Бадикова, Э.Ф. Гумерова, Ш.Н. Бикбулатов // *Нефтепереработка и нефтехимия.*– 2022.– №6.– С.15-18.

160. Сахибгареев, С.Р. Влияние температуры на выход газообразных продуктов расщепления мазута в условиях каталитического крекинга / С.Р. Сахибгареев, А.Д. Бадикова, М.А. Цадкин, М.Э. Давудов // Химия. Экология. Урбанистика.– 2022.– Т.4.– С.100-102.
161. 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.