

С. Р. Сахибгареев (асс.)¹, А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)¹,
М. А. Цадкин (д.т.н., проф.)², М. Р. Султанова (асс.)¹, Л. Ф. Магсумова (магистрант)¹

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ МАЗУТА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРФЕРРАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Уфимский университет науки и технологий,
кафедра высокомолекулярных соединений и общей химической технологии
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32 к.3; e-mail: tsadkin@yandex.ru

S. R. Sakhibgareev¹, A. D. Badikova¹, M. A. Tsadkin², M. R. Sultanova¹, L. F. Magsumova¹

THERMOCATALYTIC DESTRUCTION OF FIRING OIL IN THE PRESENCE OF A CHLOROFERRATE CATALYST

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Ufa University of Science and Technology
32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: tsadkin@yandex.ru

Рассмотрены закономерности протекания термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья на примере мазута западно-сибирской нефти. Процесс проводился в проточной системе в присутствии хлорферратного катализатора, где активным компонентом является хлорферратный комплекс (NaFeCl_4), нанесенный на глубокодекатионированный цеолит HYmmm высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: микро-, мезо-, макропористый. Определены физико-химические свойства катализатора, характеристики процесса: выходы газообразных и жидких углеводородов в зависимости от температурных режимов проведения процесса (450–550 °C) при постоянной объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Экспериментально получены данные термокаталитической деструкции мазута: при температуре 550 °C выход низших олефинов ($\text{C}_2\text{--C}_4$) превысил 17% мас. на сырье. В интервале температур от 450 до 550 °C наблюдается снижение выхода светлых углеводородов более чем на 3% мас., а выход бензиновой фракции, наоборот, незначительно увеличивается с 36.64 до 37.45 % мас.

Ключевые слова: сканирующая электронная микроскопия; термокаталитическая деструкция; тяжелое нефтяное сырье; фазовый состав; характеристики пористой структуры; хлорферратный катализатор.

The regularities of the thermocatalytic destruction of heavy petroleum feedstock are considered, using the example of fuel oil from West Siberian oil. The process was carried out in a flow system in the presence of a chloroferrate catalyst, where the active component is a chloroferrate complex (NaFeCl_4) deposited on deeply decationized HYmmm zeolite of a high degree of crystallinity with a hierarchical porous structure: micro-, meso-, macroporous. The physical and chemical properties of the catalyst and the characteristics of the process were studied: the yields of gaseous and liquid hydrocarbons depending on the temperature conditions of the process (450–550 °C) at a constant volumetric feed rate of raw materials 2 h⁻¹. Data on the thermal catalytic destruction of fuel oil were experimentally obtained; at a temperature of 550 °C, the yield of lower olefinic hydrocarbons ($\text{C}_2\text{--C}_4$) was over 17% wt. for raw materials. In the temperature range from 450 to 550 °C a decrease in the yield of light hydrocarbons by more than 3% wt. is observed, and the yield of the gasoline fraction, on the contrary, increases slightly from 36.64 up to 37.45 % wt.

Key words: chloroferrate catalyst; heavy petroleum feedstock; phase composition; porous structure characteristics; scanning electron microscopy; thermal catalytic destruction.

Дата поступления 10.03.23

Мировая энергетическая инфраструктура сталкивается с серьезными проблемами в связи с переходом к более устойчивым и эффективным источникам энергии. Мазут, как сырье, ассоциируется с низким качеством топлива и высокими выбросами загрязняющих веществ, приводящих к серьезным экологическим проблемам¹⁻⁴. Тем не менее, с использованием современных каталитических технологий, процесс его переработки может быть трансформирован в инновационный и экологически безопасный процесс за счет значительного увеличения выхода ценных продуктов, снижения выбросов вредных веществ и повышения эффективности использования энергоресурсов^{1, 3, 5-7}.

Одним из важнейших термокаталитических процессов в этой индустрии является каталитический крекинг. Этот высокотехнологичный метод играет ключевую роль в мировой нефтепереработке, обеспечивая производство высокоценных нефтепродуктов^{2, 8-12}.

В настоящее время в развитых странах основным направлением модернизации процесса крекинга является разработка высокоэффективных каталитических систем. В ряде работ^{5-10, 12, 13} представлен значительный интерес к модифицированию поверхности цеолитов путем добавления активных металло-ионных центров и комплексных соединений для термокаталитической деструкции различного углеводородного сырья, в том числе и тяжелого. Такой метод является одним из перспективных направлений в нефтегазоперерабатывающей отрасли для создания высокоактивных и селективных катализаторов полифункционального действия^{7, 10}.

Целью данной работы является исследование физико-химических характеристик хлорферратного катализатора: адсорбционные характеристики, морфология поверхности и рентгенофазовый анализ; закономерностей активности хлорферратного катализатора в условиях изменения температур процесса термокаталитической деструкции мазута западно-сибирской нефти с получением высоких выходов целевых продуктов.

Материалы и методы исследования

Термокаталитическую деструкцию мазута западно-сибирской нефти проводили в присутствии металлокомплексного катализатора, где активным компонентом являлся хлорферратный комплекс (NaFeCl_4) в количестве 10%, нанесенный на носитель, представляющий собой глубокодекатенированный цеолит Ymmm кислой H-формы.

Получение хлорферратного комплекса производили в лабораторном реакторе путем спекания хлорида натрия (NaCl) марки «хч» и хлорида железа (III) (FeCl_3) марки «ч», взятых в эквимольном соотношении. Синтез хлорферратного комплекса проводили путем выдерживания расплава солей при температуре 310 ± 1 °C в течение 10–15 мин.

Полученный хлорферратный комплекс в виде расплава в дальнейшем наносили на предварительно прокаленный при 350 °C активный носитель – глубокодекатенированный цеолит Y высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: микро-, мезо-, макропористый (HYmmmm) в массовом соотношении «хлорферратный комплекс:носитель», равном 1:10 (10% хлорферратный комплекс/цеолит HYmmmm). Спекание проводили до образования однородной массы.

Методы исследования физико-химических свойств катализатора

Адсорбционные свойства металлокомплексных катализаторов изучали методом эксикатора⁵, основанном на определении полного насыщения образцов катализатора парами следующих адсорбатов: вода (для определения объема микропор), бензол (макропор), или *n*-гептан (мезопор) в стандартных условиях испытаний (20 °C и давлении 1 атм). Образцы катализаторов массой 0.2–0.3 г подвергали удалению адсорбированной влаги в муфельной печи при температуре 400–450 °C в течение 2–3 ч, после чего выдерживали в эксикаторе, где поддерживали определенную концентрацию паров адсорбата. Время стадии полной адсорбции образцов составляла 48 ч. Для изучения кинетики достижения равновесной адсорбционной емкости образцов катализаторов по водяному пару, бензолу или *n*-гептану проводили взвешивание через 2, 4, 6, 8, 12 и 24 ч.

Исследование морфологии и размеров кристаллов образцов катализаторов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемка изображений велась в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 8–10 мм.

Съемки дифрактограмм металлокомплексных каталитических систем проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматизированном излучении, представляющем собой рентгеновское излучение от трубок до $K\alpha$ линий (8.05 кэВ для меди), при напряжении 40 кВ, и силе тока 40 мА.

Методика термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья в проточном реакторе

В качестве сырья термодеструкции был использован мазут западно-сибирской нефти с установки АВТЗ, 4 цеха №2 НУНПЗ.

Термокаталитическое превращение мазута проводили на опытной установке с реактором проточного типа с объемом обогреваемой зоны 200 см³ (рис. 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 термонпар с регистрацией потенциометром. Продукты превращения 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, собирались жидкие продукты реакции. С помощью газового счетчика ГСБ-400 измеряли объем отходящих газов. Отбор газовой пробы на анализ осуществляли с помощью крана-дозатора.

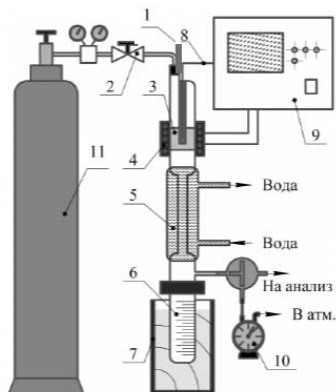


Рис. 1. Экспериментальная установка для деструктивнокаталитической переработки в проточной системе: 1 – система ввода тяжелого нефтяного сырья; 2 – редуктор; 3 – реактор; 4 – электрическая печь; 5 – водяной холодильник; 6 – сборник дистиллята; 7 – сосуд для конденсации газообразных веществ; 8 – термонпара; 9 – терморегулятор ТК-4к; 10 – газосчетчик барабанный ГСБ-400; 11 – баллон с инертным газом

Состав газообразных продуктов определяли на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 с капиллярной колонкой DB-1, 100 м × 0.25 мм × 0.50 мкм. Режим работы хроматографа: температура испарителя 100 °С, детектор ДТП, выдержка начальной изотермы 5 мин, скорость потока газа-носителя 5–60 см/мин, скорость подъема

температуры колонки 5 °С/мин. В качестве газа-носителя использовали гелий в режиме поддержания постоянного давления перед колонкой 100 кПа, коэффициент деления потока 1/30, режим экономии газа. Жидкие продукты анализировали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms 60 м × 0.25 мм × 1.0 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий. Скорость потока составляла 1.3 мл/мин. Температура термостата колонки программировалась по следующей программе: 40 °С в течение 3 мин, затем подъем температуры со скоростью 8 °С/мин до 310 °С. Параметры Масс-спектрального детектора: температура источника ионов 200 °С, напряжение детектора 0.88 кВ, максимальная температура интерфейса 200 °С.

Обсуждение результатов

Характеристики и показатели исходного мазута нефти представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики и показатели мазута западно-сибирской нефти

Показатели	Значения
Плотность при 20 °С, кг/м ³	972
Содержание, % мас.: общей серы	2.981
воды	менее 0.03
механических примесей	не более 1.00
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

Как видно из табл. 1 исходный мазут имеет широкий фракционный состав, однако значительную часть – более 60% мас., составляет фракция выкипающая при температуре 500 °С и выше.

В табл. 2 приведены характеристики пористой структуры образцов катализаторов: НУmmn без модификации и металлокомплексного катализатора – 10% хлорферратный комплекс/цеолит НУmmn.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что при нанесении расплава хлорферратного комплекса на поверхность цеолитсодержащего носителя не происходит морфологических структурных изменений и не наблюдаются выделения значительного количества аморфной фазы исходного носителя. Модифицирование поверхности носи-

теля хлорферратным комплексом приводит к увеличению суммарного объема пор на $0.1327 \text{ см}^3/\text{г}$ по сравнению с исходным носителем.

Таблица 2

Характеристики пористой структуры образцов опытных каталитических систем

Образцы катализаторов	V пор, $\text{см}^3/\text{г}$			
	микро-	мезо-	макро-	общий
HYmm	0.2073	0.1292	0.1661	0.5026
10% хлорферратный комплекс/ цеолит HYmm	0.2201	0.1262	0.2890	0.6353

На рис. 2 представлены рентгенограммы исходного носителя и металлокомплексного катализатора.

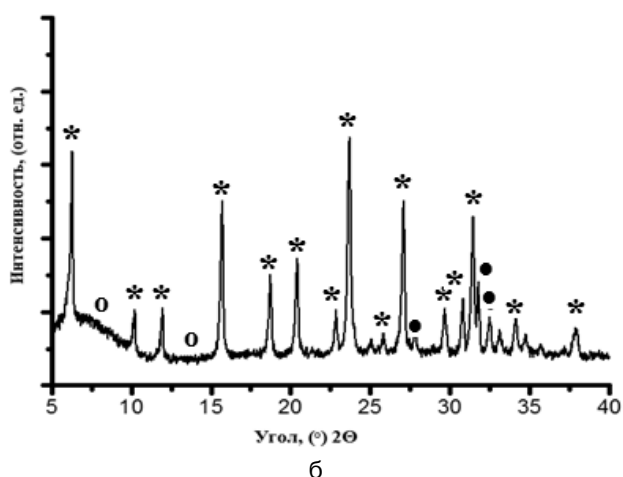
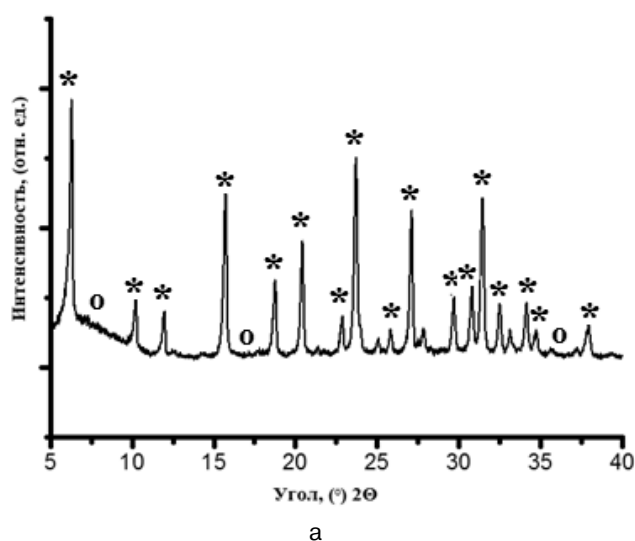
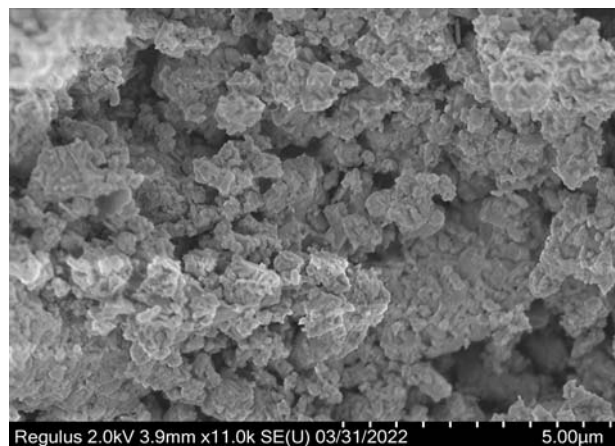


Рис. 2. Рентгенограммы исходного носителя и модифицированного хлорферратным комплексом: а – HYmm; б – 10% хлорферратный комплекс/цеолит HYmm

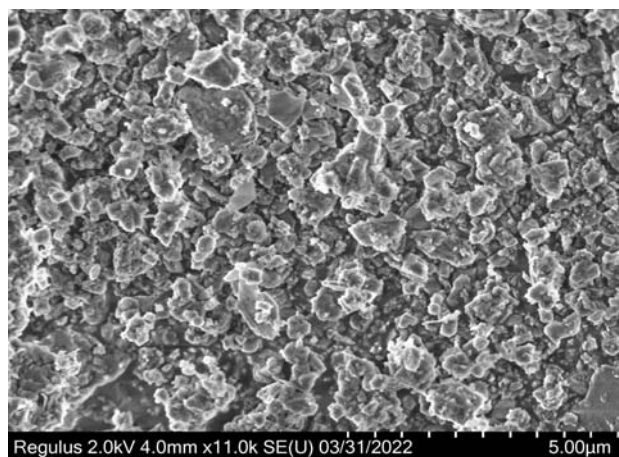
Из рис. 2 видно, что рентгенограмма металлокомплексного катализатора с хлорферратным комплексом отражает все типичные пики исходного носителя - HYmm, однако, в области $15\text{--}40^\circ$

угла 2θ наблюдается появление новых рентгеновских пиков, что свидетельствует о наличии на поверхности новых структурных образований, соответствующих локализации молекул хлорферратного комплекса.

На рис. 3 представлены данные структурных особенностей образцов катализаторов, полученные с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).



а



б

Рис. 3. Снимки СЭМ порошкообразных образцов: а – HYmm; б – 10% хлорферратный комплекс/цеолит HYmm

Из рис. 3 видно, что поверхность цеолитсодержащей металлокомплексной каталитической системы на основе HYmm представляет собой псевдосферические агрегаты размерами, не превышающими 6 мкм, и состоящие из нанокристаллов кубической формы размерами $200\text{--}300 \text{ нм}$.

В табл. 3 представлены результаты термокаталитической деструкции мазута западно-сибирской нефти в присутствии металлокомплексного катализатора – 10% хлорферратный комплекс/цеолит HYmm в температурном диапазоне $450\text{--}550^\circ\text{C}$ при постоянной скорости подачи сырья 2.0 ч^{-1} .

Таблица 3
Экспериментальные результаты

Показатели	Температура, °С		
	450	500	550
Выход газообразных продуктов, % мас.	16.68	23.96	29.17
Состав газа, % мас.			
CH ₄	1.43	1.96	2.40
CO ₂	–	–	0.11
C ₂ H ₄	3.17	4.78	5.43
C ₂ H ₆	2.70	3.81	4.27
H ₂ S	0.22	0.40	0.42
C ₃ H ₆	2.56	3.69	4.88
C ₃ H ₈	2.31	2.97	3.39
изо-C ₄ H ₁₀	0.37	0.54	0.57
Σизо, α-C ₄ H ₈	2.59	3.20	3.83
n-C ₄ H ₁₀	0.36	0.52	0.93
транс-C ₄ H ₈	0.47	1.14	1.69
цис-C ₄ H ₈	0.50	0.95	1.25
В том числе:			
ΣC ₂ –C ₄ олефинов, % мас.	9.29	13.76	17.08
ΣC ₄ олефинов, % мас.	3.56	5.29	6.77
Выход жидких продуктов, % мас., в том числе, % мас.:	80.74	73.30	67.66
выход светлых н.к. 350 °С	63.17	64.30	60.91
выход бензиновой фракции	36.27	36.64	37.45
Коксообразование, % мас.	2.58	2.74	3.17

Экспериментальные данные табл. 3 свидетельствуют о том, что процессы глубокой термодеструкции мазута в ценные целевые продукты (ненасыщенные углеводороды состава C₂–C₄, светлые и бензиновая фракция) наблюдаются при температуре 500–550 °С. Выходы низших олефиновых углеводородов, преимущественно C₂–C₄ олефинов, составили свыше 17% мас. на сырье. В этом же интервале температур наблюдается снижение выхода светлых углеводородов более, чем на 3% мас., а выход бензиновой фракции, наоборот, незначительно увеличивается с 36.64 до 37.45% мас.

Таким образом, в ходе исследования было обнаружено, что разработанный металлокомплексный катализатор – 10% хлорферратный комплекс/цеолит HYmmn проявил исключительную активность и селективность при термодеструкции тяжелого нефтяного сырья, в условиях каталитического крекинга, с получением высоких выходов газообразных углеводородов, олефинов состава C₂–C₄, светлых и бензиновой фракции.

Литература

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 627 с.
2. Соляр Б.З., Аладышева Э.З., Галиев Р.Г., Хавкин В.А. Каталитический крекинг остаточного нефтяного сырья // Технологии нефти и газа. – 2009. – №1. – С.3-11.
3. Eletsky P.M., Mironenko O.O., Selishcheva S.A., Yakovlev V.A. Investigation of heavy oil catalytic steam cracking with dispersed catalysts. Choice of the optimal mode for steam cracking without catalyst // Catalysis in industry. – 2016. – №1. – Pp.50-56.
4. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C. Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking – Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors // Chemical Engineering Journal. – 2015. – №278. – С.141-149.
5. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F. Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2022. – Т.65, №9. – С.64-73.
6. Нефедов Б. К., Радченко Е. Д., Алиев Р. Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. – М.: Химия, 1992. – 265 с.
7. Бадикова А.Д., Цадкин М.А., Сахибгареев С.Р., Гумерова Э.Ф., Рулло А.В. Каталитический крекинг мазута на цеолитсодержащем ферратном катализаторе // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – №3 (631). – С.43-47.
8. Патент РФ №2780730 Способ переработки мазута каталитическим крекингом в присутствии двойной соли NaCl-AlCl₃ / Сахибгареев С.Р., Бадикова А.Д., Цадкин М.А. // Б.И. – 2022. – №28.

References

1. Akhmetov S.A. *Tekhnologiya glubokoy pererabotki nefiti i gaza* [Technology of deep processing of oil and gas: a textbook for universities]. Ufa, Gilem Publ., 2002, 627 p.
2. Solyar B.Z., Aladysheva E.Z., Galiev R.G., Khavkin V.A. *Kataliticheskiy kreking ostatochnogo neftyanogo syr'ya* [Catalytic cracking of residual petroleum feedstock]. *Tekhnologii nefiti i gaza* [Oil and Gas Technologies], 2009, no.1, pp.3-11.
3. Eletsky P.M., Mironenko O.O., Selishcheva S.A., Yakovlev V.A. [Investigation of heavy oil catalytic steam cracking with dispersed catalysts. Choice of the optimal mode for steam cracking without catalyst]. *Catalysis in industry*, 2016, no.1, pp.50-56.
4. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C. et al. [Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking – Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, no.278, pp.141-149.
5. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F. [Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [ChemChemTech], 2022, vol.65, no.9, pp.64-73.
6. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. *Katalizatory protsessov uglublennoy pererabotki nefiti* [Catalysts of advanced oil refining processes]. Moscow, Nauka Publ., 1992, 265 p.
7. Badikova A.D., Tsadkin M. A., Sakhibgareev S. R., Gumerova E. F., Rullo A.V. *Kataliticheskiy kreking mazuta na tseolitsoderzhashchem ferratnom katalizatore* [Catalytic cracking of fuel oil on a zeolite-containing ferrate catalyst]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*

9. Meng X., Xu C., Gao J., Zhang Q. Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*.– 2004.– №43(8).– С.65-70.
10. Tsadkin M.A., Sakhibgareev S.R., Gumerova E.F., Badikova A.D. New type jet turbulent contactor for sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins // *New Journal of Chemistry*.– 2022.– Т.46, №46.– С.22322-22331.
11. Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним // *Катализ в промышленности*.– 2014.– №5.– С.82-87.
12. Fumoto E., Sugimoto Y., Sato S., Takanohashi T. Catalytic cracking of heavy oil with iron oxidebased catalysts using hydrogen and oxygen species from steam // *Journal of the Japan Petroleum Institute*.– 2015.– №58.– Pp.329-335.
13. Venuto P.B., Habib E.T. Catalyst-feedstockengineering interactions in fluid catalytic cracking // *Catalysis Reviews*.– 2016.– V.18, №1.– Pp.25-30.
8. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Zadkine M.A. *Sposob pererabotki mazuta kataliticheskim krekingom v prisutstvii dvoynoi soli NaCl-AlCl₃* [Method for processing fuel oil by catalytic cracking in the presence of double salt NaCl·AlCl₃]. Patent RF, no.2780730, 2021.
9. Meng X., Xu C., Gao J., Zhang Q. [Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2004, no.43(8), pp.65-70.
10. Tsadkin M.A., Sakhibgareev S.R., Gumerova E.F., Badikova A.D. [New type jet turbulent contactor for sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins]. *New Journal of Chemistry*, 2022, vol.46, no.46, pp.22322-22331.
11. Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Korotkova N.V., Gordenko V.I. *Perspektivnye razrabotki: katalizatory krekinga i dobavki k nim* [Promising developments: cracking catalysts and additives to them]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2014, no.5, pp.82-87.
12. Fumoto E., Sugimoto Y., Sato S., Takanohashi T. [Catalytic cracking of heavy oil with iron oxidebased catalysts using hydrogen and oxygen species from steam]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2015, no.58, pp.329-335.
13. Venuto P.B., Habib E.T. [Catalyst-feedstockengineering interactions in fluid catalytic cracking]. *Catalysis Reviews*, 2016, vol.18, no.1, pp.25-30.