

С. Р. Сахибгареев (к.х.н., доц.)¹, А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)¹, М. Р. Султанова (асс.)¹,
А. Г. Мустафин (д.х.н., проф.)^{1,2}, А. И. Волошин (д.х.н., с.н.с.)³, Д. И. Бежан (к.х.н., доц.)¹

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ НА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

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 Институт химии УФИЦ РАН, лаборатория органических функциональных материалов
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71

³ ООО «РН-БашНИПинефть», бюро старших экспертов
450103, г. Уфа, ул. Сочинская, 12

S. R. Sakhibgareev¹, A. D. Badikova¹, M. R. Sultanova¹,
A. G. Mustafin^{1,2}, A. I. Voloshin³, D. I. Bezhan¹

INFLUENCE OF METAL COMPLEX ADDITIVE ON THERMOCATALYTIC DESTRUCTION OF HEAVY OIL RAW MATERIALS

¹ Ufa State Petroleum Technological University

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

² Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the RAS

71, Prospect Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia

³ LLC «RN-BASHNIPINEFT»

12, Sochinskaya Str., 450103, Ufa, Russia

Рассмотрена термокаталитическая деструкция тяжелого вакуумного газойля в присутствии новой металлокомплексной каталитической системы, где активным компонентом выступает тетрахлорферратный комплекс (NaFeCl_4) в количестве 10% мас., нанесенный на глубокодекатионированный цеолит HYmmt с иерархической структурой: микро-, мезо-, макропористый, выступающий в качестве носителя, при сравнении в эффективности термодеструкции с исходным носителем без модификации. На основе результатов экспериментальных исследований была установлена зависимость влияния металлокомплексной добавки в количестве 10% мас. к носителю на каталитическую активность и селективность каталитической системы в термодеструктивном расщеплении тяжелого вакуумного газойля на выходы целевых продуктов: низшие олефины состава $\text{C}_2\text{--C}_4$, бензиновой фракции и светлых.

Ключевые слова: бензиновая фракция; металлокомплексная добавка; низшие олефины; светлые углеводороды; термодеструктивные превращения; тетрачлорферратный комплекс; тяжелый вакуумный газойль; цеолитсодержащий носитель.

This work is devoted to the effective thermocatalytic degradation of heavy oil feedstock – heavy vacuum gasoil, in the presence of a new metal complex catalytic system, where the active component is an active tetrachloroferrate complex (NaFeCl_4) in the amount of 10% wt., applied on the deeply decationized zeolite HYmmt with hierarchical structure: micro-, meso-, macroporous, acting as a carrier, when compared in the efficiency of thermal destruction with the original carrier without modification. Based on the results of experimental studies, the dependence of the effect of metal complex additive in the amount of 10% wt. to the carrier on the catalytic activity and selectivity of the catalytic system in the thermdestructive splitting of heavy vacuum gas oil on the yields of the target products: lower olefins of $\text{C}_2\text{--C}_4$ composition, gasoline fraction and light.

Key words: gasoline fraction, heavy vacuum gas oil; light hydrocarbons; lower olefins; metal complex additive; tetrachloroferrate complex; thermal destructive transformations; zeolite-containing carrier.

Дата поступления 16.06.24

В настоящее время технология каталитического крекинга является одним из ключевых промышленных процессов для получения высокооктанового бензина, дизельного топлива и легких олефиновых углеводородов¹. Процесс каталитического крекинга особенно актуален с учетом глобальных проблем, стоящих перед нефтяной промышленностью, поскольку важны процессы глубокой конверсии углеводородного сырья^{2,3}. Не менее важным является расширение сырьевой базы процесса каталитического крекинга за счет вовлечения в деструктивно-каталитическую переработку высококипящее нефтяное сырье – тяжелые нефтяные дистилляты и нефтяные остаточные фракции^{4–6}.

В настоящее время разрабатываются и внедряются новейшие конструкции реакторов каталитического крекинга и регенераторов. А одним из главных способов модернизации данного процесса является создание новых, активных и селективных каталитических систем, позволяющих увеличить глубину конверсии нефтяного сырья и оптимизировать выходы и составы продуктов^{1,2}. Разработки последних лет относятся к созданию инновационных технологий, способных удешевить переработку тяжелого нефтяного сырья, а также сделать ее более экологичной⁷. Несмотря на многочисленные работы ведущих отечественных нефтеперерабатывающих компаний в этой области, до настоящего времени не создана простая и эффективная технология каталитического крекинга, позволяющая напрямую и эффективно перерабатывать остаточные нефтепродукты с получением высоких выходов бензиновой фракции, светлых и олефиновых углеводородов.

В этой связи модернизация и интенсификация процесса каталитического крекинга высококипящего нефтяного сырья с получением ценных целевых продуктов является крайне актуальной задачей современной отечественной нефтепереработки и на пути к достижению значимых результатов в данном направлении значительное внимание уделяется разработке новых катализаторов каталитического крекинга на основе цеолитов различных структур, хлоридов металлов щелочноземельной группы, γ - Al_2O_3 и их комбинаций с модифицирующими добавками на основе комплексов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с хлоридами металлов, выступающих в качестве кислот Льюиса^{8–11}.

Исследования^{7, 12–15} посвящены изучению термодеструктивных превращений высококипящего нефтяного сырья в присутствии новых модифицированных каталитических систем с получением олефиновых углеводородов состава C_2 – C_4 , углеводородов с разветвленной структурой, бензиновой фракции и светлых продуктов. Эффективность переработки высококипящего нефтяно-

го сырья обусловлена оптимальными условиями глубокого превращения исходного нефтяного сырья в потенциально ценную нефтехимическую продукцию и в то же время снижением вклада побочных реакций процесса.

Целью данной работы является исследование физико-химических характеристик опытных металлокомплексных каталитических систем – адсорбционные характеристики, термическая стабильность (дериватография); закономерностей терموкаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья (тяжелого вакуумного газойля) в присутствии металлокомплексной каталитической системы HYmmm с 10% хлорферратной добавкой и каталитической системы без модификации.

Материалы и методы исследования

Термокаталитическую деструкцию тяжелого вакуумного газойля проводили в присутствии двух опытных каталитических систем: металлокомплексной каталитической системы – на основе цеолитсодержащего носителя HYmmm с активной хлорферратной добавкой (NaFeCl_4) в количестве 10% мас. и каталитической системы без хлорферратной добавки (HYmmm).

Синтез активной электрофильной добавки осуществляли в лабораторном реакторе путем спекания шихты исходных безводных солей в экимолярных количествах 1:1 – хлорида натрия (NaCl) марки «хч» и хлорида железа (III) (FeCl_3) марки «ч». Для образования однородного расплава комплексной соли NaFeCl_4 выдерживали при температуре 330 ± 1 °C в течение 10–15 мин в стеклянном реакторе. В дальнейшем синтезированный хлорферратный комплекс в виде расплава наносили на предварительно прокаленный при 355 °C активный носитель в соотношении «добавка:носитель», равном 1:10.

Методы исследования физико-химических свойств каталитических систем

Равновесные адсорбционные емкости опытных каталитических систем определяли с помощью лабораторного эксикатора, где определение полного насыщения образцов каталитических систем осуществлялась 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 каталитических систем массой 0.2–0.3 г подвергали удалению адсорбированной влаги в муфельной печи при температуре 450 °C на протяжении 3 ч. После этого образцы в течение 30–40 с переносили в эксикатор с определенной концентрацией паров адсорбата. Время стадии полной адсорбции образцов составляла 36 ч.

Термическую стабильность опытных каталитических систем изучали на установке «Thermoscan-2», в которой масса навески образца изменяется по мере увеличения температуры. Изменение массы при изменении температуры определяли с помощью электронной системы непрерывного взвешивания. Предварительно для удаления остаточной воды в каталитических системах они выдерживались в муфельной печи при температуре 200 °С на протяжении на протяжении 1 ч. После этого отбирали навеску образца каталитической системы массой 1.0 г. Исследование проводилось в диапазоне температур от 25 до 1000 °С при скорости нагрева 1 °С/мин. Образцы каталитических систем помещались в кварцевые сосуды вместимостью 0.5 см³.

Методика термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья в проточном реакторе

Переработку тяжелого вакуумного газойля проводили на опытной лабораторной установке, оснащенной проточным реактором, объем обогреваемой зоны которого составлял 200 см³. В качестве лабораторной трубчатой печи использовали PTF 12/50/250. Предварительно разогретый тяжелый вакуумный газойль подавали в реактор с насыпным слоем каталитической системы при помощи перистальтического насоса типа РР-2-1Б. Часть газообразных продуктов термокаталитической деструкции в виде дистиллята конденсируется в системе холодильников и поступают в приемники, а несконденсированные газообразные соединения выводятся через ловушку в барабанный счетчик с жидкостным затвором (рис. 1).

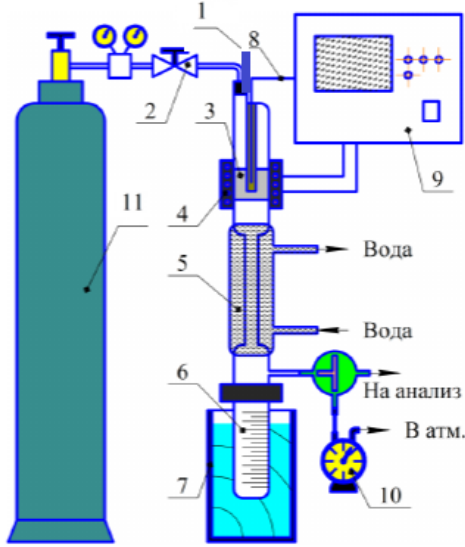


Рис. 1. Экспериментальная установка деструктивно-каталитической переработки нефтяного сырья в проточной системе: 1 – система ввода сырья; 2 – редуктор; 3 – реактор; 4 – электрическая печь; 5 – водяной холодильник; 6 – сборник дистиллята; 7 – сосуд для конденсации газообразных веществ; 8 – термopapa;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

Идентификацию газообразных соединений и определение концентрации анализируемых компонентов осуществляли на газовом хроматографе «Хроматэк - Кристалл 5000», а состав жидких продуктов на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020.

Обсуждение результатов

В качестве сырья для процесса каталитической конверсии использовался тяжелый вакуумный газойль с установки АВТ-5 ПАО «Башнефть-Новойл». Физико-химические показатели и его состав представлен в табл. 1. Как видно из таблицы, в составе объекта исследования доминируют соединения ароматического ряда, где их доля составляет 55.6% мас. Также состав сырья представлен значительным содержанием серосодержащих соединений – 2.5% мас.

В табл. 2 представлены характеристики образцов пористых каталитических систем.

Таблица 1
Физико-химические показатели тяжелого вакуумного газойля с установки АВТ-5 ПАО «Башнефть-Новойл»

Показатели	Значения
Внешний вид	густая жидкость
Алканы, % мас.	19.3
Арены, % мас.	55.6
Лигроин, % мас.	26.2
Массовая доля серы, % не более	2.5
Массовая доля воды, %, не более	следы
Содержание сероводорода, %	–
Массовая доля ванадия, % не более	0.001
Массовая доля механических примесей, %	следы
Условная вязкость при 50 °С, мм ² /с	1.88
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	8.96
Коксуемость, %, не более	0.42
Температура застывания, °С	9
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	143
Плотность при 20 °С, кг/м ³	920

Таблица 2
Характеристики пористой структуры образцов опытных каталитических систем

№ п/п	Образец	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{макро} , см ³ /г	D _{ср} , нм
1	НУmm	0.27	0.13	0.17	12.5
2	НУmm с 10%-ной хлорфerratной добавкой	0.22	0.13	0.29	11.5

Из табл. 2 видно, что промотирование поверхности носителя хлорфerratной добавкой приводит к незначительному уменьшению объема мик-

Экспериментальные результаты

Показатели	НУmmm с 10%-ной хлорферратной добавкой / НУmmm		
	Температура, °С		
	450	500	550
Выход газообразных продуктов, % мас., где	20.16 / 14.56	28.62 / 19.13	36.15 / 24.05
ΣC ₂ –C ₄ олефинов, % мас.	9.98 / 5.71	15.83 / 8.33	19.78 / 10.64
ΣC ₄ олефинов, % мас.	3.65 / 1.20	6,11 / 2.17	7.25 / 2.87
Выход жидких продуктов, % мас., в том числе: выход светлых н.к. 350 °С, % мас. выход бензиновой фракции	82.81 / 83.84	69.48 / 79.04	61.73 / 73.79
	68.53 / 60.37	60.17 / 53.26	57.42 / 53.93
	45.10 / 39.05	43.29 / 35.40	43.16 / 40.51
Кокс, % мас.	1.66 / 1.60	1.90 / 1.83	2.12 / 2.16

ропор на 0.05 см³/г, объем мезопор при этом не изменяется, а объем макропор увеличивается на 0.12 см³/г по сравнению с исходным носителем.

На рис. 2 представлены результаты дериватографического анализа каталитических систем.

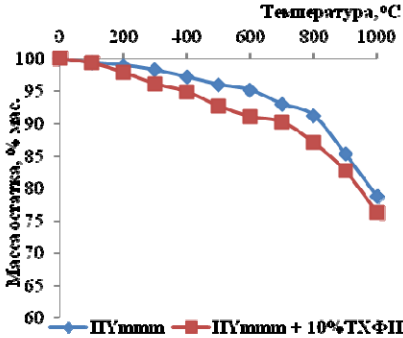


Рис. 2. Дериватограммы образцов каталитических систем

Результаты исследования термической стабильности опытных каталитических систем показали, что в высокотемпературных условиях модифицирующая хлорферратная добавка удерживается на поверхности цеолитсодержащего носителя и не приводит к значительной потере массы, металлокомплексная каталитическая система обладает высокой термической стабильностью и устойчивостью до 1000 °С , а отклонение потери массы промотированной каталитической системы по сравнению с исходным носителем не превышает 3.0% мас.

Для оценки влияния хлорферратной добавки на эффективность и селективность термокатали-

тической деструкции тяжелого вакуумного газойля проведены экспериментальные исследования в присутствии каталитической системы без модификации и с 10%-ной хлорферратной добавкой (температура – 450–550 °С, объемная скорость подачи сырья – 2 ч⁻¹) (табл. 3). Результаты свидетельствуют о том, что хлорферратная добавка способствует к более глубокой конверсии тяжелого нефтяного сырья с получение высоких выходов целевых продуктов. Так, при температуре 550 °С выходы олефинов состава C₂–C₄ при использовании каталитической системы НУmmm с 10%-ной хлорферратной добавкой составляют 19.78% мас., а без модификации – 10.64% мас. Выходы светлых и бензиновой фракции также преобладают при использовании металлокомплексной каталитической системы во всем температурном интервале (450–550 °С). Образование коксовых отложений на поверхности обеих опытных каталитических систем находится в пределах 1.60–2.16 % мас.

Таким образом, разработанная металлокомплексная каталитическая система – НУmmm с 10%-ной хлорферратной добавкой проявила исключительную активность и селективность при термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья в условиях каталитического крекинга (при сравнении с исходным немодифицированным образцом каталитической системы) с получением высоких выходов газообразных углеводородов, олефинов состава C₂–C₄, светлых и бензиновой фракции.

Литература

1. Гурьевских С.Ю., Глазов А.В., Короткова Н.В. Новые горизонты развития катализаторного производства // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2015.– №8.– С.36-37.
2. Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B. Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil Over E-CAT/MCM-41 // Catalyst. Kinetics and Catalysis.– 2016.– V.57.– Pp.610-616.
3. Minsker K.S., Ivanova S.R., Biglova R.Z. Complexes of metal chlorides with proton donors – promising

1. Guryevskikh S.Yu., Glazov A.V., Korotkova N.V. *Novye gorizonty razvitiya kataliticheskogo proizvodstva* [New horizons for the development of catalytic production]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2015, no.8, pp.36-37.
2. Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B. [Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil Over E-CAT/MCM-41]. *Catalyst. Kinetics and Catalysis*, 2016, vol.57, pp.610-616.
3. Minsker K.S., Ivanova S.R., Biglova R.Z. [Complexes of metal chlorides with proton donors – promising

References

- polyfunctional catalysts for electrophilic processes // Russ. Chem. Rev. – 1995. – V.64, №5. – Pp.429-444.
4. Конторович А.Э., Эдер Л.В. Новая парадигма стратегии развития сырьевой базы нефтедобывающей промышленности Российской Федерации // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2015. – №5. – С.8-17.
 5. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Бикбулатов Ш.Н., Матюшкин С.Н., Новикова В.Д. Каталитическое расщепление мазута на модифицированном металлхлоридном катализаторе // Баш. хим. ж. – 2022. – Т.29, №3. – С.78-83.
 6. Avbenake O.P., Al-Hajri R.S., Jibril B.Y. Catalytic upgrading of heavy oil using NiCo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Effect of initial atmosphere and water-gas shift reaction // Fuel. – 2019. – V.235. – Pp.736-743.
 7. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 627 с.
 8. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Султанова М.Р. Расщепление мазута на хлорферратном катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2023. – №9. – С.7-9.
 9. 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.
 10. Ахмадова Х.Х., Мадаева А.Д. Первые исследования по применению катализаторов в процессе крекинга // История и педагогика естествознания. – 2023. – №3-4. – С.29-33.
 11. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Гумерова Э.Ф., Бикбулатов Ш.Н. Расщепление тяжелого вакуумного газойля на цеолитсодержащем // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. – №6. – С.15-18.
 12. Chalov K.V., Lugovoy Yu.V., Doluda V.Yu., Sidorov A.I., Sulman M.G., Kosivtsov Yu.Yu., Tkachenko O.P., Sulman E.M. Influence of metal chlorides on oil-slime thermocatalytic processing // Chem. Eng. J. – 2014. – V.238. – Pp. 219- 226.
 13. Guisnet M., Gnep N.S., Aittaleb D., Doyemet Y.J. Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons: VI. Aromatization of C₂–C₄ alkanes on H-ZSM-5 – Reaction mechanisms // Appl. Catal. A Gen. – 1992. – V.87, №2. – Pp. 255-270.
 14. Hou X., Zhao L., Zhenzhou M., Bochong M., Chen F., Tingting C. Effects of Operating Conditions on the Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolites in n-Pentane Cracking // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. – 2021. – V.23, №1. – Pp. 67-75.
 15. Сахибгареев С.Р., Бадикова А.Д., Цадкин М.А., Султанова М.Р., Магсумова Л.Ф. Термокаталитическая деструкция мазута в присутствии хлорферратного катализатора // Баш. хим. ж. – 2023. – Т.30, №3. – С.58-63.
 4. Kontorovich A.E., Eder L.V. *Novaya paradigma strategii razvitiya syr'yevoy bazy nefte dobyvayushchey promyshlennosti Rossiyskoy Federatsii* [A new paradigm for the development strategy of the raw material base of the oil industry of the Russian Federation]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravleniye* [Mineral Resources of Russia. Economics and management], 2015, no.5, pp.8-17.
 5. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Bikbulatov S.N., Matyushkin S.N., Novikova V.D. Kataliticheskaya konversiya mazuta na modifitsirovannom metalokhloridnom katalizatore [Catalytic conversion of fuel oil on a modified metal chloride catalyst]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, no.3, pp.78-83.
 6. Avbenake O.P., Al-Hajri R.S., Jibril B.Y. [Catalytic upgrading of heavy oil using NiCo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Effect of initial atmosphere and water-gas shift reaction]. *Fuel*, 2019, vol.235, pp.736-743.
 7. Akhmetov S.A. *Tekhnologiya glubokoy pererabotki nefi i gaza* [Technology of deep processing of oil and gas: a textbook for universities]. Ufa, Gilem Publ., 2002, 627 p.
 8. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Sultanova M.R. *Rasshchepleniye mazuta na khlorferratnom katalizatore* [Fuel oil splitting on a chloroferrate catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and oil refining chemistry], 2023, no.9, pp.7-9.
 9. Badikova A.D., Tsadkin M.A., Sakhibgareev S.R., Gumerova E.F., Rullo A.V. *Kataliticheskii kreking mazuta na tseolitsoderzhashchem ferratnom katalizatore* [Catalytic cracking of fuel oil on a zeolite-containing ferrate catalyst]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2022, no.3(631), pp.43-47.
 10. Akhmadova H.H., Madayeva A.D. *Pervyye issledovaniya po primeneniyu katalizatorov v protsesse krekinga* [First studies on the use of catalysts in the cracking process]. *Istoriya i pedagogika estestvoznaniya* [History and pedagogy of natural science], 2023, no.3-4, pp.29-33.
 11. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F., Bikbulatov Sh.N. *Rasshchepleniye tyazhologo vakuumnogo gazoylya na tseolitsoderzhashchem* [Splitting of heavy vacuum gas oil on zeolite-containing oil]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2022, no.6, pp.15-18.
 12. Chalov K.V., Lugovoy Yu.V., Doluda V.Yu., Sidorov A.I., Sulman M.G., Kosivtsov Yu.Yu., Tkachenko O.P. [Influence of metal chlorides on oil-slime thermocatalytic processing]. *Chem. Eng. J.*, 2014, vol.238, pp. 219- 226.
 13. Guisnet M., Gnep N.S., Aittaleb D., Doyemet Y.J. [Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons: VI. Aromatization of C₂–C₄ alkanes on H-ZSM-5 – Reaction mechanisms]. *Appl. Catal. A Gen.*, 1992, vol.87, i.2, pp.255-270.
 14. Hou X., Zhao L., Zhenzhou M., Bochong M., Chen F., Tingting C. [Effects of Operating Conditions on the Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolites in n-Pentane Cracking]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2021, vol.23, is.1, pp.67-75.
 15. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Tsadkin M.A., Sultanova M.R., Magsumova L.F. *Termokataliticheskaya destruktziya mazuta v tekhnologii khlorferratnogo katalizatora* [Thermocatalytic destruction of fuel oil in the technology of chloroferrate catalyst]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.3, pp.58-63.