

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ МАЗУТА В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАХЛОРФЕРРАТА НАТРИЯ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЮЩЕМ НОСИТЕЛЕ

© 2025 г. С. Р. Сахибгареев^{1, *}, А. Д. Бадикова¹, И. М. Борисов¹, М. Р. Султанова¹,
А. Н. Хазипова²

¹ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Уфа, 450064 Россия

²Институт нефтехимии и катализа (ИНК) УФИЦ РАН, Уфа,
450075 Россия

*E-mail: samat.sax2014@yandex.ru

Поступила в редакцию 21 июня 2024 г.

После доработки 23 сентября 2024 г.

Принята в печать 30 марта 2025 г.

В статье представлены результаты исследования термокаталитического превращения мазута западносибирской нефти в реакторе проточного режима подачи сырья при атмосферном давлении на 94%-ном декатионированном цеолите Y в H-форме с микро-, мезо-, макропористой иерархической структурой, с нанесением на него комплексной соли NaFeCl_4 в количестве 5 мас.%. Установлено, что в синтезированном катализаторе внесение соли практически не изменяет степень кристалличности носителя, которая составила 89,93%. Показано, что ионный обмен Na^+ на H^+ повышает термическую стабильность носителя, а модифицированная каталитическая система термически достаточно стабильна: при температуре 700°C потеря массы не превышает 6%. Установлено, что выход газообразных продуктов $\text{C}_1\text{--C}_4$ возрастает с повышением температуры и времени контакта мазута как с немодифицированным носителем, так и с модифицированной каталитической системой (снижение объемной скорости подачи сырья). Показано, что жидкие продукты являются промежуточными соединениями термокаталитической деструкции мазута, т.е. не только образуются, но и каталитически расходуются с образованием более низкомолекулярных углеводородов. Для получения целевых продуктов термокаталитической деструкции мазута (газы или жидкие нефтепродукты) желаемого состава следует экспериментально подбирать температуру процесса и объемную скорость подачи сырья, учитывая параллельно-последовательные стадии крекинга.

Ключевые слова: мазут, термокаталитическая деструкция, тетрахлорферрат натрия, цеолитсодержащие носители

DOI: 10.31857/S0028242125010011, EDN: LKZFYD

Использование тяжелых нефтяных остатков (ТНО) в термокаталитических процессах позволяет не только расширить спектр сырьевых объектов нефтехимии и разнообразных углеводородных топлив, но и способствует повышению степени переработки нефти, как актуальной проблемы сегодняшнего дня [1]. В настоящее время на российских НПЗ средняя глубина нефтепереработки составляет около 85%. Решение этой задачи требует разработки новых инновационных технологий и высокоактивных катали-

тических систем, позволяющих перерабатывать высококипящее нефтяное сырье с получением целевых продуктов. Так, в работах ряда исследователей были предложены новые методы преобразования тяжелого нефтяного сырья, такого как мазут, в легкие углеводороды [2, 3], вакуумный остаток [4–7] и вакуумный газойль [8–12]. В настоящее время в мире известны технологии RCC, R2R и НОС, позволяющие эффективно перерабатывать мазут в целевые продукты в присутствии цеолитсодержащих катализаторов, где выходы

достигают $\approx 55\text{--}65$ об.% бензиновой фракции (н.к. — 220°C) и $22\text{--}28$ об.% $\Sigma\text{C}_3\text{--C}_4$ углеводородов [13].

Увеличение глубины переработки нефти в первую очередь связано с внедрением инновационных высокоэффективных технологических схем на НПЗ, а также с разработкой новых катализаторов для деструктивно-каталитических процессов [10–16].

Авторы работ [3, 9, 17, 18] разработали новые каталитические системы с применением пористых носителей: цеолиты различных марок, оксид алюминия, диоксид кремния. Данные типы носителей интересны наличием развитой поверхности, низкой стоимостью производства и дешевизной. Особо следует отметить цеолитсодержащие каталитические системы, которые демонстрируют высокую активность и селективность по сравнению с другими пористыми катализаторами [9]. Такие цеолиты, как ZSM-5 и Y, являются эффективными катализаторами для селективного получения легких олефинов. Это связано с их мезопористой структурой, обеспечивающей эффективную диффузию малых молекул.

В исследованиях [19, 20] описаны разнообразные методы промотирования цеолитсодержащих носителей, в частности ионный обмен с целью увеличения кислотных свойств и активности каталитических систем в термодеструктивных процессах. В качестве примера можно привести глубокое декатионирование образцов носителей (замена ионов Na^+ на H^+) в присутствии неорганических солей — нитрата или хлорида аммония. Такие изменения поверхностей носителей способствуют значительному увеличению кислотных и дегидрирующих свойств каталитических систем [3, 13]. Особо следует отметить промотирование поверхности носителей металлокомплексными соединениями для синтеза высокоактивных и селективных каталитических систем комплексного действия для термодеструктивных процессов тяжелого нефтяного сырья [5, 21].

Авторами [22] также показано, что каталитические системы в виде расплавов, получаемых спеканием солевых пар LiCl--KCl , NaCl--CuCl_2 , CuCl--ZnCl_2 , NaCl--ZnCl_2 , KCl--ZnCl_2 , KCl--FeCl_3 , CuCl--CaCl_2 , могут быть использованы в процессах каталитического крекинга различного углеводородного сырья, в том

числе тяжелого нефтяного сырья, с образованием газообразных продуктов (3,8–6,9 мас.%), бензиновой фракции (9,3–13,5 мас.%), дизельной фракции (51,6–67,8 мас.%), газойля (8,8–12,8 мас.%) и твердых коксообразных продуктов (19,5–28,7 мас.%).

В работе [23] показано, что использование цеолитсодержащего катализатора HYmm с 5%-ной добавкой активного металлхлоридного комплекса (тетрахлорферрат натрия) позволяет эффективно и селективно перерабатывать тяжелое нефтяное сырье (тяжелый вакуумный газойль) при относительно низких температурных режимах $400\text{--}550^\circ\text{C}$ в диапазоне скоростей подачи сырья от 1,75 до $2,5\text{ ч}^{-1}$ с получением высоких выходов низших олефинов состава $\text{C}_2\text{--C}_4$ — более 11,5 мас.% и бензиновой фракции — 19,7 мас.%, а наибольший выход светлых углеводородов составляет 37,0 мас.%.

Таким образом, увеличение глубины переработки высококипящего нефтяного сырья и интенсификация термокatalитических процессов с применением новых каталитических систем является важной и актуальной задачей нефтеперерабатывающей отрасли.

Цель работы — разработка теоретических основ технологии каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья в присутствии цеолитсодержащего катализатора HYmm с 5%-ной добавкой активного металлхлоридного комплекса (тетрахлорферрат натрия).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Совместно с научным коллективом «Лаборатории приготовления катализаторов» Института нефтехимии и катализа ФГБНУ УФИЦ РАН был синтезирован активный носитель каталитической системы [24] — глубоко декатионированный цеолит Y в H-форме (HYmm, степень декатионирования 94%) с иерархической структурой: микро-, мезо-, макропористый. Полученный цеолит был использован в качестве активной основы для дальнейшего нанесения на него каталитически активной металлхлоридной добавки. Для получения активного носителя цеолитную пасту NaY пропускали через шнек, полученные экструдаты высушивали в сушильном шкафу при температуре $120\text{--}140^\circ\text{C}$ на протяжении 4 ч. После сушки экструдаты измельчали и получали гранулы длиной 3–5 мм и диаметром 1,6 мм.

Ионный обмен. Цеолит подвергали обработке путем ионного обмена. Реакции ионного обмена катионов Na^+ на NH_4^+ в кристаллической решетке цеолита NaY проводили в термостатированной водяной бане при интенсивном перемешивании смеси порошка цеолита с раствором хлорида аммония (NH_4Cl). При этом концентрация ионов аммония в растворе составляла 75 г/л, температура поддерживалась на уровне 85°C и время эксперимента составляло 1 ч.

Приготовление металлхлоридной каталитической системы на основе неорганических хлоридов. Термокаталитическую деструкцию мазута западносибирской нефти проводили в присутствии металлокомплексной каталитической системы на основе цеолитсодержащего носителя HYmmn с активной электрофильной добавкой NaFeCl_4 .

Для получения комплексной соли, выступающей в качестве активной металлхлоридной добавки каталитической системы, в лабораторный реактор загружали шихту исходных безводных солей NaCl^1 и FeCl_3^2 . После этого колбу погружали в масляную баню, в которой поддерживали эвтектическую для данной солевой смеси температуру $313 \pm 1^\circ\text{C}$. Синтез комплексной соли осуществляли при постоянном перемешивании до образования расплава. Спекание проводили до образования однородной массы в течение 15–20 мин. В дальнейшем полученную электрофильную добавку в виде расплава наносили на предварительно прокаленный при 350°C цеолитсодержащий носитель [24].

Рентгенофазовый анализ и сканирующая микроскопия. Рентгенограммы исходного носителя и носителя с модификацией записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance с CuK_α -анодом ($\lambda = 0,1542$ нм), работающем при напряжении 40 кВ и токе 30 мА. Съемку дифрактограмм проводили в диапазоне углов от 5° до 40° с размером шага $0,05^\circ$ на шаг и временем пребывания 12 с на шаг.

Расчет величины относительной степени кристалличности (ОСК) выполняли согласно стандартному методу испытаний для определения относительных интенсивностей рентгеновской дифракции цеолитсодержащих материалов (ASTM D 3906-03). Так как показатели интен-

сивности пиков на дифрактограмме достаточно высоки, расчет выполняли по 9 пикам, входящим в интервал углов дифракции 2θ : 5° – 35° . В качестве стандартного образца со степенью кристалличности 100% взята структура исходного цеолита Y в H-форме. С использованием программного обеспечения Origin рассчитаны площади рентгеновских пиков.

Для расчета ОСК использовали соотношение:

$$\text{ОСК} = \frac{\sum S_{\text{обр}}}{\sum S_{\text{ст}}} \times 100\%,$$

где $\sum S_{\text{обр}}$ — сумма площадей пиков образца после кислотной обработки, $\sum S_{\text{ст}}$ — сумма площадей пиков стандартного образца.

Морфологию частиц металлхлоридной каталитической системы изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi Regulus 8230 с холодной автоэмиссионной электронной пушкой и разрешением 0,9 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Методика определения равновесных адсорбционных емкостей каталитических систем. Равновесные адсорбционные емкости металлхлоридных каталитических систем изучали методом эксикатора [19], где определение полного насыщения образцов каталитических систем осуществлялись парами следующих адсорбатов: вода (для определения объема микропор), бензол (макропор) или *n*-гептан (мезопор) в стандартных условиях испытаний (20°C и давление 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 составляло 36 ч.

Методика дифференциального термического анализа каталитических систем. Термическую стабильность опытных каталитических систем изучали на установке Thermoscan-2, в которой масса навески образца изменяется по мере уве-

¹ ГОСТ 4233-77. Стандарт реактивы. Натрий хлористый.

² ТУ 6-00-05763458-129-91. Железо хлорное безводное.

личения 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°C на протяжении 1 ч. После этого отбирали навеску образца каталитической системы массой 1 г. Исследование проводилось в диапазоне температур от 25 до 1000°C при скорости нагрева 1°C в минуту. Образцы каталитических систем помещались в кварцевые сосуды вместимостью 0,5 см³.

Методика определения физико-химических показателей тяжелого нефтяного сырья. Определение физико-химических показателей мазута западносибирской нефти проводились ГОСТированными и исследовательскими методами: плотность по ГОСТ 3900-2022³; выход фракций — ГОСТ 11011-85⁴; содержание воды — ГОСТ 2477-2014⁵; групповой углеводородный состав тяжелых нефтепродуктов — по методике АО «Институт нефтехимпереработки» (ИНХП) [25]; содержание механических примесей — ГОСТ 6370-2018⁶; общее содержание серы — ГОСТ 32139-2019⁷; температура вспышки в закрытом тигле — ГОСТ 6356-75⁸; вязкость — ГОСТ 33-2016⁹.

Методика проведения термокаталитической деструкции в проточной системе. Термокаталитические превращения мазута западносибирской нефти проводили на лабораторной установке в реакторе проточного типа с объемом обогреваемой зоны 250 см³. В реактор насыпали слой каталитической системы в виде гранул общей массой 5 г. Затем предварительно разогретый мазут массой 15 г при помощи перистальтического насоса типа РР-2-1Б подавали в реактор с объемной скоростью подачи сырья в интервале от 1 до 3 ч⁻¹. Обогрев реакционной зоны проводили с использованием трубчатой печи Unix в температурном диапазоне 450–550°C. Часть газообразных продуктов термокаталитической деструкции в виде дистиллята конденсируются в системе холодильников и поступают в приемники, а несконденсированные га-

зообразные соединения выводятся через ловушку в барабанный счетчик с жидкостным затвором.

Схема экспериментальной лабораторной установки приведена на рис. 1.

Идентификацию газообразных соединений и определение концентрации анализируемых компонентов осуществляли на газовом хроматографе «Хроматэк — Кристалл 5000» на капиллярной колонке с использованием детектора ДТП. Состав жидких продуктов анализировали

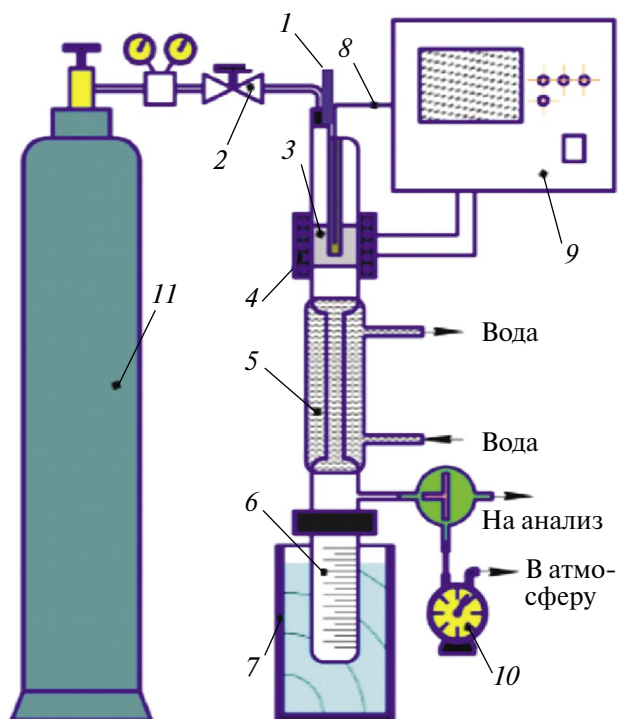


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки термокаталитической переработки высококипящего нефтяного сырья с насыпным слоем катализатора: 1 — узел ввода сырья, 2 — редуктор давления, 3 — стеклянный реактор с катализатором, 4 — трубчатая печь, 5 — холодильник Либиха, 6 — приемник дистиллята, 7 — резервуар для охлаждения, 8 — термомпара, 9 — электронный регулятор температуры, 10 — счетчик газовый барабанный ГСБ-400М, 11 — баллон с инертным газом.

³ ГОСТ 3900-2022. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

⁴ ГОСТ 11011-85. Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2.

⁵ ГОСТ 2477-2014. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.

⁶ ГОСТ 6370-2018. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей.

⁷ ГОСТ 32139-2019. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

⁸ ГОСТ 6356-75. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.

⁹ ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости.

на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 (США) с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms, выходы этих продуктов были рассчитаны с использованием калибровочных данных модельных смесей углеводородов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве сырья для процесса каталитической конверсии использовался мазут западно-сибирской нефти с установки АВТЗ, цеха № 2 НУНПЗ. Его физико-химические показатели и состав представлены в табл. 1, 2.

Как видно из данных табл. 1, в составе объекта исследования доминируют фракции с температурой кипения выше 500°C (60,92 мас.%) и фракция с температурой кипения 350°C (26,20 мас.%). Кроме этого, необходимо отметить высокое содержание сераорганических соединений.

На начальном этапе провели изучение физико-химических свойств синтезированного катализа-

Таблица 1. Физико-химические характеристики и показатели мазута западносибирской нефти

Показатели	Значения
Плотность, г/см ³	0,972
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	105
Содержание, мас.%	
вода	<0,04
сера	~3,0
механические примеси	~0,9
Кинематическая вязкость при температуре	
70°C	138,1
100°C	55,5
Начало кипения, °C	170
Выход фракций (в мас.%) при температуре, °C	
350	26,20
370	0,96
400	2,39
420	0,91
440	0,68
460	1,55
480	1,54
500	4,28
500+	60,92
Потери	0,60

Таблица 2. Групповой углеводородный состав мазута западносибирской нефти

Углеводороды	Содержание, мас.%
Парафино-нафтеновые	23,8
Арены	
легкие	19,2
средние	5,8
тяжелые	27,8
Смолы	20,7
Асфальтены	2,7

тора на основе образцов с различными величинами равновесной адсорбционной емкости пор (табл. 3). Ранее в наших исследованиях было показано, что нанесение 5 мас.% активной электрофильной добавки NaFeCl₄ с размерами частиц 1–3 мм на цеолитсодержащий носитель HҮmmm позволяет получать активную каталитическую систему [12].

По результатам табл. 3 видно, что модифицирование поверхности носителя металлхлоридным комплексом приводит к незначительному уменьшению суммарного объема пор на 0,02 см³/г по сравнению с исходным носителем.

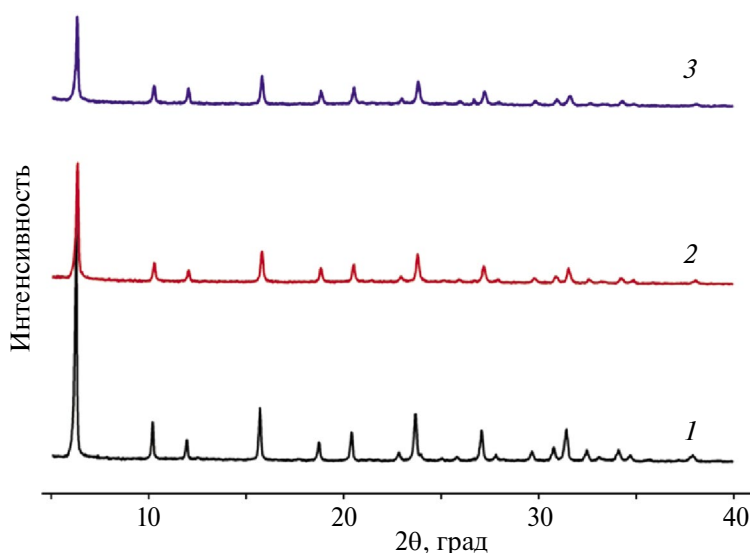
На рис. 2 показаны рентгенограммы образцов цеолита Y в диапазоне сканирования (2θ): от 5° до 40° с шагом 4 град/мин. Рентгенограмма катализатора HҮmmm + 5% активной добавки отражает все типичные пики исходных цеолитов NaY и HҮmmm. Это означает, что при модификации активной добавкой каталитической основы не происходит разрушения пористой структуры цеолита. Девять пиков при 5,65°, 10,25°, 12,03°, 15,61°, 18,33°, 20,45°, 24,07°, 26,91° и 31,63° подтверждают алюмосиликатную структуру цеолита NaY.

Из рентгенограмм следует, что образцы практически не теряют относительную степень кристалличности решеток цеолита, а образование аморфизированных частей несущественно. Степень кристалличности для модифицированного цеолита HҮmmm + 5% активной добавки составила 89,83%.

Еще одна важная характеристика гетерогенного катализатора — его термостабильность. Оценку устойчивости катализатора, представляющего собой глубокодекатионированную

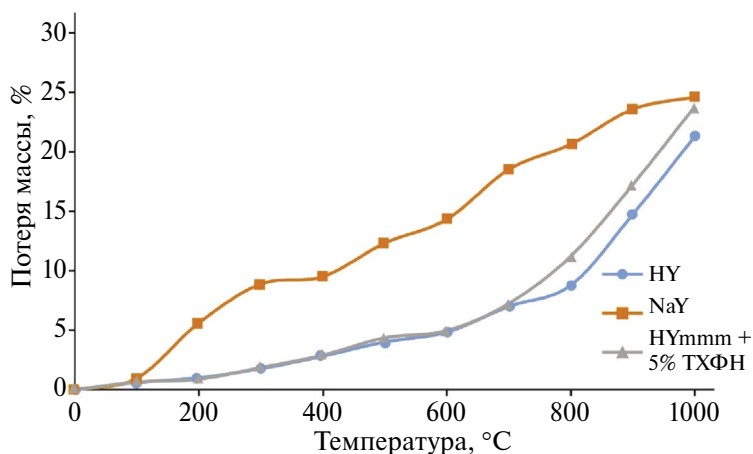
Таблица 3. Характеристики пористой структуры образцов катализаторов

Образец	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}, \text{нм}$
NaY	0,31	0,18	0,22	0,71	59,1
HYmmm	0,27	0,12	0,20	0,59	12,5
HYmmm + 5% активной добавки	0,24	0,14	0,19	0,57	11,8

**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов цеолита Y: 1) NaY; 2) HYmmm; 3) HYmmm + 5% активной добавки.

форму цеолита HYmmm с 5%-ной активной добавкой металлхлоридного комплекса, осуществляли методом дифференциального термического анализа (дериватография). Результаты дериватографических исследований приведены на рис. 3.

Результаты дериватографических исследований показывают, что, во-первых, металлхлоридный катализатор обладает высокой термической стабильностью и устойчивостью — например, при 700°C потеря массы составляет не более 6%. Во-вторых, ион-

**Рис. 3.** Дериватограммы образцов цеолитов NaY, HYmmm, HYmmm + 5% активной добавки.

ный обмен Na^+ на H^+ повышает стабильность каталитической основы НУ. В-третьих, даже при 1000°C потеря массы металлхлоридного катализатора в сравнении с исходным носителем НУmm составляет менее 3,0 мас.%. Следовательно, данную каталитическую систему можно применять при достаточно высоких температурах, проводить термокаталитическую деструкцию ТНО с высокой скоростью и повысить конверсию реагентов. С другой стороны, использование такой каталитической системы позволяет снизить затраты на замену и регенерацию катализатора.

На рис. 4 приведены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исходного цеолитсодержащего носителя НУmm и образца катализатора на его основе после нанесения комплексного соединения. Видно, что цеолитсодержащий носитель НУmm представляет собой сростки кристаллов кубической морфологии, характерной для цеолитов со структурой FAU и размером от 0,5 до 1 мкм. Введение в состав носителя комплексного соединения приводит к формированию более крупных агрегатов кристаллов размером от 3 до 5 мкм, пустое пространство между которыми, по-видимому, заполнено комплексным соединением.

Синтезированный катализатор проявляет каталитическую активность в процессе термокаталитической конверсии мазута при варьировании как температуры, так и скорости

подачи сырья. В табл. 4 и 5 представлены результаты термокаталитической деструкции мазута западносибирской нефти в температурном диапазоне $400\text{--}550^\circ\text{C}$ (с шагом 50°C) и объемной скорости подачи сырья $1\text{--}3\text{ ч}^{-1}$ (с шагом 1 ч^{-1}) при использовании немодифицированного НУmm и модифицированной каталитической системы НУmm + 5% активной добавки. В модельном опыте без носителя НУmm и катализатора НУmm + 5% тетрахлорферрата натрия наблюдается мизерная деструкция мазута с образованием продуктов бензиновой и керосиновой фракций в следовых количествах.

Выход светлых фракций с температурой кипения ниже 350°C и выходы бензиновой фракции определяли методом ХМС-анализа с использованием температур кипения анализируемых продуктов. Количественный анализ этих продуктов реакции проводили с использованием калибровочных данных специально приготовленных модельных смесей углеводородов различного строения (табл. 4). Выход керосиново-газойлевой фракции с температурой кипения выше 350°C находили по разности общего выхода жидких продуктов и выхода светлых (табл. 4).

Сопоставительный анализ данных табл. 4 и 5 позволяет сделать следующее заключение: с возрастанием температуры крекинга увеличивается доля газов при термокаталитической деструкции мазута. Данная закономер-

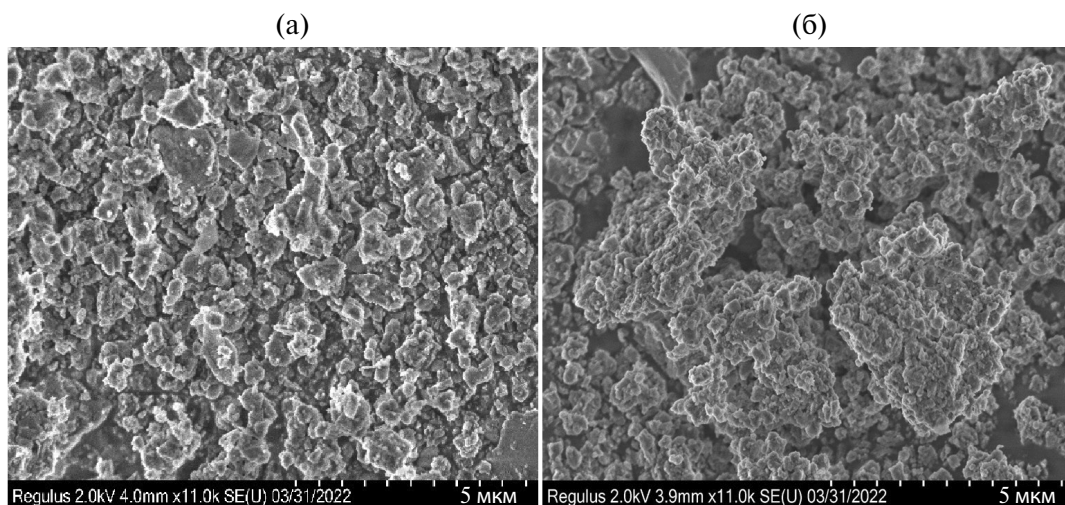


Рис. 4. СЭМ-изображения: а) исходного носителя НУmm X1000; б) металлхлоридного катализатора X1000.

Таблица 4. Материальный баланс каталитической переработки мазута на H_Ymm при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹

Показатели	Температура, °C			
	400	450	500	550
Выход газообразных продуктов, мас.%	8,5	11,5	21,0	27,8
H ₂ S	0,5	0,6	0,6	0,6
Состав газа, мас.%				
CH ₄	1,8	2,4	4,4	5,9
C ₂ H ₄	1,4	1,7	2,7	3,9
C ₂ H ₆	0,8	1,2	1,6	2,8
C ₃ H ₆	1,0	1,2	2,0	1,9
C ₃ H ₈	0,7	1,0	2,5	2,4
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	0,5	0,6	1,5	2,1
Σ <i>изо</i> , α-C ₄ H ₈	0,9	1,2	2,0	2,9
<i>н</i> -C ₄ H ₁₀	0,4	0,7	1,6	2,1
<i>транс</i> -C ₄ H ₈	0,3	0,5	1,3	1,8
<i>цис</i> -C ₄ H ₈	0,2	0,4	0,9	1,4
ΣC ₂ –C ₄ олефинов, мас.%	3,8	5,0	8,9	11,9
ΣC ₄ -олефинов, мас.%	1,4	2,1	4,2	6,1
Выход жидких продуктов, мас.%	87,6	84,3	74,5	67,6
Состав жидких продуктов, мас.%				
Выход светлых фракций с температурой кипения ниже 350°C / выход бензиновой фракции	30,5 / 12,9	29,3 / 14,2	33,7 / 17,6	34,0 / 19,7
Выход керосиново-газойлевой фракции с температурой кипения выше 350°C	57,1	55,0	40,8	33,6
Выход кокса, мас.%	3,9	4,2	4,5	4,6

ность характерна и для немодифицированного H_Ymm и модифицированной каталитической системы H_Ymm + 5% активной добавки. Однако есть существенные различия по образованию олефиновых углеводородов при использовании модифицированного образца каталитической системы. Так, например, при объемной скорости подачи сырья 2 час⁻¹ и температуре 550°C выход ненасыщенных углеводородов состава C₂–C₄ при использовании немодифицированного H_Ymm

достигает лишь показателя 11,9 мас.%, а в случае модифицированной каталитической системы H_Ymm + 5% активной добавки — 17,30 мас.%. Также иная закономерность проявляется для процессов образования светлых продуктов: с повышением температуры каталитического крекинга мазута на поверхности исходного носителя H_Ymm и модифицированного катализатора снижается суммарный выход жидких продуктов (табл. 4 и 5). При этом по-разному меняется состав жидких

Таблица 5. Материальный баланс каталитической переработки мазута на катализаторе $\text{H}\gamma\text{mmm}$ + 5% активной добавки при различных объемных скоростях подачи сырья

Объемная скорость подачи сырья, ч^{-1}	1			2			3		
Температура, $^{\circ}\text{C}$	450	500	550	450	500	550	450	500	550
Выход газообразных продуктов, мас.%	20,1	29,3	41,8	11,2	20,1	29,5	7,60	10,9	18,5
H_2S	0,5	0,3	0,4	0,2	0,2	0,4	следы	0,3	0,2
Состав газа, мас.%:									
CH_4	2,5	3,8	4,7	1,2	1,5	2,4	0,5	0,7	1,1
CO_2	следы	0,1	следы	следы	0,1	0,1	следы	следы	следы
C_2H_4	3,5	5,2	6,6	1,6	3,5	5,6	0,9	1,2	2,4
C_2H_6	2,8	4,6	6,1	1,2	2,6	4,4	1,0	1,4	1,8
C_3H_6	3,2	4,8	6,9	1,9	3,7	5,0	1,1	1,7	3,8
C_3H_8	2,7	2,5	5,7	1,4	2,7	3,4	0,8	0,9	1,6
<i>изо</i> - C_4H_{10}	2,2	2,1	3,0	0,4	0,3	0,6	0,5	0,9	0,5
Σ <i>изо</i> , α - C_4H_8	1,1	2,9	4,2	1,6	3,5	3,8	1,3	1,4	4,2
<i>н</i> - C_4H_{10}	1,4	1,6	1,2	1,3	1,3	0,9	1,2	1,6	1,2
<i>транс</i> - C_4H_8	0,2	0,9	1,7	0,3	0,4	1,7	0,2	0,5	1,4
<i>цис</i> - C_4H_8	следы	0,5	1,3	0,1	0,3	1,2	0,1	0,3	1,4
ΣC_2 – C_4 олефинов, мас.%	8,0	14,3	20,7	5,5	11,4	17,3	3,0	5,1	13,2
ΣC_4 олефинов, мас.%	1,3	4,3	7,2	2,0	4,2	7,0	1,6	2,2	7,0
Выход жидкой фракции, мас.%	75,8	66,0	52,87	85,6	75,3	65,4	89,9	85,0	77,3
Состав жидких продуктов, мас.%:									
Выход светлых фракций с температурой кипения ниже 350°C / выход бензиновой фракции	43,0 / 8,4	37,8 / 7,5	29,5 / 7,1	52,4 / 14,1	44,3 / 12,8	37,0 / 11,6	69,4 / 10,2	68,3 / 8,8	61,5 / 7,9
Выход керосиново-газойлевой фракции с температурой кипения выше 350°C	32,8	28,2	23,3	33,2	31,0	28,4	20,5	16,7	15,8
Выход кокса, мас.%	4,1	4,7	5,4	3,2	4,6	5,1	2,5	4,1	4,2

углеводородов. Так, при применении исходного носителя $\text{H}\gamma\text{mmm}$ в качестве катализатора выход бензиновой фракции возрастает, но существенно снижается выход керосиново-газойлевой фракции (табл. 4). Каталитическое воздействие модифицированного катализатора с ростом температуры проявляется в снижении выхода и светлых нефтепродуктов, и входящей в его состав бензиновой фракции (табл. 5). Такое изменение состава газообразных и жидких продуктов при использовании модифицированного образца очевидно связано с влиянием кислой электрофильной добавки комплексной соли тетрахлорферрата

натрия, проявляющей исключительную активность в процессах деструкции высоко- и низкомолекулярных углеводородов [26]. Различия в поведении образцов каталитических систем в термодеструктивных процессах можно объяснить следующим образом: очевидно, что немодифицированная и модифицированная каталитические системы отличаются строением каталитически активных центров — более того, вероятно, они отличаются также количеством этих центров. Вследствие этого, видимо, по-разному образуются обратимые равновесные активные комплексы с различными молекулами углеводородов в составе мазута, ко-

торые будут отличаться значениями констант равновесия, а значит, и концентрацией.

Такой экспериментальный факт свидетельствует также о том, что жидкие углеводороды являются промежуточными продуктами термokatалитического крекинга мазута, т.е. не только образуются в реакции, но и расходуются с образованием газообразных продуктов (поэтому возрастает выход газов). Эта концепция находит подтверждение также экспериментальными данными о взаимосвязи каталитического действия системы $\text{H}_2\text{Ymm} + 5\%$ активной добавки на крекинг мазута и времени контакта сырья с катализатором. Изменение объемной скорости подачи сырья фактически отражает варьирование времени контакта сырья с каталитической системой. Например, при температуре 450°C и при варьировании объемной скорости подачи сырья от 3 до 1 ч^{-1} выход фракции светлых нефтепродуктов снижается с 69,4 до 52,4 и 43,0 мас.%. При этом выход бензиновой фракции составляет 10,2, 14,1 и 8,4 мас.% (табл. 5). Эти данные также однозначно подтверждают, что светлые нефтепродукты, включая бензин, являются промежуточными продуктами при термokatалитической деструкции мазута, превращаясь в более низкомолекулярные углеводороды. Причем чем выше температура процесса, тем более высокая степень деструкции этих промежуточных углеводородов. Подобная зависимость выхода керосино-газойлевой фракции от времени контакта с мазутом имеет место, но проявляется в меньшей степени (табл. 5). Комбинированное использование электрофильной добавки тетрахлорферрата натрия и цеолитсодержащего носителя в протонированной форме приводит к более высокому выходу олефиновых углеводородов, бензиновой фракции и меньшему коксообразованию каталитической системы в деструктивных процессах тяжелого нефтяного сырья по сравнению с расплавленной каталитической системой [22].

С целью прогнозирования и оптимизации процесса термokatалитического превращения мазута западносибирской нефти проведена статистическая обработка эмпирических данных программным обеспечением STATISTICA. Для анализа вариации переменной отклика (непрерывной случайной величины), т.е. сравнения наборов данных и получения наилучшей модели, проведен параметрический дисперсионный анализ (ANOVA). Основными параметрами термokatалитической деструкции выступают две

переменные X и Y , описывающие температуру реакции ($^\circ\text{C}$) и объемную скорость подачи сырья (ч^{-1}) соответственно. По результатам дисперсионного анализа (ANOVA) при уровне достоверности 95% определены факторы и коэффициенты регрессий выхода газообразных углеводородов и жидкой фракции (табл. 6). Уровень значимости, или p -критерий, позволяет оценить статистически значимые данные, такие как влияние линейных регрессионных моделей температуры (X_L) (L — линейная регрессионная модель), объемной скорости подачи сырья (Y_L), и их совместный вклад в реакцию является значительным при p -критерии менее 0,05. Полученные уравнения по выходам газообразных углеводородов и жидких соединений описывались следующими параметрами: X_L , Y_L , $X_L \times Y_L$, а в уравнениях выходов светлых и бензиновой фракции — X_L , Y_L , Y_Q .

Исходя из значений одночленных коэффициентов моделей, описывающих выходы целевых продуктов — газообразных углеводородов и жидкой фракции, можно выявить, что значимость и достоверность независимых параметров уравнений выхода газообразных углеводородов — $p(X_L) = 0,000194$, $p(Y_L) = 0,041955$, $p(X_L \times Y_L) = 0,009390$ — и выхода жидкой фракции — $p(X_L) = 0,000095$, $p(Y_L) = 0,040843$ и $p(X_L \times Y_L) = 0,007215$ — можно расположить в порядке убывания следующим образом: температура реакции (X_L) > совместное влияние температуры и объемной скорости подачи сырья ($X_L \times Y_L$) > объемная скорость подачи сырья (Y_L).

В табл. 7 представлены результаты дисперсионного анализа (ANOVA) при уровне достоверности 95%, определены факторы и коэффициенты отклика выходов светлых и бензиновой фракции (Q-квадратичной регрессионной модели) с учетом влияния линейных регрессионных моделей температуры (X_L), объемной скорости подачи сырья (Y_L и Y_Q). Однако роль влияния квадратичного параметра температуры (X_Q) и совместного влияния температуры и объемной скорости подачи сырья ($X_L \times Y_L$) являются незначительными при данных условиях проведения процесса, так как p -критерий более 0,05.

Исходя из значений мономиальных коэффициентов моделей, описывающих выходы целевых продуктов — светлых: $p(X_L) = 0,000356$, $p(Y_L) = 0,000041$ и $p(Y_Q) = 0,000026$ — и бензиновой фракции $p(X_L) = 0,000527$, $p(Y_L) = 0,000006$ и $p(Y_Q) = 0,000006$, также можно выявить ряд убывания влияния значимости и достоверности

Таблица 6. Суммарная оценка эффекта выхода газообразных углеводородов и жидкой фракции

Факторы	Газообразные углеводороды: $R^2 = 0,99$					
	коэффициенты регрессии	стандартное отклонение	$t(5)$	p -критерий	–95% доверит. интервал	+95% доверит. интервал
Температура (X_L)	0,2776	0,02849	9,74884	0,000194	0,203	0,3505
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}(Y_L)$	17,9665	6,61422	2,71635	0,041955	0,965	34,9692
$X_L \times Y_L$	–0,0541	0,01317	–4,09568	0,009390	–0,089	–0,0204
Факторы	Жидкая фракция: $R^2 = 0,99$					
	коэффициенты регрессии	стандартное отклонение	$t(5)$	p -критерий	–95% доверит. интервал	+95% доверит. интервал
Коэффициент перехвата	135,2065	12,80615	10,55792	0,000132	102,2872	168,1261
Температура (X_L)	–0,2892	0,02558	–11,3232	0,000095	–0,3543	–0,2232
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}(Y_L)$	–16,2365	5,92819	–2,7380	0,040843	–31,4756	–0,9983
$X_L \times Y_L$	0,0513	0,01184	4,3701	0,007215	0,0211	0,0827

Таблица 7. Суммарная оценка эффекта выхода светлых и бензиновой фракции

Факторы	Светлые: $R^2 = 0,99$					
	Коэффициенты регрессии	Стандартное отклонения	$t(5)$	p -критерий	–95% Дов. интервал	+95% Дов. интервал
Коэффициент перехвата	26,1001	5,735643	4,5502	0,006110	11,3561	40,8443
Температура (X_L)	–0,0834	0,009764	–8,5683	0,000356	–0,1086	–0,0582
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}(Y_L)$	45,5835	3,417759	13,3373	0,000041	36,7972	54,36912
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}(Y_Q)$	–12,5503	0,845671	–14,8409	0,000026	–14,7237	–10,3763
Факторы	Бензиновая фракция: $R^2 = 0,99$					
	Коэффициенты регрессии	Стандартное отклонения	$t(5)$	p -критерий	–95% Дов. интервал	+95% Дов. интервал
Коэффициент перехвата	6,23338	1,514047	4,1171	0,009201	2,34133	10,12532
Температура (X_L)	–0,02032	0,002574	–7,8880	0,000527	–0,02692	–0,01372
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}(Y_L)$	18,71662	0,902183	20,7453	0,000006	16,39758	21,03585
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}(Y_Q)$	–4,51666	0,223233	–20,2326	0,000006	–5,09050	–3,94288

независимых параметров уравнений: объемная скорость подачи сырья (квадратичный параметр Y_Q) > объемная скорость подачи сырья (линейный параметр Y_L) > температура реакции (X_L).

С использованием программного комплекса STATISTICA получены уравнения линейной регрессии, описывающие математические моде-

ли термодеструкции мазута западносибирской нефти:

$$\text{Выход газообразных углеводородов (мас.\%)} = 0,2776X_L + 17,9665Y_L - 0,0541X_L \times Y_L \quad (1)$$

$$\text{Выход жидкой фракции (мас.\%)} = 135,2065 - 0,2892X_L - 16,2365Y_L + 0,0513X_L \times Y_L \quad (2)$$

$$\text{Выход светлых (мас.\%)} = 26,1001 - 0,0834X_L + 45,5835Y_L - 12,5503Y_Q \quad (3)$$

$$\text{Выход бензиновой фракции (мас.\%)} = 6,23338 - 0,02032X_L + 18,71662Y_L - 51666Y_Q. \quad (4)$$

В этих уравнениях каждое слагаемое учитывает вклад объемной скорости подачи сырья и температуры, а также их совместное действие на выход газообразных и жидких продуктов реакции по-разному, т.е. они отличаются не только значениями численных коэффициентов (насколько существенный вклад), но и знаком (положительное или отрицательное влияние). Эти данные в определенной степени согласуются с результатами обсуждения табл. 4 и 5.

На основании полученных уравнений построены контурные графики оптимизации выходов целевых продуктов (рис. 5а–г).

Статистическая обработка экспериментальных результатов позволяет выбрать оптимальные условия термokatалитической деструкции мазута в присутствии металлхлоридного катализатора: объемная скорость подачи сырья в интервале 1,8–2,0 ч⁻¹ и температура — 480–550°C.

ВЫВОДЫ

Проведен синтез каталитической системы путем нанесения 5 мас.% комплексной соли NaFeCl₄ на модифицированный цеолитный носитель HYmm

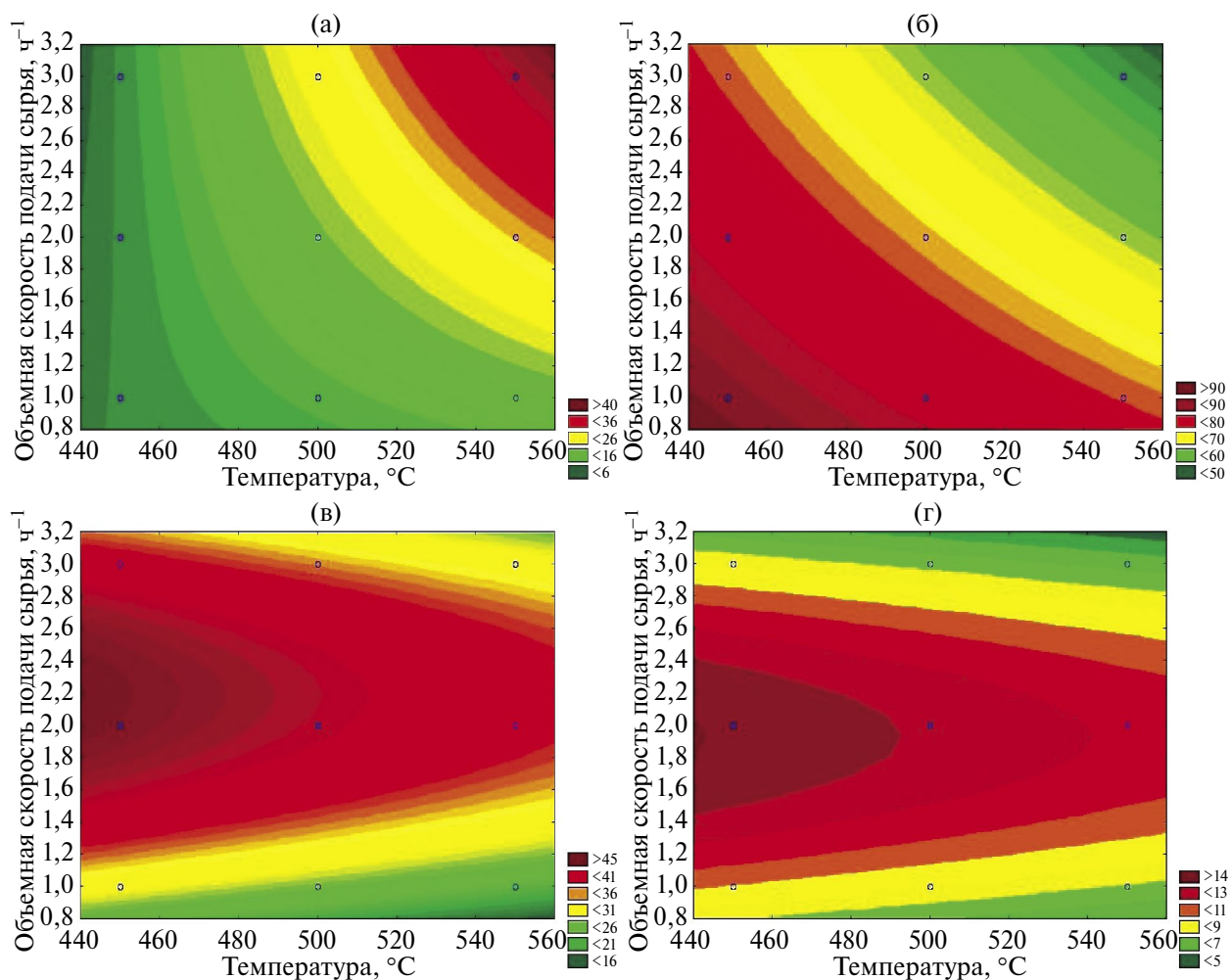


Рис. 5. Контурные графики оптимизации и прогнозирования по выходам целевых продуктов реакции термokatалитической деструкции мазута западносибирской нефти:
а) выход газообразных углеводородов; б) выход жидкой фракции; в) выход светлых;
г) выход бензиновой фракции.

для использования при термokatалитической деструкции мазута. Синтезированный катализатор имеет микро-, мезо-, макропористую иерархическую кристаллическую структуру, термически относительно стабилен вплоть до температуры 700°C.

Изучены температурно-временные закономерности деструкции мазута при использовании как немодифицированного носителя $\text{H}\gamma\text{mmm}$, так и модифицированной системы $\text{H}\gamma\text{mmm} + 5\% \text{NaFeCl}_4$ в интервале температур 400–550°C. На основе сопоставительного анализа материального баланса газообразных и жидких продуктов термokatалитической деструкции мазута выявлены принципиальные различия в закономерностях их накопления. Выход газов возрастает с ростом температуры и времени контакта мазута с катализатором. Жидкие продукты выступают промежуточными соединениями, которые одновременно и образуются, и каталитически расходуются с образованием углеводородов с меньшей молекулярной массой. Вследствие этого при варьировании температуры термokatалитической деструкции мазута и времени контакта сырья с каталитической системой становится переменным выход светлых фракций с температурой кипения ниже 350°C (в том числе бензиновой фракции) и выход керосиново-газойлевой фракции с температурой кипения выше 350°C.

Дальнейшее развитие данной актуальной научной тематики представляется на основе исследования температурно-временных закономерностей термokatалитических превращений под действием данной каталитической системы индивидуальных углеводородов (алканов, циклоалканов и ароматических соединений) или их смесей, моделирующих основные компоненты тяжелого нефтяного остатка.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сахибгареев Самат Рифович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4653-0897>

Бадикова Альбина Дарисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4696-4342>

Борисов Иван Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6815-4749>

Султанова Маргарита Рустамовна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-4493-0993>

Хазипова Альфира Наилевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2643-8233>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем — эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351.
<https://doi.org/10.7868/S0028242114050062>
[Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Kadieva M.Kh. Synthesis and properties of nanoscale systems — effective catalysts for the hydroconversion of heavy oil feedstock // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 323–346.
<https://doi.org/10.1134/S0965544114050065>]
2. Иванова А.С., Корнеева Е.В., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Буднева А.А., Просвири И.П., Зайковский В.И., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии нанесенных Ni-W-катализаторов // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 3. С. 457–469.
3. 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. V. 43. Is. 8. P. 65–70.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.09.003>
4. Ершов Д.С., Хафизов А.Р., Мустафин И.А., Станкевич К.Е., Ганцев А.В., Сидоров Г.М. Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга // Fundamental research. 2017. № 12. С. 282–285.
5. Kondrasheva N.K., Vasil'ev V.V., Boitsova A.A. Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega // Oil Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. V. 52. № 6. P. 663–669.
<https://doi.org/10.1007/s10553-017-0758-x>
6. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C., Kopalidou E.P., Vasalos I.A. Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking. Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors // Chemical Engineering J. 2015. V. 278. P. 140–149.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.092>
7. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992. 224 с.

8. Морозов М.А., Акимов А.С., Федущак Т.А., Журавков С.П., Власов В.А., Сударев Е.А., Восмерилов А.В. Крекинг тяжелого углеводородного сырья в присутствии кобальта // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 2. С. 33–38. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-2-33-38>
9. Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M., Kolesnichenko N.V., Roldugina E.A., Maksimov A.L. The Role of Zeolite Catalysis in Modern Petroleum Refining: Contribution from Domestic Technologies // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 3. P. 247–261. <https://doi.org/10.1134/S0965544119030101>
10. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F. Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride // Chem-Chemtech. 2022. V. 65. № 9. P. 64–73. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226509.6535>
11. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Батраева О.А., Осипенко Е.В. Высокотемпературная каталитическая деструкция мазута на модифицированном катализаторе на основе хлоридов металлов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2020. № 10. С. 12–14.
12. Badikova A.D., Tsadkin M.A., Sakhibgareev S.R., Gumerova E.F., Rullo A.V. Catalytic cracking of fuel oil on a zeolite-containing chloroferrate catalysts // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2022. V. 58. I. 3. P. 469–473.
13. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 627 с.
14. Мирский Я.В., Дорогощинский А.З., Злотченко В.Н., Мегедь Н.Ф. Синтетические цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. Цеолитные катализаторы и адсорбенты. Грозный: ЦНИИТЭнефтехим, 1967. 88 с.
15. Ali M.A., Tatsumi T., Masuda T. Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports // Applied Catalysis A: General. 2002. V. 233. I. 1–2. P. 77–90. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00121-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00121-7)
16. Sahu R., Son B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // J. of Industrial and Engineering Chemistry. 2018. V. 27. P. 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.011>
17. Fumoto E., Sugimoto Y., Sato S., Takanohashi T. Catalytic cracking of heavy oil with iron oxide-based catalysts using hydrogen and oxygen species from steam // J. of the Japan Petroleum Institute. 2015. V. 58. I. 5. P. 329–335. <https://doi.org/10.1627/jpi.58.329>
18. Nguyen-Huy C., Shin E.W. Amelioration of catalytic activity in steam catalytic cracking of vacuum residue with ZrO₂-impregnated macro-mesoporous red mud // Fuel. 2016. V. 179. P. 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.062>
19. Минскер К.С., Масагутов Р.М., Куковицкий М.М., Цадкин М.А., Иванова С.Р., Цыпышева Л.Г., Морозов Б.Ф., Таймолкин Н.М., Юнкин А.И., Курочкина Е.Е. Способ получения C₃–C₄-углеводородов // А.с. № 1342911 СССР. Б.И. 1988. № 37. С. 3.
20. Ениколопов Н.С., Иванова С.Р., Гимаев Р.Н., Берлин А.А., Минскер К.С., Цадкин М.А., Гумерова Э.Ф., Теляшев Г.Г. Способ получения C₄-углеводородов // А.с. № 1216195 СССР. Б.И. 1987. № 9. С. 3.
21. Al-Khattaf S. The influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking // Applied Catalysis A: General. 2002. V. 231. I. 1–2. P. 293–306.
22. Гликин М.А., Тарасов В.Ю., Зубцов Е.И., Черноусов Е.Ю. Исследование процесса деструктивной переработки углеводородов в неорганических расплавах. Влияние управляющих параметров // Технологический аудит и резервы производства. 2015. Т. 3. № 4. С. 57–63.
23. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Казанцева Д.И., Арсланова Я.М., Давудов М.Э. Каталитический крекинг тяжелого вакуумного газойля на хлорфerratном катализаторе // Вестник Башкирского университета. 2022. Т. 27. № 4. С. 981–986.
24. Хазипова А.Н. Синтетические фозазиты в димеризации α-метилстирола: дис. ... канд. хим. наук: Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, 2007. 109 с.
25. Оборудование и методология для определения группового углеводородного состава тяжелых нефтепродуктов. Ссылка доступа: http://inhp.ru/uploads/presentations/Metodologiya_i_oborudovaniye/Gradient_M.pdf?ysclid=m45ybhxszd926200834 (дата обращения 15.06.2024)
26. Минскер К.С., Иванова С.Р., Биглова Р.З. Комплексы хлоридов металлов с протонодонорными соединениями — перспективные катализаторы полифункционального действия для электрофильных процессов // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 462–478.