

С. Р. Сахибгареев (асп.)¹, А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав.каф.)¹,
М. А. Цадкин (д.т.н., проф.)², Е. В. Осипенко (студ.)², В. В. Бурханова (магистрант)¹,
Б. А. Абдрахманов (студ.)², Э. Ф. Гумерова (к.х.н., доц.)²

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДИЕНОVOГО УГЛЕВОДОРОДА В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Физическая и органическая химия»

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Башкирский государственный университет,

кафедра «Высокомолекулярные соединения и общая химическая технология»

450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32 к.3; e-mail: tsadkin@yandex.ru

S. R. Sakhibgareev¹, A. D. Badikova¹, M. A. Tsadkin², E. V. Osipenko²,
V. V. Burkhanova¹, B. A. Abdrakhmanov², E. F. Gumerova²

CATALYTIC PROCESSING OF DIENE HYDROCARBON IN A MELTED CATALYST MEDIUM

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtor Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Bashkir State University

32, Zaki Validi; 450076 Ufa, Russia; e-mail: tsadkin@yandex.ru

Рассматриваются закономерности протекания процесса термokatалитической деструкции диеновых углеводородов, на примере изопрена. Процесс проводился с использованием барботажной системы в среде расплавленного катализатора тетраxлороферрата натрия (NaFeCl_4). Исследованию подверглись такие характеристики процесса как выходы газообразных и жидких углеводородов в зависимости от температурных режимов осуществления процесса. Экспериментально получены данные по термokatалитическому расщеплению изопрена при 350 °C, в ходе которого было выявлено, что при увеличении температуры проведения процесса на 50 °C наблюдается повышение конверсии сырья от 36 до 75 %, причем при температуре 400 °C увеличивается выход легких олефинов состава $\text{C}_2\text{-C}_3$. Выход газообразных ненасыщенных циклических углеводородов при 400 °C достигает более 43% мас.

Ключевые слова: барботажная система; газовая фракция, диеновые углеводороды; жидкая фракция, каталитические процессы; коксообразование, конверсия сырья; расплав катализатора; низшие олефины; термokatалитическая деструкция.

This article discusses the regularities of the process of thermokatalytic destruction of diene hydrocarbons, using the example of isoprene. The process was carried out using a bubbling system in a molten sodium tetrachloroferrate (NaFeCl_4) catalyst medium. Such process characteristics as the outputs of gaseous and liquid hydrocarbons depending on the temperature conditions of the processes were studied. Data on the thermokatalytic cleavage of isoprene were obtained experimentally, during which it was revealed that with an increase in the temperature of the process by 50 °C, an increase in the conversion of raw materials from 36 to 75 % is observed, and at a temperature of 400 °C, the yield of light olefins of the composition $\text{C}_2\text{-C}_3$ increases. The yield of gaseous unsaturated cyclic hydrocarbons at 400 °C reaches more than 43% by weight.

Key words: bubbling system; gas fraction, diene hydrocarbons; liquid fraction, catalytic processes; coke formation, conversion of raw materials; catalyst melt; lower olefins; thermokatalytic destruction.

Дата поступления 16.08.21

В настоящее время каталитический крекинг является одним из крупнотоннажных процессов нефтеперерабатывающей промышленности, поэтому данная отрасль в значительной мере нуждается в разработке новых эффективных методов, которые приведут к увеличению выходов важных продуктов для нефтехимии: легкие углеводороды (алкены), разветвленные алифатические углеводороды, циклические соединения и др. Одним из способов достижения данного результата является модернизация процесса каталитического крекинга с внедрением новых видов каталитических систем и осуществлением их в различных режимах.

В настоящее время разработаны и усовершенствованы новые технологии по переработке углеводородного сырья, которые базируются на принципах, существенно отличающихся от традиционных видов переработки: термоконтактные процессы, процессы в расплавах, использование гомогенных инициаторов, электрокрекинг, радиолит, фотолит и др.^{1,2}

Проведение термокаталитического расщепления различного углеводородного сырья в расплавах является актуальной темой для многих исследований^{3–6}. Применение неорганических расплавов в технологии превращения органических веществ имеет ряд характерных особенностей^{5, 7–11}. Высокая теплопроводность неорганических расплавов позволяет создавать изотермические условия в реакционной зоне. Кроме снижения вероятности аварийных ситуаций, отсутствие местных перегревов позволяет увеличить селективность процесса образования целевых продуктов. Упрощается подвод тепла в реактор в случае проведения эндотермических реакций (пиролит, крекинг углеводородов) и отвод тепла при протекании экзотермических реакций глубокого окисления органических веществ^{4–6}.

В связи с этим актуальной задачей в технологии каталитического крекинга является увеличение выхода необходимых продуктов в условиях изменения состава сырья и модификаций катализатора.

Целью работы является изучение закономерностей активности расплавленного катализатора в условиях изменения температур процесса каталитической деструкции диеновых углеводородов (на примере изопрена) с получением низших газообразных углеводородов.

Экспериментальная часть

Для приготовления расплава катализатора использовалась солевая смесь, порции реакти-

вов NaCl и FeCl₃ предварительно смешивались в соотношении, которое соответствует составу бинарных эвтектик. Используемые реактивы соответствовали квалификации «химически-чистый» с содержанием основного компонента более 99.0%.

Спекание солей NaCl и FeCl₃, взятых в стехиометрическом соотношении, проводилось при температуре 330 °С с получением двойной соли NaCl·FeCl₃. Исходные компоненты для получения расплава помещались в лабораторный реактор, который нагревался до рабочей температуры от 350 до 400 °С и выдерживался в течение 15 мин. В результате таким способом удалялась часть адсорбированной влаги с достижением однородного состава расплава. После получения однородного состава, расплав считался готовым для проведения экспериментальных исследований.

Сырьем термокаталитической деструкции был выбран диеновый углеводород — изопрен с цеха дегидрирования изопентана завода ОАО «Синтез-Каучук».

Деструкцию изопрена проводили на опытной установке (рис. 1) с реактором барботажного типа с объемом обогреваемой зоны 250 см³.

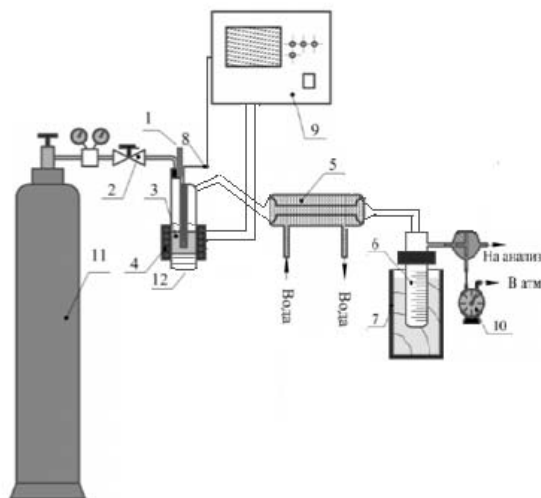


Рис. 1. Экспериментальная установка для деструктивно-каталитической переработки изопрена: 1 — система ввода сырья; 2 — редуктор; 3 — реактор барботажного типа; 4 — электрическая печь; 5 — прямой холодильник; 6 — сборник дистиллята; 7 — сосуд для конденсации газообразных веществ; 8 — термopа; 9 — терморегулятор ТК-4к; 10 — газосчетчик барабанный ГСБ-400; 11 — баллон с инертным газом; 12 — расплав катализатора.

Сырье подавалось с помощью перистальтического насоса типа РР-2-1Б в печь предварительного нагрева, после чего сырье поступало в нижнюю часть реактора с расплавленным

слоем катализатора через систему термостойких стеклянных капилляров. Обогрев реакционной зоны осуществлялся с помощью лабораторной трубчатой печи РТФ 12/50/250. Контроль температуры осуществляли с помощью термпары и регистрировали потенциометром. Продукты деструкции конденсировались в системе холодильников, жидкий продукт поступал в приемник конденсата. Газообразные продукты, пройдя через ловушку, поступали в барабанный счетчик с жидкостным затвором ⁵.

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.

Обсуждение результатов

В ходе экспериментальных исследований изучены закономерности термокаталитического расщепления диеновых углеводородов, на примере изопрена, в присутствии расплавленного катализатора на основе хлоридов щелочных и переходных металлов. Расплав катализатора представляет собой тетрахлорферрат натрия NaFeCl_4 ⁸. Применение его в качестве катализатора способствует протеканию ряда процессов циклизации диенов с увеличением выхода газообразных продуктов циклического строения.

Результаты термокаталитического крекинга изопрена при температуре 350 °С представлены в табл. 1.

Таблица 1
Состав газовой и жидкой фазы термокаталитического крекинга изопрена 350 °С

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ·мин	Выход, % мас.
Газообразные продукты			
Метан	3.317	1.819	15.49
Этан	3.898	0.588	5.39
Этилен	4.147	1.730	18.59
Циклобутен	8.932	2.146	43.35
Бутан	10.867	0.384	13.99
2,2-диметилпропан	14.132	0.157	3.19
Жидкая фракция			
Пентан	14.492	0.157	7.22
Циклопентан	15.557	0.960	19.71
Пентен-2	16.889	4.009	69.81
Гексен-1	20.208	0.171	2.52
Изопептан	21.110	0.027	0.48
2-метилгексан	21.377	0.170	0.26

Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют о неполной конверсии диена — превращение изопрена в конечные продукты не превышает 36.00% мас. При этом выход газообразных углеводородов на сырье составляет 38.52% мас., выход жидких 61.48% мас., коксообразование не наблюдается. В полученном газовом продукте преобладают циклические и ненасыщенные углеводороды $\text{C}_2\text{-C}_4$. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что использованный расплав катализатора на основе двойной соли проявляет исключительную селективность и активность к получению ненасыщенных газообразных углеводородов и способствует циклизации. Состав жидкой фракции представлен преимущественно C_5 углеводородами изомерного строения.

При проведении процесса термокаталитической деструкции при температуре 400 °С наблюдается значительный рост выхода легких газообразных углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$. Компонентный состав газовой и жидкой фракций расширяется. Полученные в результате эксперимента данные представлены в табл. 2.

Таблица 2
Состав газовой жидкой фазы термокаталитического крекинга изопрена 400 °С

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ·мин	Выход, % мас.
Газообразные продукты			
Метан	3.317	1.007	24.54
Этан	3.895	0.330	11.61
Этилен	4.140	0.444	16.83
Пропилен	6.594	0.213	9.33
Циклобутен	8.886	3.122	26.41
Бутан	10.836	0.579	7.33
Циклобутан	11.472	0.037	0.55
цис-Бутен-2	13.341	0.259	3.40
Жидкая фракция			
изо-Пентан	14.110	0.618	15.17
Пентан	14.497	0.402	9.38
Циклопентан	15.535	0.685	19.17
Пентен-2	16.913	0.523	13.53
Изогексан	17.555	0.102	9.62
Гексан	18.058	0.412	12.03
Гексен-2	18.285	0.104	6.23
Гексен-1	20.199	0.086	11.50
Изопептан	21.138	0.028	2.25
Гептан	21.574	0.330	1.12

Анализ экспериментальных значений показал, что повышение температуры в реакционной зоне с 350 до 400 °С приводит к активному расщеплению диенового углеводорода, конверсия сырья повышается до 75.00%. Газообразование при данном режиме составляет 61.64% мас. Образование жидких продуктов 38.26% мас., коксообразование 0.10% мас.

Низшие олефины, полученные при термокаталитическом расщеплении, преимущественно представлены углеводородами состава C_2-C_3 , с количественными величинами выхода — 16.83 и 9.33 % мас., соответственно. Наличие в составе продуктов каталитического превращения изопрена значительных количеств углеводородов C_2-C_3 может представлять практический интерес как возможный сырьевой источник для производства алкилбензинов и ряда полимерных продуктов нефтехимии.

Таким образом, реализация термокаталитического превращения изопрена при его барботаже через слой исследованной каталитической системы в температурном диапазоне при 350–400 °С показала, что с увеличением температуры в реакционной зоне достигается существенное возрастание конверсии сырья до 75%, рост выхода легких газообразных олефинов состава C_2-C_3 , представляющие значительный практический интерес для нефтехимической промышленности. Выход газообразных ненасыщенных циклических углеводородов достигает более 43% мас.

Литература

1. 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.
2. Нефедов Б. К., Радченко Е. Д., Алиев Р. Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти.— М.: Химия, 1992.— 265 с.
3. Sahu R.A., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. Review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // Journal of Industrial and Engineering Chemistry.— 2015.— V.27.— Pp.12-24.
4. Tsadkin M.A., Badikova A.D. Gasoline pyrolysis in the presence of metal chlorides. Bulletin of the Bashkir University.— 2015.— V.20, №4.— Pp. 1198-1200.
5. 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 Journal.— 2015.— V.278.— Pp.140-149.
6. Сахибгареев С. Р., Цадкин М. А., Бадикова А. Д., Осипенко Е. В. Некоторые закономерности деструктивно-каталитической переработки нефтяного сырья на модифицированных катализаторах на основе хлоридов щелочноземельных металлов // Баш. хим. ж.— 2020.— Т.27, №3.— С.47-51.
7. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A., Stankevich K.E., Gantsev A.V., Sidorov G.M. Current state and development trends of the catalytic cracking process // Fundamental research.— 2017.— №12.— Pp.282-285.
8. 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.— 2020.— №10.— С.12-14.
9. Boytsova A.A., Kondrasheva N.K., Ancheyta J.Q. Thermogravimetric Determination and Pyrolysis Thermodynamic Parameters of Heavy Oils and Asphaltenes // Energy & Fuels.— 2017.— №10.— Pp.10566-10575.

References

1. Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Korotkova N.V., Gordienko 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.
2. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. *Katalizatory protsessov uglublennoy pererabotki nefti* [Catalysts of advanced oil refining processes]. Moscow, Nauka Publ., 1992, 265 p.
3. Sahu R.A., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. [Review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol.27, pp.12-24.
4. Tsadkin M.A., Badikova A.D. [Gasoline pyrolysis in the presence of metal chlorides]. *Bulletin of the Bashkir University*, 2015, vol.20, no.4, pp.1198-1200.
5. 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 Journal*, 2015, vol.278, pp.140-149.
6. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Osipenko E. V. *Nekotorye zakonomernosti destruktivno-kataliticheskoy pererabotki nefryanogo syr'ya na modifitsirovannykh katalizatorakh na osnove khloridov shchelochnozemel'nykh metallov* [Some regularities of destructive-catalytic processing of petroleum raw materials on modified catalysts based on alkali-earth metal chlorides]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.3, pp.47-51.
7. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A., Stankevich K.E., Gantsev A.V., Sidorov G.M. [Current state and development trends of the catalytic cracking process]. *Fundamental research*, 2017, no.12, pp.282-285.
8. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Batraeva O.A., Osipenko E.V. *Vysokotemperaturnaya kataliticheskaya destruktivnaya mazuta na modifitsirovannom katalizatore na osnove khloridov metallov*

10. 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.— №6.— Pp.663-669.
11. Kim J.-S. Pyrolysis of plastic waste using the non-catalytic hamburgprocess and a catalytic process using the cycled-spheres-reactor // *Environmental Engineering Research*.— 2014.— V.9, №1.— Pp.31-37.
9. Boytsova A.A., Kondrasheva N.K., Ancheyta J.Q. [Thermogravimetric Determination and Pyrolysis Thermodynamic Parameters of Heavy Oils and Asphaltenes]. *Energy & Fuels*, 2017, no.10, pp.10566-10575.
10. 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, no.6, pp.663-669.
11. Kim J.-S. [Pyrolysis of plastic waste using the non-catalytic hamburgprocess and a catalytic process using the cycled-spheres-reactor]. *Environmental Engineering Research*, 2014, vol.9, no.1, pp.31-37.