

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Пакулина А.П., Платонова Т.П. Стратегия обращения с отходами полимеров // Естественные и технические науки. – 2022. – №2. – С. 50–55.
2. Шрубок А.О., Дуброва М.В., Хаппи Вако Б.Ж. Структурные особенности битумов, модифицированных полимерными отходами // Сборник статей VI Международной научно-технической конференции «Минские научные чтения – 2023», Минск, 6–8 декабря 2023 г.: в 3 т. – Минск : БГТУ, 2023. – Т. 2. – С. 454–459.
3. Соломенцев А.Б., Корогодина В.В. Влияние термоэластопластов типа SBS на вязкость полимерно-битумного вяжущего и технологические температуры асфальтобетонной смеси // Жилищное хозяйство и коммунальная инфраструктура. – 2020. – №2 (13). – С. 25–35.

УДК 552.578.5:665.642.26

Трусов К.И., Осипёнок Е.М., Юсевич А.И.

(Белорусский государственный
технологический университет)

Агабеков В.Е.

(Институт химии новых материалов
НАН Беларуси)

ГИДРОКРЕКИНГ ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Одним из перспективных путей повышения степени конверсии гудрона в процессе гидрокрекинга является использование нанокатализаторов, формируемых *in situ* непосредственно в реакционной среде. Переход от крупнопористых гранулированных систем к ультрадисперсным сульфидам переходных металлов (прежде всего MoS_2) позволяет приблизить активные центры катализатора к асфальтоновым агрегатам, улучшить массообмен и снизить выход нерастворимых коксовых остатков.

Наиболее технологически удобным способом получения ультрадисперсных металло-сульфидных фаз является использование маслорастворимых прекурсоров, которые равномерно распределяются в тяжелой углеводородной матрице и при нагревании разлагаются с образованием активных частиц катализатора. Поскольку маслорастворимые прекурсоры различны по природе: нейтральные карбоксилатные

комплексы молибдена (например, 2-этилгексаноат Mo), ионные серо-содержащие соли (например, тетраиомолибдаты тетраалкиламмония) – они активируются по-разному. Первый их них требуется сульфидирование за счёт сернистых компонентов сырья, тогда как вторые содержат серу в анионе MoS_4^{2-} и при $\sim 340^\circ\text{C}$ разлагаются непосредственно с образованием MoS_2 . Этим обусловлены различия в скорости формирования активной фазы, её дисперсности и, как следствие, в селективности по жидким дистилятам и склонности к коксообразованию [1]. Ранее было показано [2], что использование тетраиомолибдата тетраалкиламмония обеспечивает рост выхода жидких фракций и снижение коксообразования при гидроконверсии асфальта в среде низкомолекулярного разбавителя. В этой связи представляет интерес сравнение различных типов маслорастворимых молибденсодержащих прекурсоров: классических карбоксилатов и тиомолибдатов тетраалкиламмония – применительно к гидрокрекингу гудрона.

Объектами исследования выступали нефтяной гудрон и кубовый остаток каталитического крекинга ОАО «Мозырский НПЗ». Гидрокрекинг смеси гудрона и кубового остатка проводили в качающемся автоклаве Parr 4923 объемом 250 мл, оснащённом ПИД-регулятором температуры Parr 4843 и пружинным манометром. Количество остатка каталитического крекинга в смеси составляло 7 мас. %. Катализаторы гидроконверсии (сульфиды молибдена) получали *in situ* в реакционной смеси в результате разложения маслорастворимых прекурсоров – тетраиомолибдата додецилдиметилбензиламмония и 2-этилгексаноата молибдена. Дозировка металла катализатора – 0,1 мас. % на сырьё. Начальное давление водорода в автоклаве составляло 70 бар, заданная температура – 390°C , продолжительность гидрокрекинга – 18 мин. В процессе нагрева до заданной температуры в опыте без катализатора наблюдался перегрев реакционной смеси до 440°C . В опытах с добавлением прекурсоров дисульфида молибдена регулятор отрабатывал достаточно точно и максимальная температура в автоклаве не превышала 400°C .

Образовавшейся в процессе гидрокрекинга кокс отфильтровывали от реакционной смеси на воронке Бюхнера с помощью мембранного фильтра Porafil TE, 0,20 мкм. От гидрогенизата отгоняли бензиновую ($t_{\text{к.к.}} = 180^\circ\text{C}$) и дизельную ($t_{\text{к.к.}} = 350^\circ\text{C}$) фракции путем атмосферно-вакуумной разгонки. Кубовый остаток атмосферно-вакуумной разгонки разделяли на асфальтены и мальтены методом Маркусона [3]. Данные о выходе продуктов гидрокрекинга представлены в таблице 1. Физико-химические свойства бензиновой и дизельной фракций приведены в таблицах 2, 3 соответственно.

Таблица 1 – Выход продуктов гидрокрекинга, мас. %

Наименование продукта	без катализатора	в присутствии 2-этилгексаноата Мо	в присутствии тетраиомолибдата додецилдиметил-бензиламмония
Газ	18,4	8,9	7,4
Бензиновая фракция	21,1	7,9	7,1
Дизельная фракция	25,5	20,0	19,9
Кубовый остаток, в т.ч асфальтены*	19,6	62,0	64,9
мальтены	2,6	9,1	10,8
Кокс	17,0	52,8	54,1
	15,4	1,2	0,7

Примечание. Содержание асфальтенов в гудроне – 7,9 мас. %.

Проведение процесса гидрокрекинга в присутствии маслорастворимых прекурсоров катализатора значительно снижает газо- и коксообразование в системе по сравнению с некаталитическим опытом. Одновременно снижается выход бензина и средних дистиллятов на фоне увеличения масляных фракций в остатке перегонки.

Таблица 2 – Физико-химические свойства бензиновой фракции

Наименование продукта	без катализатора	в присутствии 2-этил-гексаноата Мо	в присутствии тетраиомолибдата додецилдиметил-бензиламмония
Плотность при 20°C, кг/м ³	729,8	727,6	735,4
ЙЧ, г I ₂ /100 г	29,9	30,9	37,3
Показатель преломления	1,4891	1,4784	1,481
Содержание серы, ppm	4949	3421	4465
Теплота сгорания, кДж/кг	43591	44682	44539
Анилиновая точка, °C	48,6	54,1	49,8
H/C _{ат}	1,44	1,63	1,60

Таблица 3 – Физико-химические свойства дизельной фракции

Наименование продукта	без катализатора	в присутствии 2-этил-гексаноата Мо	в присутствии тетраиомолибдата додецилдиметил-бензиламмония
Плотность при 20°C, кг/м ³	871,3	856,9	861,7
ЙЧ, г I ₂ /100 г	15,6	20,4	22,4
Показатель преломления	1,4280	1,4142	1,4184
Содержание серы, ppm	16699	14535	15123
Теплота сгорания, кДж/кг	44377	44930	44913
Анилиновая точка, °C	46,3	57,6	53,9
H/C _{ат}	1,64	1,73	1,73

Установлено, что введение прекурсоров каталитически активного дисульфида молибдена в нефтяной гудрон в процессе его гидрокрекинга оказывает существенное влияние на относительное протекание первичных реакций деструкции, приводящих к образованию свободных радикалов, и вторичных реакций синтеза с участием этих радикалов. Так, в отсутствие катализатора наряду с эндотермическими реакциями крекинга молекул сырья интенсивно протекают экзотермические реакции конденсации и полимеризации продуктов крекинга, что обуславливает значительный суммарный экзотермический эффект и перегрев в начале процесса, приводящий к усиленному коксообразованию. В результате добавления каталитического прекурсора протекание вторичных реакций синтеза в значительной мере подавляется за счет гидрирования первичных радикалов, небольшой экзотермический эффект которого компенсируется эндотермическим эффектом реакций крекинга. Вследствие этого удастся точно поддерживать температурный режим процесса гидрокрекинга и избегать образования кокса.

По данным таблиц 2 и 3, введение маслорастворимых прекурсоров приводит к заметному обогащению светлых фракций парафиновой/нафтовой составляющей: фиксируется рост атомарного отношения Н/С, снижение показателя преломления и увеличение анилиновой точки, что указывает на уменьшение ароматичности. При этом за счет подавления вторичных превращений первичных олефинов термического крекинга растет показатель йодного числа. Одновременно снижается содержание серы в обеих фракциях, причем эффект выражен сильнее при использовании 2-этилгексаноата молибдена.

Таким образом, независимо от своей природы прекурсоры дисульфида молибдена успешно справляются со своей главной функцией: стабилизацией первичных продуктов деструкции сырья и, как следствие, снижением газо- и коксообразования в системе. Дисперсный дисульфид молибдена способствует росту гидрирующей активности системы, снижая ароматичность и повышая содержание насыщенных углеводородов в дистиллятных фракциях. При этом 2-этилгексаноат Мо обеспечивает более глубокое гидрирование и гидрообессеривание, а тетратиомолибдат додецилдиметилбензиламмония – лучшее снижение газо- и коксообразования.

Для более глубокого превращения вакуумного остатка в дистиллятные продукты при минимальном газо- коксообразовании необходимо увеличивать температуру и продолжительность гидрокрекинга при сохранении текущей концентрации прекурсоров.

Работа выполнялась в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Review of Molybdenum Disulfide Research in Slurry Bed Heavy Oil Hydrogenation / X. Zhang, B. Chen, J. Wang [et al.] // ACS Omega. – 2023. – Vol. 8, № 21. – P. 18400-18407.

2. Трусов, К. И. Особенности гидрокрекинга асфальта в присутствии наноразмерных сульфидов молибдена и никеля / К. И. Трусов, А. И. Юсевич, В. Е. Агабеков // Нефтегазохимия - 2023: Материалы VI Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 01–03 ноября 2023 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2023. – С. 36-39.

УДК 674.817-41

**Кузёмкин Д.В., Юсевич А.И.,
Герман Н.А., Осипёнок Е.М.,
Прищепенко Д.В., Войтов И.В.**
(Белорусский государственный
технологический университет)

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРПЕНО-НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В производстве древесных плит и фанеры особое место занимает связующие составы, содержащие карбамидоформальдегидные, феноло-формальдегидные и карбамидомеламиноформальдегидные смолы. Эти смолы относятся к группе термореактивных, т.е. при нагревании они сначала переходят в вязкотекучее состояние, а затем в твердое необратимое состояние, что обеспечивает прочность готового изделия [1].

К экологической безопасности древесно-стружечных плит (ДСП), в силу их широкого использования в изготовлении мебели, предъявляются жесткие требования, так как в процессе их производства и эксплуатации происходит выделение свободного формальдегида, оказывающего вредное воздействие на человека и окружающую среду [2]. При этом основным источником свободного формальдегида является связующее на основе карбамидоформальдегидных смол (КФС). Их широкое использование обусловлено более низкой стоимостью по сравнению с другими синтетическими смолами, высокой адгезией к компонентам древесины наряду с низкой адгезией к металлическим поверхностям главного конвейера в производстве ДСП. Реакционная способность