

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА НА ГИДРОКРЕКИНГ АНТРАЦЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Д.И. Александрова, А.А. Степачёва

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Конверсия тяжелых углеводородов, в частности полиароматических, является одной из основных задач в нефтяной, угольной и биотопливной промышленности. Полиароматические углеводороды являются перспективным сырьем для получения веществ группы БТК (бензол-толуол-ксилол). Конверсия полиароматических соединений может осуществляться путем гидрирования или гидрокрекинга. Оба этих процесса характеризуются высоким расходом водорода. Для снижения или минимизации потребления водорода при гидроконверсии перспективно использование сверхкритических растворителей, которые способны быть донорами водорода. В данной работе проведено исследование процесса каталитического гидрокрекинга антрацена, а также подбор оптимальных условий, с целью получения о-ксилола с высоким выходом.

Ключевые слова: антрацен, гидрокрекинг, сверхкритический растворитель, о-ксилол.

Острой проблемой нефтепереработки в настоящее время является конверсия веществ, имеющих высокую температуру кипения. Исходными материалами в таких процессах выступают уголь, битуминозный песок, нефтеносный сланец и тяжелые нефти. Данный вид сырья чаще всего содержит в своем составе много соединений потенциально опасных для человека и окружающей среды. Их опасность обуславливается наличием в составе сырья галогенидов, различных металлов, а также соединений, имеющих в своем составе большое количество конденсированных колец или гетероатомы, такие как азот, кислород и сера [1]. В связи с повышением требований к безопасности рабочих условий, строгим контролем за экологичностью проектов, а также уменьшением степени загрязненности топлив, смазочных материалов и химических продуктов возникает потребность в поиске новых способов очистки и переработки нефтей и нефтепродуктов с целью максимального снижения содержания полиароматических и серосодержащих веществ в их составе [2].

При этом нужно помнить о том, что разработки в области переработки нефтеотходов являются долговременным и капиталозатратным процессом [3]. На данный момент существуют несколько ключевых направлений разработки в этой области.

Гидропереработка, которая включает гидроконверсию, гидрокрекинг, гидрообработку, гидрирование, гидроочистку и гидроизомеризацию, играет важную роль в повышении качества нефтяных продуктов и соответствия их более жестким требованиям качества [4-6]. В настоящее время проводятся большие работы в области гидрообработки из-за возросших требований к удалению гетероатомов, а также снижению содержания полиароматических углеводородов.

Процесс гидрокрекинга полиароматических соединений на примере антрацена (1) (Рис. 1) осуществляется путем его частичного гидрирования до дигидроантрацена (2) с последующим гидрогенолизом С-С связей 9 и 10 атома углерода с получением дифенилметанового производного (4) и моноароматических углеводородов группы БТК (бензол, толуол, ксилол) (5-7). Тетрагидроантрацен (3) является побочным продуктом гидрокрекинга [7].

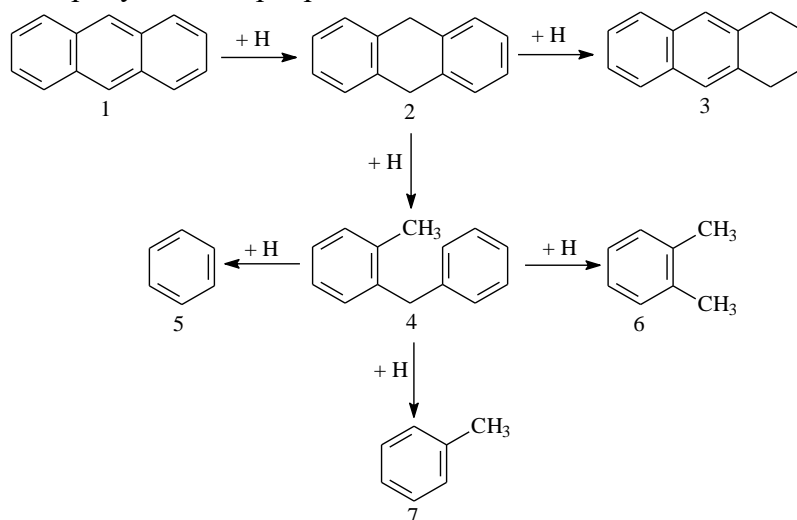


Рис. 1. Схема гидрокрекинга антрацена
1 – антрацен, 2 – дигидроантрацен, 3 – тетрагидроантрацен, 4 – о-бензилметилбензол, 5 – бензол, 6 – о-ксилол, 7 – толуол

Источником атомарного водорода в схеме (Рис. 1) служит пропанол-2, который в сверхкритическом состоянии способен дегидрироваться до ацетона в присутствии окислительно-восстановительных катализаторов. В данной работе были проведены исследования по выбору катализаторов и условий (давления и температуры) проведения гидрокрекинга антрацена с целью получения максимального выхода о-ксилола.

Экспериментальная часть

Синтез биметаллического палладий-медного катализатора Cu-Pd (1 масс. % Cu, 1 масс. % Pd) проводили методом гидротермального осаждения согласно процедуре, описанной в работе [8]. В качестве носителя использовали сверхсшитый полистирол марки MN-270.

Процесс крекинга осуществляли в мультиреакторной системе PARR – 5000. В реактор объемом 50 мл вносили точно взвешенное количество катализатора, 1.000 г антрацена, 30 мл растворителя, состоящего из смеси пропанол-2 – гексан в объемном соотношении 1 : 1. Реактор герметизировали и трижды продували азотом. После продувки устанавливали рабочее давление азота и температуру. Процесс проводили при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки со скоростью 1200 об/мин. С целью сохранения равновесия и сверхкритических условий, отбор проб в ходе процесса не производили. Для определения концентраций субстрата и продуктов реакции проводили варьирование времени проведения процесса, а отбор проб осуществляли после охлаждения реакционной смеси и конденсации продуктов.

Анализ жидкой фазы проводили с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Анализ газовой фазы проводили методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Кристаллюкс 4000, снабженного пламенно-ионизационным детектором и катарометром. Количественное определение проводили с использованием калибровочных кривых.

Результаты и обсуждение

Выбор условий проведения процесса был обусловлен значениями критической точки растворителей (для пропанола-2: $T_k = 235,6$ °С, $P_k = 5,83$ МПа; для гексана: $T_k = 234,5$ °С, $P_k = 3,02$ МПа). Предварительные эксперименты по определению действия выбранного катализатора проводили при следующих условиях: масса катализатора – 0.100 г, масса антрацена – 1.000 г, объем растворителя – 30 мл, начальное давление азота – 4.0 МПа, давление после нагрева – 9.3 МПа, температура – 250 °С. Увеличение давления в процессе нагрева обусловлено, в основном, повышением парциального давления растворителей.

При анализе газовой фазы были обнаружены продукты дегидрирования пропанола-2 (ацетон и водород), а также в следовых количествах продукт крекинга антрацена (метан). Продуктов превращения гексана отмечено не было. Так как в работе основной целью было получение ароматических углеводородов (бензола, толуола и ксилола – фракция БТК), а концентрация метана в газовой фазе была незначительна, состав газовой фазы не принимался во внимание.

Анализ жидкой фазы показал присутствие продуктов гидрирования антрацена (ди- и тетрагидроантрацен), а также продуктов его крекинга (бензол, толуол, ксилол, дифенилметан). На рисунке 2 представлены кривые зависимости концентрации реагента и продуктов от времени.

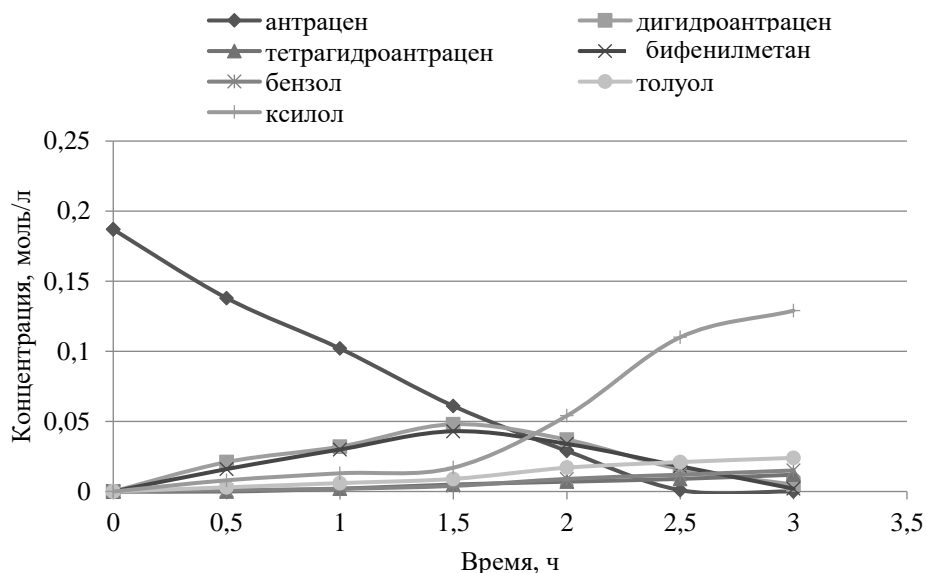


Рис. 2. Кинетические кривые расходования антрацена и образования продуктов в присутствии Cu-Pd-содержащего катализатора

Биметаллический палладий-медный катализатор обеспечивает полную конверсию антрацена за 3 часа, а при длительности процесса 2,5 часа конверсия составляет 99,5%. Выход о-ксилола после 3 часов эксперимента составлял 68,9%. Палладий-медный катализатор проявил высокую активность в гидрокрекинге антрацена с получением о-ксилола.

С целью увеличения выхода о-ксилола проводился подбор оптимальных условий проведения процесса гидрокрекинга при варьировании температуры и давления азота. Для оценки влияния температуры на процесс гидрокрекинга была проведена серия экспериментов по варьированию температуры от 240 до 280°C. На рисунке 3 представлены диаграммы, отражающие влияние температуры на конверсию антрацена и выход о-ксилола. Из рисунка 3 видно, что увеличение температуры приводит к росту конверсии антрацена после 2,5 часов эксперимента, при этом выход о-ксилола проходит через максимум, приходящийся на 260°C. Таким образом, 260°C является оптимальной температурой, обеспечивая 100% конверсию антрацена и выход о-ксилола 72,3%.

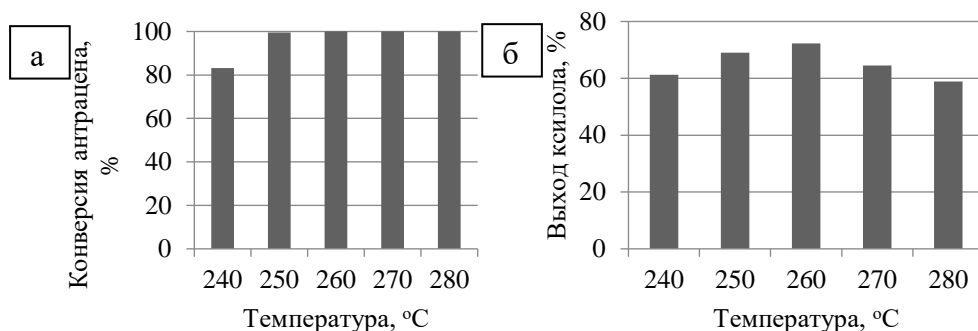


Рис. 3. Зависимость конверсии антрацена (а) и выхода о-ксилола (б) от температуры

Для оценки влияния давления на процесс гидрокрекинга была проведена серия экспериментов по варьированию парциального (начального) давления азота от 2.0 до 5.0 МПа. На рисунке 4 представлены диаграммы, отражающие влияние давления на конверсию антрацена и выход о-ксилола.

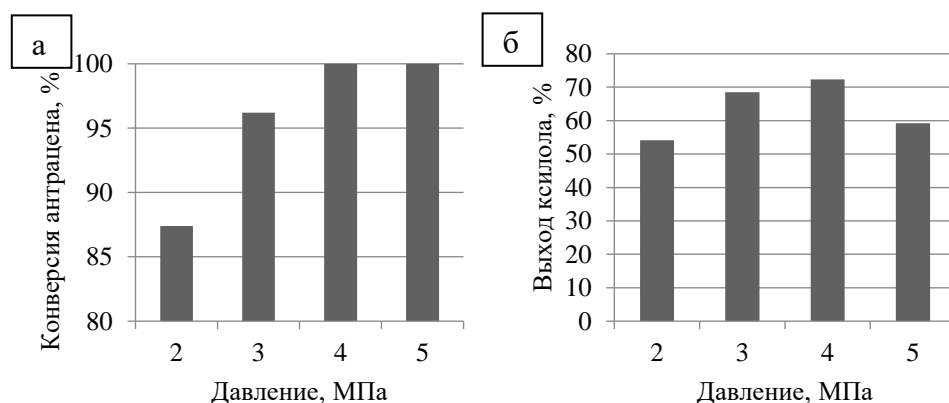


Рис. 4. Зависимость конверсии антрацена (а) и выхода о-ксилола (б) от начального давления азота

Из рис. 4 видно, что увеличение давления азота приводит к росту конверсии антрацена после 2,5 часов эксперимента. Максимальный выход о-ксилола был отмечен при давлении 4.0 МПа. При более высоком давлении наблюдается увеличение селективности к бензолу (от 8 до 15%). Более низкое давление обеспечивает более высокую селективность к ди- и тетрагидроантрацену (5.8 и 11.2% соответственно при 3.0 и 2.0 МПа).

Заключение

Процесс гидрокрекинга полиароматических соединений является важным промышленным процессом, позволяющим получать ароматические углеводороды фракции БТК (бензол-толуол-ксилол). Гидрокрекинг антрацена осуществляется путем его частичного гидрирования с последующим гидрогенолизом С-С связей. В данной работе проведен подбор условий гидрокрекинга антрацена с целью получения о-ксилола. По результатам исследования оптимальными условиями для проведения процесса гидрокрекинга антрацена для получения о-ксилола является температура - 260°C и начальное давление азота – 4.0 МПа. При этом достигается 100% конверсия сырья при выходе о-ксилола, – 72.3%.

Список литературы

1. Williams B. // Oil Gas Journal 2003. V. 101. P. 50-55.
2. Ortiz H., Ramirez J., Cuevas R., Marroquin G., Ancheyta J. // Abstr Pap Am Chem. 2012. V. 39. P. 244-250.
3. Blazek J. // Chem Listy. 2007. V. 101. P. 640-645.
4. Ortiz-Moreno H., Ramirez J., Sanchez-Minero F., Cuevas R., Ancheyta J. // Energy Fuel. 2014. V. 130. P. 263-270.
5. Du H., Li M., Liu D., Ren Y.Y., Duan Y.J. // Appl. Petrochem. Res. 2015. V. 5. P. 89-96.
6. Angeles M.J., Leyva C., Ancheyta J., Ramirez S. // Catal. Today 2014. V. 220. P. 274-280.
7. Du H., Fairbridge C., Yang H., Ring Z. // Appl. Catal. A Gen. 2005. V. 294. P. 1–21.
8. Markova M.E., Gavrilenko A.V., Stepacheva A.A., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M., Panfilov V.I. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2020. V. 130. Is 2. P. 813-823.

Об авторах:

АЛЕКСАНДРОВА Дарина Игоревна – магистрант 2-го курса, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: science@science.tver.ru

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON ANTHRACENE HYDROCRACKING IN A SUPERCRITICAL SOLVENT

D.I. Aleksandrova, A.A. Stepacheva

Tver State Technical University, Tver

The conversion of heavy hydrocarbons, in particular polyaromatic hydrocarbons, is one of the main tasks in the oil, coal and biofuel industries. Polyaromatic hydrocarbons are promising raw materials for the production of BTX group (benzene-toluene-xylene) compounds. The conversion of polyaromatic compounds can be carried out by hydrogenation or hydrocracking. Both of these processes are characterized by high hydrogen consumption. Supercritical fluids being the hydrogen donors can be successfully used to reduce or minimize hydrogen consumption during hydroconversion. In this paper, the study of the process of catalytic hydrocracking of anthracene, as well as the choice of optimal conditions, in order to obtain *o*-xylene with a high yield were carried out.

Keywords: *anthracene, hydrocracking, supercritical solvent, o-xylene.*

Дата поступления в редакцию: 10.01.2023.

Дата принятия в печать: 22.02.2023.