УДК 665.642.5-404:665.64.097.3:543.544.3:543.51

ДЕСТРУКТИВНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЗОЙЛЯ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

© 2018 г. И. А. Мустафин^{1,*}, М. Ф Абдуллин², О. М. Судакова³, А. Г. Мустафин^{2,3,**}, Р. Н. Галиахметов³, Э. Р. Валинурова³

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия *E-mail: iamustafin@gmail.com

²Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия E-mail: elmolek@anrb.ru ³Башкирский государственный университет, Уфа, Россия **E-mail: agmustafin@gmail.com Поступила в редакцию 14.09.2017 г.

При разложении 2-этилгексаноата никеля (2ЭГН) в среде вакуумного газойля (ВГ) нагреванием при 355–365 °С обнаружено образование наноразмерных частиц никеля и сульфида никеля. Размер образующихся частиц составляет 20–120 нм. Каталитический крекинг ВГ в присутствии указанных никельсодержащих частиц обеспечивает 70.15% выхода дистиллята с температурой кипения до 220 °С. Исследован структурно-групповой состав продуктов крекинга ВГ в присутствии наноразмерных катализаторов на основе никеля с использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХМС). Групповой состав образцов, содержащих продукты крекинга, анализирован в рамках 11 классов органических соединений. Структурный состав исследуемых образцов рассмотрен относительно 8 групп соединений, три из которых включают в себя от двух до трех классов соединений. При каталитическом крекинге ВГ содержание алканов увеличивается на 3.11%, алкенов и алкилбензолов – уменьшается на 1.31% и 2.59%, соответственно, по сравнению с содержанием аналогичных соединений в составе продуктов разгонки ВГ без катализатора.

Ключевые слова: вакуумный газойль, каталитический крекинг, наноразмерный катализатор. **DOI**: 10.7868/S0028242118030036

В процессах каталитического крекинга, гидрокрекинга и висбрекинга широкое применение находят гетерогенные катализаторы, содержащие молибден, никель, кобальт, вольфрам и другие металлы [1, 2]. Высокое содержание различных гетероатомных металлорганических соединений и асфальтенов в сырье затрудняет использование существующих технологий при переработке тяжелых углеводородов (УВ) из-за быстрого отравления классических катализаторов. Поэтому получение и использование наноразмерных каталитических систем в процессе термокрекинга тяжелого углеводородного сырья представляется актуальным [3-6]. При выборе оптимальных условий процессов переработки нефтепродуктов, оценке активности катализатора и математическом моделировании данных процессов с учетом всех основных реакций превращений УВ, необходимо определение компонентного состава исходного сырья и продуктов.

В настоящее время в аналитической практике все больше применяются высокопроизводительные и информативные методы анализа, такие как масс-спектрометрия, газовая и жидкостная хромато-масс-спектрометрия [7]. Такого рода аналитические методы были пользованы в исследованиях углеводородного состава продуктов пиролиза, гидрокрекинга, для оценки качества топлив и масел.

Ранее нами было обнаружено, что термическое воздействие на тяжелые нефтяные остатки и тяжелые нефти, содержащие нефтерастворимые соли металлов, приводит к образованию наноразмерных суспензий металлов [8-12]. Так, при нагревании до 300 °C мазута западносибирской нефти, содержащий 2ЭГН, установлено образование наночастиц с размером порядка 80 нм. При перегонке указанного мазута в присутствии 0.3 мас.% 2ЭГН (в отличие от обычного термического процесса без катализатора) отгоняется 49.6 мас. % УВ с температурой кипения до 350 °C и 16.8 мас.% – с температурой кипения 350-360 °C. В продолжение этих исследований целью настоящей работы является получение в ВГ наноразмерных соединений никеля и изучение их каталитического действия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВГ был получен разгонкой под вакуумом мазута западносибирской нефти на лабораторном аппарате APH-2 (ГОСТ 11011-64). Характеристики ВГ приведены в табл. 1.

Измерение размеров частиц коллоидных растворов нефтепродуктов с полученными катализаторами проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии на спектрометре Photocor Complex и на лазерном анализаторе размеров частиц SALD-7101 (фирма "Shimadzu").

Термографические исследования проводили на термоанализаторе TGA/DSCI фирмы "Mettler Toledo" (Швейцария).

В качестве металлсодержащей добавки использовали 2-этилгексаноат никеля (2ЭГН).

Фазовый состав образцов изучали на дифрактометре ДРОН-3М с фильтрованным рентгеновским излучением Си*К*а, численное значение которого составляет 0.154 нм. Для подтверждения достоверности наблюдаемых веществ использовали данные о ширине рефлексов на полувысоте, полученные из программного обеспечения дифрактометра. Средние размеры межплоскостных расстояний найденных веществ вычисляли по формуле Селякова–Шеррера:

$$\Delta 2\theta$$
 (рад) = $\frac{K\lambda}{D\cos\theta_0}$

где $\Delta 2\theta$ (рад) — ширина (рад) дифракционного максимума на половине высоты; λ — длина волны рентгеновского излучения (м); θ_0 — угол дифракции (рад) соответствующий пику; D — средний размер межплоскостного расстояния (м). В указанной выше формуле в разных работах величина K варьируется от 0.94 до 1, поэтому выбрано среднее значение 0.97.

Масс-спектры ионизации электронами (ИЭ) образцов продуктов каталитического крекинга ВГ

Таблица 1. Показатели качества вакуумного газойля

| Наименование показателя | Результаты испытаний |
|--|----------------------|
| Плотность при 15 °С, кг/м ³ | 927.1 |
| Вязкость кинематическая при 50 °C, мм ² /с | 76.0 |
| Массовая доля серы,% | 2.0 |
| Температура текучести, °С | 47 |
| Температура вспышки в закрытом тигле, °С | 230 |
| Коксуемость,% | 0.52 |

в присутствии 2ЭГН (ВГ+2ЭГН) и деструктивной разгонки вакуумного газойля (ВГ) были получены на квадрупольном газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 SE (фирма "Shimadzu"). Пробы анализировали на капиллярной колонке HP-5 ms (30 м, 0.25 мм, 0.25 мк) при программированном нагреве термостата колонок от 40 до 150 °С со скоростью нагрева 6 °С/мин и от 150 °С ло 280 °C со скоростью нагрева 20 °C/мин. Время изотермической выдержки при 150 и 280 °C составляло 1 мин и 4 мин соответственно. Температура инжектора – 270 °С. Температура интерфейса – 250 °C. Температура ионного источника -200 °C. Напряжение на детекторе – 2 кВ, энергия электронов – 70 эВ. Газ-носитель – гелий с давлением 500-900 кПа, скорость потока - 39 мл/мин, в колонке – 0.88 мл/мин. Обработку и интерпретацию масс-спектров осуществляли с использованием программных продуктов GCMS Solution 2.70 (фирма "Shimadzu", масс-спектральная база данных NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 11)) и AMDIS (версия 2.68, масс-спектральная база данных NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 08)) вместе с поисковой оболочкой MS Search v. 2.0 масс-спектральной базы данных NIST 08. Достоверность идентификации компонентов исследуемых образцов проверяли путем сравнения их времен удерживания и масс-спектров с таковыми компонентов стандартных смесей, содержащих алканы, алкены, циклоалканы и арены. Для выделения индивидуальных масс-спектров соэлюирующихся компонентов использовали деконволюционные алгоритмы программы AMDIS (версия 2.68) с настройками высокого (High) разрешения, средней (Medium) чувствительности и средних (Medium) ограничений по форме пика. Количественные соотношения УВ в пробах определяли методом простой нормировки путем соотнесения площадей хроматографических пиков компонентов и исключительно в рамках сравнительного анализа смесей, не проводя количественного анализа последних. Количественные соотношения компонентов при их неудовлетворительном хроматографическом разделении осуществляли путем деления площади хроматографического пика на число компонентов, приходящихся на область данного пика, получая, таким образом, величину площади хроматографического пика для каждого компонента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термографические исследования ВГ. С целью определения наиболее благоприятных условий получения наночастиц в ВГ и исключения образования углеродных частиц – твердых продуктов поликонденсации сырья, были проведены

термографические исследования ВГ, которые показали что продукт не подвержен процессам термополиконденсации и относительно стабилен при температурах 340–400 °С. Поэтому для получения наночастиц был выбран интервал температур 355–365 °С.

Получение наноразмерных никельсодержащих частиц в ВГ. Для установления процесса образования и термической устойчивости никельсодержащих наночастиц в среде УВ были проведены анализы образцов проб ВГ, содержащих до 0.3 мас.% 2ЭГН.

Сначала реакционную смесь нагревали со скоростью 10 °С/мин и выдерживали при температуре 355–365 °С. Далее полученные образцы проб разбавляли в толуоле в соотношении 1 : 10 и измеряли на анализаторе размеры наночастиц. Установлено, что нагревание 2ЭГН в ВГ приводит к образованию наноразмерных частиц соединений никеля (рис. 1). Наночастицы образуются при достижении температуры кипения ВГ и имеют размеры от 10 до 90 нм. В процессе кипячения газойля в течение 15, 30 и 60 мин сохраняется полидисперсность частиц и происходит некоторое их укрупнение. Частицы более 100 нм появляются в пробе, кипяченной в течение 60 мин.

Рентгенофазные исследования наноразмерных частиц соединений никеля. Рентгенограмма кубового остатка крекинга ВГ, проведенного добавлением никелевой соли, показала наличие в составе парафиновых соединений ромбоэдрического сульфида никеля (NiS), парафина [9]. Данные приведены в табл. 2.

Деструктивная разгонка ВГ с добавлением 2ЭГН. Деструктивную разгонку ВГ проводили на аппарате Энглера по ГОСТ 2177-99. Сначала реакционную смесь ВГ с 2ЭГН нагревали со скоростью 10 °С/мин и выдерживали далее при температуре 355-365 °С. Материальный баланс термодеструктивной разгонки на аппарате Энглера ВГ в присутствии 2ЭГН представлен в табл. 3. Процесс приводит к получению 70.2% дистиллята, 23.4% кубового остатка и 6.5% различных газов. В составе газовой смеси присутствуют метан, этан, пропан, бутан, пропилен, пентан, пентен-1. бутен-1, сероводород, меркаптаны и другие соединения. Дистиллят, полученный в указанных условиях, является, в основном, бензиновой фракцией (138–180 °C).

Разгонка ВГ без добавки катализатора способствует образованию 65.8% дистиллята, 27.9% кубового остатка, 6.3% смеси газов.

Анализ структурно-группового состава продуктов разгонки ВГ и ВГ+2ЭГН. Для определения структурно-группового состава продуктов разгонки ВГ и ВГ+2ЭГН было проведено газохроматографическое разделение компонентов исследуемых образцов с масс-спектрометрическим детектированием, идентификация которых проводилась путем анализа их масс-спектров и времен удерживания



Рис. 1. Распределение частиц по размерам в ВГ, содержащем 2ЭГН при температуре 365 °C: а) начало кипения; б) через 15 мин; в) через 30 мин; г) через 60 мин.

МУСТАФИН и др.

| Расчетные значения | 40.80 | 29.40 | 23.40 | 20.50 | 18.10 | 16.30 | 12.50 | 12.20 | 11.00 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Литературные данные [13] | 40.8 | 28.5 | 23.5 | 20.3 | 18.19 | 16.59 | 12.88 | 12.19 | 10.98 |

Таблица 2. Межплосткостные расстояния (нм) ромбоэдрического сульфида никеля (NiS)

Таблица 3. Материальный баланс термодеструктивной разгонки ВГ в присутствии 2ЭГН

| Наименование продукта | Загрузка, г | % | Полученная фракция | Масса фракции, г | Выход,% к сырью |
|--------------------------|-------------|-----|---|------------------------|---------------------|
| ВГ+2ЭГН | 72.3 | 100 | Дистиллят Кубовый остаток Газовая смесь | 50.72 16.91 4.67 | 70.2 23.4 6.5 |
| Итого | | | | 72.3 | 100 |

хроматографических пиков, соответствующих анализируемым компонентам, на хроматограммах по полному ионному току (ПИТ). Интенсивные хроматографические пики веществ на данных хроматограммах достаточно хорошо разделены и их обработка не вызывала затруднений. Для повышения достоверности качественной интерпретации сигналов, например, алкенов и циклоалканов, в условиях хроматографирования были получены хроматограммы стандартных смесей, содержащих УВ этих классов, времена удерживания и масс-спектры которых сравнивались с таковыми соответствующих компонентов исследуемых образцов.

В дополнение к этому, хроматографические пики компонентов смеси, в частности, алкилциклоалканов, были определены при помощи масс-хроматограмм по характеристичным ионам. Например, алкилциклогексаны определяются с использованием масс-хроматограмм по ионам с m/z 82 и 83 [14] (рис. 2).

Результаты анализа продуктов разгонки ВГ и каталитического крекинга ВГ+2ЭГН приведены в табл. 4. Групповой состав дистиллятов ВГ и ВГ+2ЭГН анализировали в рамках основных 11 групп органических соединений (табл. 4). Структурный состав исследуемых образцов был рассмотрен относительно 8 групп соединений, три из которых включают в себя от двух до трех классов соединений, и представлен в виде графиков зависимости общего содержания УВ в исследуемом образце от числа С-атомов в молекуле (рис. 3).

Исследования показали, что содержание алканов в продуктах ВГ+2ЭГН увеличивается на 3.11% по сравнению с дистиллятом исходного ВГ (табл. 4). Если в состав дистиллята ВГ входят C_8-C_{23} -алканы, то в образце ВГ+2ЭГН появляются $C_{24}-C_{27}$ -УВ, содержание C_8-C_{15} -алканов уменьшается в 1.1–1.6 раза, а количество $C_{16}-C_{23}$ -УВ возрастает от 1.2 до 4.5 раза (рис. 3).

Общее содержание алкенов в дистилляте ВГ+2ЭГН уменьшается на 1.31%. При этом в пробе появляются УВ С₂₀, С₂₁, не наблюдавшиеся в дистилляте исходного ВГ (рис. 2). Содержание С₁₆-, С₁₇-алкенов увеличивается по сравнению с ВГ в 1.8 и 2.2 раза, а С₁₈-алкенов — убывает в 2.4 раза.



Рис. 2. Хроматограммы токов ионов с m/z 82 и 83 и хроматограмма по ПИТ образца ВГ+2ЭГН, полученные в программе GCMS Solution 2.70, с указанием расположения некоторых алкилциклогексанов.

| | Содержание в образце,% | | | |
|---------------------------------|------------------------|---------|--|--|
| Соединения (классы) | ВΓ | ВГ+2ЭГН | | |
| Алканы | 52.16 | 55.27 | | |
| Алкены | 24.19 | 22.88 | | |
| Циклоалканы | 3.36 | 2.07 | | |
| Алкилбензолы | 11.33 | 8.74 | | |
| Алкенилбензолы | 0.76 | 0.76 | | |
| Алкилинданы и алкилтетралины | 2.51 | 2.64 | | |
| Алкил- и алкил- бензотиофены | 1.73 | 2.15 | | |
| Алкилнафталины | 0.98 | 1.79 | | |
| Алкадиены | 0.27 | 0.29 | | |
| Циклоалкены | 2.32 | 1.53 | | |
| Бициклоалканы | 0.25 | 0.15 | | |
| Прочие | 0.14 | 1.73 | | |
| Итого | 100 | 100 | | |

Таблица 4. Содержание углеводородов при крекинге ВГ и ВГ+2ЭГН

Содержание циклоалканов в образце дистиллята ВГ+2ЭГН по сравнению с исходным ВГ уменьшается в 1.6 раза. Наблюдается существенное уменьшение количества C_8 -, C_9 -циклоалканов. Вероятно, при крекинге в присутствии соединений Ni происходит разрыв углеводородных колец C_8 , C_9 -соединений с образованием ациклических углеводородов.

Количество всех соединений, содержащих ароматический фрагмент в структуре молекулы, в дистиллятах ВГ и ВГ+2ЭГН составляет 17.3% и 16.1%, соответственно. В дистилляте ВГ+2ЭГН количество алкилбензолов снижается на 2.6%, а содержание алкилинданов и алкилтетралинов незначительно возрастает.

Алкилбензолы в дистилляте исходного ВГ представлены C_7-C_{13} -УВ (рис. 3), причем количество C_8-C_9 -алкилбензолов на 1–2% превышает таковое в дистилляте ВГ+2ЭГН. Последний представлен алкилбензолами состава C_7-C_{17} .

По сравнению с дистиллятом ВГ в случае крекинга образца ВГ+2ЭГН содержание С₁₀-соединений уменьшается на 1.2%, а количество С₁₁-УВ остается неизменным. Содержание С₈-С₉-алкилбензолов уменьшается и наблюдается образование С₁₄-С₁₇-алкилбензолов.



Рис. 3. Содержание углеводородов в дистиллятах образцов ВГ (*a*) и ВГ+2ЭГН (*b*) в зависимости от числа атомов углерода (С-атомов) в молекуле. Здесь: 1 – алканы, 2 – алкенилбензолы, алкилинданы, алкилтетралины, 3 – циклоалканы, 4 – алкены, 5 – алкил- и алкилбензотиофены, 6 – циклоалкены, бициклоалканы, алкадиены, 7 – алкилбензолы, 8 – алкилнафталины.

НЕФТЕХИМИЯ том 58 № 3 2018

Суммарный состав и содержание компонентов алкенилбензолов, алкилинданов и алкилтетралинов в процессе крекинга в присутствии Ni практически не изменяется. Следует отметить, что в отличие от продуктов разгонки ВГ в дистилляте $B\Gamma$ +2ЭГН отсутствуют C₁₅-УВ данной группы.

В составе алкилнафталинов C_{13} -УВ в дистилляте ВГ+2ЭГН более чем в 4 раза превышают содержание этих соединений в продуктах разгонки ВГ. C_{14} -алкилнафталины присутствуют только в первом случае.

При разгонке ВГ в присутствии 2ЭГН количество алкадиенов остается практически неизменным, циклоалкены и бициклоалканы уменьшаются примерно в 1.5 и 1.7 раза, соответственно. По составу в дистилляте образца ВГ+2ЭГН алкадиены представлены $C_7 - C_9$ -УВ (преобладают C_8 , C_9), в дистилляте исходного ВГ присутствуют C_8 и С₉-соединения. Бициклоалканы в дистилляте ВГ представлены C₈- и C₁₃-УВ, в случае катали-тического крекинга присутствуют C₁₃-соединения. Все остальные С7-С11-углеводороды данной группы состоят из циклоалкенов. УВ С7 указанной группы в дистилляте образца ВГ+2ЭГН представляют собой циклоалкены, в дистилляте ВГ С₇-циклоалкены составляют 95%. Существенным изменением в составе дистиллята ВГ+2ЭГН является значительное уменьшение C₈-, C₉-УВ в рассматриваемой группы соединений (рис. 3).

Оценка степени изомеризации УВ в дистилляте образца ВГ+2ЭГН. В дистилляте образца ВГ+2ЭГН доля разветвленных алканов составляет 25% от общего количества соединений данного класса (34.5% в дистилляте исходного ВГ, табл. 5). Вероятно, имеют место процессы распада разветвленных УВ (уменьшение количества на 3.7%) и изомеризации, поскольку наблюдается увеличение доли углеводородов линейного строения с 34.2% до 41%. В ряду алкенов в дистилляте образца ВГ+2ЭГН количество соединений разветвленного строения составляет 32.6% (7.5% от общего числа соединений) при их содержании в количестве 39% (9.4% от общего числа соединений) в дистилляте ВГ. Таким образом, в процессе каталитического крекинга образца ВГ+2ЭГН содержание разветвленных алкенов незначительно уменьшается (на 1.9%), количество алкенов линейного строения увеличивается на 0.6% [15, 16].

Для оценки степени изомеризации алкилбензолов рассматривали УВ, содержащие более двух алкильных заместителей в ароматическом кольце, в том числе разветвленные алкильные радикалы. Установлено, что 68% общего количества алкилбензолов в дистилляте образца ВГ+2ЭГН составляют "изомеризованные" УВ, а в продуктах разгонки исходного ВГ – 50%, что с учетом уменьшения содержания алкилбензолов в случае катализа соединениями Ni (табл. 4) примерно равно количеству "изомеризованных" соединений в дистилляте образца ВГ+2ЭГН (5.7% и 5.9%).

Количество "изомеризованных" циклоалканов в дистилляте $B\Gamma$ +2 \Im ГН составляет 37% (в дистилляте исходного $B\Gamma$ 25%) от общего их содержания. С учетом того, что общее количество циклоалканов в образце с 2 \Im ГН уменьшается в 1.6 раз, а содержание "изомеризованных" циклоалканов практически не меняется, можно утверждать, что в образце $B\Gamma$ +2 \Im ГН происходит распад неизомеризованных циклоалканов.

| Образец | В | Γ | ΒΓ+2ЭΓΗ | | |
|----------------------------|--|--|--|--|--|
| Соединения | содержане* "изомеризо- ванных",% | содержание "неизомеризо- ванных",% | содержание "изомеризо- ванных",% | содержание "неизомеризо- ванных",% | |
| Алканы | 18.02 | 34.14 | 14.01 | 41.26 | |
| Алкены | 9.49 | 14.7 | 7.47 | 15.41 | |
| Циклоалканы | 0.83 | 2.53 | 0.76 | 1.31 | |
| Алкилбензолы | 5.69 | 5.64 | 5.92 | 2.82 | |
| Алкил- и алкилбензотиофены | 0.32 | 1.41 | 0.11 | 2.04 | |
| Алкилнафталины | 0.4 | 0.58 | 1.1 | 0.69 | |
| Алкадиены | 0.27 | 0 | 0.02 | 0.27 | |
| Циклоалкены | 1.51 | 0.81 | 0.58 | 0.95 | |
| Бициклоалканы | 0 | 0.25 | 0 | 0.15 | |
| Алкенилбензолы | 0.48 | 0.28 | 0.69 | 0.07 | |
| Алкилинданы | 0.15 | 1.51 | 0.36 | 1.54 | |
| Алкилтетралины | 0.13 | 0.71 | 0 | 0.74 | |

Таблица 5. Соотношение в дистилляте образцов ВГ, ВГ+2ЭГН "изомеризованных" (разветвленного строения) и "неизомеризованных" (линейного строения) соединений

*Содержание в процентах от общего количества соединений

Бициклоалканы в составе дистиллятов ВГ и ВГ+2ЭГН представлены по одному соединению. В первом случае 1,5-диметилбицикло[3.1.0] гексан представляет собой C_8 -УВ, во втором – C_{13} -УВ, содержание которого меньше в 1.7 раза. Практически все алкадиены в дистилляте ВГ имеют разветвленное строение. В случае образца ВГ+2ЭГН содержание разветвленных алкадиенов уменьшается в 13.5 раз. По-видимому, имеет место конверсия соединений разветвленного строения в линейные. Для оценки степени изомеризации в ряду циклоалкенов соединения были условно разделены на "изомеризованные" и "неизомеризованные" аналогично тому, как в случае алкилбензолов и циклоалканов. Содержание "изомеризованных" циклоалкенов в дистиллятах ВГ и ВГ+2ЭГН составляет 65% и 38%, соответственно. Таким образом, в случае крекинга ВГ в присутствии соединений Ni происходит процесс распада "изомеризованных" циклоалкенов, тогда как содержание "неизомеризованных" циклоалкенов меняется незначительно.

Доля "изомеризованных" алкенилбензолов возрастает в 1.5 раза и составляет 91% (в дистилляте исходного ВГ 63%). Можно заключить, что в случае каталитического крекинга ВГ имеет место конверсия "неизомеризованных" алкенилбенолов в "изомеризованные". В дистилляте образца ВГ+2ЭГН доля "изомеризованных" алкилинданов увеличивается в 2.4 раза и составляет 19% (в ВГ 9%). Возможно, увеличение доли "изомеризованных" соединений происходит не за счет изомеризации, а благодаря другим процессам. Содержание "изомеризованных" алкилтетралинов в дистилляте исходного ВГ составляет 15.5%, в образце ВГ+2ЭГН они отсутствуют. Очевидно, "изомеризованные" алкилтетралины распадаются, обеспечивая присутствие лишь "неизомеризованных" соединений.

"Изомеризованные" алкилнафталины в составе дистиллятов ВГ и ВГ+2ЭГН составляют 41% и 61.5%, соответственно. Поскольку общее содержание алкилнафталинов во втором случае возрастает в 1.8 раз, можно предположить, что это является следствием прироста "изомеризованных" соединений, образующихся в ходе синтеза соответствующих производных алкилнафталинов под действием соединений никеля.

Таким образом, в результате проведенного анализа полученных масс-спектров дистиллятов ВГ и ВГ+2ЭГН показано:

во-первых, при каталитическом крекинге ВГ происходит уменьшение содержания соединений с более короткой углеводородной цепью, характерное в большей степени для циклоалканов, циклоалкенов, алкадиенов, бициклоалканов, и незначительно проявляющееся у алканов, алкилбензолов;

во-вторых, образуются углеводороды с более длинной углеводородной цепью среди алканов, алкенов, алкилнафталинов и алкилбензотиофенов; в-третьих, процесс изомеризации разветвленных соединений в углеводороды линейного строения происходит в ряду алканов (на 6.8%) и алкадиенов. Имеет место конверсия "неизомеризованных" алкенилбензолов в "изомеризованные", увеличивается доля "изомеризованных" алкилинданов и алкилнафталинов.

В заключение следует отметить, что высокий выход дистиллята при крекинге ВГ в присутствии 2ЭГН, изменение структурно-группового состава продуктов указывают на каталитический характер превращений и эффективность наноразмерных катализаторов на основе соединений никеля при деструктивной разгонке ВГ.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-00115.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003. 452 p.
- 2. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ "Академкнига". 2004. 679 с.
- 3. Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. Р. 3].
- 4. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. // Вестник Казанского государственного университета. 2013. Т. 16. № 3(1). С. 209.
- 5. *Суворов Ю.П., Кричко А.А., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 3. С. 193. [Petrol. Chemistry. 2000. V. 40. № 3. Р. 193].
- Salman Alkhaldi, Maen M. Husein // Energy&Fuels. 2014. V. 28. P. 643.
- 7. Бродский Е.С. Дис... докт. хим. наук. М., Ин-т физической химии. 2004. 301 с.
- Galiakhmetov R.N., Sudakova O.M., Mustafin A.G., Akhmetov A.F., Mustafin I.A. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10. № 21. P. 41864.
- Мустафин И.А., Судакова О.М., Галиахметов Р.Н., Ахметов А.Ф., Мустафин А.Г. // Мир нефтепродуктов. 2016. № 12. С. 18.
- 10. Галиахметов Р.Н., Мустафин А.Г. // Пат. РФ № 2472842 РФ / опуб. 20.01.2013. Б.И. № 2.
- 11. Галиахметов Р.Н., Мустафин А.Г. // Пат. РФ № 2485167 / РФ / опуб. 20.06.2013. Б.И. № 17.
- Галиахметов Р.Н., Мустафин А.Г. // Пат. РФ № 2486130 РФ / опуб. 27.06.2013. Б.И. № 18.
- Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Я.С. Уманского. М.: Физматлит, 1961. 862 с.
- Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2003. 493 с.
- Уржумова Е.В., Величкина Л.М., Восьмеринов А.В., Ермаков А.Е. // Катализ в промышленности. 2011. № 2. С. 28.
- Сайкс П. Механизм реакций в органической химии. М.: Химия. 1991. 448 с.