

УДК 665.642.2

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

**Морозов Максим Александрович<sup>1,2</sup>,**  
fr0stm4n@yandex.ru

**Акимов Аким Семёнович<sup>1</sup>,**  
zerobox70@mail.ru

**Журавков Сергей Петрович<sup>3</sup>,**  
zhursp@yandex.ru

**Золотухина Наталья Юрьевна<sup>3</sup>,**  
zolotyhina@tpu.ru

**Свириденко Никита Николаевич<sup>1</sup>,**  
dark\_elf26@mail.ru

**Головко Анатолий Кузьмич<sup>1</sup>,**  
golovko@ipc.tsc.ru

**Восмериков Александр Владимирович<sup>1</sup>,**  
pika@ipc.tsc.ru

**Федущак Таисия Александровна<sup>1</sup>,**  
taina@ipc.tsc.ru

<sup>1</sup> Институт химии нефти СО РАН,  
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность** исследования связана с необходимостью разработки эффективных методов переработки тяжелого углеводородного сырья. Доля запасов традиционной легкой нефти составляет лишь около 25 % от разведанных общемировых запасов нефти, остальное – тяжелые и сверхтяжелые нефти, битумы. Кроме того, существует проблема переработки тяжелых остаточных нефтяных фракций. Из крупных НПЗ России только Омский обеспечивает глубину переработки нефти более 90 %. Высокое содержание гетероатомных соединений в тяжелом нефтяном сырье и его склонность к высокому коксообразованию приводят к дезактивации используемых катализаторов, а значит для эффективной переработки тяжелого нефтяного сырья и остаточных фракций необходим катализатор, устойчивый к закоксовыванию и отравлению.

**Цель** работы заключается в исследовании каталитической активности порошка карбида вольфрама микронного размера в процессе крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ.

**Методы исследования:** сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия – термогравиметрия, газовая хроматография, элементный анализ.

**Результаты.** Исследовано влияние времени и температуры на термический крекинг гудрона Новокуйбышевского НПЗ, и определены оптимальные условия для его проведения. Исследовано влияние количества карбида вольфрама на состав продуктов крекинга. Установлено, что порошок карбида вольфрама микронного размера обладает каталитической активностью в реакции крекинга тяжелого углеводородного сырья и позволяет увеличить выход светлых фракций до 70 %. Порошок карбида вольфрама сохраняет стабильную каталитическую активность как минимум в трех реакционных циклах. Изучен индивидуальный углеводородный состав бензиновых фракций продуктов крекинга гудрона в присутствии порошков карбида вольфрама.

### **Ключевые слова:**

Тяжелое углеводородное сырье, переработка, крекинг, порошок карбида вольфрама, топливные фракции.

### **Введение**

Известно, что около 80 % разведанных общемировых запасов нефти приходится на тяжелую нефть и Россия занимает третье место в мире после Канады и Венесуэлы по запасам тяжелого нефтяного сырья. Выработка месторождений легких и

средних нефтей делает неизбежным все большее вовлечение в переработку тяжелого нефтяного сырья. Не менее актуальной проблемой в области нефтепереработки является повышение глубины переработки нефти, за счет повышения эффективности процессов переработки вторичного нефтяно-

го сырья (мазут, гудрон, крекинг остатки и т. д.) [1, 2]. Ключевая роль в решении этой проблемы отводится развитию термодеструктивных процессов переработки тяжелых нефтяных остатков [3–5]. Каталитический крекинг является одним из основных процессов, направленных на углубление переработки нефти [6–8]. Эффективная и стабильная работа установок по глубокому крекингу в значительной мере определяется характеристиками применяемого катализатора: активностью, устойчивостью к каталитическим ядам, образованием побочных продуктов, стойкостью к истиранию и содержанием редкоземельных элементов (РЗЭ).

Перспективным объектом, свойства которого позволяют рассматривать его в качестве возможной альтернативы широко используемым катализаторам крекинга, является карбид вольфрама [9–11]. Помимо таких традиционных областей применения карбида вольфрама, как изготовление режущего инструмента и повышение износостойкости деталей и узлов, работающих в условиях интенсивного абразивного износа (абразивные диски, буры, фильтры), а также при повышенной коррозионной и тепловой нагрузке, данные материалы в наноразмерном состоянии рассматриваются как перспективные объекты для применения в качестве катализаторов широкого круга реакций, в том числе риформинга углеводородов, дегидрирования, получения синтез-газа конверсией метана, а также водородсодержащего газа паровой конверсией СО [12–21]. Несмотря на широкое применение карбида вольфрама в ряде процессов, в патентной и научной литературе отсутствует информация о его использовании в качестве катализатора крекинга.

Таким образом, выбор карбида вольфрама в качестве перспективного катализатора крекинга тяжелого нефтяного сырья обусловлен следующими его свойствами: устойчивость к каталитическим ядам (в частности, к соединениям серы), механическая прочность (близкая к прочности алмаза), химическая инертность.

Несмотря на активизацию исследований в области каталитической переработки тяжелого нефтяного сырья, до сих пор не предложена достаточно простая и эффективная технология его глубокой переработки в лёгкие дистилляты при относительно мягких технологических условиях.

В настоящей работе впервые рассматривается возможность использования карбида вольфрама микронного диапазона в качестве катализатора крекинга тяжелого нефтяного сырья.

#### Экспериментальная часть

В работе исследовался порошок карбида вольфрама марки С (средний размер частиц 4–9 мкм), изготовленный печным способом. В качестве сырья для проведения каталитического крекинга использовался гудрон Новокуйбышевского НПЗ со следующими характеристиками: плотность – 0,9870 г/см<sup>3</sup>, содержание серы – 3,04 % мас., температура начала кипения – 343 °С, соотношение

Н/С=1,56, фракционный состав: н.к. – 350 °С – 8,7 %; 350–500 °С – 80,2 %; от 500 °С и выше – 11,1 % мас.

Для проведения процессов термического и каталитического крекинга использованы реакторы периодического действия из нержавеющей стали с объемом 12 см<sup>3</sup>. Эксперименты проводили при температурах 410–450 °С в течение 1–2 ч в атмосфере аргона, навеска исходного сырья составляла 5 г, а содержание в сырье катализатора – 0,05–2 % мас. Термический крекинг без катализатора для определения оптимальных условий проведения процесса выполняли в аналогичных условиях. Поскольку гудрон при комнатной температуре вязкий, его предварительно нагревали до 60 °С. После герметизации загруженный реактор нагревали до заданной температуры в муфельной печи и выдерживали в течение заданного времени. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры и через штуцер сбрасывали газ. По убыли массы реактора определяли количество и массовую долю образовавшихся газообразных продуктов. После чего извлекали жидкие продукты из реактора. Реактор многократно промывали хлороформом, сушили и взвешивали. Прирост массы реактора без газообразных и жидких продуктов позволяет определить количество образовавшегося на стенках кокса.

Для оценки активности порошков карбида вольфрама при повторном использовании проводили их отделение от кокса, так как WC концентрируется в твердых продуктах реакции. Кокс механически извлекался из реактора, затем к нему добавляли хлороформ и подвергали воздействию ультразвука, при котором происходило разрушение агломератов частиц кокса на катализаторе. При этом частицы карбида вольфрама седиментируют, а взвесь легких частиц кокса в хлороформе можно декантировать. Пятикратное повторение этой процедуры позволяет выделить около 95 % WC и затем вновь его использовать.

В качестве основного критерия для оценки активности порошков WC использовали выход светлых фракций (н.к. – 350 °С). Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга гудрона проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии – термогравиметрии – на приборе STA-449C (Netzsch, Германия). Образец нагревался со скоростью 10 °С/мин до температуры 650 °С. Для предотвращения влияния на результат измерений окислительных процессов при температурах свыше 360 °С создавался постоянный ток азота со скоростью 20 мл/мин. При обработке результатов применяли программное обеспечение «ProteusAnalysis».

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовали морфологию частиц карбида вольфрама до и после механоактивации на приборе JSM-6000 (JEOL Ltd., Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ, совмещенном с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром для элементного микроанализа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker, Германия), используя монохромное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение и LynxEye-детектор. Сканирование проводили в диапазоне углов  $2\theta=10-90^\circ$ , при шаге  $0,02$  град, накопление в точке – 3 с. Математическую обработку результатов осуществляли с использованием порошковой базы данных PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Для жидких продуктов крекинга рассчитывали отношение Н/С по данным определения элементов на анализаторе Vario El Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, США).

Для исследования индивидуального состава бензиновой фракции (н.к. –  $200^\circ\text{C}$ ), предварительно выделенной из жидких продуктов крекинга гудрона методом перегонки, использовали хроматограф «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой длиной  $100$  м (внутренний диаметр  $0,22$  мм, фаза – полиметилсилоксан). Газ-носитель – гелий. Хроматограммы получали в режиме линейного программирования температуры от  $35$  до  $250^\circ\text{C}$ , при начальной температуре изотерма в течение  $13$  мин., скорость нагрева с  $35$  до  $45^\circ\text{C} - 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $15$  мин. изотерма, с  $45$  до  $60^\circ\text{C} - 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $15$  мин. изотерма, с  $60$  до  $250^\circ\text{C} - 2^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $20$  мин. изотерма.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена дифрактограмма порошка исходного карбида вольфрама. Исходный WC находится в гексагональной модификации – характеристичные рефлексы  $31,5^\circ$ ;  $35,6^\circ$ ;  $48,3^\circ$ .

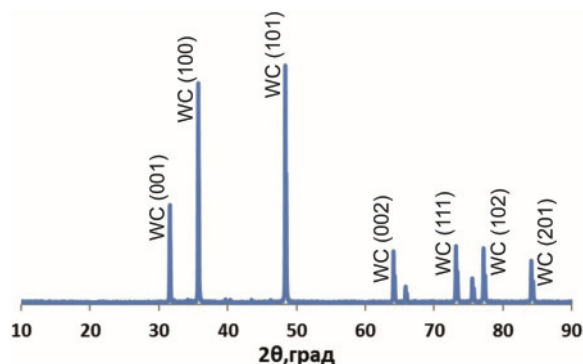


Рис. 1. Дифрактограмма порошка WC

Fig. 1. XRD patterns of WC powder

Микрофотография образца карбида вольфрама, полученная на сканирующем электронном микроскопе, представлена на рис. 2. Микроанализ представленного участка, проведенный с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии, показывает, что поверхность карбида вольфрама содержит  $8,31\%$  мас. кислорода.

В табл. 1 представлены данные по влиянию температуры и продолжительности процесса термического крекинга гудрона на фракционный состав образующихся продуктов.

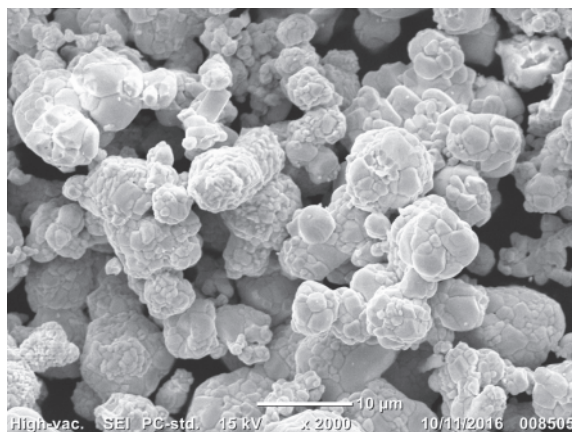


Рис. 2. Микроснимки порошка WC

Fig. 2. Electron microscopy images of WC powder

При увеличении температуры процесса от  $410$  до  $450^\circ\text{C}$  в случае продолжительности процесса  $2$  ч наблюдается закономерное уменьшение содержания в продуктах фракции вакуумного газойля, основного компонента исходного сырья. Так, при температурах проведения процесса  $410$ ,  $420$  и  $450^\circ\text{C}$  образующиеся продукты крекинга гудрона содержат соответственно  $36,9$ ;  $12,1$  и  $4,6\%$  мас. этой фракции. Уменьшение выхода фракции  $350-500^\circ\text{C}$  сопровождается ростом образования газов и кокса, а выход светлых продуктов достигает максимума –  $58,4\%$  мас. при температуре процесса  $420^\circ\text{C}$ .

Таблица 1. Влияние параметров процесса термического крекинга гудрона на фракционный состав продуктов

Table 1. Effect of process conditions at fractional composition of cracking products

Параметры процесса (°C, ч) Conditions of the process (°C, h)	Выход продуктов, % мас./Yield of products, wt. %						
	Газ/Gas	Светлые фракции (н.к. – $350^\circ\text{C}$ ) Fuel fractions (up to $350^\circ\text{C}$ )			Вакуумный газойль ( $350-500^\circ\text{C}$ ) Vacuum gasoil ( $350-500^\circ\text{C}$ )	Вакуумный остаток ( $500^\circ\text{C}$ и выше) Vacuum residue (over $500^\circ\text{C}$ )	Кокс/Coke
		Бензин (н.к. – $180^\circ\text{C}$ ) Gasoline (up to $180^\circ\text{C}$ )	Дизельная фр. ( $180-360^\circ\text{C}$ ) Diesel fr. ( $180-360^\circ\text{C}$ )	$\Sigma$ (н.к. – $350^\circ\text{C}$ ) $\Sigma$ (up to $350^\circ\text{C}$ )			
410, 2	2,4	8,2	33,9	42,1	36,9	13,4	5,2
420, 1	2,4	3,0	32,2	35,2	46,1	16,1	0,2
420, 1,5	6,7	14,4	31,5	45,9	23,1	18,8	5,5
420, 2	6,7	17,3	41,1	58,4	12,1	8,6	14,2
450, 2	18,0	31,1	15,4	46,5	4,6	1,9	29,0
Сырье Raw materi-	–	–	8,7	8,7	80,2	11,1	–

Проведены исследование по влиянию продолжительности крекинга гудрона от  $1$  до  $2$  ч при температуре процесса  $420^\circ\text{C}$ , как обеспечившей максимальный выход светлых фракций, на фракционный со-



став продуктов. При увеличении продолжительности процесса крекинга гудрона наблюдается повышение как выхода светлых фракций, так и образования побочных продуктов. Следует отметить, что при продолжительности термокрекинга 1 и 1,5 ч происходит некоторое увеличение содержания в продуктах остатка с температурой кипения выше 500 °С. Это можно объяснить вкладом реакций уплотнения, характерных для свободнорадикального механизма крекинга в отсутствие катализатора. Обнаруженные закономерности хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными о характере протекания термического крекинга [22, 23].

**Таблица 2.** Фракционный состав продуктов крекинга гудрона в присутствии катализатора ( $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=1,5\text{ ч}$ )

**Table 2.** Fractional composition of catalytic cracking products obtained with WC catalyst ( $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=1,5\text{ h}$ )

Катализатор Catalyst	Содержание катализатора, % мас. Catalyst load, wt. %	Выход фракции, % мас. Yield of products, wt. %						
		Газ/Gas	Светлые фракции (н.к. – 350 °С) Fuel fractions (up to 350 °С)			Вакуумный газойль (350–500 °С) Vacuum gasoil (350–500 °С)	Вакуумный остаток (500 °С и выше) Vacuum residue (over 500 °С)	Кокс/Coke
			Бензин (н.к. – 180 °С) Gasoline (up to 180 °С)	Дизельная фр. (180–360 °С) Diesel fr. (180–360 °С)	$\Sigma$ (н.к. – 350 °С) $\Sigma$ (up to 350 °С)			
без добавки without catalyst	–	6,7	14,4	31,5	45,9	23,1	18,8	5,5
WC	0,05	4,3	19,8	40,4	60,2	25,5	4,5	5,5
WC	0,8	4,8	23,4	39,1	62,5	16,9	5,1	10,8
WC	2,0	5,9	30,9	40,2	71,1	10,3	2,8	9,9
WC (2-й цикл) (second cycle)	0,8	5,9	27,3	39,8	67,1	11,2	6,4	9,4
WC (3-й цикл) (third cycle)	0,8	5,8	31,0	39,4	70,4	10,2	5,2	8,5

Исследования по влиянию катализатора WC на фракционный состав продуктов крекинга гудрона показали, что с увеличением его содержания в сырье от 0,05 до 2,0 % происходит уменьшение содержания в продуктах фракции вакуумного газойля и рост выхода светлых фракций и образующихся побочных продуктов (табл. 2). При этом суммарное количество образующегося газа и кокса не превышает 15 % и после увеличения содержания катализатора WC в сырье до 0,8 % мас. практически не изменяется. Соотношение Н/С для жидких продуктов крекинга гудрона в присутствии катализатора WC в количестве 0,05; 0,8 и 2,0 % мас. составило 1,64; 1,65 и 1,73, соответственно. Следует отметить, что содержание в продуктах остатка, выкипающего выше 500 °С, существенно уменьшается по сравнению с продуктом, полученным без катализатора. Можно предположить, что в присутствии карбида вольфрама вклад реакций уплотнения уменьшается, а увеличение образования

светлых фракций связано с ростом вклада реакций по карбокатионному механизму.

Для оценки устойчивости карбида вольфрама к отравлению продуктами крекинга гудрона проведены его повторные испытания. Из представленных в табл. 2 данных видно, что образец WC при его использовании во втором и в третьем циклах не только не теряет своей активности, но она даже несколько увеличивается. Так, при повторном использовании образуется жидкий продукт, содержащий 67,1 % мас. светлых фракций, а при использовании в 3-м цикле – 70,4 % мас., при этом соотношение Н/С для жидких продуктов составляет 1,69. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокой устойчивости карбида вольфрама к отравлению продуктам уплотнения.

**Таблица 3.** Групповой углеводородный состав бензиновых фракций продуктов крекинга

**Table 3.** Group hydrocarbon composition of gasoline fractions of cracking products

Катализатор Catalyst	Выход бензиновой фракции, % мас. Yield of gasoline fraction, wt. %	Содержание групп углеводородов, % мас. Content of hydrocarbon groups, wt. %				
		Парафины Paraffins	Изопарафины Isoparaffins	Арены Aromatic	Нафтены Naphthenes	Олефины Olefins
без добавки without catalyst	14,4	31,5	27,1	15,1	18,7	7,6
WC	26,6	32,5	28,4	15,0	15,4	8,7

Методом фракционной разгонки из жидких продуктов реакции были выделены бензиновые фракции для определения их углеводородного состава (табл. 3). В присутствии карбида вольфрама наблюдается увеличение выхода бензиновой фракции на 12 % при крекинге гудрона, а групповой углеводородный состав этой фракции свидетельствует о некотором уменьшении содержания нафтен и увеличении концентрации олефинов, парафинов и изопарафинов. Октановое число по исследованному методу полученной бензиновой фракции составляет 82,8 пункта.

### Заключение

В работе представлены результаты исследования влияния параметров проведения процесса термического крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ на выход и фракционный состав образующихся продуктов. Исследована каталитическая активность микронного порошка карбида вольфрама в процессе крекинга гудрона и показано, что в его присутствии происходит увеличение выхода светлых фракций до 71,1 %. Установлено, что при трехкратном использовании карбид вольфрама не теряет свой каталитической активности

*Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин В.М., Чернышева Е.А. Современное состояние и перспективы развития процессов переработки тяжелых нефтяных фракций и остатков // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2009. – № 9–10. – С. 20–24.
2. Галлеев Р.Г., Хавкин В.А., Данилов А.М. О задачах российской нефтепереработки // Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 2. – С. 3–7.
3. Hart A., Greaves M., Wood J. A comparative study of fixed-bed and dispersed catalytic upgrading of heavy crude oil using-CA-PRI // Chemical Engineering Journal – 2015. – V. 282. – P. 213–223.
4. Experimental optimisation of catalytic process in situ for heavy-oil and bitumen upgrading / A. Shah, R. Fishwick, A. Leeke, J. Wood, S. Rigby, M. Greaves // Journal of Canadian Petroleum Technology. – 2011. – V. 50. – P. 33–47.
5. Kinetic models for upgrading Athabasca bitumen using unsupported NiWMo catalyst at low severity conditions / E. Galarraga, C. Scott, H. Loria, P. Pereira-Almao // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – V. 51. – P. 140–146.
6. Новые катализаторы каталитического крекинга серии «Люк»: опыт разработки, производства и эксплуатации на ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ» / А.В. Глазов, В.Н. Генералов, В.И. Горденко, В.П. Доронин, И.В. Дубков // Российский химический журнал. – 2007. – № 4. – С. 57–59.
7. О новых гранулированных катализаторах каталитического крекинга / А.Б. Бодрый, Э.М. Рахматуллин, Г.Ф. Гариева, Р.С. Илибаев // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 19–22.
8. Отечественные микросферические катализаторы крекинга: разработка, производство и опыт промышленной эксплуатации / А.Б. Бодрый, И.Ф. Усманов, Г.Ф. Гариева, Н.С. Карпов // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 14–18.
9. Симагина В.И., Милова Л.П., Пармон В.Н. Молибден и вольфрам в промышленных катализаторах // Катализ в промышленности. – 2009. – № 4. – С. 6–11.
10. Перспективы и использования Мо- и W-содержащих катализаторов в процессах гидроизомеризации: обзор патентной информации / Г.А. Уржунцев, А.В. Токтарев, Г.В. Ечевский, И.В. Делий, Е.Н. Власова, Г.А. Бухтиярова // Катализ в промышленности. – 2015. – № 6. – С. 47–55.
11. Новый катализатор дегидратации изопропилового спирта на основе карбида вольфрама, полученного модифицированным методом СВС / А.Р. Зурначян, Х.В. Манукян, С.Л. Харатян, В.А. Матышак, Р.А. Мнацаканян // Кинетика и катализ. – 2011. – № 6. – С. 873–876.
12. Influences of cobalt and zirconia on microstructural features and mechanical properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WC composites / J. Boonpo, V. Chaiyacote, N. Chuankrerkkul, W. Buggakupta // Key Engineering Materials. – 2013. – V. 545. – P. 14–18.
13. Novel MoP/HY catalyst for the selective conversion of naphthalene to tetralin / M. Usman, D. Li, R. Razaq, M. Yaseen, C. Li, S. Zhang // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – V. 23. – P. 21–26.
14. Hydroisomerization of n-heptane over MoP/H $\beta$  catalyst doped with metal additive / P. Liu, M. Wu, J. Wang, W. Zhang, Y. Li // Fuel Processing Technology. – 2015. – V. 131. – P. 311–316.
15. Selective hydroconversion of naphthalenes into light alkyl-aromatic hydrocarbons / Y. Choi, J. Lee, J. Shin, S. Lee, D. Kim, J. Lee // Applied Catalysis A: General. – 2015. – V. 492. – P. 140–150.
16. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: a review / S. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y. Lee // Catalysis Today. – 2009. – V. 143. – P. 94–107.
17. Furimsky E. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 240. – P. 1–28.
18. Characterization of new Co and Ru on  $\alpha$ -WC catalysts for Fischer-Tropsch reaction: Influence of the carbide surface state / A. Griboval-Constant, J.-M. Giraudon, I. Twagishema, G. Lecclercq, M.E. Rivas, J. Alvarez, M.J. Pérez-Zurita, M.R. Goldwasser // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – V. 259. – P. 187–196.
19. Vo D.-V., Adesina A. Fischer-Tropsch synthesis over alumina-supported molybdenum carbide catalyst // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 399. – P. 221–232.
20. Kim Y., Yun G., Lee Y. Novel Ni<sub>2</sub>P/zeolite catalysts for naphthalene hydrocracking to BTX // Catalysis Communications. – 2014. – V. 45. – P. 133–138.
21. Ardakani S., Smith K. A comparative study of ring opening of naphthalene, tetralin and decalin over Mo<sub>2</sub>C/HY and Pd/HY catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 403. – P. 36–47.
22. Исследование процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсных катализаторов. Ч. 1. Выбор оптимального режима проведения процесса парового крекинга в отсутствие катализатора / П.М. Елецкий, О.О. Мироненко, С.А. Селищева, В.А. Яковлев // Катализ в промышленности. – 2016. – № 1. – С. 50–56.
23. Conversion processes for high-viscosity heavy crude oil in catalytic and noncatalytic aquathermolysis / N.N. Petrukhina, B.P. Tumanyan, G.P. Kayukova, G.V. Romanov, L.E. Foss, I.P. Kosachev, R.Z. Musin, A.I. Ramazanova, A.V. Vakhin // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2014. – V. 50. – № 4. – P. 315–326.

Поступила 08.06.2017 г.

## Информация об авторах

**Морозов М.А.**, аспирант лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН; инженер кафедры высокомолекулярных соединений нефти и нефтехимии Химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета.

**Акимов А.С.**, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН.

**Журавков С.П.**, кандидат химических наук, главный технолог, инжинирингового центра Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Золотухина Н.Ю.**, инженер центра коллективного пользования «Физико-химические методы анализа» Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Свириденко Н.Н.**, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

**Головки А.К.**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

**Восмериков А.В.**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН.

**Федущак Т.А.**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН.

UDC 665.642.2

## CATALYTIC PROPERTIES OF TUNGSTEN CARBIDE POWDERS IN CRACKING HEAVY PETROLEUM FEEDSTOCK

**Maksim A. Morozov**<sup>1,2</sup>,  
fr0stm4n@yandex.ru

**Akim S. Akimov**<sup>1</sup>,  
zerobox70@mail.ru

**Sergey P. Zhuravkov**<sup>3</sup>,  
zhursp@yandex.ru

**Natalya Yu. Zolotukhina**<sup>3</sup>,  
zolotyhina@tpu.ru

**Nikita N. Sviridenko**<sup>1</sup>,  
dark\_elf26@mail.ru

**Anatoly K. Golovko**<sup>1</sup>,  
golovko@ipc.tsc.ru

**Aleksandr V. Vosmerikov**<sup>1</sup>,  
pika@ipc.tsc.ru

**Taisia A. Fedushchak**<sup>1</sup>,  
taina@ipc.tsc.ru

<sup>1</sup> Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,  
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

<sup>2</sup> National Research Tomsk State University,  
36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

<sup>3</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

*The relevance of the research is related to the need to develop effective methods of processing heavy hydrocarbon feedstocks. Conventional light crude oil is only about 25 % of proven global oil reserves, and the rest are heavy and extra-heavy oil, bitumen. Furthermore, there is the problem of processing heavy residual oil fractions. In Russia only the Omsk oil refinery provides the depth of oil processing more than 90 %. The high content of heteroatomic compounds in heavy oil feedstock and its propensity for high coke formation lead to deactivation of catalysts used, which means that a catalyst, that is stable to coking and poisoning, is necessary for efficient processing of heavy oil feedstock and residual fractions.*

**The main aim** of the work is to study the catalytic activity of micron sized tungsten carbide powder in cracking goudron of Novokuibyshevsk oil refinery.

**The methods used in the study:** scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry – thermogravimetry, gas chromatography, elemental analysis, X-ray fluorescence analysis

**The results.** The authors have studied the effect of time and temperature on thermal cracking of goudron of Novokuibyshevsk oil refinery and determined the optimal conditions for its experimental processing. The influence of tungsten carbide amount on composition of cracking products was studied. It was found that the micron-sized tungsten carbide powder possesses a catalytic activity in a heavy hydrocarbon cracking reaction and makes it possible to increase the yield of light fractions up to 70 % by weight. Reused tungsten carbide powder retains catalytic activity during three cycles of usage. The individual composition of the gasoline fractions of cracking products in the presence of tungsten carbide powders was studied.

**Key words:**

Heavy petroleum feedstock, refining, cracking, tungsten carbide powder, fuel fractions.

*The research was carried out within the project no. V.46.2.1 Programs of fundamental researches of the State Academies of Sciences.*

## REFERENCES

- Kapustin V.M., Chernysheva E.A. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya protsessov pererabotki tyazhelykh neftyanykh fraktsiy i ostatkov [Current state and prospects for developing processing of heavy oil fractions and residues]. *The world of oil products. Bulletin of oil companies*, 2009, no. 9–10, pp. 20–24.
- Galleev R.G., Khavkin V.A., Danilov A.M. O zadachakh rossiyskoy neftepererabotki [On the tasks of Russian oil refining]. *The world of oil products*, 2009, no. 2, pp. 3–7.
- Hart A., Greaves M., Wood J. A comparative study of fixed-bed and dispersed catalytic upgrading of heavy crude oil using-CA-PRI. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 282, pp. 213–223.
- Shah A., Fishwick R., Leeke A., Wood J., Rigby S., Greaves M. Experimental optimisation of catalytic process in situ for heavy-oil and bitumen upgrading. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2011, vol. 50, pp. 33–47.
- Galarraga E., Scott C., Loria H., Pereira-Almao P. Kinetic models for upgrading Athabasca bitumen using unsupported NiWMo catalyst at low severity conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, vol. 51, pp. 140–146.
- Glazov A.V., Generalov V.N., Gordenko V.I., Doronin V.P., Dubkov I.V. New catalytic cracking catalysts of the «Lux» series: experience in development, production and operation at Sibneft-Omsk Refinery. *Russian Chemical Journal*, 2007, no. 4, pp. 57–59. In Rus.
- Bodry A.B., Rakhmatullin E.M., Garieva G.F., Ilibaev R.S. About new granular catalytic cracking catalysts. *Catalysis in industry*, 2014, no. 5, pp. 19–22. In Rus.
- Bodry A.B., Usmanov I.F., Garieva G.F., Karpov N.S. Domestic microspherical cracking catalysts: development, production and experience of industrial operation. *Catalysis in industry*, 2014, no. 5, pp. 14–18. In Rus.
- Simagina V.I., Milova L.P., Parmon V.N. Metals in commercial catalysts: Molybdenum and tungsten. *Catalysis in industry*, 2009, no. 4, pp. 261–266. In Rus.
- Urzhuntsev G.A., Toktarev A.V., Echevsky G.V., Dely I.V., Vlasyova E.N., Bukhtiyarova G.A. Prospects and uses of Mo- and W-containing catalysts in hydroisomerization: a review of patent information. *Catalysis in industry*, 2015, no. 6, pp. 47–55. In Rus.
- Zurnachyan A.R., Manukyan K.V., Kharatyan S.L., Mnatsakanyan R.A., Matyshak V.A. New isopropanol dehydration catalyst based on tungsten carbide prepared by modified Self-Propagating High-Temperature synthesis. *Kinetics and Catalysis*, 2011, vol. 52, no. 6, pp. 851–854. In Rus.
- Boonpo J., Chaiyacote V., Chuankrerkkul N., Buggakupta W. Influences of cobalt and zirconia on microstructural features and mechanical properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WC composites. *Key Engineering Materials*, 2013, vol. 545, pp. 14–18.
- Usman M., Li D., Razzaq R., Yaseen M., Li C., Zhang S. Novel MoP/HY catalyst for the selective conversion of naphthalene to tetralin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 23, pp. 21–26.
- Liu P., Wu M., Wang J., Zhang W., Li Y. Hydroisomerization of n-heptane over MoP/Hβ catalyst doped with metal additive. *Fuel Processing Technology*, 2015, vol. 131, pp. 311–316.
- Choi Y., Lee J., Shin J., Lee S., Kim D., Lee J. Selective hydroconversion of naphthalenes into light alkyl-aromatic hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 2015, vol. 492, pp. 140–150.
- Oyama S., Gott T., Zhao H., Lee Y. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: a review. *Catalysis Today*, 2009, vol. 143, pp. 94–107.
- Furimsky E. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, 2003, vol. 240, pp. 1–28.
- Griboval-Constant A., Giraudon J.-M., Twagishema I., Lecerq G., Rivas M.E., Alvarez J., Pérez-Zurita M.J., Goldwasser M.R. Characterization of new Co and Ru on α-WC catalysts for Fischer-Tropsch reaction: Influence of the carbide surface state. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, vol. 259, pp. 187–196.
- Vo D.-V., Adesina A. Fischer-Tropsch synthesis over alumina-supported molybdenum carbide catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2011, vol. 399, pp. 221–232.
- Kim Y., Yun G., Lee Y. Novel Ni/P/zeolite catalysts for naphthalene hydrocracking to BTX. *Catalysis Communications*, 2014, vol. 45, pp. 133–138.
- Ardakani S., Smith K. A comparative study of ring opening of naphthalene, tetralin and decalin over Mo<sub>2</sub>C/HY and Pd/HY catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2011, vol. 403, pp. 36–47.
- Eletsky P.M., Mironenko O.O., Selishcheva S.A., Yakovlev V.A. Investigation of heavy oil catalytic steam cracking with dispersed catalysts. P. 1. Choice of the optimal mode for steam cracking without catalyst. *Catalysis in industry*, 2016, no. 1, pp. 50–56. In Rus.
- Petrukhina N.N., Tumanyan B.P., Kayukova G.P., Romanov G.V., Foss L.E., Kosachev I.P., Musin R.Z., Ramazanov A.I., Vakhin A.V. Conversion processes for high-viscosity heavy crude oil in catalytic and noncatalytic aquathermolysis. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2014, vol. 50, no. 4, pp. 315–326.

Received: 8 June 2017.

## Information about the authors

**Maksim A. Morozov**, assistant, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS; engineer, National Research Tomsk State University.

**Akim S. Akimov**, Cand. Sc., junior researcher, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

**Sergey P. Zhuravkov**, Cand. Sc., production manager, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Natalya Yu. Zolotukhina**, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Nikita N. Sviridenko**, Cand. Sc., junior researcher, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

**Anatoly K. Golovko**, Dr. Sc., professor, head of the laboratory, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

**Aleksandr V. Vosmerikov**, Dr. Sc., professor, head of the laboratory, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

**Taisia A. Fedushchak**, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.