

## ВЛИЯНИЕ ПОРОШКОВ КОБАЛЬТА НА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА

М.А. Морозов<sup>1,2</sup>, Е.Е. Жук<sup>1</sup>, С.П. Журавков<sup>3</sup>

Научный руководитель к.х.н., с.н.с. Т.А. Федущак<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

<sup>2</sup> *Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

<sup>3</sup> *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Вопросам высокотехнологичной переработки нефти в России уделяется повышенное внимание. Нефтеперерабатывающая отрасль интенсивно развивается, растёт спрос на моторные топлива, возникла необходимость импортозамещения зарубежных технологий – все это требует решения новых задач по улучшению качества и повышению количества продуктов, производящихся на отечественных НПЗ [1]. Повышение качества моторных топлив до соответствия уровню современных экологических требований обеспечивается совершенствованием процессов изомеризации, каталитического риформинга, гидроочистки легких и средних дистиллятных фракций. Также перед отечественными НПЗ стоит другая задача – увеличение глубины переработки нефти и, соответственно, выработки светлых нефтепродуктов [1]. Большой вклад в решение данной задачи может быть внесен путем широкого вовлечения в процесс переработки тяжелых остаточных фракций, в том числе и мазута, потребление которого на российском рынке сократилось в последние десятилетия, при сохранении уровня его производства [2]. Возможным вариантом решения этого вопроса является поиск и испытание новых катализаторов крекинга тяжелого нефтяного сырья и остаточных фракций, позволяющих увеличить выход светлых топливных фракций и обладающих устойчивостью к отравлению серо- и азотсодержащими соединениями сырья [3].

Цель данной работы – исследование влияния порошков кобальта в микронном и субмикронном состоянии после механоактивации, на состав продуктов термокаталитических превращений нефтяного парафина.

В качестве исходного сырья для процесса использовался нефтяной парафин марки П-1, содержащий нормальные алканы от  $C_{16}H_{34}$  до  $C_{33}H_{68}$ . В работе использован коммерческий порошок кобальта марки ПК-1у, изготовленный электролитическим методом. Кобальт подвергали механической активации (МА) в вертикальной вибрационной мельнице на воздухе в течение 8 ч. Крекинг образцов выполняли в периодическом режиме в реакторах объемом  $12 \text{ см}^3$ , в среде инертного газа аргона; продолжительность реакции при температуре  $420 - 440 \text{ }^\circ\text{C}$  составляла 60 - 120 минут. Навеска каталитических добавок составляла 0,04 г (0,8% масс.). Каталитическую активность добавок кобальта оценивали по рассчитанному из данных о индивидуальном составе показателю конверсии. После проведения крекинга, составляли материальный баланс продуктов по их фазовому состоянию: газ, жидкость, кокс. Хромато-масс-спектры исходного парафина и продуктов его термокаталитических превращений получали на DFS приборе “Thermo Scientific”. В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от  $80$  до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $4 \text{ град/мин}$  и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Газ-носитель – гелий. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Обработку полученных результатов проводили с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных данных и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 08. Морфологию частиц кобальта и образцов, полученных при его модификации, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6000 (JEOL Ltd., Япония) с ускоряющим напряжением  $15 \text{ кВ}$ . Для элементного анализа образцов использовали совмещенный с микроскопом энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (EDX). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker, Германия), используя монохромное  $\text{CuK}\alpha$ -излучение и LynxEye-детектор, в диапазоне углов  $2\theta = 10-90^\circ$ , при шаге  $0,02 \text{ град}$ , накопление в точке – 3 с. Отношение Н/С для жидких продуктов крекинга оценивали с использованием элементного анализатора Vario El Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, США).

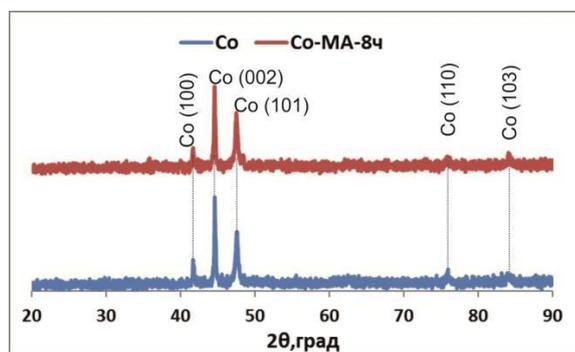


Рис. 1 Дифрактограммы образцов кобальта до и после механоактивации

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходных порошков Co и наиболее активных образцов после его модификации, а на рис. 2 микроснимки соответствующих систем. Представленная на рис. 1 дифрактограмма исходного порошка кобальта свидетельствует о том, что кобальт находится в  $\alpha$ -модификации – рефлексы при  $41,7^\circ$ ;  $44,7^\circ$ ;  $47,6^\circ$ . Механоактивация кобальта в течение 8 ч не приводит к изменению его кристаллической структуры или образованию новых фаз. На микрофотографиях порошка кобальта видно, что в ходе механоактивации происходит диспергирование агломератов частиц (рис. 2). Кроме того, по данным EDX содержания кислорода в образце уменьшается с 27,37 до 19,11% мас.

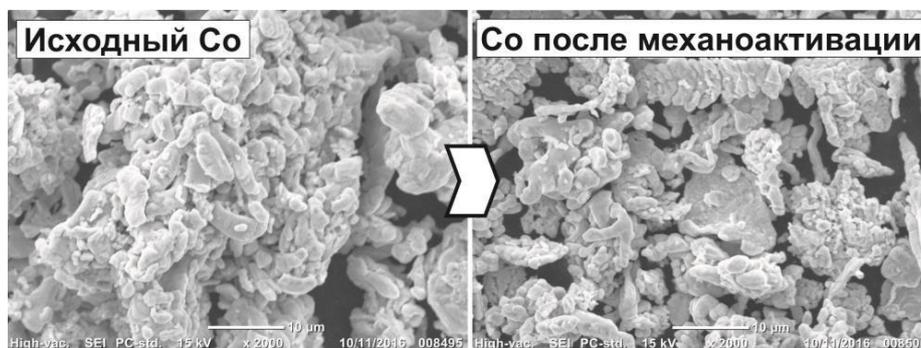


Рис. 2 Микрофотографии порошка кобальта до и после механоактивации

Продукты термических превращений нефтяного парафина были исследованы методом хромато-масс-спектрометрии. В образцах было идентифицировано 85-95% соединений. Из полученного индивидуального состава была рассчитана конверсия углеводородов исходного нефтяного парафина для каждого сочетания параметров процесса и использованной добавки кобальта.

Согласно полученным данным мы наблюдаем увеличение конверсии исходного парафина при увеличении температуры или продолжительности проведения процесса (Табл.1). При температуре  $420^\circ\text{C}$  и продолжительности процесса 2 ч добавление в систему исходного и МА кобальта приводит к увеличению конверсии на 26%, по сравнению с экспериментом без добавок, порошок кобальта, восстановленного водородом после механоактивации не оказал влияния на общую конверсию нефтяного парафина. При повышении температуры до  $430^\circ\text{C}$ , при 1,5 ч мы наблюдаем увеличение конверсии на 4% при использовании исходного кобальта и на 15% в присутствии Co МА, в присутствии восстановленного CoМА увеличение конверсии составляет только 2%. При увеличении продолжительности эксперимента при этой же температуре до 2ч, общая конверсия в присутствии исходного кобальта снижается на 4%, в то время как механоактивированный образец приводит к ее увеличению на 5%. Образец восстановленного CoМА ухудшает показатель общей конверсии. При температуре эксперимента  $440^\circ\text{C}$  конверсия в эксперименте без добавок составляет 36%, внесение в систему кобальта приводит к росту конверсии нефтяного парафина на 32% до 68%. Механоактивированный образец кобальта также увеличивает конверсию, но на меньшее значение – 15%. При увеличении времени процесса до 1,5ч при температуре  $440^\circ\text{C}$  конверсия в эксперименте без добавок составляет 95%, что делает затруднительным анализ влияния добавок при таких параметрах проведения процесса.

Таблица 1.

Влияние добавок кобальта на конверсию нефтяного парафина при различных параметрах процесса

Температура, $^\circ\text{C}$		420	430		440	
Продолжительность, ч		2	1,5	2	1	1,5
Конверсия, %	Без добавок	54	68	88	36	95
	Co	80	72	84	68	81
	CoМА	80	83	93	51	81
	CoМА(восст.)	54	70	85	-	78

В результате проделанной работы показано, что кобальт обладает каталитической активностью в процессе термокаталитических превращений нефтяного парафина. При температуре  $430^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение активности кобальта после механоактивации. Восстановление поверхности кобальта после механоактивации водородом приводит к снижению его активности в процессе термоллиза парафинов.

#### Литература

1. Муслимов, Р. Х. Перспективы тяжелых нефтей // Экономика и организация. – 2012. – № 1. – С. 35–40.
2. Zhao, Y. Pattern Recognition Technology Application in Intelligent Processing of Heavy Oil // Energy & Fuels. – 2012. – V. 26. – P. 7251–7256.
3. Хайрудинов, И.Р. Получение синтетических нефтей из высоковязких нефтей процессом термического крекинга // Нефтегазопереработка. – 2014. – С. 10-11.