

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОРОШКОВ WC

Н.В. Брославский<sup>1</sup>, М.А. Морозов<sup>1,2</sup>, С.П. Журавков<sup>3</sup>, А.В. Восмериков<sup>2</sup>

Научные руководители: к.х.н., с.н.с. Федущак Т.А.<sup>2</sup>; к.х.н., м.н.с., Акимов А.С.<sup>2</sup>

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

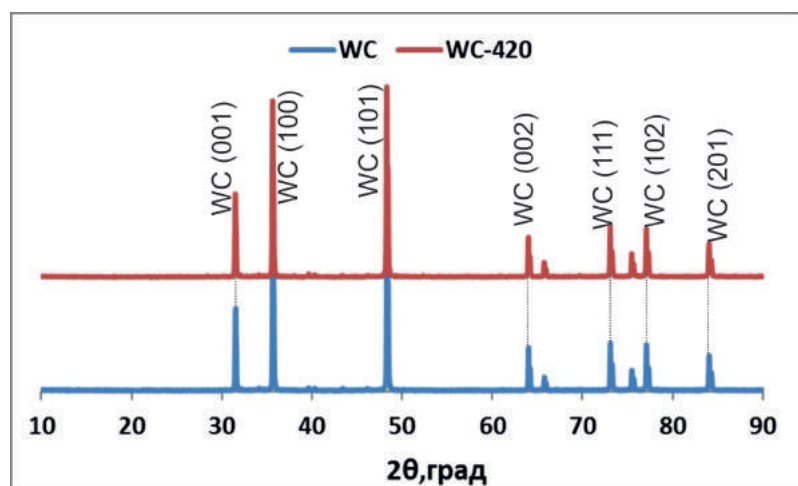
<sup>2</sup> *Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

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

Каталитический крекинг - это один из наиболее важных процессов вторичной переработки нефтяного сырья. Главными преимуществами именно этого процесса, во всей структуре нефтеперерабатывающей промышленности, являются хорошая адаптивность к различным типам сырья, сравнительно мягкие эксплуатационные условия, а также высокие выходы продуктов с высокой добавленной стоимостью. В соответствии с [1] в 2011 году, общемировая мощность нефтеперерабатывающей промышленности была свыше 88 миллионов баррелей в день из которых на установки каталитического крекинга приходилось почти 14.7 миллионов баррелей в день. На установках каталитического крекинга производится около 45% бензина, также этот процесс вносит значительный вклад в производство дизельного топлива. Установки каткрекинга являются также поставщиками сырья для химической промышленности: из газойлей крекинга получают сажевое сырье и нафталин, тяжелый газойль может служить сырьем для производства высококачественного «игольчатого» кокса. Хотя, по сути, этот процесс аналогичен термическим процессам перераспределения водорода с образованием более гидрогенизированных целевых продуктов и обедненного водородом кокса, он существенно превосходит их по ряду показателей – более высокий выход и качество продуктов (особенно бензина с октановым числом 85-93) и отсутствие побочных продуктов, так как кокс сжигается в регенераторе. В условиях повышения в добываемой нефти доли тяжелого сырья, задача повышения выхода светлых фракций в ходе нефтепереработки приобретает особую значимость. Выбор катализатора - один из главных факторов при проведении процесса каткрекинга. Различные катализаторы могут иметь значительные отличия по составу продуктов и степени превращения сырья. А значит, поиск новых катализаторов крекинга может стать наиболее экономичным и эффективным способом для получения на установках каткрекинга большего выхода ценных топливных фракций и повышения их качества [2,3].

Цель данной работы - исследование влияния порошков карбида вольфрама на количество и качество фракций продуктов каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья.

В работе использован карбид вольфрама (марка С), полученный печным способом. Была приготовлена серия образцов порошка карбида вольфрама в условиях прокалывания в муфельной печи при температурах 320,420 и 520°C в течении 2 ч. Сырьем для каталитического крекинга выступал мазут Новокуйбышевского НПЗ со следующими характеристиками: содержание серы – 3,04 % масс., температура начала кипения – 343 °С, соотношение Н/С = 1,56, плотность – 0,9870 г/см<sup>3</sup>; фракционный состав: н.к.-350 °С – 8,7%; 350-500 °С – 80,2%; от 500 °С и выше – 11,1%. Процесс термо- и каткрекинга проводили в стальных автоклавах с объемом 12 см<sup>3</sup> в периодическом режиме в среде аргона при следующих условиях: температура – 420°C, продолжительность 1 – 1,5 ч, масса сырья – 5 г, загрузка катализатора 0,05–2 % масс. В качестве основного критерия оценки каталитической



активности порошков карбида вольфрама использовался фракционный состав продуктов, которые определяли с помощью метода термогравиметрического анализа на приборе STA-449C (Netzsch, Германия). Анализ выполнялся при следующих условиях: скорость нагрева 10 °С/мин до температуры 650 °С в токе азота (скорость подачи азота 20 мл/мин). Для исследования морфологии частиц порошка карбида вольфрама использовали метод сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6000 (JEOL Ltd., Япония) с ускоряющим напряжением 15 кВ.

*Рис. 1. Дифрактограммы образцов кобальта до и после механоактивации*

Для элементного анализа образцов использовали совмещенный с микроскопом энергодисперсионный рентгеновский спектрометр. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker, Германия), используя монохромное CuK $\alpha$ -излучение и LynxEye-детектор. Сканирование проводили в диапазоне углов 2 $\theta$  = 10-90 $\theta$ , шаг 0,02 град, накопление в точке – 3 с. Математическую обработку результатов

осуществляли с использованием порошковой базы данных PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD). Также для жидких продуктов крекинга определяли соотношение Н/С с помощью элементного анализатора Vario El Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, США).

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного порошка WC и наиболее активного образца после модификации при 420 °С, а на рис. 2 микроснимки соответствующих систем. Согласно данным рентгенофазового анализа, карбид вольфрама находится в гексагональной модификации, об этом свидетельствуют рефлексы при 31,5°; 35,6°; 48,3°. На микрофотографиях карбида вольфрама до и после прокаливания при 420 °С не наблюдается каких-либо явных отличий в структуре, морфологии или дисперсности образца (рис. 2). Данные микроанализа показывают, что после прокаливания содержание кислорода в образце увеличивается с 8,31 до 15,04% мас.

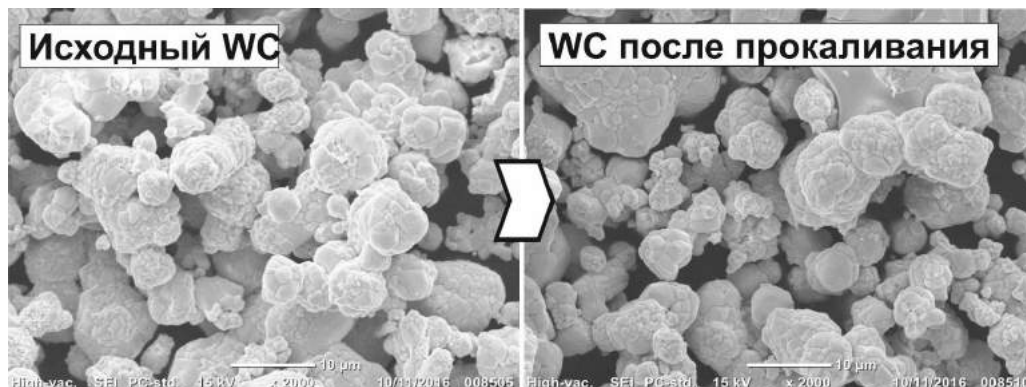


Рис. 2. Микрофотографии порошка кобальта до и после механоактивации

Согласно полученным данным (табл. 1), в присутствии 0,05% мас. карбида вольфрама происходит увеличение выхода светлых фракций на 14% по сравнению с экспериментом без добавок, выход составляет 60,2% мас. Дальнейшее увеличение содержания WC до 0,8% и 2% приводит к росту выхода светлых топливных фракций до 62,5 и 71,1% мас. соответственно. При этом мы наблюдаем увеличение выхода побочных продуктов (газ и кокс). Из серии образцов после прокаливания наиболее активным оказался порошок карбида вольфрама, прокаленный при 420 °С. И выход светлых фракций при содержании 0,8% составил 69,3 % мас.

Эксперименты по циклическому использованию карбида вольфрама показали, что при повторном использовании не только не снижается его каталитическая активность, но даже несколько возрастает. Так при содержании 0,8% мас. WC выход топливных фракций на 1,2 и 3 цикле использования составил 62,5; 67,1 и 70,4% мас. соответственно. Что может служить подтверждением устойчивости WC к отравлению.

Таблица 1

Фракционный состав продукта крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ

Катализатор	Содержание катализатора, % мас.	Выход фракции, % мас.				
		Газ	Светлые фракции (н.к.-350 °С)	Вакуумный газойль (350-500 °С)	Вакуумный остаток (500 °С и выше)	Кокс
без добавки	–	6,7	45,9	23,1	18,8	5,5
WC	0,05	4,3	60,2	25,5	4,5	5,5
WC	0,8	4,8	62,5	16,9	5,1	10,8
WC	2,0	5,9	71,1	10,3	2,8	9,9
WC* (420 °С)	0,8	5,1	69,3	11,0	6,0	8,6
WC (2-й цикл)	0,8	5,9	67,1	11,2	6,4	9,4
WC (3-й цикл)	0,8	5,8	70,4	10,2	5,2	8,5

Примечание: \* – образец WC после прокаливания при указанной температуре.

Из продуктов крекинга были выделены бензиновые фракции и изучен их индивидуальный состав. Бензины, полученные в присутствии исходного карбида вольфрама, отличаются от бензинов эксперимента без добавок более высоким содержанием олефинов и меньшим – нафтенов и ароматических углеводородов, при этом алканы нормального и изо-строения содержатся в равном количестве в обоих случаях. Из общего ряда выделяется бензин, полученный в присутствии WC, прокаленного при 420 °С – содержание нормальных алканов в нем превышает содержание алканов с разветвленной структурой в 1,5 раза. Октановое число по исследовательскому методу для бензинов, полученных в присутствии карбида вольфрама составляет 83.

В ходе выполненной работы было показано, что карбид вольфрама проявляет каталитические свойства в реакции крекинга тяжелого нефтяного сырья. Подтверждена устойчивость карбида вольфрама к отравлению и сохранение его каталитических свойств при повторном использовании. Показано, что модификация карбида вольфрама при прокаливании может увеличить его каталитическую активность.

Литература

1. Kai Xiong. Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized catalyst // Fuel. – 2015. – № 142 – P.65
2. Сафин, З.И. Комплексная оценка нефтеперерабатывающих заводов и заводов по переработке тяжелых нефтей и природных битумов // Вестник Казан. технол. ун-та.–2011.–№9.–С. 188–191
3. Кривцов Е.Б. Инициированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // Известия томского политехнического университета. – 2013. – № 3. – С. 37 – 42.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ВОЛЬФРАМОВИСМУТИТА КОБАЛЬТА И УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА ЗАУГЛЕРОЖЕННОСТЬ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ БЕНЗИНЫ**

**Н.Д. Власова<sup>1</sup>, Е.Ю. Матвеева, В.И. Ильков<sup>1</sup>,**

**Научные руководители: доцент Егорова Л.А.<sup>1</sup>, профессор Ерофеев В.И.<sup>3</sup>**

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

<sup>2</sup>ООО «Центр сервисных технологий», г. Томск, Россия

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

Каталитические технологии уверенно входят в процессы целенаправленной комплексной переработки углеводородного сырья. Давно зарекомендовавшие себя в этой области цеолиты [1] в настоящее время являются основой создания функциональных, селективных катализаторов, получаемых введением различных оксидных добавок [2]. Использование при модифицировании в качестве прекурсоров объемных гетерополиосоединений (ГПС) позволяет не только закрепить, но и распределить на поверхности цеолита дополнительные активные каталитические центры. При этом большую эффективность проявляют цеолитные катализаторы, модифицированные малым количеством оксида [3].

В данной работе в качестве модификатора высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 использовали ГПС W-Bi-Co. Получали модификатор осаждением кобальтовой соли из водных солянокислых растворов [4].

Для определения состава и структуры полученных гетерополиосоединений был проведен качественный химический анализ, использованы методы термического (синхронный термоанализатор STA 449), рентгенофазового (Rigaku Miniflex 600) анализа, ИК-спектроскопия (SPECORD), растровая электронная микроскопия (Hitachi TM 3000). Качественный анализ синтезированных соединений показал, что в их состав входят ионы  $Co^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $W^{6+}$ . Полученные соединения кристаллизованы, имеют кубическую решетку. Рассчитанный по результатам рентгенофазового анализа параметр ячейки составил  $a = 3,98 \text{ \AA}$ .

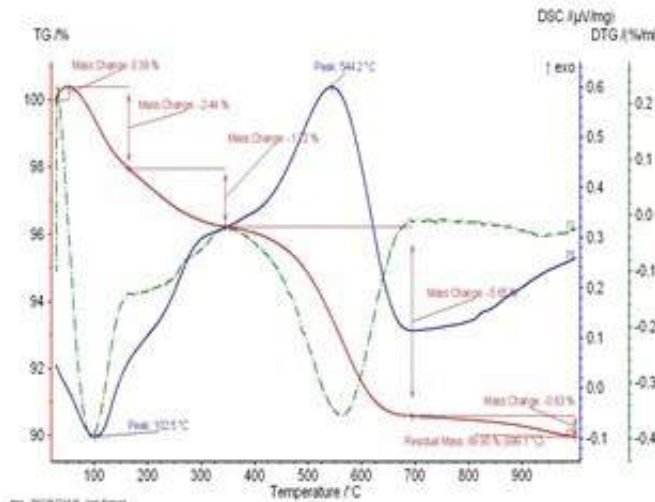


Рис. 1. Кривые термического анализа отработанного катализатора на основе цеолита, содержащего 3 % мас. ГПС W-Bi-Co

Согласно литературным данным [4] в водных средах при смешении растворов исходных реагентов возможно образование нескольких форм гетерополианиона, и при осаждении возможно образование соединений с различным соотношением элементов, образующих гетерополианион. Схему химических превращений, лежащих в основе синтеза модифицирующих добавок на основе гетерополиосоединений висмута, вольфрама и кобальта, можно представить следующим образом:



Для идентификации состава полученных соединений был проведен спектральный анализ. Анализ колебательных спектров свидетельствует о том, что в структуру полученных соединений входит вода, содержание которой по результатам термического анализа составляет 7-8 % мас. В работах [5-7] показано, что при образовании ГПС со структурой Кеггина на ИК-спектрах образцов наблюдается характерное плечо в области частот 500-700  $cm^{-1}$ . Этот факт был использован для косвенного доказательства образования в условиях проведенного синтеза соли со структурой Кеггина -  $Co^{2+}H_3[BiW_{12}O_{40}]$ .

Полученные соли были использованы в качестве модификаторов высококремнеземных цеолитов ZSM-5. Количество вводимого модификатора составляло 1 и 3 % мас. ГПС W-Bi-Co. Модифицированные цеолиты