

На правах рукописи



Морозов Максим Александрович

**ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛОГО  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ  
КОБАЛЬТА И КАРБИДА ВОЛЬФРАМА**

02.00.13 – нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН).

Научный руководитель: кандидат химических наук, Федущак Таисия Александровна

Официальные оппоненты: Яковлев Вадим Анатольевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, заместитель директора по научной работе

Гринько Андрей Алексеевич, кандидат химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», научный сотрудник

Ведущая организация: Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

Защита состоится 26 апреля 2019 года в 15<sup>00</sup> ч на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИХН СО РАН ([www.ipc.tsc.ru/dissovet/dissertacii/Морозов/Диссертация\\_Морозов\\_МА.pdf](http://www.ipc.tsc.ru/dissovet/dissertacii/Морозов/Диссертация_Морозов_МА.pdf))

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» марта 2019 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Коваленко Елена Юрьевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Согласно литературным данным в структуре разведанных мировых извлекаемых запасов углеводородов лишь 30% приходится на традиционную легкую нефть, в то время как остальные 70% представляют собой тяжелое нефтяное сырье – тяжелая, сверхтяжелая нефть и битум. В силу своих физико-химических характеристик работа с данными видами сырья сопряжена с трудностями, начиная со стадий добычи и далее при транспортировке и переработке. Тяжелое нефтяное сырье (ТНС) содержит повышенное количество высококипящих фракций, смол, асфальтенов, гетероатомных соединений, по сравнению с легкой нефтью. И в связи с этим катализаторы переработки данных типов сырья быстрее подвергаются дезактивации, отравлению серой и азотсодержащими соединениями, закоксовыванию. Одним из вариантов решения этой актуальной проблемы является поиск и испытание новых, перспективных материалов для создания катализаторов. Такие материалы должны отвечать повышенным требованиям к термической и химической устойчивости при этом проявляя высокую активность в процессе превращения тяжелого нефтяного сырья. В качестве таких материалов были выбраны порошки кобальта и карбида вольфрама. Эти материалы используются исследователями в качестве катализаторов в различных процессах, в наноразмерном состоянии в виде массивных или нанесённых систем. В настоящей работе использованы микронные порошки, производящиеся отечественной промышленностью для нужд металлургии.

**Цель работы** – исследование термокаталитических превращений ТНС в присутствии порошков кобальта и карбида вольфрама и установление влияния кислородсодержащих структур, содержащихся в приповерхностном слое этих порошков, на выход светлых фракций.

В соответствии с целью работы были сформулированы и поставлены следующие задачи:

1. Определение оптимальных для сравнения каталитической активности параметров проведения процесса: температуры, продолжительности, удельного расхода исходных Со- и WС-содержащих порошков и продуктов их модификации.

2. Изучение влияния механообработки порошка кобальта и прокаливания карбида вольфрама при разной температуре на их фазовый состав, электронное состояние элементов и физико-химические свойства.

3. Выявление закономерностей термических и термокаталитических превращений нефтяного парафина как компонента, моделирующего насыщенные линейные углеводороды ТНС.

4. Установление закономерностей термokatалитических превращений ТНС в присутствии исходных порошков кобальта, карбида вольфрама и их модификаций, полученных методами механообработки и прокаливания.

**Научная новизна работы:**

1. Впервые обнаружена высокая каталитическая активность коммерческих микронных порошков кобальта и карбида вольфрама в процессе переработки ТНС. Показано, что в присутствии порошков кобальта содержание светлых фракций в продуктах термokatалитических превращений гудрона Новокуйбышевского НПЗ увеличивается на 14,7% мас.; в присутствии порошков карбида вольфрама увеличение содержания светлых фракций составляет 16,6% мас.

2. Установлены закономерности изменения состава и структуры поверхности микронных порошков кобальта после механоактивации. Впервые показано влияние содержания оксидов  $CoO$  и  $Co_3O_4$  на поверхности частиц кобальта на выход светлых фракций в процессе термokatалитических превращений ТНС.

3. Установлены закономерности изменения состава и структуры поверхности карбида вольфрама в зависимости от температуры прокаливания. Впервые показано влияние поверхностных кислородсодержащих структур  $W_xC_yO_z$  и  $WO_3$  на активность порошков WC в процессе превращений ТНС.

**Положения, выносимые на защиту:**

- ❖ Способы переработки ТНС в присутствии коммерческих микронных порошков кобальта и карбида вольфрама, не теряющих своей активности в нескольких реакционном циклах.
- ❖ Влияние поверхностных оксидов кобальта (II, III) на активность порошков кобальта, выход светлых фракций и уменьшение образования твердых углеродистых продуктов в процессе термokatалитических превращений ТНС.
- ❖ Влияние поверхностных кислородсодержащих структур на активность карбида вольфрама, увеличение выхода светлых фракций и увеличение образования твердых углеродистых продуктов в процессе термokatалитических превращений ТНС.

**Практическая значимость работы.** Полученные данные о высокой активности коммерческих микронных порошков кобальта и карбида вольфрама, а также образцов, приготовленных на их основе в одну стадию методами механоактивации и прокаливания, в процессе термokatалитических превращений нефтяного парафина и гудрона; об изменении химического состава и структуры поверхности порошков в результате модификации, могут быть использованы при разработке новых перспективных катализаторов крекинга ТНС для нефтеперерабатывающей промышленности.

**Достоверность результатов** подтверждается дополняющими друг друга экспериментальными данными, полученными автором различными современными методами исследования на сертифицированном оборудовании, а также воспроизводимостью результатов для одинаковых объектов исследования с сохранением выявленных закономерностей или тенденций для разных серий объектов исследования.

**Личный вклад соискателя.** Автор принимал непосредственное участие: в постановке задач выполняемой диссертационной работы; самостоятельно проводил эксперименты по модификации катализаторов и исследования по влиянию способов модификации на термokatалитические превращения ТНС; принимал участие в обработке и интерпретации данных, полученных с помощью физико-химических методов исследования катализаторов и продуктов, образующихся в их присутствии; представлял полученные результаты на различных конференциях; готовил материал для публикаций в научных журналах.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2015); XII European Congress on catalysis «Catalysis: balancing the use of fossil and renewable resources» (Kazan, 2015); Международном сим-позиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2016, 2017, 2018); V Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием, Звенигород, 2016); Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2016, 2018); IV International scientific school-conference for young scientists in memory of Professor L.N. Kurina “Catalysis: from science to industry” (Tomsk, 2016); III Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Томск, 2017).

**Публикации.** Автором опубликовано 10 статей, 4 патента, 34 материалов докладов и тезисов российских и международных конференций. В том числе по теме диссертационной работы 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 2 патента и 13 тезисов и материалов докладов российских и международных конференций.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** показана актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** представлен литературный обзор отечественных и зарубежных источников, освещающих проблемы переработки углеводородного сырья в ценные топливные дистилляты. Проведён анализ современных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья. Подробно рассмотрены: термические, каталитические и гидрогенизационные процессы переработки углеводородного сырья. Анализ литературных данных позволил сделать вывод о необходимости поиска новых перспективных материалов для создания катализаторов термокatalитических превращений тяжелого углеводородного сырья, обладающих термической стабильностью, устойчивостью к закоксовыванию и отравлению.

**Во второй главе** приведены характеристики объектов и методов исследования. В качестве объекта исследования был выбран гудрон Новокуйбышевского нефтеперерабатывающего завода (НПЗ), имеющий следующие характеристики: 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: 343-350 °С – 8,7 % мас.; 350 °С и выше – 91,3 % мас. В качестве модельной системы был использован нефтяной парафин (НП) П-1 (ГОСТ 23683-89). Коммерческий порошок кобальта марки ПК-1У со средним размером 70 мкм (ГОСТ 9721-79), который подвергали механоактивации в вибрационной мельнице, и коммерческий порошок карбида вольфрама марки «С» со средним размером 4-9 мкм (СТП 00196144-0712-2004, ОАО «Кировградский завод твердых сплавов»), который прокаливали при T=320-520 °С, использовали в качестве катализаторов.

Процессы термического и каталитического крекинга проводили в стальных автоклавах объемом 12 см<sup>3</sup> в периодическом режиме в среде аргона при следующих условиях: температура – 410-450 °С, продолжительность 1-2 ч, масса сырья – 5 г, содержание катализатора в сырье 0,05– 2 % мас. Отделение катализатора от продуктов реакции для последующего его использования проводили с применением ультразвукового диспергирования частиц катализатора в хлороформе с дальнейшим декантированием раствора со взвесью твердых продуктов (ТП).

Исследование катализаторов проводили с помощью следующих методов анализа: рентгенофазовый анализ (РФА); термопрограммируемое окисление или восстановление (ТПО, ТПВ); рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); инфракрасная (ИК) спектроскопия; сканирующая электронная микроскопия, совмещённая с рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией (СЭМ, ЭДС). Для исследования состава сырья и продуктов его термокatalитического превращения использовалась газовая хроматография (ГХ); хромато-масс спектрометрия (ХМС); дифференциальная сканирующая калориметрия – термогравиметрия (ДСК-ТГА).

В третьей главе приведены результаты исследования порошков кобальта в исходном состоянии (Co), после выполнения механоактивации в вертикальной вибрационной мельнице в течение 8ч (Co\*MA), а также последующего восстановления в среде H<sub>2</sub> в течение 2 ч при P=3,4 МПа, T=340 °С (Co\*MA<sub>(восст.)</sub>). На рис. 1 представлена дифрактограмма исходного порошка кобальта, которая свидетельствует о том, что кобальт находится в α-модификации – характеристические рефлексы при 41,7°; 44,7°; 47,6°. Других фаз в рамках чувствительности метода не обнаружено. Механоактивация кобальта в течение 8 ч не приводит к изменению его кристаллической структуры или образованию новых фаз.

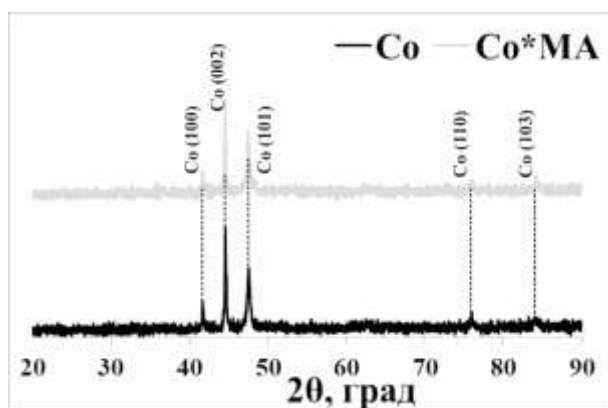


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошков Co и Co\*MA

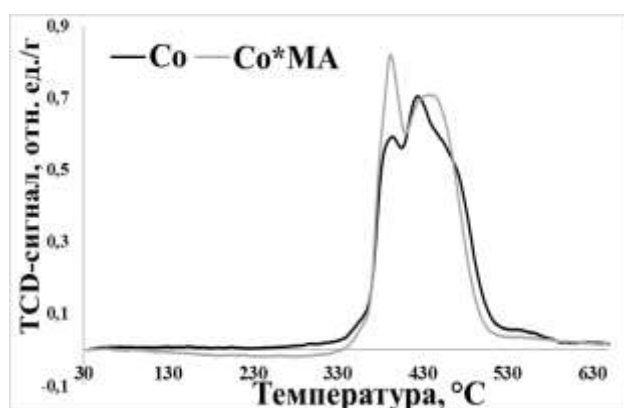


Рисунок 2 – Профили ТПВ образцов Co и Co\*MA

На рис. 2 приведены профили термопрограммируемого восстановления образцов исходного и механоактивированного (в течение 8 ч) Co. Согласно литературным данным, два пика на профиле ТПВ исходного порошка кобальта соответствуют последовательным реакциям: первый – реакции восстановления Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до CoO, с максимумом при 394 °С; второй - восстановление CoO до Co<sup>0</sup>, максимум при 428 °С. После механоактивации наблюдается увеличение интенсивности первого пика, а максимум второго смещается на 17 °С. Таким образом, образец Co\*MA содержит большее количество оксидов кобальта (II, III). Отсутствие перегиба в диапазоне 450-460 °С второго пика образца после механоактивации может быть связано как с более равномерным, по сравнению с исходным порошком, распределением частиц по размеру вследствие разрушения их агломератов, так и с большей дефектностью поверхностного слоя оксидов частиц.

На микрофотографиях порошков кобальта видно, что в ходе механоактивации происходит диспергирование агломератов частиц (рис. 3), а восстановление в среде водорода механоактивированного кобальта (рис. 3) не изменяет морфологию частиц. По данным ЭДС, содержание кислорода на поверхности образцов уменьшается в ряду:

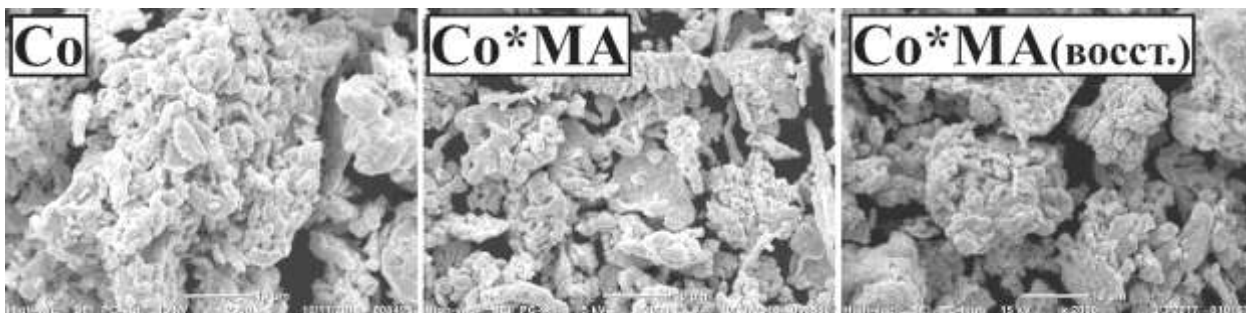


Рисунок 3 – Микрофотографии порошков Co и Co\*MA и Co\*MA(восст.)

исходный порошок (9,28 % мас.), механоактивированный (6,03 % мас.), восстановленный механоактивированный (1,60 % мас.) В областях 564-577 и 662-672  $\text{cm}^{-1}$  ИК-спектров порошков Co и Co\*MA наблюдаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям Co–O. Данные полосы, характерные оксидам CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, которые отсутствуют в спектре Co\*MA(восст.).

На рис. 4 представлены фотоэлектронные спектры региона Co2p образцов Co (a) и Co\*MA (b), как исходные, так и после травления поверхности ионами аргона в течении 15 минут. Следует отметить, что как для исходной поверхности, так и после ее травления,

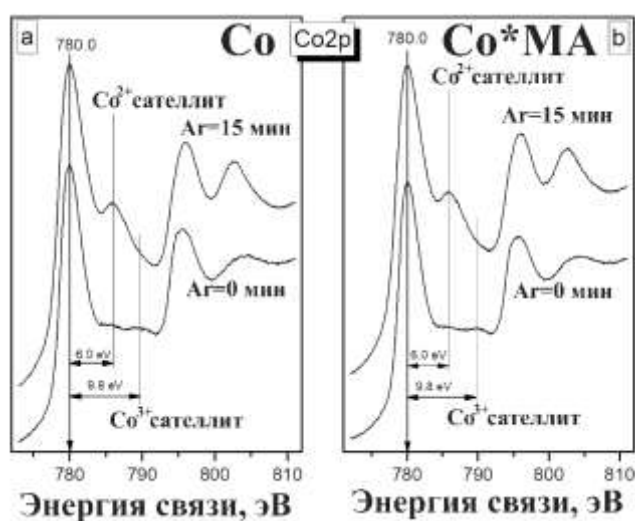


Рисунок 4 – Регион Co2p РФЭ-спектров образцов (исходная поверхность до и после травления ионами аргона): a - Co, b – Co\*MA.

для кобальта в состоянии Co<sup>2+</sup>. Исходная поверхность Co и Co\*MA — это преимущественно Co<sup>3+</sup>, после ее травления ионами аргона на поверхности кобальт находится преимущественно в состоянии Co<sup>2+</sup> (по-видимому, в составе CoO).

Таким образом, установлено, что частицы порошков состоят из кобальта в α-модификации, механоактивирование не приводит к изменению фазового состава в границах чувствительности метода. В результате механоактивации происходит разрушение агломератов частиц. На поверхности частиц кобальта присутствует кислород, после механоактивации его количество в поверхностном слое уменьшается, а в объеме



поверхности – увеличивается. Кобальт на исходной поверхности частиц преимущественно находится в состоянии  $Co^{3+}$ , а после травления поверхности ионами  $Ag - Co^{2+}$ . Данные ТПВ показывают наличие в образцах оксидов  $CoO$  и  $Co_3O_4$ , причем механоактивация приводит к увеличению  $Co_3O_4$ . Основываясь на перечисленных фактах была построена гипотетическая схема строения частицы порошка кобальта (рис. 5), представляющего собой ядро металлического кобальта, обернутое последовательно слоями оксидов  $CoO$  и  $Co_3O_4$ .

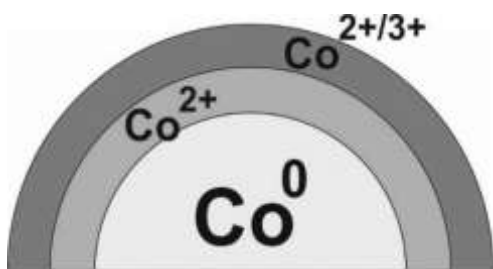


Рисунок 5 – Схема гипотетического строения частицы кобальта

Согласно данным ХМС, НП состоит из алканов нормального строения  $C_{16}-C_{33}$ , распределение которых по массовому содержанию имеет нормальный характер (по Гауссу) с максимумом на  $C_{26}$ . Содержание алканов, температура кипения которых выше  $350\text{ }^{\circ}C$ , составляет  $96,51\%$  мас.

Исследовано влияние температуры и времени процесса на состав продуктов крекинга НП. Жидкие продукты термических превращений НП состоят на  $90-95\%$  мас. из алканов нормального строения от  $C_{10}$  до  $C_{33}$ . При увеличении времени и температуры процесса в продуктах наблюдается смещение максимума в распределении  $n$ -алканов в сторону более низкомолекулярных, а также симбатное увеличение выхода газообразных продуктов. Были рассчитаны выходы продуктов с температурой кипения до  $350\text{ }^{\circ}C$  (светлых фракций) и конверсия (количество превращенного сырья, отнесенное к загрузке реактора, выраженное в процентах) исходного НП для каждого сочетания параметров проведения процесса (табл. 1). Согласно полученным данным, выход светлых фракций и конверсия исходного парафина увеличивается при увеличении температуры и продолжительности процесса. Результаты экспериментов без добавок могут использоваться в качестве контрольных для определения влияния каталитических добавок.

Таблица 1 – Конверсия нефтяного парафина без добавок в зависимости от температуры и продолжительности процесса.

Температура, $^{\circ}C$	420		430		440	
Продолжительность, ч	1,5	2	1,5	2	1	1,5
Выход светлых фракций н.к.- $350\text{ }^{\circ}C$ , % мас.	43,0	46,4	51,3	71,7	27,4	76,9
Конверсия, % мас.	50,3	50,3	63,6	83,5	31,8	91,2

Исследовано влияние порошков кобальта на процесс термокatalитических превращений углеводородного сырья. Продукты термокatalитических превращений НП были проанализированы методом ХМС, используя полученные данные, были рассчитаны конверсия, а также выход светлых фракций для всех выполненных экспериментов (табл. 2).

Как следует из данных таблицы 2, для исходного порошка Со наибольшее увеличение конверсии по сравнению с экспериментами без добавок наблюдается при  $T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 1\text{ ч}$ ;  $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 2\text{ ч}$ ;  $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 1,5\text{ ч}$  и составляют 32,8; 25,1 и 4,3 % мас. соответственно. Увеличение выхода светлых фракций для перечисленных параметров процесса составляет 27,4; 18,3 и 9,3 % мас. соответственно.

Таблица 2 – Конверсия, выход светлых фракций в присутствии порошков кобальта (0,8% мас.) при различных параметрах температуры и продолжительности процесса

Добавка	Температура, $^{\circ}\text{C}$	420		430		440	
	Продолжительность, ч	1,5	2	1,5	2	1	1,5
Без добавок	Выход светлых фракций н.к.-350 $^{\circ}\text{C}$ , % мас.	43,0	46,4	51,3	71,7	27,4	76,9
	Конверсия, % мас.	50,3	50,3	63,6	83,5	31,8	91,2
Со	Выход светлых фракций н.к.-350 $^{\circ}\text{C}$ , % мас.	48,9	64,7	60,6	70,7	54,8	63,2
	Конверсия, % мас.	52,6	75,4	67,8	79,6	64,0	76,7
Со*МА	Выход светлых фракций н.к.-350 $^{\circ}\text{C}$ , % мас.	–	64,8	66,5	78,1	45,3	66,6
	Конверсия, % мас.	–	75,2	79,1	89,4	46,2	77,1
Со*МА (восст)	Выход светлых фракций н.к.-350 $^{\circ}\text{C}$ , % мас.	–	41,8	55,7	68,6	40,3	61,9
	Конверсия, % мас.	–	49,7	65,2	81,0	46,2	74,0

При использовании Со\*МА увеличение конверсии исходного НП по сравнению с экспериментом без добавок наблюдается при  $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 2\text{ ч}$ ;  $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 1,5\text{ ч}$ ;  $T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 1\text{ ч}$ ;  $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 2\text{ ч}$  и составляет 24,9; 15,5; 15,0; 5,5 % мас. Выход светлых фракций при этих параметрах процесса увеличивается относительно контрольных экспериментов на 18,4; 15,2; 17,8; 6,4 % мас.

Анализ полученных данных показывает, что механоактивация кобальта приводит к положительному эффекту при условиях эксперимента  $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 1,5\text{ ч}$ ;  $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 2\text{ ч}$ , когда в присутствии Со\*МА конверсия увеличивается на 11,3 и 9,8 % мас., а выход светлых фракций увеличивается дополнительно на 5,8 и 7,3 % мас. соответственно по сравнению с исходным Со.

В соответствии с результатами ЭДС (совмещённого с СЭМ) исходный Со и Со\*МА содержат кислород на поверхности в виде оксидов СоО и Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> и для оценки влияния оксидов были выполнены эксперименты в присутствии Со\*МА(восст.). Восстановленный водородом кобальт после механоактивации показывает наименьшую активность в ряду использованных добавок на основе Со в экспериментах по термокаталитическим превращениям НП. Только при  $T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 1\text{ ч}$  в его присутствии конверсия увеличивается на 15 % мас., а выход светлых фракций на 12,9 % мас. по сравнению с экспериментами без добавок.

Переход от исследования влияния добавок кобальта на термокаталитические превращения НП к гудрону Новокуйбышевского НПЗ предваряет исследование влияния

Т и τ проведения процесса на выход светлых фракций и побочных продуктов (газ и ТП). При увеличении температуры от 410 до 450 °С при продолжительности процесса 2 ч наблюдается закономерное уменьшение содержания остаточной фракции, основного компонента исходного сырья (табл. 3). Так, при температуре проведения процесса 410, 420 и 450 °С образующиеся продукты крекинга гудрона содержат соответственно 50,3; 20,7 и 6,5 % мас. остатка, кипящего выше 350 °С. Уменьшение выхода остаточной фракции, сопровождается увеличением образования газов и ТП, а выход светлых продуктов достигает максимума – 58,4 % мас., при температуре процесса 420 °С. Исследовано влияние продолжительности крекинга гудрона от 1 до 2 ч при постоянной температуре процесса – 420 °С (т.к. обеспечивается максимальный выход светлых фракций) на фракционный состав продуктов. При увеличении продолжительности процесса крекинга наблюдается повышение как выхода светлых фракций, так и образования побочных продуктов.

Таблица 3 – Влияние параметров процесса термического крекинга гудрона на фракционный состав продуктов

Параметры процесса	Выход продуктов, % мас.			
	Газ	Светлые фракции (н.к.-350 °С)	Остаток (выше 350°С)	ТП
410 °С, 2 ч	2,4	42,1	50,3	5,2
420 °С, 1 ч	2,4	35,2	62,2	0,2
420 °С, 1,5 ч	6,7	45,9	41,9	5,5
420 °С, 2 ч	6,7	58,4	20,7	14,2
450 °С, 2 ч	18,0	46,5	6,5	29,0
Исходный гудрон	—	8,7	91,3	—

Обнаруженные закономерности хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными о характере протекания термического крекинга. Исходя из данных о фракционном составе продуктов термических превращений было выбрано сочетание параметров Т=420 °С и τ=1,5 ч для исследования влияния каталитических добавок на основе кобальта и карбида вольфрама.

Рассмотрим материальный баланс процесса термокаталитических превращений гудрона Новокуйбышевского НПЗ в присутствии 0,8 % мас. Со\*МА (табл. 4) при 420 °С в течении 1,5 ч. Как видно из представленных данных наибольшее количество водорода 92,25 % мас. содержится в жидких продуктах термокаталитических превращений, в газообразных продуктах – 6,59 % мас., наименьшее содержание в твердых продуктах 1,16 % мас. Для оценки материального баланса проведённого эксперимента по водороду сравним массу водорода в использованном сырье 0,547 г и в полученных продуктах 0,516 г. Потери составляют 0,031 г или 5,67 % мас. Большее значение потерь в материальном балансе водорода по сравнению с общим материальным балансом процесса может быть связано как

Таблица 4 – Материальный баланс процесса при  $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 1,5\text{ ч}$  в присутствии 0,8% мас. Со\*МА

Компонент	Масса, г	$\omega(\text{C}),\text{ \% мас.}$	$\omega(\text{H}),\text{ \% мас.}$	H/C	m(H), г
Сырье					
Со*МА	0,04	–	–	–	–
Гудрон	5,1	82,28	10,73	1,56	0,547
Продукты					
Газообразные	0,16	73,94	21,11	3,43	0,034
Жидкие	4,66	82,19	10,22	1,49	0,476
Твердые	0,12	79,95	5,16	0,77	0,006

с потерями продуктов, так и с большей систематической ошибкой ввиду большего количества сделанных измерений.

Исследована активность исходного порошка кобальта в процессе крекинга гудрона при содержании добавки 0,05; 0,8 и 2 % мас. Установлено, что уже при минимальном содержании исходного Со образуется жидкий продукт, содержащий 59,6 % мас. светлых фракций, что на 13,7 % мас. больше чем в продукте, полученном без использования катализатора (табл. 5). Дальнейшее увеличение содержания кобальта до 0,8 и 2 % мас. приводит к дополнительному образованию светлых фракций, по сравнению с контрольным экспериментом, составляющему 14,4 и 23,5 % мас. В ряду навесок (от меньшей к большей) образцов Со, конверсия исходных фракций гудрона увеличивается и составляет, относительно эксперимента без добавок, 6,6; 10,5 и 19,3 % мас. В присутствии Со выход побочных продуктов (газ и ТП) при всех использованных навесках меньше, чем в контрольном эксперименте.

В присутствии 0,05; 0,8 и 2 % мас. Со\*МА увеличение выхода топливных фракций по сравнению с экспериментом без добавок составляет 14,7; 23,5 и 24,7 % мас. соответственно (табл. 5). Таким образом, выход светлых фракций 69 % мас. обеспечивается более чем в 2 раза меньшим количеством (0,8 % мас.) Со\*МА по сравнению с Со (2 % мас.). Конверсия исходного гудрона в указанном ряду добавок механоактивированного кобальта увеличивается, по сравнению с контрольным экспериментом на 13,2; 16,7 и 20,3 % мас., соответственно. В присутствии Со\*МА конверсия исходного гудрона выше при каждом испытанном содержании добавок, чем при использовании Со. Суммарные выходы побочных продуктов (особенно ТП), образующихся в присутствии кобальта после механоактивации, как и при использовании исходного, ниже, чем в эксперименте без добавок. Образцы механоактивированного кобальта были испытаны в 3-х реакционных циклах. Из представленных в табл. 5 данных, видно, что каталитическая активность кобальта остается высокой при 2-ом цикле его эксплуатации: образуется 72,5 % мас. светлых фракций. При использовании образца Со\*МА в 3-м реакционном цикле

Таблица 5 – Фракционный состав продуктов каталитического крекинга гудрона в присутствии катализаторов на основе Со (Т = 420 °С, τ = 1,5 ч)

Катализатор	Содержание катализатора, % мас.	Выход продуктов, % мас.				Конверсия исходного гудрона, %
		Газ	Светлые фракции (н.к.-350°С)	Остаток (выше 350°С)	ТП	
без добавки	–	6,7	45,9	41,9	5,5	49,4
Со	0,05	4	59,6	35,3	1,2	56,0
Со	0,8	3,9	60,3	31,4	4,3	59,9
Со	2	6	69,4	22,6	2	68,7
Со*МА	0,05	5,6	60,6	28,7	5,2	62,6
Со*МА	0,8	3,1	69,4	25,1	2,3	66,1
Со*МА(2-й цикл)	0,8	5,4	72,5	19,9	2,3	71,4
Со*МА(3-й цикл)	0,8	3,9	50,6	42,8	2,7	48,5
Со*МА	2	6,3	70,6	21,5	1,6	69,8
Со*МА(восст.)	0,8	5,8	73,4	15,3	8,6	76,0

наблюдается образование жидкого продукта, содержащего светлых фракций 50,6 % мас., т.е. активность катализатора становится значительно ниже первоначальной. Можно предположить, что падение крекирующей активности катализатора связано прежде всего с отравлением катализатора и образованием на его поверхности коксовых отложений (образец после 3-го цикла проявляет магнитные свойства) уже не разрушающихся под воздействием ультразвукового диспергатора, что ограничивает доступ реагирующих молекул сырья к поверхности катализатора.

В присутствии катализатора Со\*МА(восст.) в процессе крекинга гудрона образовывался жидкий продукт, содержащий максимальное в ряду испытанных добавок на основе кобальта количество светлых фракций – 73,4% мас., а также максимальный показатель конверсии – 76,0% мас. Однако, в этом ряду для Со\*МА(восст.) наблюдалось образование наибольшего количества газа и ТП – 5,8 и 8,6 % мас., соответственно (табл. 5).

С использованием метода однократной перегонки по Энглеру из жидких продуктов реакции были выделены бензиновые фракции (н.к.-120 °С). С помощью метода газовой хроматографии был исследован групповой состав этих фракций (табл. 6).

В ряду экспериментов: без добавок, исходный порошок кобальта, механоактивированный, наблюдается увеличение выхода бензиновой фракции 14,4; 21,1; 24,0 % мас. соответственно, также наблюдается тенденция на уменьшение содержания алканов нормального строения и увеличение содержания изоалканов. Бензиновая фракция продуктов, полученных в присутствии исходного кобальта, содержит наибольшее количество олефинов – 9,1 % мас., в присутствии механоактивированного кобальта содержание олефинов минимальное в ряду и составляет 6 % мас.

Таблица 6 – Групповой состав бензиновых фракций (T = 420 °C, τ = 1,5 ч)

Добавка	Выход бензиновой фракции, % мас.	Содержание углеводородов, % масс,				
		Алканы	Изоалканы	Арены	Нафтены	Олефины
Без добавки	14,4	31,5	27,1	15,1	18,7	7,6
Со	21,1	31,5	29,0	15,7	14,7	9,1
Со*МА	24,0	31,1	31,3	15,5	16,1	6,0

В составе газообразных продуктов крекинга гудрона в присутствии порошков кобальта содержатся углеводороды: метан, этан, пропан, изобутан и н-бутан (табл. 7). В составе образующихся в присутствии исходного Со газовых продуктов преобладает пропан – 38,3 % мас., а в присутствии Со\*МА и без добавок преобладает метан – 50,5 и 40,6 % мас. соответственно.

Таблица 7 – Углеводородный состав газообразных продуктов крекинга гудрона в присутствии 0,8% мас. порошков на основе кобальта

Катализатор	Концентрация, % мас.				
	Метан	Этан	Пропан	и-Бутан	н-Бутан
Без добавки	40,6	21,7	30,0	2,9	4,7
Со	30,8	18,4	38,3	4,3	8,2
Со*МА	50,5	25,6	15,8	3,0	5,2

Образцы твердых продуктов, полученных в присутствии порошков кобальта были исследованы с помощью метода ДСК-ТГА/МС в токе воздуха (рис. 6). Согласно полученным данным, в температурном интервале 320-520 °C образцы теряют около 90% своей массы, в этом же температурном интервале находится высокоинтенсивный экзотермический пик, соответствующий реакции горения, а МС детектор фиксирует массы в порядке убывания интенсивности CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O.

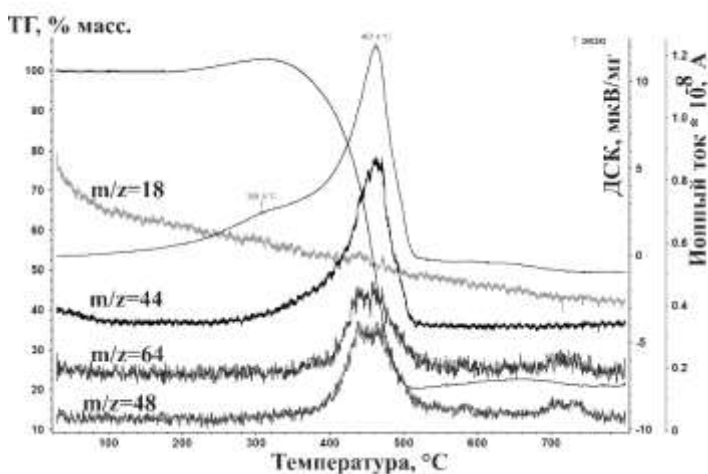


Рисунок 6 – ДСК-ТГА/МС профили ТП превращений гудрона Новокуйбышевского НПЗ при T=420 °C, τ=1,5 ч в присутствии Со

Таким образом, впервые показано, что исходный коммерческий порошок кобальта обладает активностью в процессах термokatалитических превращений тяжелого углеводородного сырья: нефтяного парафина и гудрона Новокуйбышевского НПЗ. Так, в присутствии 0,8 % мас. Со при T = 440 °C и τ = 1 ч выход светлых фракций и конверсия нефтяного

парафина увеличиваются на 32,8 и 27,4 % мас. в сравнении с контрольным экспериментом. В случае же использования гудрона при содержании  $\text{Co}$  2 % мас. выход светлых фракций и конверсия фракций исходного гудрона увеличиваются на 23,5 и 19,3 % мас. соответственно, относительно эксперимента без добавок.

Механоактивация кобальта, приводящая к увеличению дисперсности и содержания  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , оказывает положительное влияние на активность  $\text{Co}^*\text{MA}$  в процессе термокаталитических превращений НП при  $T=430$  °С и  $\tau=1,5-2$  ч, когда конверсия увеличивается на 11,3 и 9,8 % мас. соответственно, а выход светлых фракций на 5,8 и 7,3 % мас. соответственно. В экспериментах с гудроном в присутствии 0,8 % мас.  $\text{Co}^*\text{MA}$  увеличение выхода светлых фракций достигает 23,5 % мас. относительно контрольного эксперимента, т.е. при более чем в два раза меньшем содержании добавки, по сравнению с исходным кобальтом. Высокая активность  $\text{Co}^*\text{MA}$  при крекинге гудрона сохраняется на 1 и 2 цикле его использования, на 3-м значительно снижаясь, что связано, предположительно, с необратимым в рамках ультразвукового диспергирования закоксовыванием поверхности части. В присутствии добавок исходного и механоактивированного кобальта наблюдается пониженное образование побочных продуктов (газ и ТП) по сравнению с экспериментом без добавок.

Образец  $\text{Co}^*\text{MA}$ (восст.) показал наименьшую активность в ряду кобальтовых добавок на нефтяном парафине. Однако, в присутствии 0,8 % мас.  $\text{Co}^*\text{MA}$ (восст.) при крекинге гудрона образуется значительное количество светлых фракций, на 27,5 % мас. больше чем в контрольном эксперименте, сопровождающееся большим образованием побочных продуктов. Таким образом можно предположить, что оксиды поверхности играют роль в замедлении образования побочных продуктов, в большей мере ТП.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования порошков карбида вольфрама и их влияние на термокаталитические превращения НП и гудрона. С помощью метода ТПО определена температура окисления исходного карбида вольфрама – 600 °С (рис. 7), следовательно, при выбранных температурах прокаливания 320, 420 и 520 °С частицы карбида вольфрама не могут быть подвергнуты полному окислению до  $\text{WO}_3$ . Согласно полученным данным,  $\text{WC}$  находится в гексагональной модификации, о чем свидетельствуют характеристические рефлексы при 31,5; 35,6 и 48,3 ° (рис. 8). Прокаливание карбида вольфрама на воздухе не приводит к образованию новых фаз, обладающих дальним порядком, достаточным для появления новых рефлексов в дифракционной картине и их обнаружения в рамках чувствительности метода РФА.

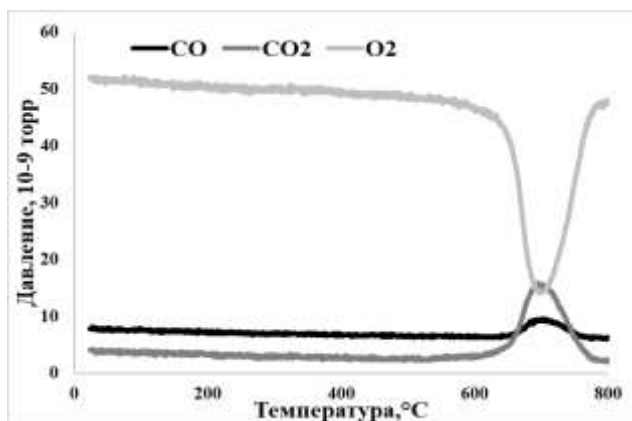


Рисунок 7 – Профиль ТПО  
исходного WC

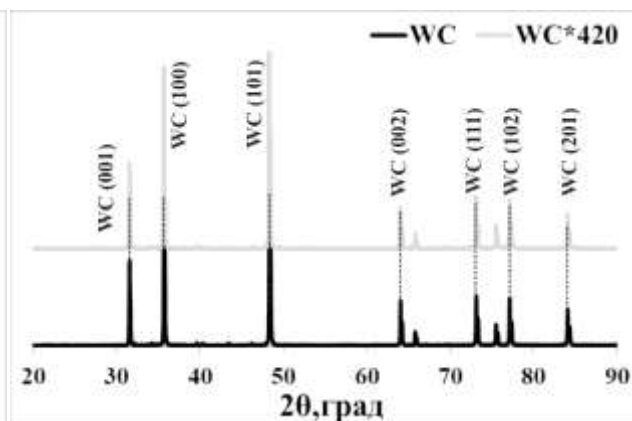


Рисунок 8 – Дифрактограммы  
порошков WC и WC\*420

Микрофотографии карбида вольфрама представлены на рис. 9. Частицы WC имеют шарообразную форму, прокаливание не приводит к изменению формы или размера частиц. Полученные на совмещённом с СЭМ энергодисперсионном рентгеновском спектрометре данные, свидетельствуют о том, что исходный WC содержит 8,31 % мас. кислорода на

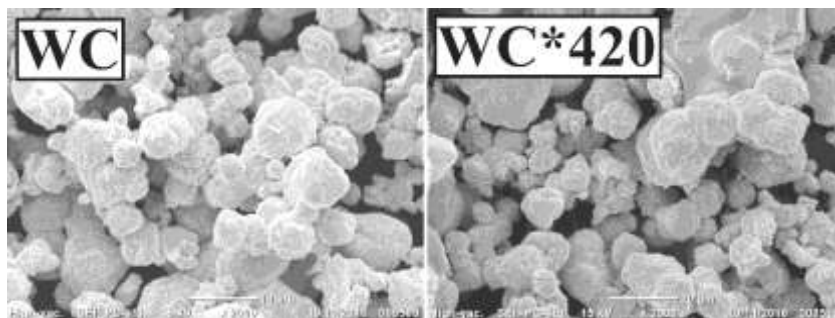


Рисунок 9 – Микрофотографии порошков  
исходного WC и WC\*420

поверхности, а прокалённый при 420 °C образец – 15,04 % мас. В тоже время на ИК-спектрах  $WO_3$  и WC\*520 наблюдается широкая полоса валентных колебаний  $-W-O-W-O-$  в

области  $600-1000\text{ см}^{-1}$ , в то время как у WC\*420 в этой области лишь неявно выраженное плечо, отсутствующее у исходного карбида и WC\*320.

На рис. 10 представлены фотоэлектронные спектры региона W4f измеренные для образцов WC (a) и WC\*420 (b), как исходные, так и после травления поверхности ионами аргона в течении 15 минут. Из анализа представленных спектров можно сделать вывод что на поверхности образцов находятся карбид вольфрама (WC) -  $E_{св} = 31,6\text{ эВ}$  и оксида ( $WO_3$ ) -  $E_{св} = 35,9 \pm 0,1\text{ эВ}$ , а исходные поверхности образцов отличаются друг от друга содержанием этих форм. На поверхности окисленного образца WC\*420 оксидной формы вольфрама существенно больше. Травление поверхности ионами аргона приводит к частичному удалению окисленного слоя с поверхности образцов. Для того чтобы более точно определить соотношение карбидной и оксидной форм вольфрама, с помощью программы XPS-peak было проведено разложение пиков региона W4f образцов на отдельные спектральные компоненты (в рамках двух состояний - карбид и оксид). Результаты такого разложения, а также содержание карбидной и оксидной форм вольфрама



на исходной поверхности измеренных образцов представлены на рис.11. Состояний вольфрама с другими степенями окисления не наблюдается.

Обобщая полученные данные показано, что: частицы состоят из карбида вольфрама гексагональной модификации, содержат кислород на поверхности, при увеличении температуры прокаливания количество кислорода на поверхности образца увеличивается, кислородсодержащие структуры не дают дифракционной картины при изучении образцов

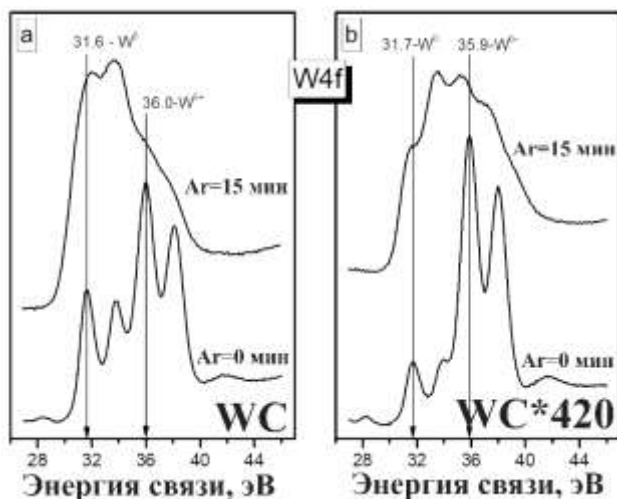


Рисунок 10 – Регион W4f РФЭ-спектра измеренных образцов (исходная поверхность и после ее травления ионами аргона: a - WC, b – WC\*420.

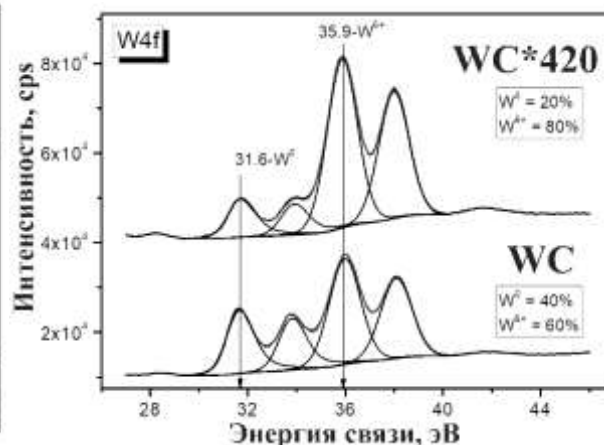


Рисунок 11 – Фотоэлектронные спектры уровня W4f исходных образцов WC и WC\*420 после разложения на отдельные спектральные компоненты.

методом РФА (что характерно для структур, не обладающих достаточным дальним порядком в связи с малым размером или высокой дефектностью, что может говорить об островковом характере их распределения на поверхности образца), на поверхности частиц обнаруживается  $W^{6+}$ ,  $W^0$ , связи  $-W-O-W-O-$ . После прокаливание содержание  $W^{6+}$  увеличивается.

Таким образом, учитывая все установленные факты о строении карбида вольфрама была построена гипотетическая схема (рис. 12) строения частицы WC, представляющая собой шарообразную частицу, в поверхностном слое которой расположены островковые структуры двух типов: триоксид вольфрама и нестехиометрические кислородсодержащие структуры вольфрама в кислородном окружении  $W_xC_yO_z$ .

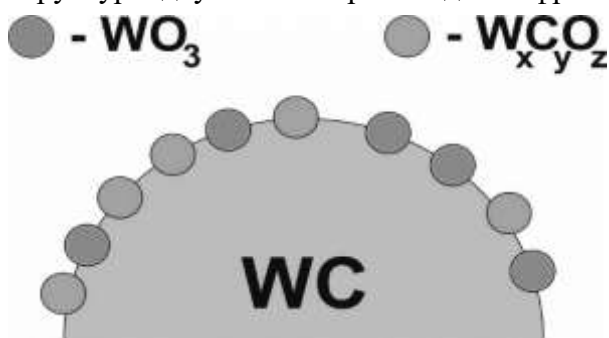


Рисунок 12 – Схема гипотетического строения частицы карбида вольфрама

Образцы продуктов крекинга НП при различных температурах и продолжительности процесса были исследованы методом ХМС. Основываясь на полученных результатах были рассчитаны

выходы светлых фракций и конверсия (табл. 8). WC обладает высокой активностью в процессе термokatалитических превращений нефтяного парафина. Так, во всех сочетаниях температуры и продолжительности проведения процесса наблюдается увеличение конверсии исходного парафина на 47,7; 27,4; 13,0; 10,1 и 4,9 % мас. для  $T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 1\text{ ч}$ ;  $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 2\text{ ч}$ ;  $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 1\text{ ч}$ ;  $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 1,5\text{ ч}$ ;  $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 2\text{ ч}$  соответственно, по сравнению с экспериментами без добавок. Рост выхода светлых фракций в этом ряду составляет: 45,9; 23,5; 9,8; 12,3 и 4,4 % мас. соответственно. Прокаливание карбида при температуре  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  не оказывает влияния на состав его продуктов по сравнению с WC.

Таблица 8 – Конверсия, выходы светлых фракций в присутствии порошков карбида вольфрама при различных параметрах температуры и продолжительности эксперимента

Добавка	Температура, $^{\circ}\text{C}$	420		430		440	
	Продолжительность, ч	1,5	2	1,5	2	1	1,5
Без добавок	Выход светлых фракций н.к.-350 $^{\circ}\text{C}$ , % мас.	43,0	46,4	51,3	71,7	27,4	76,9
	Конверсия, %	50,3	50,3	63,6	83,5	31,8	91,2
WC	Выход светлых фракций н.к.-350 $^{\circ}\text{C}$ , % мас.	52,8	69,9	63,6	76,1	73,3	76,6
	Конверсия, % мас.	63,3	77,7	73,6	88,4	84	91,5
WC*420	Выход светлых фракций н.к.-350 $^{\circ}\text{C}$ , % мас.	–	68,4	60,3	71,8	48,9	72,7
	Конверсия, % мас.	–	77,3	77,7	87,0	56,2	83
WC*520	Выход светлых фракций н.к.-350 $^{\circ}\text{C}$ , % мас.	–	43,9	55,7	76,4	34,8	76,6
	Конверсия, % мас.	–	50,4	62,5	81,0	40,7	85,2
WO <sub>3</sub>	Выход светлых фракций н.к.-350 $^{\circ}\text{C}$ , % мас.	–	40,7	53,6	–	35,2	77,2
	Конверсия, % мас.	–	46,4	65,4	–	41,8	89,9

Присутствие WC\*420 приводит к росту конверсии относительно контрольных экспериментов при параметрах:  $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 2\text{ ч}$ ;  $T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 1\text{ ч}$ ;  $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 1,5\text{ ч}$  на 27,0; 22,7; 14,1 % мас. соответственно. Увеличение выхода светлых фракций при таких условиях проведения процесса составляет 22,0; 21,5; 9,0 % мас. соответственно. Однако, только при  $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 1,5\text{ ч}$  активность WC\*420 выше чем у WC и увеличение конверсии исходного нефтяного парафина составляет 4 % мас.

Прокаливанием карбида вольфрама на воздухе при температуре  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч получен образец триоксида вольфрама. Образцы WC\*520 и WO<sub>3</sub> обладают наименьшей активностью при их добавлении к нефтяному парафину, в их присутствии увеличение конверсии исходного НП, наблюдающееся только при  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  и продолжительности эксперимента 1 ч, составляет 7,2 и 10,6 % мас. соответственно.

Выходы газообразных продуктов в экспериментах с добавками на основе карбида вольфрама имеют тенденцию к увеличению при повышении температуры и продолжительности эксперимента, а также при росте конверсии исходного парафина.

Рассмотрим материальный баланс процесса термokatалитических превращений на примере эксперимента по крекингу гудрона в присутствии 0,8% масс. WC\*420 при 420 °С в течении 1,5ч (табл. 9). Для оценки материального баланса проведённого эксперимента по водороду сравним массу водорода в навеске исходного сырья 0,547 г и в полученных продуктах 0,514 г. Потери составляют 0,033 г или 6,03 % масс.

Таблица 9 – Материальный баланс процесса при 420 °С в течении 1,5 ч в присутствии 0,8% масс. WC\*420

Компонент	Содержание, г	ω(C), % масс.	ω(H), % масс.	H/C	m(H), г
Сырье					
WC*420	0,04	–	–	–	–
Гудрон	5,1	82,28	10,73	1,56	0,547
Продукты					
Газообразные	0,26	68,47	19,6	3,44	0,051
Жидкие	4,22	83,04	10,34	1,5	0,441
Твердые	0,44	79,31	5,05	0,76	0,022

Большее значение потерь в материальном балансе водорода по сравнению с общим материальным балансом процесса может быть связано как с потерями продуктов, так и с большей систематической ошибкой ввиду большего количества сделанных измерений.

Установлено, что оптимальными условиями для испытания порошковых добавок являются температура 420 °С и продолжительность 1,5 ч. При таких параметрах процесса проводились исследование активности образцов карбида вольфрама, исходного и прокалённого при различных температурах (табл. 10), а также WO<sub>3</sub>.

Таблица 10 – Фракционный состав продуктов крекинга гудрона в присутствии добавок на основе карбида вольфрама (0,8% масс.)

Катализатор	Содержание катализатора, % масс.	Выход, % масс.				Конверсия исходного гудрона, %
		Газ	Светлые фракции (н.к.-350 °С)	Остаток (350°С и выше)	ТП	
без добавки	-	6,7	45,9	41,9	5,5	49,4
WC	0,05	4,3	60,2	30	5,5	61,3
WC	0,8	8	62,5	22	10,8	69,3
WC	2	5,9	71,1	13,2	9,9	78,2
WC*320	0,8	5,5	62,8	23	8,7	68,3
WC*420	0,05	5,0	63,8	22,7	8,5	68,6
WC*420	0,8	5,1	69,3	17	8,6	74,2
WC*420 (2-й цикл)	0,8	5,9	67,1	17,6	9,4	73,7
WC*420 (3-й цикл)	0,8	5,8	70,4	15,4	8,5	75,9
WC*420	2	6	71,9	14,2	7,9	77,1
WC*520	0,8	5,6	59,4	23,1	11,9	68,2
WO <sub>3</sub>	0,8	6,7	58,5	18,7	16,1	72,6

Полученные данные, показывают, что при увеличении содержания исходного карбида вольфрама от 0,05 до 0,8 и 2 % мас. Происходит увеличение выхода светлых фракций, по сравнению с экспериментом без добавок на 14,3; 16,6 и 25,2 % мас., а также конверсии фракций исходного гудрона 11,9; 19,9 и 28,8 % мас. соответственно. При этом в присутствии WC суммарный выход побочных продуктов меньше на 2,4 % мас., чем в контрольном эксперименте, только в случае минимального содержания карбида вольфрама 0,05 % мас., а при увеличении его содержания – больше.

Согласно экспериментальным данным, при крекинге гудрона в присутствии WC\*320 образуется практически такое же количество светлых фракций, как и в присутствии исходного WC – 62,8 и 62,5 % мас. соответственно.

При использовании в качестве добавки WC\*420 увеличение выхода светлых фракций при увеличении содержания катализатора 0,05; 0,8; 2 % мас. по сравнению с экспериментом без добавок составляет 17,9; 23,4 и 26,0 % мас. Увеличение конверсии исходных фракций гудрона в этом ряду 19,2; 24,8 и 27,7 % мас. соответственно. Выход побочных продуктов в присутствии прокаленного при 420 °C карбида вольфрама превышает показатель контрольного эксперимента на 1,3; 1,5 и 1,7 % мас., соответственно.

Была выполнена оценка возможности повторного циклического использования добавки WC\*420. Согласно полученным данным вплоть до третьего цикла включительно сохраняется высокая активность добавки. Выходы светлых фракций превышают показатели эксперимента без добавок от первого до третьего цикла на 23,4; 21,2 и 24,5 % мас., соответственно, при этом увеличение конверсии фракций исходного гудрона составляет 24,8; 24,3 и 26,5 % мас., соответственно. Увеличение выхода побочных продуктов от цикла к циклу по сравнению с контрольным экспериментом составляет 1,5; 3,1 и 2,1% мас.

Образец WC\*520 при содержании 0,8 % мас. показывает прирост выхода светлых фракций и конверсии исходного гудрона по сравнению с экспериментом без добавок, составляющий 13,5 и 18,8 % мас. соответственно. В ряду испытанных карбидных добавок, как в исходном, так и прокаленном состоянии при их содержании 0,8 % мас. данные показатели минимальны. При этом повышение выхода светлых фракций по сравнению с экспериментом без добавок составляет 5,3 % мас.

Триоксид вольфрама обладает активностью в процессе крекинга гудрона – повышение выхода светлых фракций и конверсии исходного гудрона составляют 12,6 и 23,2 % мас. соответственно, по сравнению с контрольным экспериментом, но увеличение выхода побочных продуктов в его присутствии максимально в ряду всех вольфрам-содержащих добавок и составляет 10,6 % мас.

В составе газообразных продуктов крекинга гудрона в присутствии карбидов вольфрама содержатся углеводороды: метан, этан, пропан, изобутан и н-бутан (табл. 11). В составе образующегося в присутствии исходного карбида вольфрама газа преобладает пропан – 44,2% мас., а в присутствии прокаленного при 420 °С WC и без добавки преобладает метан – 46,5 и 40,6% мас., соответственно.

Таблица 11 – Углеводородный состав газообразных продуктов крекинга гудрона

Катализатор	Концентрация, % мас.				
	Метан	Этан	Пропан	и-Бутан	н-Бутан
Без добавки	40,6	21,7	30,0	2,9	4,7
WC	21,2	17,2	44,2	6,8	10,6
WC*420	46,5	24,9	18,0	3,8	6,7

С помощью метода однократной перегонки по Энглеру из жидких продуктов превращений гудрона выделены бензиновые (н.к.-200 °С) фракции (табл. 12). Выход бензиновой фракции, полученной в присутствии WC\*420, более чем в 2 раза превышает содержание бензиновой фракции в продукте крекинга гудрона, образующегося без добавления катализатора. При этом в ряду бензиновых фракций, образующихся без добавки катализатора, с WC и WC\*420, наблюдается увеличение содержания алканов нормального строения и алкенов, а также уменьшение концентрации ароматических углеводородов и нафтенев. В указанном ряду наблюдается увеличение октанового числа по исследовательскому методу бензиновых фракций и для бензина, полученного в присутствии WC\*420, этот показатель составляет 84 пункта.

Таблица 12 – Групповой углеводородный состав бензиновых фракций, выделенных из продуктов крекинга гудрона

Добавка	Выход бензиновой фракции, % мас.	Концентрация, % мас.				
		Алканы	Изоалканы	Арены	Нафтены	Олефины
Без добавки	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
WC*420	30,2	38,1	25,8	13,3	14,3	8,4

Твердый остаток продуктов крекинга гудрона, нерастворимый в органических растворителях и включающий частицы катализатора, исследовался методом ДСК-ТГА/МС в потоке воздуха (рис. 13). Согласно полученным данным, при температурах 320-540 °С исследуемые образцы теряют 85-95 % массы, в этом же температурном интервале находится экзотермический максимум, который может быть отнесен к реакции горения, с помощью масс-спектрометра регистрируются ионы CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. Пик ионного тока CO<sub>2</sub> многократно превышает все остальные, а для H<sub>2</sub>O – он минимальный.

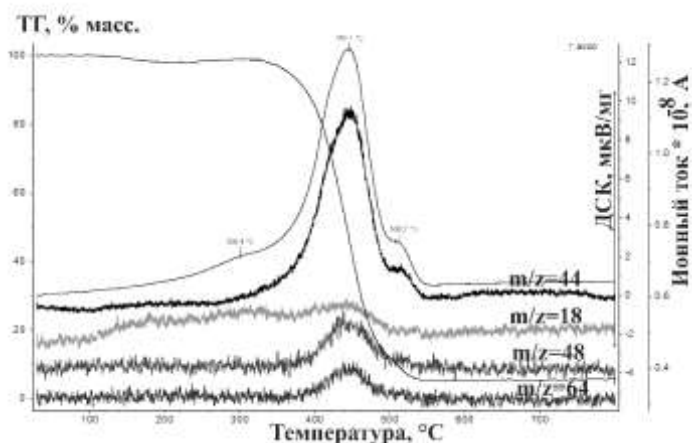


Рисунок 13 – Профили ДСК-ТГА-МС твердых продуктов крекинга гудрона в присутствии WC\*420

27,4 % мас. соответственно по сравнению с контрольными экспериментами при параметрах процесса  $T=440\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau=1\text{ ч}$ ;  $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau=2\text{ ч}$  соответственно. В экспериментах на гудроне Новокуйбышевского НПЗ увеличение выхода светлых фракций при 2 % мас. WC составляет 25,2 % мас. по сравнению с экспериментом без добавок.

Показано влияние прокаливания при температурах 320, 420 и 520  $^{\circ}\text{C}$  на состав поверхности карбида и термokatалитические превращения тяжелого нефтяного сырья. Полученные данные позволяют сделать заключение, что прокаливание при наименьшей из указанных температур практически не оказывает влияния как на состав самого карбида, так и продуктов, получаемых в его присутствии. В то время как при содержании 0,8 % мас. карбида, прокаленного при 420  $^{\circ}\text{C}$ , увеличивается конверсия нефтяного исходного парафина на 4 % мас. А в экспериментах на гудроне дополнительное увеличение выхода светлых фракций в присутствии 0,8 % мас. WC\*420 достигает 23,4 % мас. при более чем в два раза меньшем содержании добавки, по сравнению с исходным WC. Прокаленный карбид вольфрама при 520  $^{\circ}\text{C}$ , как и полностью окисленный при 600  $^{\circ}\text{C}$  до  $\text{WO}_3$  хотя и обладают активностью и показывают увеличение выхода светлых фракций в их присутствии относительно контрольных экспериментов, однако их активность минимальна в ряду испытанных вольфрам содержащих добавок, а выходы побочных продуктов и, в особенности, ТП – максимальны. Что позволяет предположить, что триоксид вольфрама, содержащийся в поверхности карбидов оказывает влияние на повышенное образование побочных продуктов, хотя и обладает крекирующей активностью и для повышения активности карбидных катализаторов более желательны поверхностные нестехиометрические кислородсодержащие структуры  $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ .

Таким образом, впервые обнаружена высокая активность коммерческого микронного порошка карбида вольфрама в термokatалитических превращениях тяжелого углеводородного сырья. Так, в экспериментах на нефтяном парафине в присутствии 0,8 % мас. WC образуется на 45,9 и 23,5 % мас. больше светлых фракций при повышении конверсии на 47,7 и

### **Выводы:**

1. Впервые установлено, что коммерческие порошки кобальта и карбида вольфрама обладают высокой активностью в процессе превращения тяжелого углеводородного сырья. При их использовании наблюдается увеличение выхода светлых фракций в процессе превращения гудрона Новокуйбышевского НПЗ: на 14,7% мас. в присутствии порошков кобальта и на 16,6% мас. в присутствии порошков карбида вольфрама.
2. Установлено, что механоактивация порошков кобальта и прокаливание порошков карбида вольфрама приводит к повышению их активности в процессе превращения гудрона Новокуйбышевского НПЗ: в присутствии порошков механоактивированного кобальта увеличение выхода светлых фракций составляет 23,5% мас., а в присутствии порошков прокалённого карбида вольфрама – 23,4 % мас.
3. Установлено влияние температуры прокаливания на состав и структуру поверхности порошков карбида вольфрама. Показано, что поверхностные оксиды WO<sub>3</sub> увеличивают образование твердых углеродистых продуктов при превращении тяжелого углеводородного сырья. Установлено влияние механоактивации на состав и структуру поверхности порошков кобальта. Впервые обнаружена способность поверхностных оксидов кобальта (II, III) замедлять скорость образования твердых углеродистых продуктов при превращении тяжелого углеводородного сырья.
4. Установлена возможность циклического использования катализаторов после процедуры их ультразвукового диспергирования для отделения твердых углеродистых продуктов крекинга. Показано, что выход светлых фракций, полученных в присутствии механоактивированного кобальта в первом и втором реакционных циклах, составляет соответственно 69,4 и 72,5%, а в присутствии прокалённого карбида вольфрама в первом, втором и третьем циклах – 69,3; 67,1 и 70,4%, соответственно.

### **СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Морозов, М.А. Каталитические свойства порошков карбида вольфрама в процессе крекинга тяжелого углеводородного сырья / М.А. Морозов, А.С. Акимов, С.П. Журавков, Н.Ю. Золотухина, Н.Н. Свириденко, А.К. Головкин, А.В. Восмерилов, Т.А. Федущак. // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328, №8. – С. 16-23.
2. Морозов, М.А. Исследование процесса крекинга гудрона в присутствии катализаторов на основе карбида вольфрама / М.А. Морозов, А.С. Акимов, С.П. Журавков, А.В. Восмерилов, Т.А. Федущак. // Нефтегазохимия. – 2017. – №2. – С. 54-57.

3. Морозов, М.А. Крекинг тяжелого углеводородного сырья в присутствии кобальта / М.А. Морозов, А.С. Акимов, Т.А. Федущак, С.П. Журавков, В.А. Власов, Е.А. Сударев, А.В. Восмери́ков. // Катализ в промышленности. – 2018. – №2. – С. 33-38.
4. Morozov, M.A. Thermocatalytic conversion of petroleum paraffin in the presence of tungsten carbide powders / M.A. Morozov, T.A. Fedushchak, A.S. Akimov, E.V. Mikubaeva, S.P. Zhuravkov, A.V. Vosmerikov // AIP Conference Proceedings. – 2018. – V.2051. – P. 020203
5. Акимов, А.С. Способ переработки тяжелого нефтяного сырья / М.А. Морозов, Т.А. Федущак, Н.В. Брославский, С.П. Журавков, А.В. Восмери́ков // Патент РФ № 2624864, БИ № 19, 10.07.2017
6. Акимов, А.С. Способ переработки мазута и тяжелого нефтяного сырья в дистиллятные фракции / М.А. Морозов, Т.А. Федущак, Н.В. Брославский, С.П. Журавков, А.В. Восмери́ков // Патент РФ № 2616300, БИ № 11, 14.04.2017

*Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю канд. хим. наук Т.А. Федущак; канд. хим. наук, А.С. Акимову, д-ру хим. наук, профессору А.В. Восмери́кову; а также всему коллективу лаборатории каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН; канд. хим. наук, П.Б. Кадычакову; канд. хим. наук, Т.В. Петренко и сотрудникам лаборатории физико-химических методов анализа ИХН СО РАН. Автор выражает благодарность сотрудникам ИК СО РАН, оказавшим неоценимую помощь и поддержку: д-ру тех. наук профессору А.С. Носкову, канд. хим. наук И.П. Просви́рину. Автор выражает глубокую признательность сотрудникам НИ ТПУ: канд. хим. наук С.П. Журавкову, канд. физ.-мат. наук В.А. Власову, канд. тех. наук, Е.А. Судареву.*