



УДК 665.642.2

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТА И КАРБИДА ВОЛЬФРАМА В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

CATALYTIC PROPERTIES OF COBALT AND TUNGSTEN CARBIDE DURING THE CRACKING OF HEAVY HYDROCARBON FEEDSTOCKS

Морозов Максим Александровичаспирант,
Институт химии нефти СО РАН
fr0stm4n@yandex.ru**Акимов Аким Семенович**кандидат химических наук,
младший научный сотрудник,
Институт химии нефти СО РАН
zerobox70@mail.ru**Микубаева Елена Викторовна,**кандидат химических наук,
научный сотрудник,
Институт химии нефти СО РАН
mev@ipc.tsc.ru**Федушак Таисия Александровна**кандидат химических наук,
старший научный сотрудник,
Институт химии нефти СО РАН
taina@ipc.tsc.ru

Аннотация. В процессе каталитического крекинга тяжелого углеводородного сырья испытаны порошки кобальта и карбида вольфрама, а также приготовленные в одну стадию катализаторы на их основе. Состав и свойства полученных образцов исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии характеристического рентгеновского излучения. Показано, что карбид вольфрама и кобальт обладают каталитической активностью в процессе каталитического крекинга гудрона. Модификация карбида вольфрама и кобальта способствует повышению выхода светлых нефтяных фракций до 70 % мас. После проведения реактивации катализатор WC может вновь использоваться в процессе крекинга гудрона.

Ключевые слова: тяжелое углеводородное сырье, каталитический крекинг, механоактивация, кобальт, карбид вольфрама.

Morozov Maksim AleksandrovichPost Graduate,
Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
fr0stm4n@yandex.ru**Akimov Akim Semonovich**Candidate of Chemical Sciences,
Junior Researcher,
Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
zerobox70@mail.ru**Mikubaeva Elena Viktorovna,**Candidate of Chemical Sciences,
Researcher,
Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
mev@ipc.tsc.ru**Fedushchak Taisia Aleksandrovna**Candidate of Chemical Sciences,
Senior Researcher,
Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
taina@ipc.tsc.ru

Annotation. In the process of catalytic cracking of heavy hydrocarbon raw materials, cobalt and tungsten carbide powders were tested, as well as catalysts prepared on a single stage. The composition and properties of the obtained samples were studied by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, and spectroscopy of characteristic X-ray radiation. It is shown that tungsten carbide and cobalt have catalytic activity in the process of catalytic cracking of tar. The modification of tungsten carbide and cobalt promotes an increase in the yield of light oil fractions to 70 % by weight. After carrying out the reactivation, the WC catalyst can again be used in the process of cracking tar.

Keywords: heavy hydrocarbon feedstock, catalytic cracking, mechanoactivation, cobalt, tungsten carbide.

В последнее время вопросам высокотехнологичной переработки нефти в России уделяется повышенное внимание. Интенсивное развитие нефтеперерабатывающей отрасли, рост спроса на моторные топлива и необходимость импортозамещения зарубежных технологий – все это требует решения новых задач по улучшению качества и повышению количества продуктов, получаемых на отечественных НПЗ [1]. Улучшение качества моторных топлив до соответствия уровню современных экологических требований обеспечивается совершенствованием процессов изомеризации, каталитического риформинга, гидроочистки легких и средних дистиллятных фракций. Другая задача, стоящая перед отечественными НПЗ – это увеличение глубины переработки нефти и, соответственно, выработки светлых нефтепродуктов [1]. Значительный вклад в решение данной задачи может быть внесен путем широкого вовлечения в процесс переработки тяжелых остаточных фракций, в том числе и гудрона, потребление которого на российском рынке сократилось в последние десятилетия, при сохранении уровня его производства [2].



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 и порошка кобальта микронного диапазона в качестве катализаторов крекинга тяжелого нефтяного сырья.

В качестве исходного сырья для каталитического крекинга использовался гудрон Новокуйбышевского НПЗ, имеющий следующие характеристики: плотность – 0,9870 г/см³, 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 %. В работе использованы коммерческие порошки: карбид вольфрама марки С, полученный печным способом; кобальт марки ПК-1у, изготовленный электролитическим методом. Кобальт подвергали механической активации (МА) в вертикальной вибрационной мельнице на воздухе в течение 4 и 8 ч. Карбид вольфрама прокаливали в муфельной печи на воздухе в течение 2 ч при температуре 320–520 °С.

Процессы термического и каталитического крекинга проводили в стальных автоклавах объемом 12 см³ 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. Для приобретения текучести исходный гудрон нагревали до 60 °С, затем загружали его в реактор с катализатором (в случае термокрекинга катализатор не добавляли). Автоклав помещали в муфельную печь и выдерживали при заданной температуре в течение определенного времени. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры и через штуцер сбрасывали образующийся газ. По убыли массы реактора оценивали массовую долю газообразных продуктов. Жидкие продукты извлекали из автоклава и проводили их исследование с использованием метода термического анализа (ДТА). Реактор промывали хлороформом, сушили и взвешивали. По увеличению массы реактора с выгруженными газовыми и жидкими продуктами определяли количество коксовых отложений в реакторе. Отделение катализатора от продуктов реакции для последующего его использования проводили с применением ультразвукового диспергирования частиц катализатора в легких углеводородах с дальнейшим декантированием раствора со взвесью кокса. Частицы карбида вольфрама очень быстро оседали на дно сосуда вследствие их высокой плотности, а ускорению седиментации магнитного кобальта способствовали путем приложения постоянного магнитного поля. В работе были использованы методы: синхронного термического анализа (STA-449C Netzsch, Германия), сканирующей электронной микроскопии (JCM-6000 JEOL Ltd., Япония), рентгенофазового анализа (DISCOVER D8 Bruker, Германия), элементного анализа (Vario El Cube Elementar Analysensysteme GmbH, США).

На рисунке 1 приведены рентгенограммы исходных порошков WC и Co и наиболее активных образцов после их модификации, а на рисунках 2 и 3 микроснимки соответствующих систем. Согласно данным РФА, карбид вольфрама находится в гексагональной модификации, об этом свидетельствуют рефлексы при 31,5°; 35,6°; 48,3°. Диапазон температуры прокаливания порошка карбида вольфрама – 320–520 °С, был выбран в соответствии с данными его термического анализа – окисление WC начинается при температуре выше 600 °С. Прокаливание карбида вольфрама не изменяет его кристаллической структуры: на дифрактограммах образца до и после прокаливания при 420 °С наблюдаются аналогичные рефлексы, т.е. не происходит образование новых фаз (рис. 1).

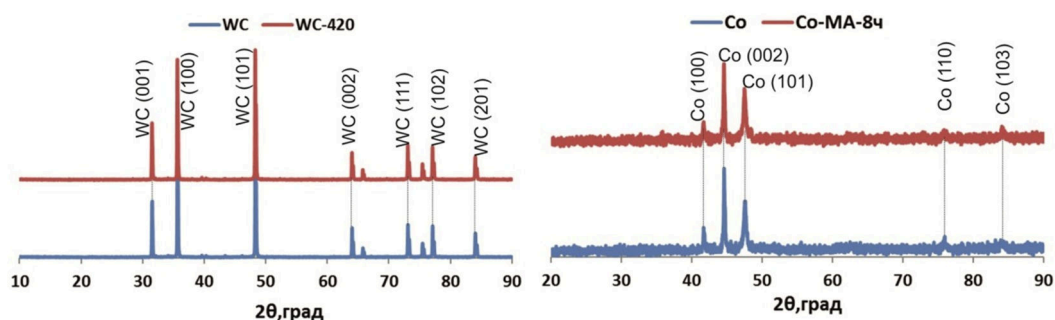


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошков WC и Co до и после модификации

Представленная на рисунке 1 дифрактограмма исходного порошка кобальта свидетельствует о том, что кобальт находится в α-модификации – рефлексы при 41,7°; 44,7°; 47,6°. 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..

На микрофотографиях карбида вольфрама до и после прокаливания при 420 °С не наблюдаются каких-либо явных отличий в структуре, морфологии или дисперсности образца (рис. 3). Однако, данные микроанализа показывают, что после прокаливания содержание кислорода в образце увеличивается с 8,31 до 15,04 % мас.

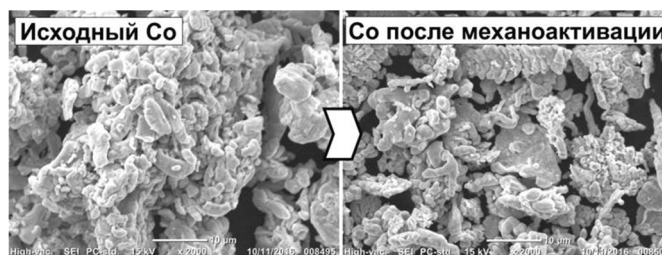


Рисунок 2 – Микроснимки исходного порошка Со и после его механоактивации в течение 8 ч

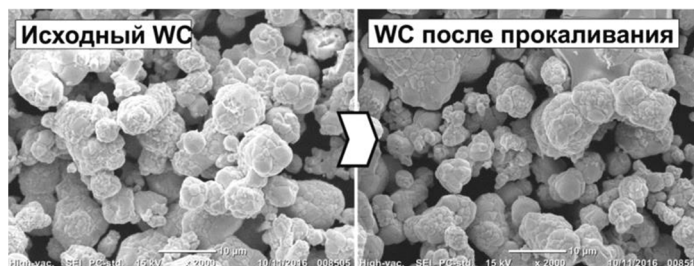


Рисунок 3 – Микроснимки исходного WC и после его прокаливания при 420 °С

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

Таблица 1 – Влияние параметров процесса термического крекинга мазута на фракционный состав продуктов

Параметры процесса	Выход продуктов, % мас.				
	Газ	Светлые фракции (н.к.-350 °С)	Вакуумный газойль (350–500 °С)	Вакуумный остаток (500 °С и выше)	Кокс
410 °С, 2 ч	2,4	42,1	36,9	13,4	5,2
420 °С, 1 ч	2,4	35,2	46,1	16,1	0,2
420 °С, 1,5 ч	6,7	45,9	23,1	18,8	5,5
420 °С, 2 ч	6,7	58,4	12,1	8,6	14,2
450 °С, 2 ч	18,0	46,5	4,6	1,9	29,0
Сырье	–	8,7	80,2	11,1	–

При увеличении температуры процесса от 410 до 450 °С в случае продолжительности процесса 2 ч наблюдается закономерное уменьшение выхода фракции вакуумного газойля, основного компонента исходного сырья (табл. 1). Так, при температуре проведения процесса 410, 420 и 450 °С образующиеся продукты крекинга гудрона содержат соответственно 36,9; 12,1 и 4,6 % мас. этой фракции. Уменьшение выхода фракции 350–500 °С сопровождается ростом образования газов и кокса, а выход светлых продуктов достигает максимума – 58,4 % мас., при температуре процесса 420 °С.

Увеличение продолжительности процесса крекинга от 1 до 2 ч при температуре процесса 420 °С приводит к повышению 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 свободно-радикального механизма крекинга в отсутствие катализатора. Обнаруженные закономерности хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными о характере протекания термического крекинга [3–4].

Исследование 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 выхода фракции вакуумного газойля и рост выхода светлых топливных фракций и образующихся побочных продуктов (табл. 2). При этом суммарный выход 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 при температуре 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 превалированием карбкатионного механизма реакций. Для установления возможных путей образования карбкатионов были проведены исследования с использованием образцов WC, прокаленных при различной температуре.



Наибольшее повышение каталитической активности образца WC наблюдается при его прокаливании при 420 °С: выход светлых фракций составляет 69,3 % мас., содержание побочных продуктов не превышает 14,0 % мас. (табл. 2). Повышение активности катализатора, по-видимому, связано с образованием на его поверхности активной кислородсодержащей фазы.

Таблица 2 – Фракционный состав продуктов каталитического крекинга мазута в присутствии W-содержащих катализаторов (Т = 420 °С, τ = 1,5 ч)

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* (320 °С)	0,8	5,5	62,8	19,1	3,9	8,7
WC* (420 °С)	0,8	5,1	69,3	11,0	6,0	8,6
WC* (520 °С)	0,8	5,6	59,4	17,7	5,4	11,9
WO ₃	0,8	6,7	58,5	14,8	3,9	16,1
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 прокаливании при указанной температуре.

В работе [5] показано, что в ходе окисления W(0) переходит в W(VI), минуя промежуточные степени окисления. При этом образуются 2 типа W(VI): первый – в составе карбидной фазы с внедренным кислородом, второй при дальнейшем окислении. Центры W(VI) первого типа стабилизированы поверхностным кислородом, прочно с ним связаны и обладают сильной кислотностью.

Для сравнительной оценки активности карбида и оксида вольфрама (VI) в процессе крекинга гудрона был получен WO₃ путем прокаливании исходного WC на воздухе в муфельной печи при 600 °С в течение 4 ч. В присутствии образца WO₃ из гудрона образуется 59,4 % мас. светлых фракций, соотношение Н/С для жидких продуктов составляет 1,65, при этом наблюдается наибольшее образование побочных продуктов по сравнению с другими исследуемыми W-содержащими катализаторами.

Таким образом, оксид вольфрама обладает каталитической активностью в процессе крекинга гудрона, однако, протекание реакции сопровождается повышенным образованием побочных продуктов. Полученные результаты подтверждают предположение о том, что активной является также кислородсодержащая фаза на поверхности карбида вольфрама.

Для оценки устойчивости карбида вольфрама к отравлению продуктами крекинга гудрона проведены его повторные испытания. Из представленных в таблице 2 данных, видно, что образец WC при его использовании от цикла к циклу не только не теряет своей активности, но даже она несколько увеличивается. Так, при 2-ом цикле использования образуется жидкий продукт, содержащий 67,1 % мас. светлых фракций, а при 3-ем 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 продуктам уплотнения.

Исследована активность исходного порошка кобальта в процессе крекинга гудрона и установлено, что в его присутствии образуется жидкий продукт, содержащий 60,3 % мас. светлых фракций, и это почти на 15 % больше, чем их содержится в продукте, полученном без использования катализатора (табл. 3). Механическое диспергирование кобальта в вибрмельнице в течение 8 ч повышает его каталитическую активность: выход светлых фракций увеличивается ещё на 9,1 %, а соотношение Н/С для жидких продуктов составляет 1,70. При этом наблюдается значительное снижение образования побочных продуктов: суммарное количество газа и кокса, образующихся при использовании образца Со (МА 8 ч), составляет 5,4 % мас. по сравнению с количеством газа и кокса (12,2 % мас.), образующимся в случае проведения процесса без катализатора.

В соответствии с результатами микроанализа образец кобальта после механического воздействия в течение 8 ч содержит кислород, т.е. происходит образование оксида кобальта. Для оценки влияния оксида кобальта на активность катализатора было проведено восстановление механоактивированного образца кобальта при 340 °С и давлении водорода 3,5 МПа в течение 2 ч. В присутствии данного катализатора в процессе крекинга гудрона образовывался жидкий продукт, содержащий 73,4 % мас. светлых фракций, а также наблюдалось образование большого количества газа и кокса – 5,8 и 8,6 % мас., соответственно (табл. 3). На основании полученных результатов можно предположить, что образец Со (МА 8 ч) обладает бифункциональными свойствами – крекирующую функцию выполняет металлический кобальт, а окисленный кобальт замедляет процесс коксообразования.



Таблица 3 – Фракционный состав продуктов каталитического крекинга мазута в присутствии катализаторов на основе Со (Т = 420 °С, τ = 1,5 ч)

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
Со	0,8	3,9	60,3	22,5	8,9	4,3
Со*	0,8	3,1	69,4	17,3	7,8	2,3
Со* (2-й цикл)	0,8	5,4	72,5	12,6	7,3	2,3
Со* (3-й цикл)	0,8	3,9	50,6	31,1	11,7	2,7
Со* (Н ₂)	0,8	5,8	73,4	14,1	1,2	8,6

Примечание: * – образец Со после механообработки в течение 8 ч.

По аналогии с образцом WC для механоактивированного кобальта были проведены его испытания в 3-х реакционных циклах. Из представленных в таблице 3 данных, видно, что каталитическая активность кобальта остается высокой при 2-ом цикле его эксплуатации: образуется 72,5 % мас. светлых фракций, соотношение Н/С для жидких продуктов составляет 1,69. При использовании образца Со в 3-ем реакционном цикле наблюдается образование жидкого продукта, содержащего светлых фракций 50,6 % мас., соотношение Н/С для жидких продуктов составляет 1,66, 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), что ограничивает доступ реагирующих молекул сырья к активным центрам катализатора.

Таким образом, впервые исследована каталитическая активность микронных порошков кобальта и карбида вольфрама в процессе крекинга тяжелого углеводородного сырья и показано, что в их присутствии увеличивается образование светлых фракций на 15 % мас. по сравнению с термическим крекингом. Исследование достаточно простых методов воздействия – механическая и термическая обработка соответственно кобальта и карбида вольфрама, позволяет увеличить выход светлых фракций ещё на 10 % мас. Установлено, что карбид вольфрама может использоваться в процессе крекинга гудрона несколько раз (циклов) без снижения своей каталитической активности.

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

Литература:

1. Аналитический центр при правительстве РФ. Метаморфозы на рынках нефтепродуктов // Энергетический бюллетень. – 2016. – № 33. – С. 4–15.
2. Ахметов А.Ф. Деметаллизация тяжелых остатков – основная проблема глубокой переработки нефти / А.Ф. Ахметов, Ю.В. Красильникова // Башкирский Химический Журнал. – 2011. – Т. 18. – № 2. – С. 93–98.
3. Исследование процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсных катализаторов / П.М. Елецкий [и др.] // Катализ в промышленности. – 2016. – № 1. – С. 50–56.
4. Petrukhina N.N. Conversion processes for high-viscosity heavy crude oil in catalytic and noncatalytic aquathermolysis / B.P. Tumanyan [etc.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2014. – V. 50. – № 4. – P. 315–326.
5. Зурначян А.Р. Новый катализатор дегидратации изопропилового спирта на основе карбида вольфрама, полученного методом СВС / А.Р. Зурначян [и др.] // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. – № 6. – С. 873–876.

References:

1. Analytical Center under the Government of the Russian Federation. Metamorphoses in the markets of oil products // Energy Bulletin. – 2016. – № 33. – P. 4–15.
2. Akhmetov A.F. Demetallization of heavy residues is the main problem of deep oil refining / A.F. Akhmetov, Yu.V. Krasilnikova // Bashkirsky Chemical Journal. – 2011. – V. 18. – № 2. – P. 93–98.
3. Yeletsky P.M. Investigation of the process of catalytic steam cracking of heavy oil in the presence of dispersed catalysts / P.M. Yeletsky [etc.] // Catalysis in Industry. – 2016. – № 1. – P. 50–56.
4. Petrukhina N.N. Conversion processes for high-viscosity heavy crude oil in catalytic and noncatalytic aquathermolysis / B.P. Tumanyan [etc.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2014. – V. 50. – № 4. – P. 315–326.
5. A new catalyst for the dehydration of isopropyl alcohol based on tungsten carbide obtained by the SHS method / AR. Zurnachyan [etc.] // Kinetics and catalysis. – 2011. – V. 52. – № 6. – P. 873–876.