

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОДИФИКАТОРА НА
ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ КАТАЛИЗАТА ОКСИКРЕКИНГА
ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ**



**INFLUENCE OF THE NATURE OF THE MODIFIER ON
FRACTIONAL COMPOSITION OF OXYCRACKING
CATALYST OF VACUUM GASOIL**

Гусейнова Эльвира Анверовна

доктор философии по химии,
доцент кафедры нефтехимическая технология
и промышленная экология
Азербайджанского Государственного
Университета нефти и промышленности
elvira_huseynova@mail.ru

Guseinova Elvira Anverovna

D. in Chemistry, Associate Professor,
Department Petroleum Engineering
and Industrial Ecology,
Azerbaijan State University Oil and Industry
elvira_huseynova@mail.ru

Аннотация. Изучено влияние 10 d-элементов Периодической системы на фракционный состав катализатора окискрекинга вакуумного газойля в идентичных условиях проведения процесса: температура процесса 500 °С, степень окисления – 1 %, время контакта – 0.7 сек, длительность – 900 сек, содержание модификатора составляло 2 % мас. В соответствии с возрастанием выхода фракции 50–195 (200) °С: W > Ni > Fe, Ti > Cu, Co > V > Cd > Cr > Mo. Ряд, характеризующий увеличение выхода фракции 195 (200) – 300 °С выглядит следующим образом: W > Co > Cu > Ti > Cd > Cr > Fe > Ni > V > Mo. Суммарный выход светлых фракций исследуемые модифицированные образцы располагаются в последовательности: W (38 %) > Cr (49,4 %) > Fe (55 %) > Ni (60 %) > V (64 %) > Mo (77 %). Полученные последовательности однозначно свидетельствуют в пользу наибольшей активности молибденсодержащего (на 37 % об. выход светлых превышает аналогичный показатель, полученный в присутствии немодифицированного ЦСК), а наименьшей, – вольфрам-содержащего ЦСК (на 13,6 % выход светлых меньше, чем в присутствии немодифицированного ЦСК). Кроме того, катализат, полученный в присутствии молибденсодержащего ЦСК обладает наименьшей температурой конца кипения (350 °С), тогда как вольфрам-содержащего, – наиболее высокой (500 °С).

Annotation. The effect of 10 d-elements of the Periodic Table on the fractional composition of the catalyst for the oxycracking of vacuum gas oil was studied under identical process conditions: the process temperature was 500 °C, the oxidation state was 1 %, the contact time was 0.7 sec, the duration was 900 sec, and the modifier content was 2 % wt. In accordance with the increase in the yield of the fraction 50–195 (200) °C: W > Ni > Fe, Ti > Cu, Co > V > Cd > Cr > Mo. The series characterizing the increase in the yield of the 195 (200) – 300° C fraction is as follows: W > Co > Cu > Ti > Cd > Cr > Fe > Ni > V > Mo. The total yield of light fractions of the studied modified samples are arranged in the sequence: W (38 %) > Cr (49,4 %) > Fe (55 %) > Ni (60 %) > V (64 %) > Mo (77 %). The obtained sequences unambiguously testify in favor of the highest activity of molybdenum-containing (by 37 % vol., the yield of light-colored ones exceeds that obtained in the presence of unmodified CSC), and the least – of tungsten-containing CSC (the yield of light-colored ones is 13,6 % less than in the presence of unmodified CSC). In addition, the catalyzate obtained in the presence of molybdenum-containing CSC has the lowest end-boiling point (350 °C), while the tungsten-containing one has the highest (500 °C).

Ключевые слова: модификатор, фракционный состав, окискрекинг, вакуумный газойль.

Keywords: modifier, fractional composition, oxycracking, vacuum gas oil.

Введение

Известно, что эффективно работающие катализаторы всегда содержат добавки других элементов, оказывающих влияние на их активность и селективность. На роль добавок, увеличивающих активность гетерогенных катализаторов (промоторов), и их классификацию указал С.З. Рогинский в 1952 году [1].

По характеру действия Рогинский различает четыре группы добавок:

1. Модифицирующие – изменяющие характер и скорость первичных стадий контактных процессов.
2. Структурообразующие – регулирующие скорость макроскопических стадий в основном путем изменения структуры и величины удельной поверхности.

3. Упрочняющие (стабилизирующие) – повышающие сопротивление механическому и химическому разрушению.

4. Блокирующие – яды, выключающие частично или полностью активную поверхность.

В ходе подбора модифицирующих добавок проведения исследований процесса оксикрекинга исходили из того, что, во-первых, каталитический оксикрекинг вакуумного газойля сопровождается реакциями, протекающими и по кислотно-основному, и по окислительно-восстановительному (электронному) механизму [2–4], а во-вторых, основным направлением, по которому активность цеолитсодержащего катализатора планировалось повысить, являлось парциальное окисление.

Известно, что активными гетерогенными катализаторами окисления являются твердые соединения переходных металлов: оксиды, сульфиды и сами переходные металлы и сплавы. Характерными свойствами соединений переходных элементов как катализаторов или их модификаторов, обуславливающих каталитическую активность соединений переходных металлов в реакциях окисления, являются:

- 1) способность к координационному взаимодействию с реагентами,
- 2) изменение окислительного состояния (заряда катиона или аниона) в процессе катализа.

В ходе настоящих исследований в качестве модификаторов были изучены 10 d-элементов Периодической системы. Из них 7 d-элементов 4-го периода: Cu, Ti, V, Cr, Fe, Co Ni; 2 d-элемента 5-го периода: Cd и Mo; 1 d-элемент 6-го периода: W. Выбор Cd, который обладая заполненной d-оболочкой, формально является непереходным металлом, был продиктован эмпирическими соображениями (металлическое серебро обладает исключительно высокой активностью в некоторых реакциях селективного окисления). Ранее нами были проведены работы, посвященные исследованию фракционного состава жидких продуктов оксикрекинга, полученных в присутствии промышленного катализатора ОМНИКАТ 210 [5, 6]. Целью настоящего исследования является изучение влияния природы модификатора на фракционный состав жидких продуктов оксикрекинга вакуумного газойля.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследований было выбрано традиционное сырье каталитического крекинга – ВГ, характеристика которого приведена в табл. Используемый в процессе цеолитсодержащий катализатор (ЦСК) ОМНИКАТ 210 (табл.) является промышленным катализатором крекинга (GRACE DAVISON, США), эксплуатируемым на НПЗ им Г.Алиева (Баку, Азербайджан) на установке каталитического крекинга с кипящим слоем.

Таблица – Физико-химические показатели вакуумного газойля и катализатора

Показатели	Значение	Показатели	Значение
Плотность при 20 °С, г / см ³	0,903	Площадь поверхности, м ² / г	200
Вязкость при 50 °С, мм ² / с	25,32	Объем пор, мм ² / г	0,4
Молекулярная масса	353	Насыпная плотность, г / мл	0,65
Коксуемость, % масс.	0,16	Прочность на раздавливание	5
Содержание серы, % масс.	1,7	Гранулометрический состав, % масс.	
Содержание азота, % масс.	0,14	0–20 мкм	1
Содержание смол, % масс.	1,59	0–40 мкм	15
Температура застывания, °С	24	0–80 мкм	92
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	74	Средний размер частиц, мкм	70
Фракционный состав, °С (ASTM D2887):		Al ₂ O ₃ , %	44,0
н.к.	272	Na ₂ O ₃	0,25
10 %	373	RE ₂ O ₃ , %	1,9
50 %	456	Pt, ppm	> 5
90 %	492		

Модифицированные образцы готовили на основе промышленного ОМНИКАТ 210 добавлением растворов индивидуальных азотнокислых солей. Содержание модификатора составляло 2 % масс.

В лабораторных условиях исследования процесса окискрекинга вакуумного газойля проводили в проточном реакторе с электрообогревом при атмосферном давлении в интервале температур 450–550 °С. В реакторе помещали катализатор фракции 1–2 мм, который сверху и снизу фиксировался слоями кварцевой крошки. Непрерывная подача сырья обеспечивалась с помощью насоса. Продукты реакции, проходя охлаждаемый до 5 °С змеевой холодильник, разделялись соответственно на газообразные и жидкие, которые собирались в приемниках.

Объемная скорость подачи сырьевой смеси была выбрана в соответствии с необходимостью обеспечения безопасного режима ведения процесса [7]: ВГ – 25 мл / мин, воздуха – 43,75, 87,5 и 175 мл / мин, что обеспечивало 0,7, 1,0 и 2,0 % степень окисления соответственно. Необходимое время контакта достигали варьированием объемной скорости.

Обсуждение результатов

Определение фракционного состава нефтяных фракций является научно-обоснованной методологией при оценке их физико-химических свойств и качества, в частности, испаряемости. Испаряемость характеризует способность создавать горючую смесь, т.е. перевести, к примеру, бензин, из жидкого состояния в парообразное, и тем самым сделать возможным наиболее полное сгорание смеси за весьма малый промежуток времени. Согласно литературным данным [8] на полноту сгорания горючей смеси наибольшее влияние оказывает неравномерность распределения смеси по цилиндрам, при котором в отдельные цилиндры может поступать горючая смесь разного качества. Неравномерность распределения может быть количественная и качественная. Если количественная неравномерность связана с различием в качестве горючей смеси в отдельных цилиндрах по коэффициенту избытка воздуха, то качественная характеризует различное содержание отдельных фракций топлива в горючей смеси, поступающей в цилиндры двигателя. Качественная неравномерность распределения горючей смеси по цилиндрам двигателя связана в первую очередь с тем обстоятельством, что бензины являются сложной смесью различных углеводородов. Переход отдельных фракций бензина в парообразное состояние происходит в определенной последовательности. Вначале испаряются более низкокипящие углеводороды, затем высококипящие, при этом жидкая фаза обогащается тяжелыми углеводородами, кипящими при высокой температуре.

Ввиду этого, были проведены исследования фракционного состава жидких катализаторов, полученных в процессе окискрекинга вакуумного газойля в присутствии цеолитсодержащих катализаторов, модифицированных d-элементами. Влияние природы модификатора обсуждается в свете количественного содержания I, II и III фракций (50–195 (200) °С, 195 (200) – 300 °С и 300–420 °С соответственно).

Представленный на рисунке 1 а экспериментальные данные наглядно показывают, что наиболее легкий по фракционному составу катализатор при использовании в качестве модификаторов d-элементов одного (4-го) периода 4, 5 и 6 группы (Ti, V и Cr соответственно) был получен в присутствии ванадия. При этом если выход I фракции (С5 – 195 (200) °С) был практически одинаков для всех трех модификаторов и находится на уровне 8 %, то наибольшее содержание II фракции (195 (200) – 300 °С) достигало уже 56 % в присутствии ванадий-модифицированного, против 37,2 и 41,2 % в присутствии титана и хром-модифицированного катализатора соответственно.

Влияние модификаторов в пределах одного периода и одной группы продемонстрировано на рисунке 1, б. Здесь, как и в предыдущем случае отличия в содержании низкокипящей I фракции минимально, ее выход находится в пределах 7,8 %, тогда как содержание II фракции в зависимости от модификатора отличаются значительно: наибольший выход (52,3 %) в присутствии никеля, а наименьший, – кобальта (32,1 %). Модифицированный железом образец демонстрирует промежуточный показатель – 47,2 %.

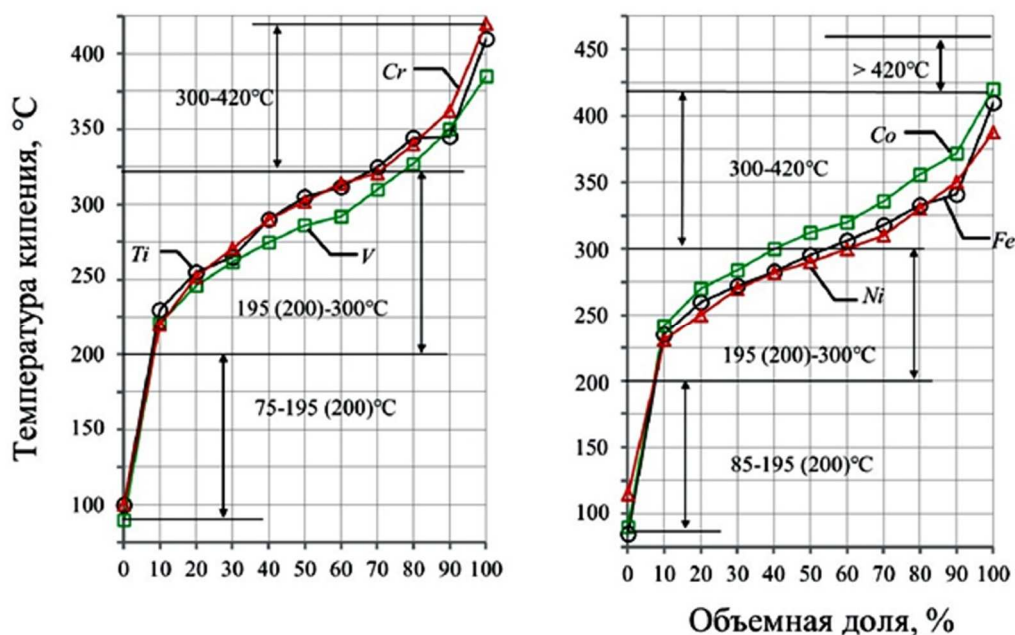


Рисунок 1 – Зависимость фракционного состава жидкого катализатора, полученных в присутствии ЦСК, модифицированного d-элементами одного (4-го) периода (а – элементы 4, 5 и 6 группы (Ti, V и Cr соответственно); б – 8 группы (Fe, Co и Ni))

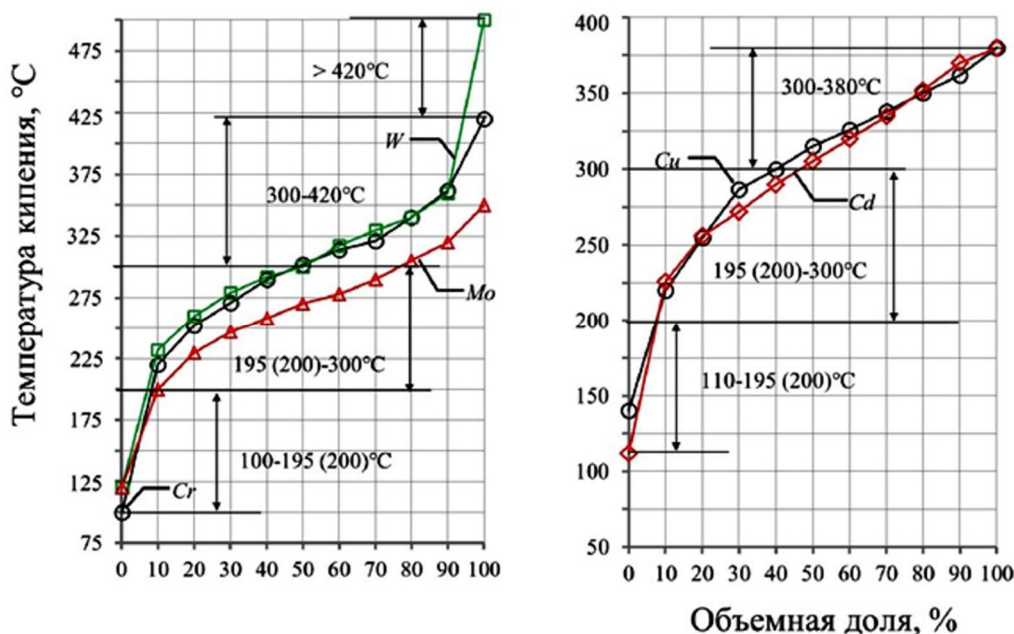


Рисунок 2 – Зависимость фракционного состава жидкого катализатора, полученных в присутствии ЦСК, модифицированного d-элементами одной (6-той) группы (а – элементы 4,5,6 периодов: Cr, Mo и W), а также различных (1 и 2-ой) групп (б – элементы 4 и 5 периодов: Cu и Cd)

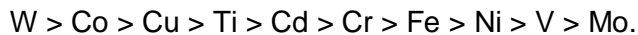
Зависимость фракционного состава жидкого катализатора, полученных в присутствии ЦСК, модифицированного d-элементами одной 6-той группы 4, 5, 6 периодов (Cr, Mo и W соответственно, рис. 2, а), указывает на более высокую крекирующую активность молибден-содержащего катализатора, – выход низкокипящей I фракции составляет 10 %, II фракции – 67 %. Содержащие вольфрам и хром ЦСК-образцы проявили значительно более скромные показатели и близкие друг к другу показатели: выход I фракции – 7,2–8,2 %, II фракции – 41,8–42,3 %.

Фракционный состав катализаторов, полученных в присутствии модификаторов различных (1 и 2-ой) групп и периодов (4 и 5-го): Cu и Cd соответственно, показал, что неперегородный металл кадмий проявил несколько большую активность, чем медь: выход светлых фракций на 6 % выше (за счет II фракции).

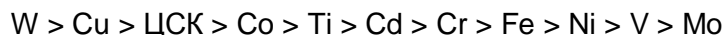
Полученные результаты позволили расположить исследуемые модификаторы в соответствии с возрастанием выхода низкомолекулярной I фракции:



Ряд, характеризующий увеличение выхода II фракции выглядит следующим образом:



Согласно суммарному выходу светлых фракций исследуемые модифицированные ЦСК располагаются в схожей с выше представленным рядом, за исключением смены мест меди и кобальта, а в сравнении с исходным немодифицированным образцом ЦСК модифицированные образцы располагаются в последовательности:



(38 %) (40 %) (40 %) (44 %) (45 %) (46,1 %) (49,4 %) (55 %) (60 %) (64 %) (77 %)

Для корректности сравнения, все результаты были получены при идентичных условиях проведения оксикрекинга: температура процесса 500 °С, степень окисления – 1 %, время контакта – 0,7 сек, длительность – 900 сек.

Таким образом, полученные последовательности однозначно свидетельствуют в пользу наибольшей активности молибденсодержащего (на 37 % об. выход светлых превышает аналогичный показатель, полученный в присутствии немодифицированного ЦСК), а наименьшей, – вольфрам-содержащего ЦСК (на 13,6 % выход светлых меньше, чем в присутствии немодифицированного ЦСК). Также следует отметить, что в целом, катализатор, полученный в присутствии молибденсодержащего ЦСК обладает наименьшей температурой конца кипения (350 °С), тогда как вольфрам-содержащего, – наиболее высокой (500 °С).

Литература

1. Кузнецов В.И. Развитие учения о катализе // АН СССР, Ин-т ист. естествозн. и техники. – М. : Наука, 1964. – 422 с.
2. Крылов О.В. Гетерогенный катализ // «Академкнига», 2004. – 679 с.
3. Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. – М. : «Химия», 1977. – 328 с.
4. Алхазов Т.Г., Аджамов К.Ю., Ханмамедова А.К. Каталитическое окисление пропилена // Усп. хим. – 1982. – № 51:6. – С. 950–967; Russian Chem. Reviews. – 1982. – № 51:6 – P. 542–551.
5. Formation kinetics of hydrocarbon compounds in the vacuum gas oil oxycracking process / E.A. Guseinova [et al.] // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2020. – № 131. – P. 57–74. – URL : <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01831-7> ; <https://link.springer.com/article/10.1007/s11144-020-01831-7>
6. Guseinova E.A., Mursalova L.A., Ajamov K.Yu. Investigating the Acidic and Basic Properties of Zeolite-Containing Crack-ing Catalyst in the Process of Butene-1 Isomerization // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016. – № 8. – Vol. 90. – P. 1533–1538. – URL : <https://link.springer.com/article/10.1134/S0036024416080197>
7. Гусейнова Э.А. влияние технологических параметров на фракционный состав продуктов оксикрекинга вакуумного газойля // «Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya» ETİ Elmi əsərləri, 2020. – С. 71–83.
8. Гуреев А.А. Применение автомобильных бензинов. – М. : Химия, 1972. – 368 с.

References

1. Kuznetsov V.I. Development of Catalysis Doctrine // USSR Academy of Sciences, Institute of History of Natural History and Technology. – М. : Nauka, 1964. – 422 p.
2. Krylov O.V. Heterogeneous Catalysis // Akademkniga, 2004. – 679 p.
3. Margolis L.Y. Oxidation of Hydrocarbons on Heterogeneous Catalysts. – М. : «Chemistry», 1977. – 328 p.
4. Alkhazov T.G., Adjamov K.Y., Khanmamedova A.K. Catalytic oxidation of propylene // Usp. chim. – 1982. – № 51:6. – P. 950–967; Russian Chem. Reviews. – 1982. – № 51:6 – P. 542–551.

5. Formation kinetics of hydrocarbon compounds in the vacuum gas oil oxycracking process / E.A. Guseinova [et al.] // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2020. – № 131. – P. 57–74. – URL : <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01831-7> ; <https://link.springer.com/article/10.1007/s11144-020-01831-7>
6. Guseinova E.A., Mursalova L.A., Ajamov K.Yu. Investigating the Acidic and Basic Properties of Zeolite-Containing Crack-ing Catalyst in the Process of Butene-1 Isomerization // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016. – № 8. – Vol. 90. – P. 1533–1538. – URL : <https://link.springer.com/article/10.1134/S0036024416080197>
7. Huseynova E.A. Influence of technological parameters on the fractional composition of vacuum gasoil oxycracking products // «Нефтин, qazın geotexnoloji problemləri və kimya» ETİ Elmi əsərləri, 2020. – P. 71–83.
8. Gureev A.A. Application of automobile gasoline. – M. : Chemistry, 1972. – 368 p.