

УДК 665.644.519.863

ПРЕДПОЛАГАЕМЫЕ ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА (ОКСИКРЕКИНГА)

Э.А. Гусейнова¹, Л.А.Мурсалова¹, С.А. Мамедханова², Г.Ч. Дадаева², К.Ю. Аджамов²

¹Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности, г.Баку, Азербайджан

²Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности, Az1010, Азербайджан, г. Баку, пр. Азадлыг, 20
E-mail: elvira_huseynova@mail.ru

Приведен детальный сравнительный анализ механизма превращения вакуумного газойля на примере n-алканов в условиях окислительного каталитического крекинга (оксикрекинга). Показано, что процесс оксикрекинга включает в себя совместный каталитический гетерогенный и некаталитический гомогенный механизм, протекающий согласно радикально-цепному пути через стадии инициирования, развития и вырождения цепи. При этом более высокая степень превращения сырья в процессе оксикрекинга связана с иницирующей ролью кислорода и образующихся промежуточных оксирадикалов.

Ключевые слова: оксикрекинг, вакуумный газойль, активные центры, анион-радикал кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время общепринятым считается, что химические превращения крекируемого сырья в условиях каталитического крекинга осуществляются по карбений-ионному механизму посредством хемосорбции молекул углеводородов к поверхности катализатора. В соответствии с современными представлениями на поверхности алюмосиликатных катализаторов имеется 2 типа каталитических центров [1-8]: протонные и апротонные (рис.1). С участием протонных центров алюмосиликатных катализаторов катализ осуществляется подвижными протонами. Это протоны либо воды, хемосорбированной координационно-ненасыщенным атомом алюминия (структура I), либо гидроксильных групп, сорбированных атомом алюминия (структура II), или свободных (структура III). Во всех этих структурах протон

приобретает подвижность вследствие сильной поляризации связи O—H за счет электроноакцепторных свойств координационного ненасыщенного атома алюминия. На поверхности цеолитов поливалентных металлов также находятся как апротонные активные центры (координационно не насыщенные атомы алюминия), так и протонные активные центры. Дополнительно к протонным центрам, структура которых указана на рис.1, в цеолитах поливалентных металлов имеются протонные центры, обусловленные протонизацией молекул воды, сорбированных катионами металла $Me^{n+}OH \dots H^+$.

В апротонных центрах носителями каталитической активности являются координационно-ненасыщенные атомы алюминия с координационным числом 4 или 3.

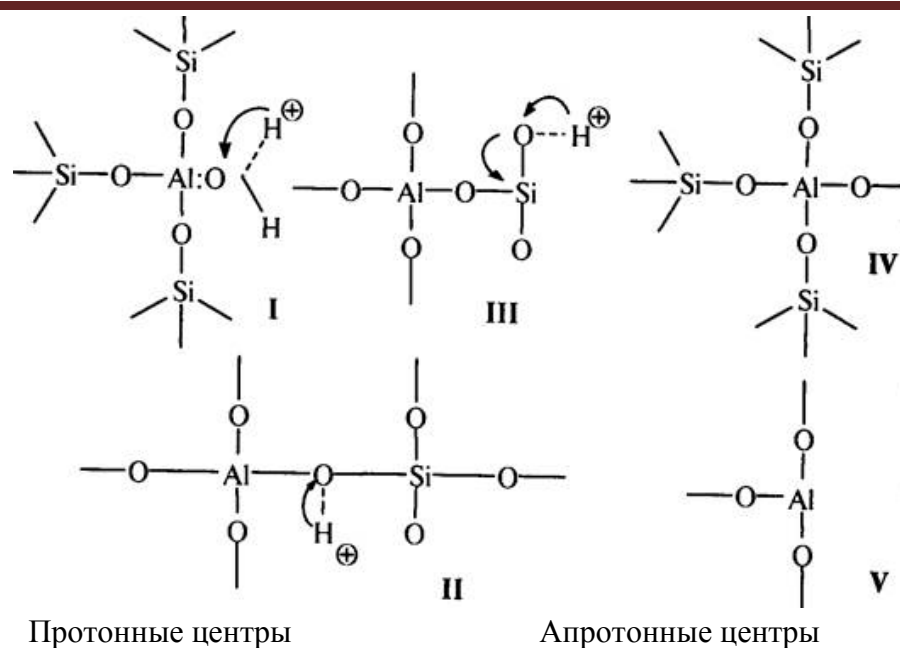


Рис.1. Структура активных центров цеолитсодержащих катализаторов [12,183].

Вероятность существования атомов алюминия с координационным числом 3 мала (структура V) вследствие очень высокой активности таких атомов. Наибо-

лее вероятно наличие атома алюминия с координационным числом, равным 4 в алюмоокислородном тетраэдре AlO_4 (структура IV).

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

В предыдущих работах [9-11] нами были приведены результаты процесса окислительного каталитического крекинга (оксикрекинга) вакуумного газойля в присутствии промышленного биеолитного катализатора ОМНИКАТ. Было установлено, что степень окисления углеводородного сырья в интервале 0.5-1.0% способствует росту выхода бензиновой фракции (до 25-27%) при увеличении глубины его превращения на 14-15% масс.

Так как в процессе сравнительного изучения процесса традиционного и

окислительного каталитического крекинга (оксикрекинга) нами использовался идентичный цеолитсодержащий катализатор на основе промышленного, то выявленные различия показателей процессов могут быть обусловлены исключительно с направлением превращения исходных углеводородов в присутствии кислорода. Проведение сравнительного изучения основных маршрутов крекинга нормальных парафинов, как основных компонентов сырья крекинга, являлось целью настоящей работы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общепринято, что основной стадией каталитического крекинга является образование карбокатионов (рис.2), которое может проходить в результате чисто термического крекинга алкана, а также могут возникнуть как под действием

апротонного, так и протонного кислотного центра.

Среди основных особенностей каталитического крекинга необходимо отметить:

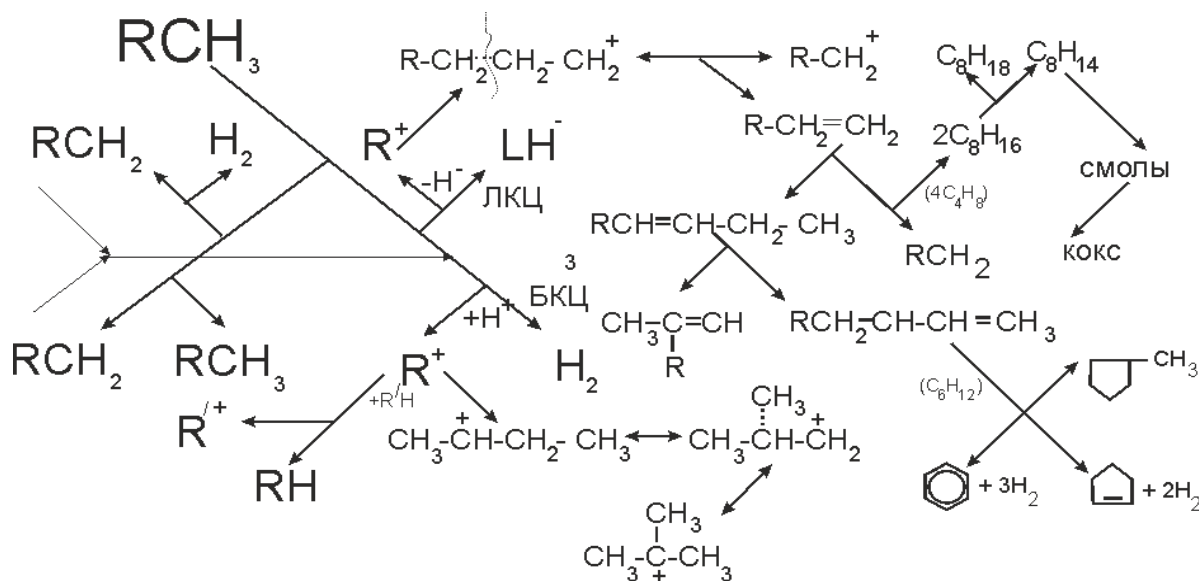


Рис.2. Схема превращения предельных углеводородов в условиях традиционного каталитического крекинга.

– что карбокатионные реакции всегда протекают или в жидкой фазе, или на поверхности катализатора;

– в условиях каталитического крекинга карбокатионы могут существовать только в виде ионных пар «карбокатион – отрицательно заряженный активный центр поверхности катализатора».

На Рис.3. представлена схема превращения предельных углеводородов, являющихся основной составляющей вакуумного газойля, в условиях окислительного крекинга.

В отличие от традиционного каталитического крекинга, в условиях окислительного крекинга:

- взаимодействие насыщенных молекул углеводородного нефтяного сырья с кислородом является некаталитическим и протекает согласно радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением цепи;

- взаимодействие углеводородов сырья протекает с промежуточным образованием первичных углеводородных радикалов, пероксидных радикалов и гидропероксидов;

- вначале крупные, относительно неустойчивые первичные углеводородные радикалы C_3 и выше, далее

самопроизвольно распадаются по β -правилу до образования более устойчивых метильных и этильных или водородных радикалов и соответствующих молекул олефинов;

- образование в ходе окислительного крекинга дополнительного количества олефинов приводит к ускорению каталитического крекинга насыщенных углеводородов;

- высшие олефины в условиях окислительного крекинга распадаются на алкан и диен, либо олефины меньшей молекулярной массы;

- распад промежуточных пероксидных радикалов сопровождается появлением как молекулярных продуктов, так и новых радикалов, ускоряющих окисление (инициирование цепи);

- устойчивые в отношении распада, но чрезвычайно реакционноспособные метильные и этильные радикалы вступают в реакцию с исходными насыщенными молекулами углеводородного сырья, в результате чего образуются водород, метан, этан и новые углеводородные радикалы (хорошо согласуется с данными материального баланса).

- водородные радикалы вступают в реакцию дегидрирования с олефинами, в ходе которой образуется молекулярный

водород и углеводородный радикал; последние совместно с олефинами подвергаются дегидроконденсации согласно радикально-цепному механизму с образованием аренов и сильноненасыщенных соединений большой молекулярной массы – прочно адсорбируемых предшественников продуктов уплотнения (ПУ).

Принимая во внимание особенности кислотно-основных свойств цеолит-содержащих катализаторов крекинга, можно предположить, что активация исходных парафинов происходит за счет отрыва гидрид-иона: $RH \rightarrow R^+ + H^-$. В ряде работ методом ЭПР [12-17] показана возможность существования на

поверхности окислительного катализатора различных анион-радикалов: ROO^- , HOO^- , а учитывая высокую электрофильность кислорода, допускается его адсорбированное присутствие в заряженной форме O_2^- , O_2^{2-} , O^- и O^{2-} . Учитывая особенности процесса окисекрекинга, анион-радикал кислорода в присутствии кислотных катализаторов с большей вероятностью реагирует с R^+ , образуя пероксидный радикал RO_2^- , дальнейшие превращения которого приводят либо к образованию продуктов полного окисления, либо через промежуточные поверхностные комплексы к образованию пероксидного соединения и алкильного радикала:

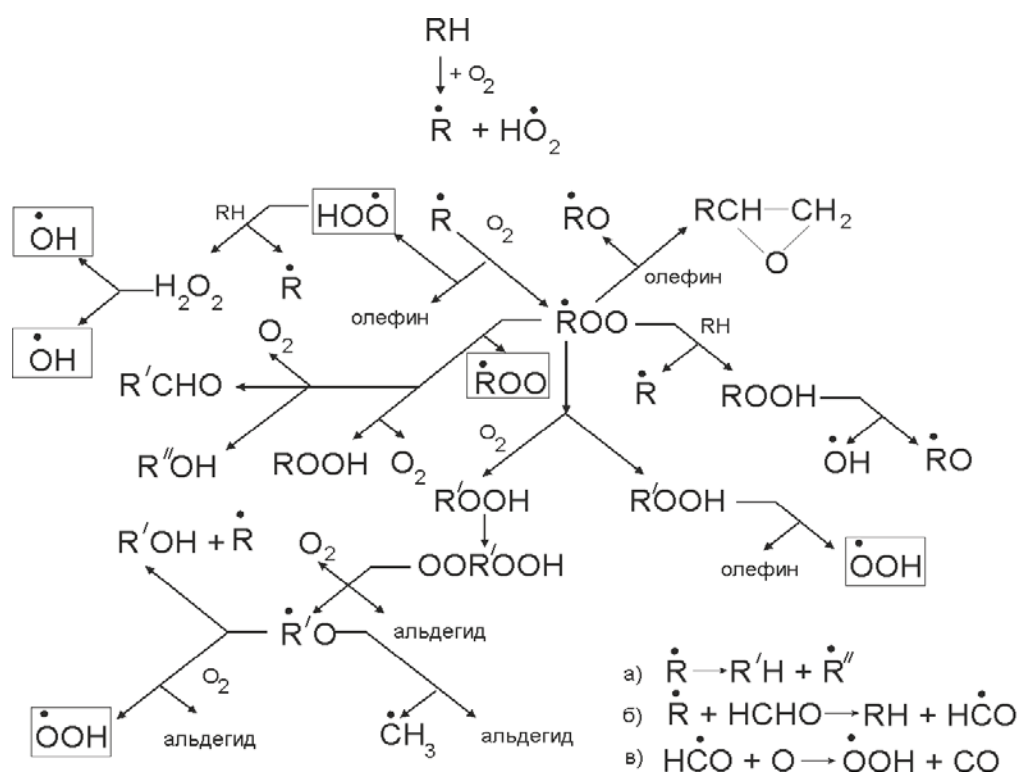
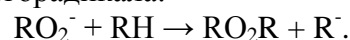


Рис.3. Схема превращения предельных углеводородов в условиях окисекрекинга (окислительного крекинга).

Отмеченные в ходе исследований продукты глубокого окисления [11], согласно литературным данным [18], свидетельствует о протекании окислительного дегидрирования, обязательным условием которого также является присутствие кислорода в адсорбированной форме. Согласно существующим представлениям, атомарному анион-

радикалу O^- принадлежит ключевая роль в целом ряде процессов окислительного катализа [4,12-16,19]. Образование карбонатных и карбоксилатных оксикомплексов может свидетельствовать о том, что проявляемые цеолитсодержащим катализатором кислотно-основные свойства обусловлены не только протонными кислотными, но и основными центрами.

Необходимо также отметить роль образующихся в ходе оксикрекинга на поверхности катализатора продуктов окислительного уплотнения (ПОУ), подтверждением этому являются данные термического анализа [11]. Обладая большим сродством к электрону кислород,

Таким образом, согласно выдвинутым предположениям, процесс оксикрекинга включает в себя совместный каталитический гетерогенный и некаталитический гомогенный механизм, протекающий согласно радикально-цепному пути через стадии инициирования,

входящий в состав ПОУ, способен поляризовать двойную связь олефинов и выступать в качестве основного центра. Каталитическая активность подобных ПОУ получила многочисленные экспериментальные подтверждения [17, 18, 20-23].

развития и вырождения цепи. При этом более высокая степень превращения сырья в процессе оксикрекинга связана с иницирующей ролью кислорода и образующихся промежуточных оксидов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/24/4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980, т.1. – 506 с.
2. Боресков Г.К. Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1977. – 189 с.
3. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982. – 266 с.
4. Миначев Х.М., Харламов В.В. Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах. Москва: Наука, 1990. – 149 с.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. – 781 с
6. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. М.: Москва, 2010. - 398 с.
7. Tağıyev D.B., Əlimərdanov H.M., Abasov S.İ. Kinetika və kataliz, Bakı “Elm”. 2014.- 616s.
8. Хаджиев С.Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1982, 280 с.
9. Гусейнова Э.А., Мурсалова Л.А., Аджамов К.Ю. Каталитический крекинг вакуумного газойля в присутствии кислорода. // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014», Санкт-Петербург, секция 5. С.238.
http://mendeleev.spbu.ru/files/Theses_Mendeleev_2014_2.pdf
10. Гусейнова Э.А., Мурсалова Л.А., Аджамов К.Ю. Каталитический оксикрекинг вакуумного газойля. // Азербайджанский химический журнал. 2014, №3, с.37-42.
11. Guseynova E.A., Mursalova L. A., Adzhamov K. Yu. Acidic and Basic Properties of Zeolite-Containing Cracking Catalyst in the Process of Butene-1 Isomerization. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, vol. 90, no. 8, pp. 1533–1538.
12. Panov G.I., Dubkov K.A., Starokon E.V. Active Oxygen in Selective Oxidation Catalysis. // *Catalysis Today*. 2006, vol.117, pp.148-155.
13. Володин А.М., Малыхин С.Е., Жидомиров Г.М. Анион-радикалы О-на оксидных катализаторах: образование, свойства и реакции с их участием. // *Кинетика и катализ*. 2011, т.52, №4, с.615-629.
14. Зильберберг И.Л. Эффекты поляризации связи металл-кислород оксо-центров катализаторов окисления и метод парных орбиталей. Автореф. дис... докт. хим.наук.

- Новосибирск: Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 2013, 41 с.
15. Ильичев А.Н., Шибанова М.Д., Ухарский А.А., Кули-заде А.М., Корчак В.Н. Механизм образования анион-радикалов O^{-2} на CeO_2 и 0.5-10% CeO_2/ZrO_2 при адсорбции смеси $NO+O_2$. // Кинетика и катализ. 2005, т. 46, № 3, с. 414-422.
 16. Казанский В.Б. О роли адсорбированных радикалов кислорода в реакциях каталитического окисления на окислах. // Кинетика и катализ. 1973, т. 14, № 1, с.95-101.
 17. Кенжин Р.М. Анион-радикалы в качестве спиновых зондов для изучения активных центров на гидратированной поверхности Al_2O_3 , ZrO_2 и катализаторов на их основе. Автореф. Дисс.канд. хим.наук. Новосибирск: СО РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2014, 22 с.
 18. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. М., Химия, 1980, 240 с.
 19. Trifiro F., Carra S. Nature of the intermediate in olefin isomerization over oxidation catalysts. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1975, vol. 2, no. 4, pp.411-416.
 20. Nieto J.M.L. Microporous and mesoporous materials with isolated vanadium species as selective catalysts in the gas phase oxidation reaction. // Topics in Catal. 2001, vol. 15, № 24, pp. 189-194.
 21. Данилова И.Г., Паукштис Е.А., Калинин А.В., Чувиллин А.Л., Литвак Г.С., Алтынников А.А., Ануфриенко В.Ф. Каталитические и физико-химические свойства продуктов окислительного уплотнения в реакции окислительного дегидрирования пропана диоксидом серы на SiO_2 . // Кинетика и катализ. 2002, т. 43, № 5, с. 747-760.
 22. Князева А.А., Водянкина О.В., Курина Л.Н. Взаимодействие этиленгликоля и кислорода с поверхностью медного катализатора. // Журн. физ. химии. 2001, т.75, №6, с.974-977.
 23. Лисовский А.Е. Каталитическое окисление алкилбензолов на продуктах их окислительного уплотнения. Автореф. дисс. докт. хим. наук. М., 1983. -50с.

REFERENCES

1. Rabo J. Chemistry of zeolites and catalysis on zeolites. Moscow:Mir Publ.,1980, vol.1,506 p.
2. Boreskov G.K. Application of zeolites in catalysis. Novosibirsk: Nauka Publ., 1977. 189 p. (In Russian).
3. Ione K.G. Полифункциональный катализ на цеолитах. Novosibirsk: Nauka Publ., 1982. 266 p. (In Russian).
4. Minachev H.M., Harlamov V.V. Oxidative-restoration catalysis on zeolites. Moscow: Nauka Publ., 1990, 149p.
5. Brek D. Zeolite molecular strainers. Moscow: Mir Publ., 1976, 781 p.
6. Aliyev R.R. Catalysts and oil processing processes. Moscow, 2010, 398 p.
7. Tagiyev D.B., Alimardanov H.M, Abasov S.I. Kinetics and catalysis. Baku: "Elm" Publ., 2014, 616 p.
8. Hadjiev S.N. Cracking of oil fractions on zeolite-containing catalysts. Moscow: Himiya Publ., 1982, 280 p.
9. Gusejnova Je.A., Mursalova L.A., Adzhamov K.Ju. Catalytic cracking of vacuum gas oil in the presence of oxygen. Sankt-Peterburg, 2014, 238 p. (In Russian).
http://mendelev.spbu.ru/files/Theses_Mendelev_2014_2.pdf

10. Gusejnova Je.A., Mursalova L.A., Adzhamov K.Ju. Catalytic oxycracking of vacuum gas oil. *Azerb. Kimya Jurnalı – Azerbaijan Chemical Journal*. 2014, no.3, pp.37-42.
11. Guseynova E.A., Mursalova L. A., Adzhamov K. Yu. Acidic and Basic Properties of Zeolite-Containing Cracking Catalyst in the Process of Butene-1 Isomerization. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016, vol. 90, no. 8, pp. 1533–1538.
12. Panov G.I., Dubkov K.A., Starokon E.V. Active Oxygen in Selective Oxidation Catalysis. *Catalysis Today*. 2006, vol. 117, pp.148-155.
13. Volodin A.M., Malyhin S.E., Zhidomirov G.M. Anion-radicals O^- on oxide catalysts: formation, properties and related reactions. *Kinetika I kataliz - Kinetics and Catalysis*. 2011, т.52, no. 4, pp. 615-629. (In Russian).
14. Zil'berberg I.L. Effects of polarization of bonds in metal-oxygen ox-centers of oxidation catalysts and the method of paired orbitals. Abstract of dissertation... doctor of chemical sciences. Novosibirsk, 2013, 41 p. (In Russian).
15. П'ичев А.Н., Шибанова М.Д., Ухарский А.А., Кули-заде А.М., Корчак В.Н. Mechanism of anion-radical O^- formation on CeO_2 and 0.5-10% CeO_2/ZrO_2 in terms of $NO+O_2$ mixture adsorption. *Kinetika I kataliz - Kinetics and Catalysis*. 2005, vol. 46, no. 3, pp. 414-422. (In Russian).
16. Казанский В.Б. On the role of adsorbed oxygen radicals in the reactions of catalytic oxidation on oxides. *Kinetika I kataliz - Kinetics and Catalysis*. 1973, vol. 14, no. 1, pp. 95-101. (In Russian).
17. Kenzhin R.M. Anion-radicals as spin probes for exploration of active centers on hydrated surface of Al_2O_3 , ZrO_2 and related catalysts. Abstract of dissertation... doctor of chemical sciences. Novosibirsk, 2014, 22 p. (In Russian).
18. Alhazov T.G., Lisovskij A.E. Oxidative dehydration of hydrocarbons. Moscow : Himiya Publ., 1980, 240 p.
19. Trifiro F., Carra S. Nature of the intermediate in olefin isomerization over oxidation catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1975, vol. 2, no. 4, pp. 411-416.
20. Nieto J.M.L. Microporous and mesoporous materials with isolated vanadium species as selective catalysts in the gas phase oxidation reaction. *Topics in Catal*. 2001, vol. 15, no. 24, pp. 189-194.
21. Danilova I.G., Paukshtis E.A., Kalinkin A.V., Chuvilin A.L., Litvak G.S., Altynnikov A.A., Anufrienko V.F. Catalytic and physical-chemical properties of products of oxidative compaction in the reaction of oxidative dehydration of propane by sulfur dioxide on SiO_2 . // *Kinetika I kataliz - Kinetics and Catalysis*. 2002, vol. 43, no. 5, pp. 747-760. (In Russian).
22. Knjazeva A.A., Vodjankina O.V., Kurina J.I.H. Interaction of ethylene glycol and oxygen with the surface of copper catalyst. *Zhurnal fizicheskoy himii - Russian Journal of Physical Chemistry*. 2001, vol. 75, no. 6, pp. 974-977.
23. Lisovskiy A.E. Catalytic oxidation of alkyl benzenes on products of their oxidative compaction. Abstract of dissertation... doctor of chemical sciences. Moscow, 1983, 50 p.

**PROSPECTIVE WAYS OF CONVERTING VACUUM GASOIL IN TERMS OF
OXIDATIVE CATALYTIC CRACKING (OXYCRACKING)**

**E.A. Huseynova¹, L.A. Mursalova¹, S.A. Mammadkhanova², G.Ch. Dadayeva²,
K.Yu. Adjamov²**

¹Scientific-research institute "Geo-technological Problems of Oil, Gas and Chemistry»

² Azerbaijan State Oil and Industry University

Azadlyg Ave., 20, AZ 1010, Baku Azerbaijan, e-mail: elvira_huseynova@mail.ru

Received 18.05.2017.

A detailed comparative analysis of vacuum gas oil conversion mechanism by the example of n-alkanes in terms of oxidative catalytic cracking (oxycracking). It found that oxycracking process involves a joint heterogeneous catalytic and non-catalytic homogeneous mechanism proceeding in line with the radical chain path through the stage of initiation, development and degeneration of the chain. In so doing, a higher degree of conversion of the raw material in the process of oxycracking is associated with the initiating role of oxygen and emerging intermediate oxy-radicals.

Keywords: oxycracking, vacuum gas oil, active centers, oxygen anion-radical.

**OXSİDLƏŞDİRİCİ KATALİTİK KREKİNG (OKSİKREKİNG) ŞƏRAİTİNDƏ VAKUUM
QAZOYLUNUN ÇEVRİLMƏSİNİN FƏRZ EDİLƏN YOLLARI**

E.Ə. Hüseynova¹, L.A. Mürsəlova¹, S.Ə. Məmmədخانова², G.Ç. Dədəyeva², K.Y. Əcəmov²

¹«Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya» Elmi Tədqiqat İnstitutu, ADNSU,

²Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti (ADNSU)

E-mail: elvira_huseynova@mail.ru

Oksidləşdici katalitik krekinq prosesinin müqayisəli öyrənilməsini həyata keçirmişik. Oksikrekinq şəraitində ali olefinlər alkan və dienə və ya kiçik molekul kütləli olefinlərə parçalanır. Aralıq peroksiradikalların parçalanması həm molekulyar məhsulların, həm də oksidləşməni sürətləndirən (zənciri inisiatorlaşdıran) yeni radikalların meydana gəlməsi ilə müşayiət olunur. Parçalanmaya qarşı davamlı, lakin, olduqca yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik metil və etil radikalları ilkin doymuş karbohidrogen xammalı molekulları ilə reaksiyaya girir, bunun nəticəsində hidrogen, metan, etan və yeni karbohidrogen radikalları əmələ gəlir. Hidrogen radikalları olefinlərlə dehidrogenləşmə reaksiyasına girir ki, bu zaman molekulyar hidrogen və karbohidrogen radikalı əmələ gəlir; sonuncular olefinlərlə birlikdə zəncirvari-radikal mexanizmi üzrə dehidrokondensləşməyə məruz qalaraq, arenlər və böyük molekul kütləli, güclü dərəcədə doymamış birləşmələr – davamlı adsorbsiya olunan və sıxlaşma məhsullarının (SM) əmələ gəlməsinə gətirib çıxaran birləşmələr əmələ gətirir.

Açar sözlər: oksikrekinq, vakuum qazoylu, aktiv mərkəzlər, oksigenin anion-radikalı.

Поступила в редакцию 18.05.2017.