

УДК 620.197.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОКСОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКРЕКИНГА МАЗУТА МЕТОДОМ ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

М.И.Рустамов, Х.И.Абад-заде, Э.Г.Исмаилов, Г.С.Мухтарова,
Р.И.Гусейнова, Н.Х.Эфендиева, Х.Г.Гадиров

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева Национальной АН Азербайджана,
г.Баку, e-mail:anirpcr@dcasc.ab.az*

В работе методом ферромагнитного резонанса подвергнуты анализу закоксованные частицы катализатора гидрокрекинга мазута. Изучено влияние количества катализатора и режимных параметров на процесс коксообразования. Оценен размер коксовых отложений (1.5–2 нм) и никелевых частиц (5-8 нм).

Ключевые слова: гидрокрекинг мазута, метод ферромагнитного резонанса, дифенилпикрилгидразил, катализатор, термические, оптические методы физико-химического анализа

Для идентификации активного состояния катализаторов гидрокрекинга мазута используется широкий спектр физико-химических методов – термических, оптических, рентгеновских, магнитных и т.п. Однако до настоящего времени природа каталитически активных центров катализаторов гидрокрекинга остается дискуссионной.

В настоящей работе методом ферромагнитного резонанса (ФМР) исследованы закоксованные в процессе гидрокрекинга мазута образцы никельсодержащего катализатора фирмы Энгельхард [1]. Исследованы закоксованные образцы катализатора гидрокрекинга мазута, содержащие 1; 2.5; 5.0; 7.5; 10.0 % мас. суспендированного катализатора при различных условиях опыта: температуре 400, 420, 440°C и давлении 4.0; 7.0; 8.0 МПа.

Спектры ФМР регистрировались на радиоспектрометре JES-PE-3X, Jeol (Япония), снабженном вариатором температуры JES-VT-3, позволяющим

регистрировать спектры в интервале температур 77-563К с точностью $\pm 1^\circ$. В качестве эталона для измерения значений g-фактора был использован дифенилпикрилгидразил (ДФПГ). Поле калибровали с использованием магнитометра JNM. Наблюдаемые сигналы характеризовали тремя параметрами: шириной линии резонансного сигнала (ΔH_{pp}), эффективным g-фактором $g_{эфф}$ и параметром асимметрии A (рис.1).

Эффективный g-фактор определяли по формуле $g_{эфф} = hv/\beta H_{эфф}$, где $H_{эфф}$ - значение магнитного поля, соответствующее максимуму резонансного поглощения [2]. Параметр асимметрии $A = \Delta H_{hf} - \Delta H_{эфф}$, где $\Delta H_{эфф} = H_{эфф} - V_{lf}$, H_{hf} и $H_{эфф}$ - значение полей при половинной высоте сигнала поглощения со стороны низкого и высокого полей, соответственно. Полная ширина при половинной высоте поглощения $\Delta H_{pp} = H_{hf} + V_{lf}$. Значение эффективной константы анизотропии определяли по формуле

$$\varpi_{res} = g\gamma(1 + \alpha^2)^{1/2} \left[H + \frac{2K}{M_s} + \langle H_i \rangle \right] \quad (1)$$

$$K_{eff} = K + \frac{M_s \langle H_i \rangle}{2} \quad (2)$$

где K - эффективная константа анизотропии, соответствующая распределению частиц, при котором магнитные взаимодействия между этими частицами минимальны.

Экспериментально определенные значения МРП оптимизировались путем построения теоретических спектров. Спектры ФМР рассчитывали по формуле:

$$A(H_{app}) = \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{\exp[-(H_{app} - H_{res}(\theta, \varphi))^2 / 2\sigma^2]}{\sqrt{2\pi\sigma}} d\varphi \sin\theta d\theta \quad (3)$$

здесь H_{pp} - приложенное магнитное поле, θ - угол между приложенным магнитным полем и кристаллографической осью частицы, φ - угол между проекцией вектора напряженности прилагаемого магнитного

поля и кристаллографической осью в плоскости [3].

Спектры ФМР закоксованных катализаторов приведены на рисунке 1.

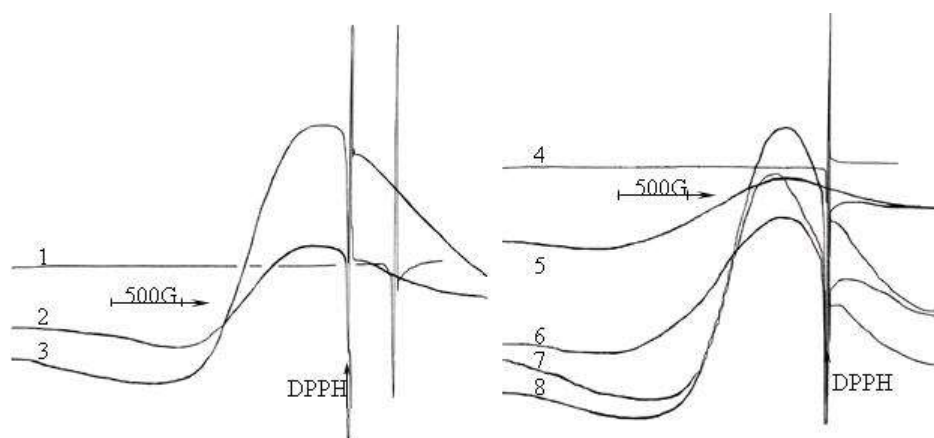


Рис.1. Спектры ФМР при 300 К закоксованных катализаторов фирмы Энгельхард в различных условиях. 1 - содержание катализатора 1%, $t=440$ °С, $P=7.0$ Мпа; 2 - содержание катализатора 2.5%, $t=440$ °С, $P=7.0$ Мпа; 3 - содержание катализатора 2.5%, $t=440$ °С, $P=4.0$ Мпа; 4 - содержание катализатора 10%, $t=440$ °С, $P=7.0$ Мпа; 5 - содержание катализатора 2.5%; $t=440$ °С, $P=8.0$ Мпа; 6 - содержание катализатора 2.5%, $t=400$ °С, $P=7.0$ Мпа; 7 - содержание катализатора 2.5%; $t=420$ °С, $P=7.0$ Мпа; 8 - 2.5%; $t=440$ °С, $P=7.0$ Мпа. DPPH - дифенилпикрилгидразил (используется как эталон).

Как видно из приведенного рисунка, для образцов, содержащих 1.5, 7.5, 10% масс катализатора наблюдается лишь один сигнал с шириной линии (от «пика до пика» производной поглощения) $\Delta H=8-9$ Э и $g=2.003$, принадлежащий парамагнитным коксовым отложениям. Интенсивность и форма сигналов коксовых отложений зависит от содержания катализатора в образцах и условий проведения опыта. И ширина сигналов, и g -фактор практически не зависят от температуры измерения в интервале 77-300 К. Температурная зависимость интенсивности сигнала ФМР описывается

законом Кюри $\chi \sim C/T$ и является почти типичной для подобных систем. Природа этого сигнала считается в настоящее время хорошо установленной, и он приписывается неспаренным π -электронам, делокализованным по ароматическим фрагментам коксовых структур, которые и дают в спектре ФМР одиночную линию с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона (2.0023) и π -радикалов в линейном π -сопряженном полимере транс полиацетилена ($g=2.0026$). Расчет показывает, что интенсивность сигналов от коксовых структур соответствует примерно

концентрации менее одного спина на 10000 атомов углерода. Линейный размер магнитной коксовой частицы при таком расчете оказывается равным 1.5-2 нм. На рисунке приведено изменение сигнала ФМР коксовых структур в зависимости от условий проведения процесса.

Для образцов, содержащих 2.5% масс. катализатора наряду с сигналом от коксовых отложений наблюдается и сигнал, принадлежащий никельсодержащим магнитным частицам нано-размеров. Форма сигнала, его интенсивность, ширина и эффективный g-фактор также зависят от условий проведения опыта.

Снижение температуры до 77 К вызывает значительное уширение линий и смещение их в сторону меньших значений магнитного поля. Повышение температуры до 563К, напротив, смещает резонанс в

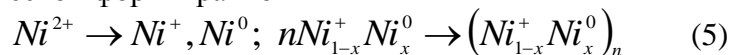
высокие поля, сигналы при этом становятся уже и симметричнее. Температурные изменения резонансного поля и ширины линий соответствуют закону изменения этих параметров для аморфных магнетиков, в которых магнетизм связан с кластерными образованиями, частицами нано размеров, проявляющими суперпарамагнетизм. Подобные результаты получены для температурного поведения ширины линий ФМР и ее положения для частиц нано-размеров, стабилизированных в цеолитных, оксидных, полимерных матрицах.

Изменение ширины линий ФМР от температуры в таких системах определяется флуктуациями намагниченности. Флуктуации сужают линию резонанса при повышении температуры, если ее ширина обусловлена анизотропией. Можно оценить размер магнитных частиц, используя соотношение

$$\Delta H = \Delta H_o \frac{M_s V H_o}{S} / 2kT \quad (4)$$

где M_s – намагниченность насыщения, V – объем частицы, k – постоянная Больцмана, T – температура, H и H_o – ширина линии ФМР и ее положение соответственно.

Если для массивного никеля значение M_s принять равным 600 Гс и выбрать значение ширины линии 1200 Гс, для ширины резонансной линии $H_o=2700$ Гс, для резонансного поля H_o при 300 К соответственно, для образца подвергнутого при условиях 440°C, $P(H_2)=7.0$ МПа. получим средний размер частицы в предположении сферической формы равной



Мазут, представляющий собой смесь тяжелых углеводородов, расщепляется с образованием легких углеводородов и коксовых структур. Отметим, что ионы одновалентного никеля имеют электронную конфигурацию $\dots 3d^9$, характеризуются неспаренным электронным спином ($S = 1/2$). Спектры ФМР этих ионов хорошо известны и наблюдались для многих никельсодержащих матриц. Атомы никеля имеют электронную конфигурацию $\dots 3d^8 4s^2$ и

Магнитные свойства закоксованных образцов обусловлены продуктами взаимодействия катализатора и мазута в условиях реакции. В процессе гидрокрекинга ионы никеля Ni^{2+} , содержащиеся в исходном катализаторе, восстанавливаются до низших степеней окисления Ni^+ , Ni^0 , которые кластеризуясь, образуют магнитные частицы 5-8 нм.

характеризуются нулевым электронным спином. Соответственно изолированные атомы не имеют спектра ФМР. Однако при кластеризации атомов никеля магнитное состояние кластера может измениться и кластер с определенным числом атомов никеля может проявить магнитные свойства. В спектрах ФМР исследуемых образцов для изолированных ионов одновалентного никеля характерных сигналов не было обнаружено. Наблюдаемый нами широкий

сигнал характерен для магнитно-концентрированных фаз. Подобные сигналы наблюдались для многих никельсодержащих матриц. Для изолированных ионов одновалентного никеля обычно наблюдаются аксиально-симметричные сигналы ФМР и сигналы ФМР с трехосной анизотропией. При увеличении содержания этих ионов следует ожидать уширенный сигнал симметричного или асимметричного вида. Поэтому остается невыясненным состав наблюдаемых магнитных фаз. Остается неясным также отсутствие сигналов ФМР от магнитных никельсодержащих фаз в закоксованных образцах, содержащих меньше и больше, чем 2.5 % мас. катализатора. Анализ методом ААС закоксованных образцов показывает наличие никеля во всех исследуемых образцах. Потому отсутствие сигналов ФМР от никельсодержащих структур, в образцах с меньшим и большим, чем 2,5 % мас. содержанием катализатора, может быть связано с отсутствием в них фаз частиц, проявляющих парамагнетизм, суперпарамагнетизм и/или ферромагнетизм.

Таким образом, проведенные методом ФМР исследования закоксованных в процессе гидрокрекинга мазута образцов никельсодержащего катализатора показали,

что спектры ФМР закоксованных образцов состоят из сигналов двух магнитных центров. Один из них принадлежит магнитным коксовым отложениям, второй – нано размерным никель-содержащим частицам. Установлена зависимость интенсивности, ширины и эффективного g-фактора резонансных сигналов от условия проведения опыта. Оценен размер магнитных частиц, он составляет порядка 5-8 нм для никелевых и 1.5-2 нм коксовых структур в предположении сферической формы образующихся частиц. Исследована зависимость интенсивности поглощения от температуры регистрации сигналов ФМР. Показано, что наблюдаемая зависимость характерна для частиц, проявляющих суперпарамагнитные свойства.

Представленные в настоящей работе данные позволяют оценить метод ФМР весьма информативным при исследовании катализаторов гидрокрекинга нефтяных фракций, процессов формирования в них магнитных фаз, оценить их размеры, Температурное поведение сигналов ФМР наблюдаемых магнитных фаз позволяет в условиях *in situ* проследить процесс их формирования, описать кинетику их роста, реакций с их участием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов М.И., Абад-заде Х.И., Мухтарова Г.С., и др. Ферромагнитный резонанс закоксованных катализаторов гидрокрекинга мазута / Материалы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва. 2007. С.430.
2. Griscom D.L. // J. Magn. Res. 1981. № 45. P.81-87.
3. Griscom D.L. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. №38. P.1509-1519.

MAZUTUN HİDROKREKİNGİNDƏN ALINAN KOKSLAŞMIŞ KATALİZATORLARIN FERROMAQNİT REZONANS METODU İLƏ TƏDQIQI

M.İ.Rüstəmov, H.İ.Abad-zadə, E.H.İsmayılov, G.S.Muxtarova, R.İ.Hüseynova, N.X.Əfəndiyeva, X.Q.Qədirov

Mazutun hidrokrekinqindən alınan koklaşmış katalizatorların ferromagnit rezonans metodu ilə tədqiq edilmişdir. Rejim parametrlərinin və katalizatorun miqdarının koklaşmaya təsiri öyrənilmişdir. Əmələ gələn koksun (1.5-2 nm) və katalizatoradakı metal hissəciklərinin ölçüsü (5-8 nm) müəyyən edilmişdir.

***THE ANALYSIS OF COKED PARTICLES OF HYDROCRACKING OF MASUT CATALYSTS
BY THE METHOD FERROMAGNETIC REZONANS***

***M.I.Rustamov, Kh.I.Abad-zadeh, E.G.Ismaylov, G.S.Mukhtarova, R.I.Guseynova,
N.X.Efendiyeva, X.G.Gadirov***

The coked particles of hydrocracking of masut catalysts have been examined by means of FMR method. The influence of the catalyst amount and process parameters on the coke formation process investigated. The size of coke formations (1.5-2 μm) and nickel particles (6-8 μm) has been evaluated.