

УДК 662.74:552

ГИДРОКОНВЕРСИЯ РАДИАЦИОННО-АКТИВИРОВАННОГО ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

© 2015 г. Х. М. Кадиев, А. М. Гюльмалиев, Л. А. Зекель, А. Е. Батов, А. У. Дандаев, М. Х. Кадиева, Ю. М. Королев, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: mkadieva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12.11.2014 г.

Рассмотрены результаты изучения влияния радиационного излучения на показатели гидроконверсии гудрона, определены оптимальные условия гидроконверсии облученного гудрона. Комплексом физико-химических методов исследованы структурные особенности продуктов реакции и химизм процесса. Показано, что использование сырья, облученного ускоренными электронами, значительно повышает эффективность гидроконверсии в присутствии наночастиц катализатора.

Ключевые слова: гудрон, гидроконверсия, радиационная активация, ускоренные электроны, элементный анализ, ЯМР-спектроскопия, ЭПР-спектр, структурно-групповой анализ.

DOI: 10.7868/S0028242115030041

Остатки дистилляции нефти, как и другие виды тяжелого нефтяного сырья (природный битум и высоковязкие тяжелые нефти), в настоящее время рассматриваются как важный перспективный источник сырья для производства моторных топлив. Эффективным направлением глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья является осуществляемый в сларри-реакторах процесс гидроконверсии в присутствии ультрадисперсных катализаторов, получаемых из прекурсора в реакционной среде [1–3].

Одним из способов повышения реакционной способности тяжелого нефтяного сырья является радиационное воздействие на него потоком ускоренных электронов. Известно, что при термическом крекинге тяжелой нефти, предварительно облученной ускоренными электронами с энергией 0.75–2 МэВ, с увеличением поглощенной дозы возрастал выход дистиллята [4]. В результате облучения нефти ускоренными электронами дозой 0.67 кГр возрастал выход легких дистиллятных фракций [5].

В остатках вакуумной дистилляции нефти с температурой кипения выше 500°C концентрируются высокомолекулярные компоненты исходной нефти – смолы, асфальтены, полициклическая ароматика, в структуре молекул которых присутствуют алкильные, нафтеновые, ароматические фрагменты с гетероатомами N, O и S в своем составе.

Можно ожидать, что в результате облучения гудрона электронным пучком будут происходить изменения молекулярной структуры и в результате ряда

иницированных излучением реакций возможно повышение глубины конверсии и изменение состава получаемых продуктов. Кроме того, поскольку взаимодействие электронного пучка с веществом подчиняется законам квантовой механики, при различных дозах облучения может изменяться механизм взаимодействия электронов с молекулами, приводящий к образованию новых структур, отличающихся по молекулярным массам и другим свойствам. В этой связи представляло интерес изучение влияния радиационного излучения на показатели гидроконверсии гудрона с применением наноразмерного катализатора, в частности, влияние диапазона доз облучения на выход непревращенного остатка гидроконверсии и изменение его структурных характеристик, оцененные современными физико-химическими методами.

ЭКСПЕРИМЕНАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы гудрона облучали на линейном ускорителе электронов ЭЛВ-3. Облучение осуществляли в атмосфере воздуха. Толщина слоя гудрона под пучком 1.6 ± 0.1 мм. Облучение сопровождалось нагревом образцов, поэтому облучение проводили в несколько циклов с промежуточным охлаждением [6].

Гидроконверсию гудрона (табл. 1), облученного различными дозами ускоренных электронов, проводили в автоклавном реакторе объемом 1 л с подачей водорода 18–20 нл/ч с постоянным выводом парогазовой фазы при давлении $P = 7.0$ МПа,

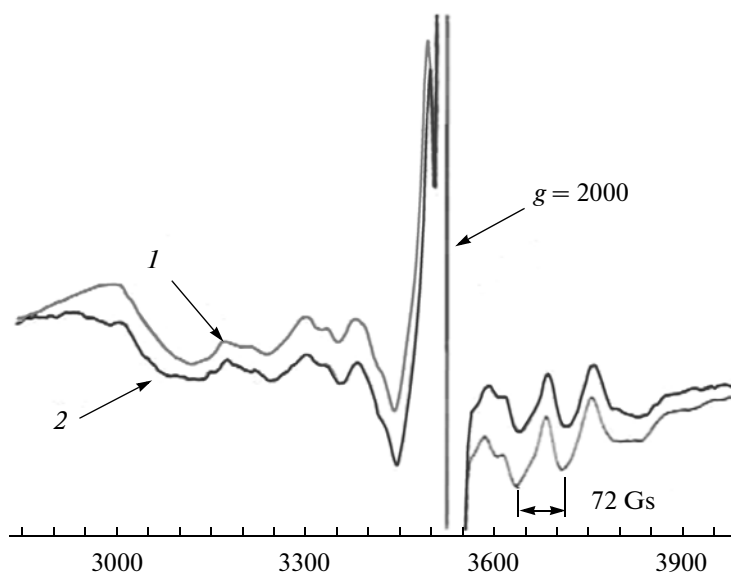


Рис. 1. ЭПР-спектр не облученного (1) и облученного дозой 340 Мрад (2) образца гудрона.

температуре $T = 450^{\circ}\text{C}$, время опыта на режиме 2 ч, в присутствии наноразмерных частиц катализатора, формируемых в реакционной среде из прекурсора катализатора.

В качестве прекурсора использовали водный раствор парамолибдата аммония (ПМА), который эмульгировали в сырье с получением эмульсии, содержащей 0.05% Мо и 1% воды. Формирование наноразмерных кластеров MoS_2 происходило при нагреве эмульсии сырья в результате термохимических превращений исходной соли в среде водорода и сероводорода, образующегося при термическом разложении серосодержащих компонентов сырья.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При воздействии на образец гудрона ускоренными электронами наблюдается изменение элементного состава гудрона, зависящее от дозы облучения и от структурных особенностей сырья (табл. 1). Видно, что в элементном составе образца под действием излучения происходят существенные изменения: содержание углерода увеличивается, а водорода — снижается. Однако следует отметить, что такая картина не является общей для углеродсодержащих соединений и зависит от их структурных особенностей.

Изменение элементного состава при облучении сопровождается потерей массы. При больших значениях дозы облучения энергия ускоренных электронов превращается частично в тепловую энергию, что приводит к ослаблению энергии межмолекулярных взаимодействий и разрыву химических связей, сопровождающемуся снижением вяз-

кости и потерей массы. Установлено, что значение потери массы образцов зависит от величины поглощенной дозы и не зависит от продолжительности облучения [7]. Потеря массы зафиксирована у образцов облученных дозой более 100 Мрад и составляет 0.1 мас. %.

Результаты гидроконверсии гудрона, облученного различными дозами электронного пучка, приведены в табл. 2.

В первой серии опытов было исследовано влияние различной дозы облучения на структурные изменения гудрона. Взаимодействие ускоренных электронов с веществом сопровождается сложными процессами. Так как в молекулах соединенных электронов квантованы по-разному, то в зависимости от соотношения энергий ускоренных электронов и электронов, связанных в молекуле, соударение может происходить упруго — без потери энергии и не упруго — с потерей энергии, которая определит дальнейшие направления физико-химических процессов.

Представляет интерес установление влияния облучения на образование свободных радикалов. Отметим, что источником парамагнитных центров в остатках могут являться как стабильные органические радикалы, которые могут образоваться при облучении, так и атомы металлов с парамагнитными свойствами, входящие в состав гудрона. На рис. 1 представлены ЭПР-спектры образцов остатка гидроконверсии: не облученного (1) и облученного (2) дозой 340 Мрад, при которой происходят наибольшие структурные изменения, гудронов. Из рис. 1 видно, что, во-первых, спектры

Таблица 1. Свойства исходного гудрона до и после облучения различными дозами ускоренных электронов

Наименование образца/доза облучения	Содержание, мас. %					Зольность, %	Коксуемость, %
	C	H	N	S	O		
Гудрон	85.0	10.4	0.4	2.7	1.5	0.44	17.5
Гудрон/200 Мрад	85.2	9.6	0.9	3.0	1.3	0.48	15.3
Гудрон/500 Мрад	85.3	9.7	0.8	3.1	1.1	0.51	12.0

Таблица 2. Результаты гидроконверсии гудрона облученного различными дозами ускоренных электронов

Доза облучения, Мрад		0	30	67	200	340	500
Выход газа, мас. %		21.2	18.2	27.4	30.4	31.8	26.4
Дистиллятный продукт	Выход, мас. %	37.9	34.8	37.1	37.3	50	47.2
	Иодное число, I ₂ г/100 г	36.0	28.0	40.0	36.4	56.4	46.1
	Хроматографический анализ						
	Фракция НК–180°C, %	80	76	76	84	67	70
	Фракция 180°C – КК, %	20	24	24	16	33	30
	Температура НК, °C	37	53	38	39	39	39
	Температура КК, °C	304	297	518	335	356	337
Остаток в автоклаве	Выход, мас. % в т. ч. нерастворимые в толуоле компоненты	41.0 13.0	47.0 11.2	35.5 8.1	32.3 21.0	18.2 16.6	26.4 16.2
	Элементный состав						
	N	1.3	1.1	1.4	1.3	1.6	1.6
	C	86.7	86.2	88.6	89.7	91.9	90.8
	H	6.7	7.5	6.3	6.1	3.9	5.1
	S	2.0	2.0	2.5	1.8	0.8	1.7
	O	3.4	3.1	1.2	1.1	1.8	0.8
	δ	7.8	6.9	8.6	8.9	11.5	10.2
H/C (атомное)	0.9	1.1	0.9	0.8	0.5	0.7	

облученного и необлученного гудрона практически не отличаются и, во вторых, на обоих спектрах присутствуют рефлексы, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием неспаренного электрона со спином ядра атомов металла, обладающего парамагнитными свойствами.

Согласно многочисленным данным в нефтяном сырье ванадий присутствует преимущественно в форме ванадилпорфиринов [8]. Электронная конфигурация атома V и четырехвалентного иона V⁴⁺, которая присутствует в составе порфириновых комплексов, приведена ниже:

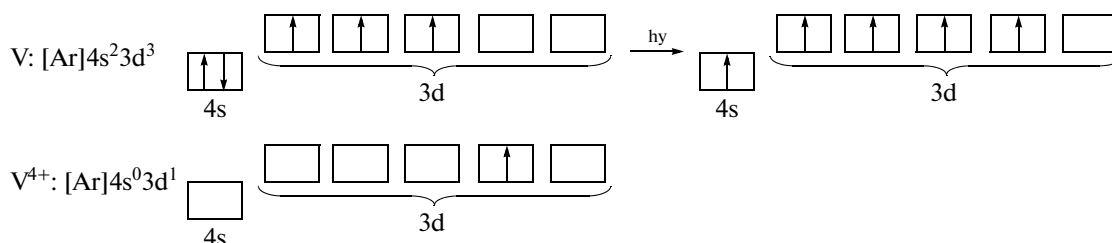


Таблица 3. ЯМР ^1H данные для гудрона при различных дозах облучения

Доза облучения, Мрад	$\text{H}_{\text{ар}} (\text{H}_4)$ ($\mu = 7.27 \text{ ppm}$)	$\text{H}_{\text{ал}} (\text{H}_3)$ ($\mu = 2.3\text{--}2.8 \text{ ppm}$)	$\text{H}_{\text{ал}} (\text{H}_2)$ ($\mu = 1.29 \text{ ppm}$)	$\text{H}_{\text{ал}} (\text{H}_1)$ ($\mu = 0.90 \text{ ppm}$)
50	5.85	11.57	63.12	19.45
200	5.72	11.71	62.72	19.85
340	6.04	10.82	63.43	19.70
500	5.67	11.32	62.45	20.54

Таблица 4. Рентгенодифракционные характеристики образцов гудрона облученных разными дозами

Доза облучения, Мрад	Количество, %		Для Гф		
	$\Sigma\text{УВ}$	Гф	$L_c, \text{ \AA}$	d_{002}	C_r
0	86	14	145	3.72	4
50	64	36	220	3.48	17
200	44	56	320	3.45	32
340	47	53	350	3.419	50
500	59	41	235	3.45	23.5

Комплекс V^{4+} с кислородом O^{2-} ($\text{V}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{VO}^{2+}$) с одним неспаренным электроном, входит в состав порфириновых соединений [9]. Одной из причин усложнения спектра является сверхтонкое взаимодействие между магнитным моментом неспаренного электрона и магнитным моментом ядра атома ванадия. Спин ядра атома ванадия ^{51}V равен $I = 7/2$. При взаимодействии между магнитными моментами неспаренного электрона и ядра одиночная спектральная линия расщепляется на число линий $2I + 1 = 8$ равной интенсивности, которые характеризуют парамагнитные центры атома ванадия. Величина сверхтонкого расщепления (расстояние между эквидистантными по шкале напряженности магнитного поля) составляет 72 Гс. Значение g -фактора ($g = 2.000$) соответствует свободным органическим радикалам, однако, присутствие комплексов ванадия не позволяет судить о том, что они образовались в результате облучения. Т.к. различий в спектрах нет, то можно предположить, что органические радикалы, образовавшиеся при облучении, быстро рекомбинируют.

В табл. 3 приведены данные ЯМР ^1H образцов гудрона, облученные различными дозами. Видно, что существенные изменения по содержанию водорода в различных группах (по величине химического сдвига) происходят при дозе облучения $D = 340$ Мрад. Количество $\text{H}_{\text{ар}}$ увеличивается ($\mu = 6.5\text{--}7.27 \text{ ppm}$), а содержание $\text{H}_{\text{ал}}$ в различных структурных фрагментах меняется следующим образом: уменьшается при $\mu = 2.3\text{--}2.8 \text{ ppm}$ (нафтенотенные группы) и растет при $\mu = 1.29 \text{ ppm}$ (боковые алкильные группы).

Рентгенодифракционный анализ структуры образцов гудрона, облученных различными дозами. Исследования проводили на рентгеновском автоматическом дифрактометре ДРОН-2 (Cu K_α -излучение). Съемка образцов осуществлялась на отражение. Применение сконструированной и установленной новой коллимационной схемы позволило фиксировать рефлексы с $1^\circ 2\theta$, что важно при изучении систем с малоугловым рассеиванием. Все исследуемые образцы дали очень сложный дифракционный спектр, включающий несколько углеводородных (УВ) и графитоподобную (Гф) фазы (рис. 2). Применяя разработанные нами методы деконволюции, в разных образцах были выделены от трех до пяти углеводородных составляющих и осуществлена коррекция графитоподобной фазы.

Качество и количество УВ обусловлено режимом облучения. В табл. 4 приведены суммарные количества $\Sigma\text{УВ}$ и Гф. Кроме того для последней приведены и другие рентгенографические характеристики: d_{002} ($d_{002} = 3.354 \text{ \AA}$ – расстояние между равноотстоящими плоскостями кристаллической решетки графита), размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов) L_c , а также “степень графитизации”: $C_r = (L_c \times 10^{-2}) / (d_{002} - 3.35)$.

Как видно из табл. 4, при воздействиях разными дозами облучения происходят заметные изменения как в количественном соотношении углеводородных и прографитовой фаз, так и структурные изменения в последней. Отмечается заметный рост кристаллитов при дозе облучения $D = 340$ Мрад и структурного совершенства Гф ($d_{002} = 3.419 \text{ \AA}$): уменьшение d_{002} и увеличение степени графити-

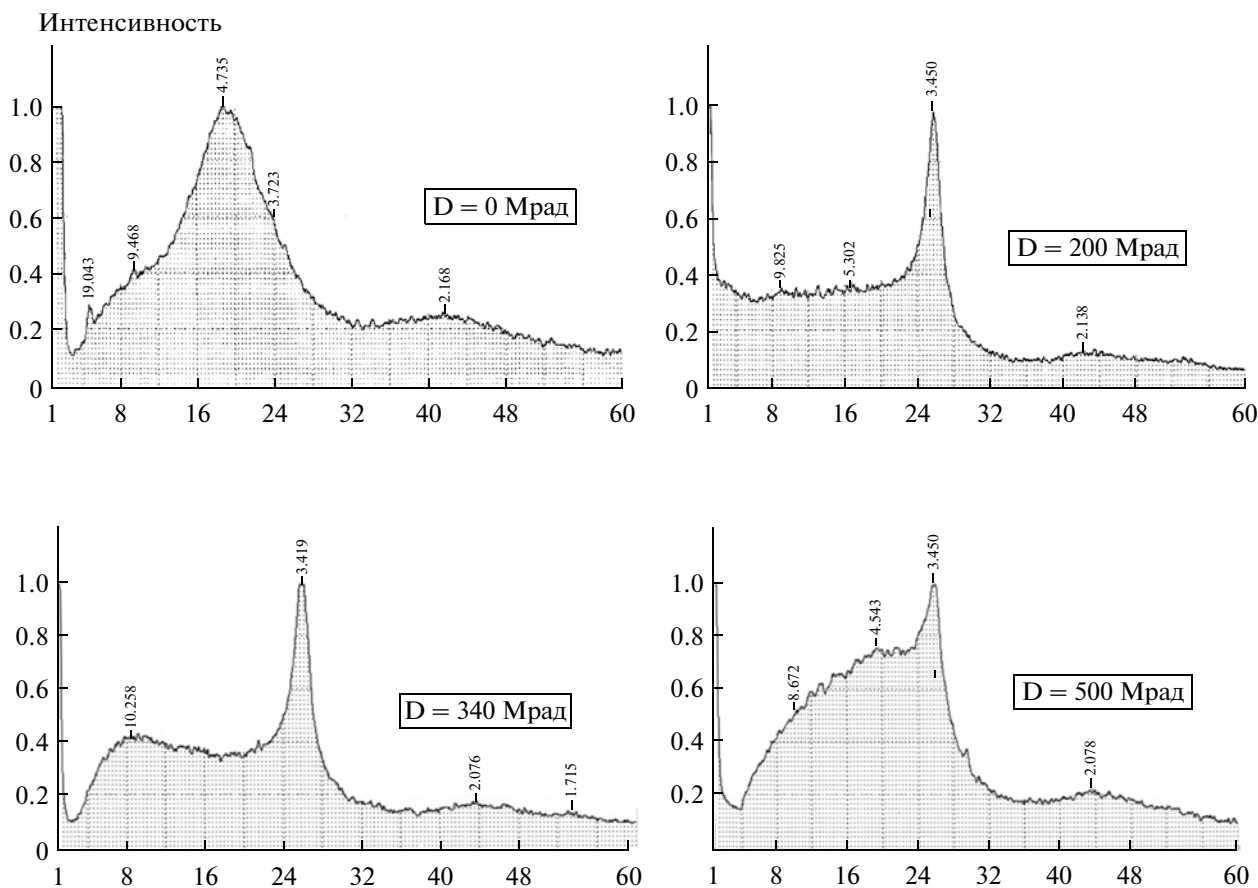


Рис. 2. Рентгенодифракционный спектр образцов гудрона, облученного различными дозами ускоренных электронов.

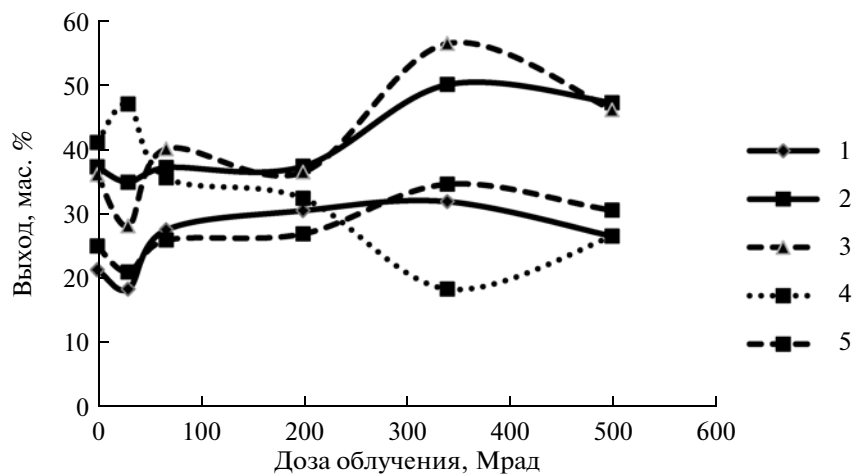


Рис. 3. Зависимость показателей гидроконверсии гудрона от дозы облучения: 1 – газ, 2 – жидкие углеводороды, 3 – иодное число, 4 – остаток, 5 – 3δ .

зации C_T , а также относительный рост содержания прографитовой составляющей.

Влияние дозы облучения на выход продуктов гидроконверсии. В зависимости от дозы облучения показатели гидроконверсии закономерно ме-

няются, что наглядно видно из рис. 3. Следует отметить, что эти изменения существенны и носят экстремальный характер, имеют две экстремальные точки в области дозы облучения 30 и 340 Мрад, соответственно. Первая экстремальная точка соот-

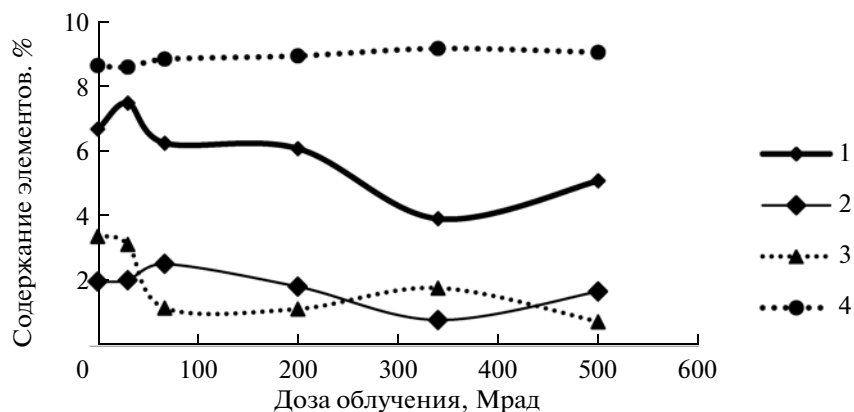


Рис. 4. Зависимость элементного состава остатка гидроконверсии от дозы облучения: 1 – водород, 2 – сера, 3 – кислород, 4 – 0.1C (углерод).

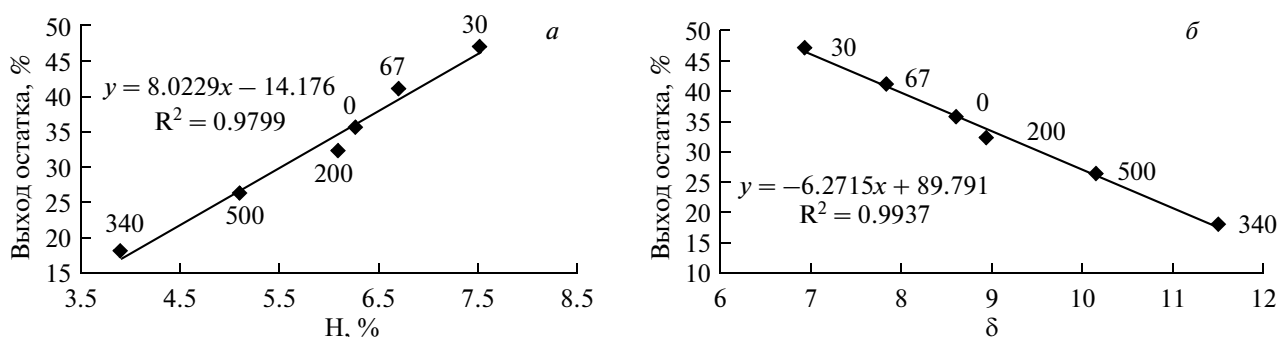


Рис. 5. Взаимосвязь выхода непревращенного остатка с содержанием Н в его составе (а) и со структурным параметром (б) при разных дозах облучения.

ответствует минимуму конверсии (максимуму выхода непревращенного остатка), а вторая минимуму выхода непревращенного остатка или максимальной конверсии. Появление экстремальных точек свидетельствует о существовании двух различающихся механизмов воздействия ускоренных электронов на процессы структурных изменений в исходных образцах при дозах облучения 30 и 340 Мрад.

Из данных рис. 3 видно также, что по сравнению с необлученным гудроном, при максимуме выхода непревращенного остатка ($D = 30$ Мрад) выход газа и жидких продуктов имеют минимальные значения, а при минимуме ($D = 340$ Мрад) – наблюдаются максимальные значения выхода газа и жидких углеводородов, соответствующие более высокой конверсии сырья. Там же представлена зависимость структурного параметра δ (умноженного на коэффициент 3) от дозы облучения. Здесь важно отметить, что δ является фундаментальным структурным параметром [10], характеризующим степень ненасыщенности углеводородов (для метана $\delta = -12.5$, для графита $\delta = 16.67$) и не зависит от количества вещества, а зависит только от его

структурных особенностей. Поэтому, то, что кривая, соответствующая структурному параметру δ на рис. 3 в тех же областях имеет экстремумы, что и другие показатели, свидетельствует о закономерности появления экстремальных точек на этих кривых в зависимости от дозы облучения. Видно, что изменения всех показателей за исключением непревращенного остатка находятся в “одной фазе” со структурным параметром δ . Интересно отметить, что все эти изменения находят отражение в элементном составе непревращенного остатка (рис. 4).

Действительно, как следует из данных рис. 5, выход непревращенного остатка хорошо коррелирует как с содержанием водорода в его составе (рис. 5а), так и с его структурным параметром δ (рис. 5б). Содержание водорода в непревращенном остатке линейно зависит от его выхода: чем меньше выход, тем меньше в нем водорода. С другой стороны, чем меньше выход непревращенного остатка, тем больше значения параметра δ , т.е. тем больше она приближена к графитоподобной структуре.

Для более глубокого понимания химизма процесса образования непревращенного остатка необходимо установить, как меняется в зависимо-

Таблица 5. Содержание $H_{ал}$ и $H_{ар}$ в составе непревращенных остатков гидрогенизата, полученных при различных дозах облучения сырья (по данным ЯМР 1H)

Доза облучения (D), Мрад	H_o , % (элементный анализ)	Содержание $H_{ар}$ в остатке, % ($\mu = 9.5-6.5$ ppm)	Содержание $H_{ал}$ в остатке, % ($\mu = 4-0.5$ ppm)
0	6.7	36.45	63.55
30	7.5	33.61	66.39
67	6.3	35.99	64.01
200	6.1	54.85	45.15
340	3.9	61.92	38.08
500	5.1	48.50	51.50

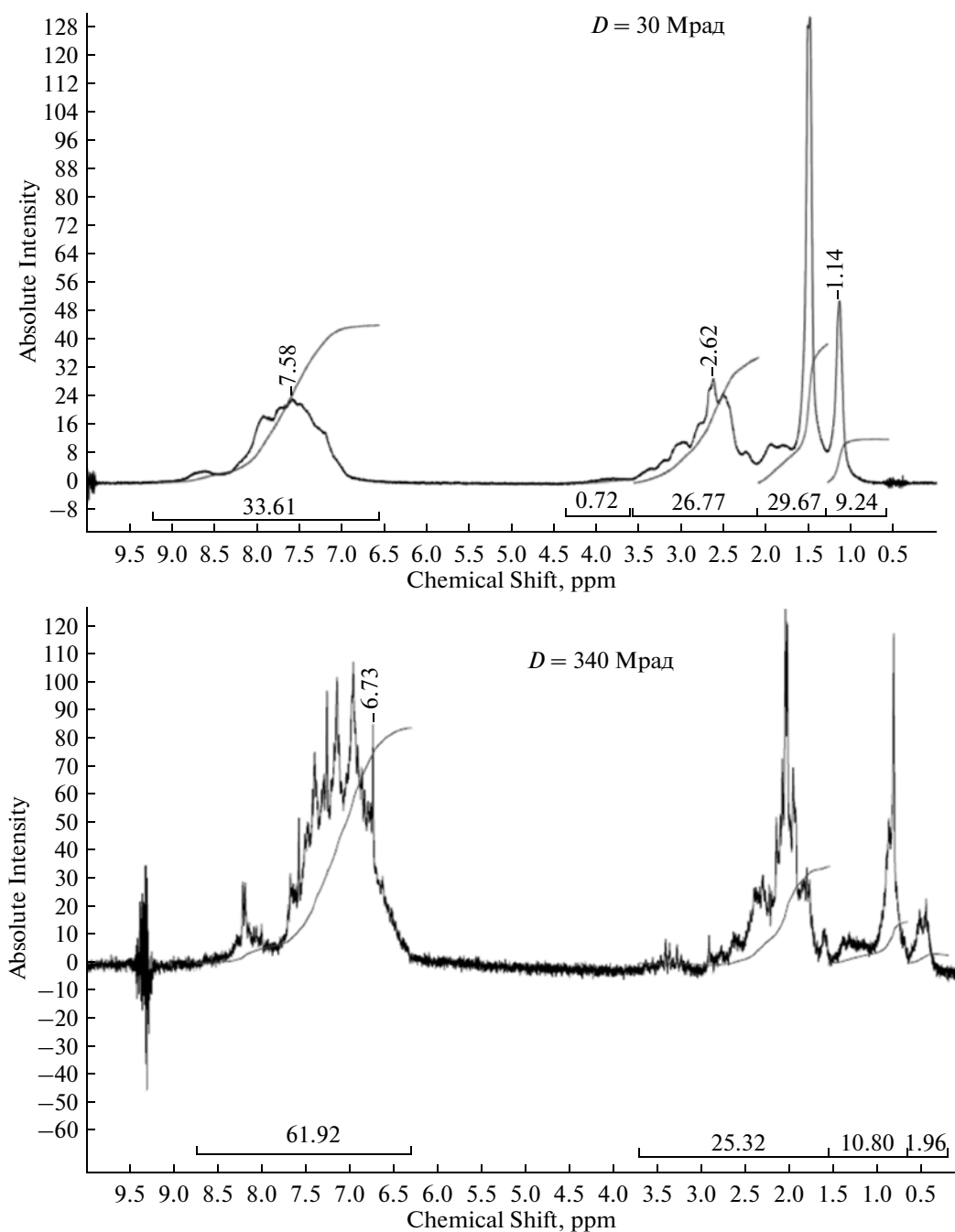


Рис. 6. ЯМР 1H спектры непревращенных остатков гидроконверсии гудрона при различных дозах облучения.

сти от дозы облучения количество водород в составе различных углеводородных групп. С этой целью исследовали ЯМР ^1H спектры в непревращенных остатках. Из сравнения спектров при дозах облучения $D = 30$ и 340 Мрад (табл. 5 и рис. 6), видно, что в них содержание атомов водорода “ароматических” $\text{H}_{\text{ар}}$ и “алифатических” $\text{H}_{\text{ал}}$ существенно отличается. Следует отметить, что между количеством непревращенного остатка и $\text{H}_{\text{ар}}$ имеется (рис. 7) линейная зависимость: с ростом $\text{H}_{\text{ар}}$ количество остатка уменьшается. С ростом конверсии ароматичность остаточного продукта возрастает. Согласно данным рис. 6 и табл. 5 в составе непревращенного остатка при дозах облучения $D = 30$ и $D = 340$ Мрад содержание водорода в различных группах существенно различается и соответственно составляет (%): $\text{H}_{\text{ар}} - 33.61$ (61.92), $\text{H}_{\text{ал}}$ при $\mu = 3.76-1.5$ ppm 27.49 (25.32), при $\mu = 1.5-0.65$ ppm 29.67 (10.80) и при $\mu = 1.96-1.14$ ppm 9.24 (1.96). Зависимость $\text{H}_{\text{ал}}$ ($\text{H}_{\text{ар}}$) от дозы облучения имеет максимум (минимум) при $D = 30$ Мрад и минимум (максимум) при $D = 340$ Мрад (табл. 5). В целом, между выходом непревращенного остатка и содержанием в его составе $\text{H}_{\text{ар}}$ прослеживается линейная зависимость (рис. 7), которая показывает, что с ростом выхода остатка значение $\text{H}_{\text{ар}}$ снижается.

Проведенные исследования показывают, что выход продуктов гидроконверсии существенно зависит от дозы облучения исходного сырья. При дозе облучения 340 мрад наблюдается минимальный выход непревращенного остатка (18.2 мас. %) по сравнению с необлученным гудроном (41 мас. %). Выход дистиллятных фракций при этом составляет 50 и 37.9, а газа 31.8 и 21.2 мас. %, соответственно. Полученные результаты показывают, что облучение ускоренными электронами существенно повышает реакционную способность гудрона и может быть применено для повышения эффективности гидроконверсии тяжелого углеводородного сырья в присутствии наноразмерных частиц катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках Соглашения с Минобрнауки, уникальный идентификатор: RFMEFI60714X0052.

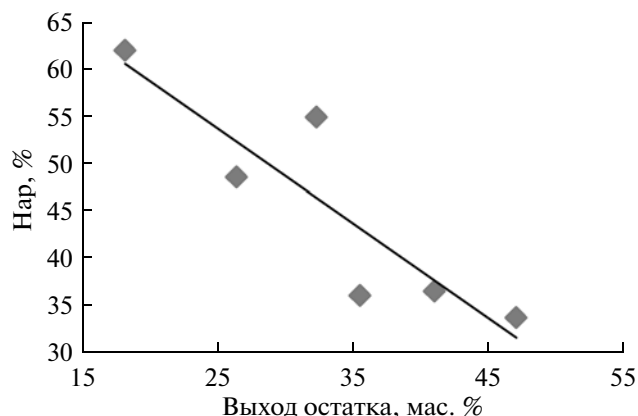


Рис. 7. Зависимость содержания $\text{H}_{\text{ар}}$ от выхода непревращенного остатка по данным ЯМР ^1H .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3 // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. P. 1
2. Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. Способ гидрогенизационной переработки тяжелых нефтяных остатков. Патент РФ № 2400525. от 30.12.2008.
3. Суворов Ю.П., Хаджиев С.Н., Кричко А.А. Способ переработки тяжелых нефтяных остатков. Патент РФ № 2112012. от 30.07.1997.
4. Нистратов В.М., Смирнов В.П., Чесноков А.В., Ахметов Ф.Г. и др. Патент РФ № 2252069 от 24.07.2003 г.
5. Yang D. // Heavy oil upgrading from electron beam (E-Beam) irradiation. Masters Thesis, Texas A&M University, 2009. 143 p.
6. Стрижаков Д.А., Солнцева А.П., Агабеков В.Е., Селькин В.П., Плескачевский Ю.М. Влияние ионизирующего излучения на состав древесной пирогенной смолы // “Альтернативные источники сырья и топлива”. Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции (АИСТ-2011). Минск: Изд-во ИХНМ НАН Беларуси, 2011. С. 32.
7. Бекман И.Н. Ядерная индустрия, М.: Изд-во МГУ. 2005.
8. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки, М.: Наука, 2012. 222 с.
9. Гилинская Л.Г. // Журн. структурн. химии. 2008. Т. 49. № 2. С. 259.
10. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Хаджиев С.Н. Кадиева М.Х. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 6. С. 476 // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. №. 6. P. 476.