**АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА**

*На правах рукописи*

# РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ОКСИКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Специальность: 2316.01 - «Химическая кинетика и катализ»

Область науки: Химия

Соискатель: **Гусейнова Эльвира Анверовна**

## АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора наук

**Баку-2024**

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Катализ в нефтепереработке» Научно-исследовательского института "Геотехнологические Проблемы Нефти, Газа и Химия", Азербайджанский Государственный университет нефти и промышленности, Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
**Кейкавус Юсиф оглы Аджамов**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, Академик НАНА,
**Адиль Абдулхалыг оглы Гарибов**

доктор химических наук, профессор,
**Эльдар Иса оглы Ахмедов**

доктор химических наук, профессор,
**Павел Анатольевич Никульшин**

доктор химических наук, доцент,
**Нелля Геннадьевна Григорьева**

Диссертационный совет ED 1.15 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующей на базе Института Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева Министерства Науки и Образования АР

Председатель Диссертационного совета:
доктор химических наук, академик
**Дильгам Бябир оглы Тагиев**

Ученый секретарь Диссертационного совета:
доктор философии по химии, доцент
**Ульвия Ахмед кызы Маммадова**

Председатель научного Семинара:
доктор химических наук, профессор
**Ариф Джаваншир оглы Эфенди**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность и проработанность темы.** Цель стратегического развития мировой нефтеперерабатывающей отрасли – повышение доли дешевого нефтяного сырья в нефтехимическом синтезе. В этой ситуации только наличие инновационных решений будет означать прорыв и поступательное развитие. Проводимые в этом ключе исследования в большинстве своем относятся к уже существующим процессам и делятся на два направления: создание новых каталитических систем и разработка конструкторских решений[1,2]. Объединяющим в себе оба эти направления является окислительный каталитический крекинг, или оксикрекинг (ОКК) – принципиально новый процесс, представляющий собой каталитический крекинг тяжелых нефтяных фракций в присутствии кислорода.

Анализ современной периодической научной литературы показывает, что технология каталитического крекинга, которая почти столетие существует на рынке, прошла через несколько революций в своем развитии. При этом основные принципы ее технологического оформления остались неизменными с момента создания первой промышленной установки в 1942 году. Кроме того, в последние два десятилетия в мире наблюдается тенденция к изменению направленности каталитического крекинга в сторону нефтехимии. Объективно создаются предпосылки для изменения принципиальной технологии каталитического крекинга, поскольку возможности совершенствования этого, доминирующего на сегодня процесса, близки к насыщению. Ретроспективный анализ показывает, что подобные условия способствуют смене технологии. Примером тому служит появление самого каталитического крекинга, который пришел на замену термического.

---

[1] Потапенко, О.В. Реакции межмолекулярного переноса водорода как ключевые стадии в процессах каталитического крекинга: достижения и перспективы / Потапенко, О.В. Доронин В.П., Сорокина Т.П. [и др.] // Успехи химии, - 2023. т. 92. №1, – С. 1-31.

[2] Adanenche, D.E. Residue fluid catalytic cracking: A review on the mitigation strategies of metal poisoning of RFCC catalyst using metal passivators/traps, / D.E. Adanenche, A. Aliyu, A.Y. Atta [et al.] // Fuel, - 2023. v. 343. 127894.

Базирующийся на традиционной технологии каталитический оксикрекинг вакуумного газойля (ВГ) позволяет получить жидкие фракции, в составе которых присутствуют кислородсодержащие и ароматические соединения, высокий выход жирных газов, что в перспективе означает значительный рост практической значимости и расширение направлений использования продукции оксикрекинга не только в качестве топлива, но и в качестве востребованного сырья для нефтехимии. Полученные ранее нашей исследовательской группой результаты показали, что проведение каталитического оксикрекинга ВГ в присутствии кислорода позволяет повысить глубину превращения сырья, влиять на выход целевых продуктов[3]. Однако в рамках этих работ остались не затронутыми основные принципиально важные аспекты, что накладывает ограничения даже на теоретическую возможность принципиальной смены технологии такого крупнотоннажного процесса как каталитический крекинг. Следует также отметить, что процесс каталитического оксикрекинга ВГ важен и в теоретическом аспекте, поскольку является уникальным объектом для выявления частных и общих закономерностей каталитической переработки тяжелых нефтяных фракций в присутствии кислорода.

В связи с вышесказанным весьма **актуальной** является задача расширения исследовательской базы каталитического оксикрекинга ВГ. В первую очередь – это разработка теоретических основ, выявление механизма и подбор каталитических систем процесса каталитического оксикрекинга ВГ. При этом разработка физико-химических основ подбора катализаторов, установление для них причинно-следственной связи «состав → структура → каталитические свойства», представляется безусловно основным фундаментальным вопросом. Результаты исследований в этой области будут способствовать разработке принципов осуществления процесса каталитического оксикрекинга ВГ и конструирования новых высокоэффективных катализаторов для него.

---

[3] Гусейнова Э.А., Мурсалова, Л.А. Каталитический оксикрекинг вакуумного газойля / Л.А. Мурсалова, К.Ю. Аджамов // Азербайджанский химический журнал, - 2014. №3, - С.37-42.

**Объект и предмет исследования.** Основным **объектом** исследований являлся процесс каталитического оксикрекинга ВГ. **Предметом исследований** являлось установление связи между составом катализаторов и проявляемыми ими каталитическими свойствами.

В связи с вышеизложенным, **цели и задачи исследований** состояли в разработке основ процесса каталитического оксикрекинга ВГ. В рамках достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. исследование каталитической активности цеолитсодержащего катализатора (ЦСК) в процессе оксикрекинга ВГ; определение влияния параметров процесса на выход, качественные показатели, групповой углеводородный состав продуктов оксикрекинга ВГ в присутствии ЦСК;
2. установление каталитической активности металлцеолитсодержащих (Ме/ЦСК) катализаторов в процессе оксикрекинга ВГ; определение влияния природы металла на выход, качественные показатели, групповой углеводородный состав продуктов оксикрекинга ВГ в присутствии Ме/ЦСК;
3. поиск взаимосвязи между каталитическими, физико-химическими и кислотно-основными свойствами, составом гетерогенных каталитических систем, исследуемых в процессе оксикрекинга ВГ и их активностью;
4. установление области протекания процесса каталитического оксикрекинга ВГ;
5. установление факторов, определяющих активность и селективность ЦСК систем в процессе каталитического оксикрекинга ВГ; разработка рекомендаций по подбору активных каталитических систем оксикрекинга ВГ;
6. определение основных кинетических закономерностей процесса каталитического оксикрекинга ВГ.

**Методы исследований.** В ходе исследований качественных показателей и химического группового и индивидуального углеводородного состава продуктов оксикрекинга ВГ был использован широкий набор физико-химических методов (ГОСТ 3900; ГОСТ 6258; ГОСТ 33-2000; ГОСТ 2177-99; ГОСТ 19932-99;

ГОСТ 6356-75), хром-масс-спектроскопия, газожидкостной хроматографический анализ). Определение пределов концентрации для распространения пламени в газо- и паровоздушных смесях было осуществлено в соответствии с международным стандартом (ГОСТ 12.1.044-89 ISO 4589-84). С помощью современного аналитического оборудования были проведены *ex situ*- исследования синтезированных катализаторов (ДТА, ТГА, РФА, СЭМ, EDX). Для анализа экспериментальных данных и оценки соответствия модели процесса каталитического крекинга были применены методы математической статистики.

**Основные положения, вынесенные на защиту:**

- особенности состава продуктов каталитического оксикрекинга ВГ в присутствии ЦСК и Ме/ЦСК; влияние продуктов окислительного уплотнения на активность каталитических систем;
- причинно-следственная связь между составом, структурой, кислотно-основными и каталитическими свойствами каталитических систем;
- связь между составом гетерогенных каталитических систем и областью протекания процесса каталитического оксикрекинга ВГ, нестационарное состояние каталитических систем;
- установление основных, влияющих на активность каталитических систем, характеристик модифицирующих добавок;
- кинетические, оптимизационные параметры, «динамическая кинетическая модель» процесса каталитического оксикрекинга ВГ.

**Научная новизна исследований.**

1. Разработана и сформулирована концепция каталитического оксикрекинга ВГ – одностадийная синергетическая комбинация каталитического крекинга и парциального окисления. Научно обоснована конструкция реакционного пространства. Установлены условия безопасного режима ведения процесса.
2. Впервые установлены многочисленные и разнообразные эффекты влияния десяти оксидов-модификаторов: Cu, Ti, V, Cr, Fe, Co Ni, Cd, Mo и W на каталитические свойства ЦСК в про-

цессе оксикрекинга ВГ. Построены ряды активности (по суммарному выходу светлых фракций): Mo > Ti > Cr > Ni > Fe > W > V > Cd > Co > Cu.Сопоставление данных конверсии ВГ в условиях каталитического оксикрекинга с прочностью связи поверхностного кислорода оксида металлов позволило установить их хорошее соответствие и рекомендовать этот критерий при подборе катализаторов процесса оксикрекинга ВГ.

3. Показано, что усиление кислотности катализатора способствует росту выхода целевых фракций: в большей степени при усилении льюисовской, несколько меньше, - бренстедовской.
4. Впервые получены данные о поверхностно-объемных стадиях процесса каталитического оксикрекинга ВГ. Сделан вывод о том, что высокая каталитическая активность Mo-, W- и Ti/ЦСК-систем связана с протеканием процесса оксикрекинга по гетерогенно-гомогенному механизму.
5. Установлены и объяснены температурные пульсации поверхностей, указывающие на нестационарное состояние катализаторов.
6. Впервые определены кинетические и активационные параметры каталитического оксикрекинга ВГ в присутствии ЦСК (энергии активации, константы скорости, порядок реакции образования кислородсодержащих и не содержащих кислород углеводородов). Установлено наличие компенсационного эффекта.

Работа выполнена при поддержке **Гранта EİF-KETPL-2015-1(25) Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики «Karbohidrogen xammalının oksidləşdirici katalitik krekinqi (oksikrekinq)»**.

**Практическая и теоретическая значимость работы.**

1. Процесс каталитического оксикрекинга позволяет обеспечить повышенную степень превращения тяжелой нефтяной фракции, выход углеводородного газа и дизельной фракции – до 71.8, 33.7 и 35% соответственно. Разработаны каталитические системы, в присутствии которых выход дизельной фракции в

условиях оксикрекинга достигает 49.6-56.9% (Mo, Ti), а углеводородного газа – 26.5% (W).

2. Впервые в ходе комплексного исследования процесса каталитического оксикрекинга ВГ получены результаты влияния его параметров на выход и углеводородный состав целевых фракций. Установлена возможность регулирования качественного и количественного состава продуктов за счет подбора параметров технологического режима и состава каталитической системы.
3. Впервые установлены закономерности распределения алканов, кислородсодержащих и АрУ в жидких целевых продуктах и газе каталитического оксикрекинга ВГ, полученных в присутствии ЦСК и Me/ЦСК. Исследование фракционного состава и физико-химических свойств целевых жидких углеводородных фракций, позволило установить параметры процесса и состав каталитических систем, при которых образующиеся фракции соответствуют требованиям ГОСТ, предъявляемым к моторным топливам.
4. Впервые установлено, что оксикрекинг ВГ в присутствии Cr/ЦСК, W/ЦСК и Fe/ЦСК каталитических систем является эффективным процессом получения низкосернистых жидких продуктов - содержание дибензтифена и его $C_1$-$C_3$-гомологов снизилось на 97.39 отн. %.
5. На основе кинетических закономерностей разработана концепция «динамической кинетической модели» работы активных центров ЦСК в процессе каталитического оксикрекинга ВГ. Данная модель обладает хорошими прогностическими возможностями, что подтверждено высокой степенью совпадения расчетных и экспериментальных данных.

**Апробация и внедрение работы.** По теме диссертации опубликовано 48 статей, из них в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ААК АР – 33, индексируемых базами WoS и Scopus – 9, получено 2 патента (Евразийский патент №043432; патент АР İ 2021 0076) и Грант, выданный Фондом развития науки при Президенте АР. Основные материалы диссерта-

ции представлены и обсуждены на VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии Менделеев -2014, Санкт-Петербург; II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Самара, 2014; Республиканской научно-практической конференции по нефтехимическому синтезу, посвященной 100-летию академика С.Д.Мехтиева, Баку, 2014; Научно-практической конференции, «Хазарнефтятаг»-2014; Семинарах НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», 2014; Республиканской научной конференции, посвященной 90-летию академика Т.Шахтахтинского, 2015; EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources. European Congress on Catalysis. Kazan, 2015; XI Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития НГК России», РГУ им. И.М. Губкина, 2016 г.; IX Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, Баку, 2016; XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016), 2016; Научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию со дня рождения академика Б.Г.Зейналова, 2017; International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 2017 (ITWCCST-2017); Международной научно-практической конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018», 2018; Международной научной конференции «Актуальные проблемы современной химии», посвященной 90-летию Института нефтехимических процессов имени академика Ю.Х.Мамедалиева, 2019; International Conference On Actual Problems Of Chemical Engineering, Dedicate To The 100$^{th}$ Anniversary Of The Azerbaijan State Of Oil And Industry University, Baku, 2020; IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ»», Казань, 2021; V Всероссийской научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», 2021; 6$^{th}$ International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface organized by

Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences, Kraków, Poland, 2021; «Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля. Передовые технологии и современные тенденции», Уфа, 2022; Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 75-летию ООО «ГАЗПРОМ нефтехим Салават» Наука. Технология. Производство – 2023», УГНТУ.

**Место выполнения диссертационной работы.** Научно-исследовательский институт «Геотехнологические Проблемы Нефти, Газа и Химия» (Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, АГУНП).

**Личное участие автора** заключается в постановке целей и задач диссертационного исследования, выборе методов и объектов исследования. Автором были самостоятельно проведены комплексные расчетно-экспериментальные работы, включая сбор установки оксикрекинга, синтез катализаторов, проведение всех каталитических экспериментов, обсуждение результатов, установление кинетических особенностей процесса, построение математической модели. Полученные автором результаты позволили сформулировать основные научные положения и выводы диссертационной работы, подготовить материал к публикации в виде статей и апробации на конференциях.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, приложений и списка литературы, содержащего 231 наименований. Общий объем диссертации составляет 450 страницы и 445.827 знаков. Работа содержит 40 таблиц и 118 рисунков.

**Во введении** обосновывается актуальность диссертационного исследования; формулируется цель и основные задачи работы; описывается предлагаемый автором подход к решению поставленных задач; характеризуется степень новизны полученных результатов и их апробация.

**В первой главе** автор приводит данные о современном состоянии нефтехимической отрасли, рассматривает условия ее поступательного развития, акцентирует роль окислительных технологий. Там же автор описывает результаты, достигнутые другими

авторами и их исследовательской группой в исследовании процесса каталитического оксикрекинга.

**Во второй главе** обсуждаются результаты исследования процесса оксикрекинга в присутствии промышленного ЦСК, как системы, применяющейся в условиях традиционного каталитического крекинга. Это позволило получить информацию об отличиях этих двух процессов, влиянии окислителя. Автор отмечает, что ввод кислорода и подбор условий ведения процесса, позволяет достичь улучшения показателей конверсии и выхода целевых продуктов соответствующего качества.

**В третьей главе** приведены результаты исследования оксикрекинга ВГ в присутствии модифицированных оксидами металлов ЦСК. Проведен сравнительный анализ природы модификатора на выход целевых фракций и их углеводородный состав. Обоснован выбор в качестве критерия при подборе активных модификаторов процесса оксикрекинга ВГ прочности связи поверхностного кислорода с поверхностью оксида переходного металла. Построены ряды активности. Рекомендованы модификаторы, ввод которых способствуют получению глубокообессериванных жидких продуктов.

**В четвертой главе** описываются результаты, полученные комплексными физико-химическими методами исследований: рентгенофазового, термического, дисперсионного анализа, сканирующей электронной микроскопии. Обсуждается природа кислотно-основных центров поверхности катализаторов, их вклад в общую активность. Рассмотрены возможные пути превращения углеводородов в условиях каталитического оксикрекинга.

**В пятой главе** приведены расчеты кинетических и активационных параметров каталитического оксикрекинга ВГ.

В заключении диссертационной работы приводятся выводы, список используемой литературы и приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

## 1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В соответствии с поставленной целью в качестве объекта исследований был выбран ВГ (н.к.270-к.к.500°С), получаемый на вакуумном блоке атмосферно-вакуумной установки ЭЛОУ-АВТ-6 НПЗ им.Г.Алиева. Физико-химические свойства ВГ как наиболее типичного сырья установок каталитического крекинга соответствовали ТУ 38.1011304-2004 ПС 10-2015. Процесс оксикрекинга ВГ проводился в присутствии 13 каталитических систем: промышленного катализатора крекинга ОМНИКАТ (производство фирмы «Grace») и 12 его модифицированных аналогов. В качестве модификаторов были задействованы 10 оксидов переходных металлов: 7 *d*-элементов IV периода: медь (Cu), титан (Ti), ванадий (V), хром (Cr), железо (Fe), кобальт (Co) и никель (Ni); 2 *d*-элемента V периода: кадмий (Cd) и молибден (Mo); и 1 *d*-элемент VI периода: вольфрам (W). Выбор кадмия (Cd), который формально является непереходным металлом с заполненной *d*-оболочкой, был основан на эмпирических соображениях. Модифицированные образцы были получены методом пропитки по влагоемкости (из расчета 2% мас. на ЦСК, в случае молибдена – 2% и 10%) и один – сухим механическим смешением (хром).

## 2. МЕТОДОЛОГИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКСИКРЕКИНГА

Разработка процесса каталитического оксикрекинга ВГ сводилась к решению двух задач – определение методологии процесса и создание физико-химических основ подбора высокоселективных катализаторов. При работе над первой задачей исходили из необходимости обеспечения безопасного осуществления парциального окисления тяжелой нефтяной фракции, на что определяющее влияние оказывают: углеводородный и фракционный состав сырья; концентрация кислорода и флегматизатора; особенности оформления реакционного пространства и др.

Результаты расчетов концентрационных пределов взрываемости смеси ВГ и воздуха: $\varphi^{\text{см}}{}_{\text{н}} = 0.25\%, \varphi^{\text{см}}{}_{\text{в}} = 29.8\%$, показали, что наименьшая концентрация флегматизатора, добавляемого в смесь ВГ с кислородом, при которой смесь становится неспособной к распространению пламени при любом соотношении сырья и окислителя составляет 36.2 об.%. Появление теплового взрыва также зависит от безразмерного радиуса сосуда ξ, который для сосудов цилиндрической формы равен 1 [22,39]. В условиях проводимых экспериментов ξ составляло 0.7. В ходе процесса оксикрекинга использовалась проточная установка с неподвижным слоем катализатора, схема которой приведена на рис.1. Исследования проводились при атмосферном давлении, температурах 450, 500 и 550°С, объем катализатора - 5 см$^3$, размер гранул 1-2 мм, с варьированием времени контакта (1.2-2 с), длительности процесса (300-2700 с), а также степени окисления ВГ (0.5-2.0%).

Полученный катализат представлял собой смесь продуктов - целевых фракций и непревращенного сырья. Учитывая его сложный углеводородный характер, он был разделен на четыре условные фракции в соответствии с принятыми в промышленности температурными интервалами начала и конца кипения: бензиновая, или I фракция – н.к.- 195(200) °С, дизельная, или II фракция –195(200) - 300°С, тяжелый газойль, или III фракция –300 - 420°С и остаток, или IV фракция – выше 420°С. Последние 2 фракции ввиду их близости с исходным ВГ считаем не превращенным сырьем. Для углеводородного сырья и продуктов определяли основные физико-химические свойства: плотность (ГОСТ 3900); вязкость условную (ГОСТ 6258); вязкость кинематическую (ГОСТ 33-2000); фракционный состав (АРНС-9; ГОСТ 2177-99); коксуемость (ГОСТ 19932-99); температуру вспышки в закрытом тигле (ГОСТ 6356-75). Конверсию ВГ в условиях оксикрекинга рассчитывали, как суммарный выход бензиновой фракции, легкого газойля, углеводородного газа и кокса. В качестве меры активности приняли суммарный выход светлых фракций и углеводородного газа [7,8,26,34,49,53].

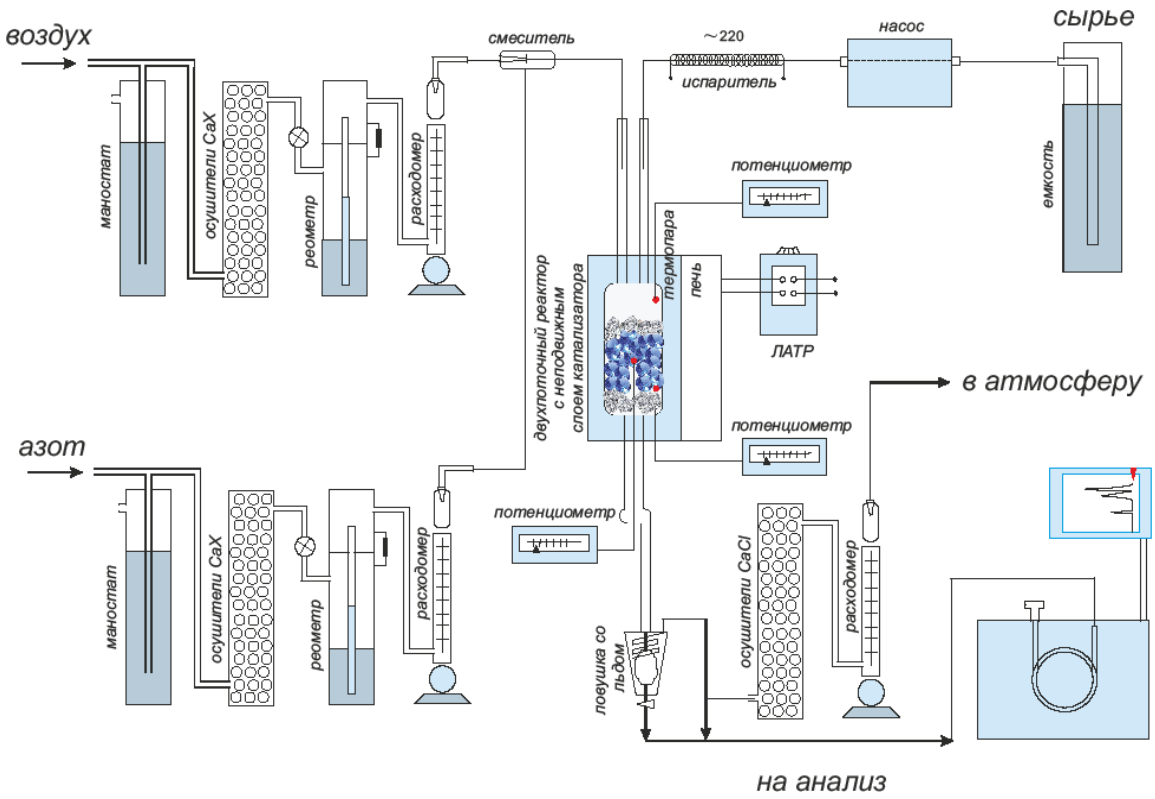



**Рис. 1. Схема установки каталитического оксикрекинга вакуумного газойля.**

Исследования образцов катализаторов осуществляли следующими методами: определение фазового состава на рентгеновском дифрактометре RIGAKU SC-70; СЭМ изображения были получены на приборе JEOL JSM-6610 LV; данные элементного анализа были получены посредством EDX-анализатора (EDS, Genesis 4000, с применением Si(Li) детектора); термический анализ образцов проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG (скорость нагрева 10 °C/мин в атмосфере воздуха; корундовые тигли; температурный интервал 20-1000 ºC).

Количественный анализ углеводородов осуществлялся в комплексе, состоящем из газового хроматографа Agilent 6890N, оснащенного скином с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5975. Для анализа содержания н-алканов использовался газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором ГХ-ПИД 6890 от Agilent Technologies (США).

Изомеризацию бутена-1 осуществляли на лабораторной установке проточного типа. Условия: неподвижный слой катализатора; температура 300°C; давление атмосферное. Бутен-1 отбирали с установки дегидратации н-$C_4H_9OH$ на $Al_2O_3$, протравленном 0.05% КОН. Изомерный состав бутенов определяли хроматографическим методом на хроматографе «CHROM-5», оснащённым детектором по теплопроводности. Применялась набивная колонка длиной 3 м (ИНЗ-600, модифицированный 15 % вазелиновым маслом) [18,27,32].

## 3.ОКСИКРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ЦСК

В ходе исследования влияния параметров процесса на показатели оксикрекинга ВГ в присутствии ЦСК было изучено воздействие температуры, длительности процесса, степени окисления сырья и времени контакта (рис.2). Степень превращения растет симбатно температуре и при 550°C достигается ее максимальное значение в условиях оксикрекинга - 71.8% [7,8,26,34,49,50,53].

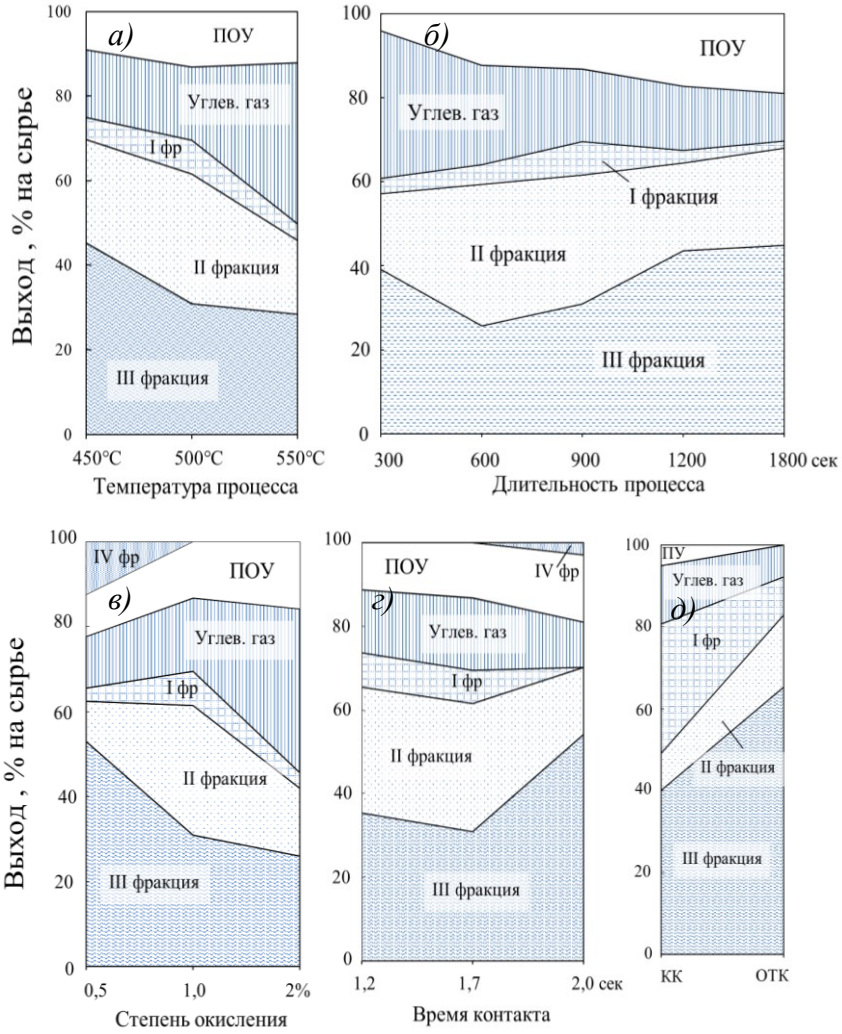



**Рис. 2. Влияние технологических параметров на выход продуктов процесса оксикрекинга:** *а* – длительность 900 с, степень ок. – 1%, время контакта – 1,7 с; *б* – температура 500 °С, степень ок. – 1%, время контакта – 1,7 с; *в* – температура 500 °С, длительность – 900 с, время контакта – 1,7 с; *г* – температура 500 °С, длительность – 900 с, степень ок. – 1%; *д* - длительность 900 с, время контакта – 1,7 с; *б* – температура 500 °С.

Основной вклад в этот показатель вносит высокий выход углеводородного газа, что свидетельствует о том, что высокотемпературный режим одинаково способствует увеличению скорости как первичных, так и вторичных химических реакций. Характерной особенностью процесса оксикрекинга при 550°С является также снижение количества ПОУ. Максимальное количество светлых фракций наблюдалось при 500°С и составляло 38.57 об. %. Выход углеводородного газа в этих условиях достигал 17.3 об. %.
Наибольшее содержание углеводородного газа было отмечено спустя 300 с от начала процесса (35.1 об. %), суммарный целевых светлых – спустя 600 с (38.5 об. %), II фракции – при 900 с (35.6 об. %). Отмеченное уменьшение конверсии сырья при увеличении длительности оксикрекинга свыше 900 с связано вероятно с блокировкой каталитически активных центров возрастающим количеством ПОУ в этих условиях.

В ходе исследования влияния количества вводимого кислорода было отмечено, что ввод его в реакционное пространство приводит к аддитивному изменению выхода продуктов реакции: содержание углеводородных газов увеличивается от 14.1 об. % при каталитическом крекинге до 38.5 об. % при 2% ОКК; выход II фракции с 9% возрастает до 33.7 об. % при 1% оксикрекинге. Присутствие кислорода в низкой концентрации (1% ОКК) способствует образованию целевых жидких фракций, тогда как повышение до 2% оксикрекинга, - газообразных. При этом рост выхода I и II фракции сопровождается уменьшением содержания III фракции. Выход последней находится в обратной зависимости от степени окисления. При этом если содержание углеводородных газов и ПОУ растет практически экспоненциально, то для I и II фракции оно проходит через максимум при 1% степени окисления. Суммарный выход светлых фракций при 1% оксикрекинге составляет 38.6%, что превышает соответствующий показатель ОТК на 15.6%, незначительно уступая традиционному КК.

Варьирование времени контакта в интервале 1.2-1.7 с существенно влияет на степень превращения ВГ и распределение

продуктов его превращения. Если при времени контакта 1.2 и 1.7 до 2 с сопровождается его резким снижением до 26% на фоне закономерного роста ПОУ (16.1%). Это обусловлено снижением степени превращения (с 69.1 до 40.8 об. %). В этих условиях наблюдается наиболее резкое уменьшение суммарного выхода светлых фракций и газа, при этом I фракция вообще не образуется, а выход II фракции и углеводородного газа снижается более, чем вдвое. Также было отмечено образование IV фракции, которая была обнаружена в ходе исследований только при 2-х условиях: при самой низкой из исследуемых степеней окисления (0.5% ОКК; 13.0 об. %) и максимально большом времени контакта (2 с.; 2.9 об. %). Эти данные были получены на фоне максимально высокого содержания ПОУ (16.1 мас. %).

Таким образом, было установлено, что температура и степень окисления оказывают симбатное влияние на степень превращения сырья и выход продуктов реакции, тогда как время контакта – антибатное [7,8,26,34,49,53,65].

Роль катализатора и окислительной среды в процессе оксикрекинга ВГ можно проследить, сравнивая полученные выше показатели с данными традиционного КК и ОТК при условии использования идентичного сырья, температуры (500°С), времени контакта (1.7 с, за исключением ОТК) и длительности. Так ввод в реакционное пространство кислорода позволяет (относительно традиционного КК):

- повысить конверсию сырья с 61.3 до 69.4 об. %,
- увеличить выход углеводородных газов с 14.1 до 17.3 об. %,
- повысить выход II фракции с 9 до 30.6 об. %.

Ведение процесса в отсутствие катализатора (ОТК) относительно оксикрекинга сопровождается:

- пониженным выходом углеводородного газа (6.7 % при ОТК и 17.3% при оксикрекинге),
- низким суммарным выходом светлых фракций (23% при ОТК и 38% при оксикрекинге),
- равным выходом I фракции.

В целом, следует отметить, что присутствие кислорода благоприятствует образованию бóльшего количества II фракции, чем I-ой. Это справедливо как для ОТК, так и ОКК.

Для оценки качественного состава жидких катализатов оксикрекинга ВГ были построены кривые ИТК (рис.3). Наименьшая температура начала и конца кипения характерна для жидких продуктов, полученных при 500°С, длительности 900 с, 1% степени окисления, времени контакта 1.7 с. и составляет 61 и 370°С соответственно. Самый тяжелый фракционный состав был отмечен у образца, полученного при 500°С, длительности 900 с, но 2% степени окисления и времени контакта 1.7 с: н.к. – 150°С, к.к. - 418°С. Судя по этим отличиям, получаемые при различных технологических условиях ведения процесса оксикрекинга фракции имеют значительно отличающийся углеводородный состав.

Далее I и II фракции были разделены на три участка, определяющих легкую (головную) часть ($t_{10}$), среднюю ($t_{50}$) и хвостовую ($t_{90}$). Для характеристики II фракции рассматривали только два участка, а именно $t_{50}$ и $t_{90}$. Изучение этих узких фракций проводилось с целью оценки возможного ассортимента и качества продукции (рис. 4). Полученные данные позволили определить минимальную температуру окружающего воздуха, при которой ещё возможен запуск непрогретого двигателя ($t_в$), а также допустимую температуру окружающего воздуха ($t_{п.п.}$) во избежание образования в нем паровых пробок. Был сделан вывод, что наиболее легкий запуск двигателя в зимний период будет наблюдаться при использовании I фракции оксикрекинга, полученной при температуре 500°С ($t_в$ = -16.5°С; $t_{п.п}$ = 88.0°С). Это же топливо обеспечит достаточно надежную работу прогретого двигателя без образования «паровых пробок» и в летнее время года. Исходя из представленных данных, а также показателей физико-химических свойств жидких фракций (табл.1), можно утверждать, что I фракция, получаемая в ходе процесса каталитического оксикрекинга ВГ при 500°С, длительности 900 с, 1% степени окисления, времени контакта 1.7 с, может использоваться в качестве базового компонента товарного бензина [7,8,26,34,49,53,54,65].

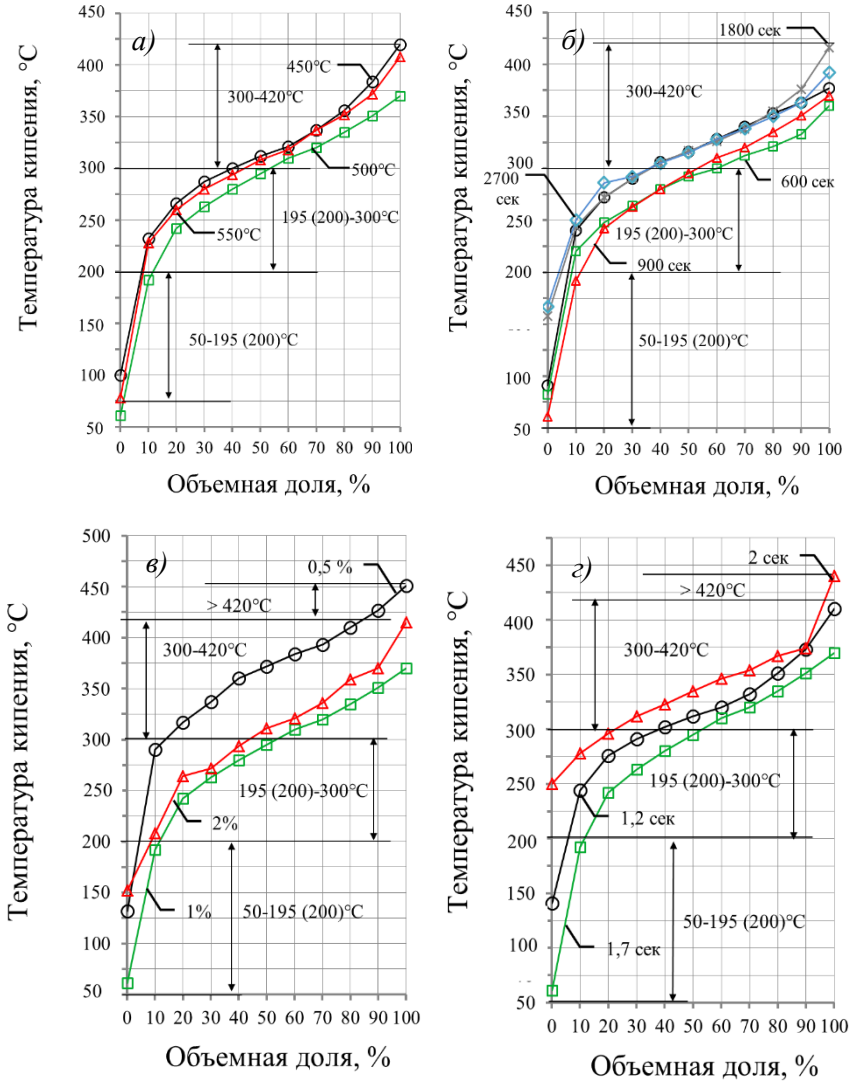



**Рис. 3. Зависимость фракционного состава жидкого катализата от параметров процесса:** *а* – длительность 900 с, степень ок. – 1%, время контакта – 1,7 с; *б* – температура 500 °С, степень ок. – 1%, время контакта – 1,7 с; *в* – температура 500 °С, длительность – 900 с, время контакта – 1.7 с; *г* – температура 500 °С, длительность – 900 с, степень ок. – 1%.

Таблица 1

**Влияние технологических условий на качественные показатели продуктов оксикрекинга вакуумного газойля**

| № опыта | Режим оксикрекинга | | | | Жидкие фракции оксикрекинга | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | I фракция (50-195(200) °С | | | II фракция 195(200) -300°С | | | III фракция 300- 420°С | | | | IV фр. >420°С |
| | Температура, °С | Длительность, с | Степень окисления, % | Время контакта, с | Плотность при 15 °С, кг/м³ | Давление насыщенных паров по Рейду, кПа. | Молекулярный вес | Плотность при 15 °С, кг/м³ | Кинематическая вязкость при 40°С, мм²/с | Температура вспышки в закрытом тигле, °С | Плотность при 15 °С, | Кинематическая вязкость при 50°С, мм²/с | Коксуемость, % | Температура вспышки в закрытом тигле, °С | Плотность при 15 °С, кг/м³ |
| 1 | 450 | 900 | 1,0 | 1,7 | 788 | 35 | 110 | 850 | 4,11 | 59 | 876 | 6,88 | 2,21 | 112 | – |
| 2 | 500 | 900 | 1,0 | 1,7 | 773 | 41 | 98 | 840 | 4,05 | 66 | 869 | 6,80 | 2,36 | 106 | – |
| 3 | 550 | 900 | 1,0 | 1,7 | 780 | 38 | 106 | 842 | 4,16 | 57 | 870 | 6,81 | 2,81 | 108 | – |
| 4 | 500 | 300 | 1,0 | 1,7 | 777 | 44 | 100 | 837 | 3,91 | 52 | 870 | 6,79 | 2,77 | 107 | – |
| 5 | 500 | 600 | 1,0 | 1,7 | 775 | 42 | 99 | 839 | 4,01 | 55 | 863 | 6,62 | 2,64 | 104 | – |
| 2/ | 500 | 900 | 1,0 | 1,7 | 773 | 41 | 98 | 840 | 4,05 | 66 | 869 | 6,80 | 2,36 | 106 | – |
| 6 | 500 | 1800 | 1,0 | 1,7 | 800 | 29 | 121 | 845 | 4,24 | 49 | 882 | 7,01 | 3,02 | 122 | – |
| 7 | 500 | 2700 | 1,0 | 1,7 | 811 | 26 | 130 | 851 | 4,63 | 50 | 891 | 7,09 | 3,15 | 134 | – |
| 2/ | 500 | 900 | 1,0 | 1,7 | 793 | 32 | 112 | 842 | 4,12 | 66 | 890 | 7,09 | 3,11 | 105 | 923 |
| 8 | 500 | 900 | 1,0 | 1,7 | 773 | 41 | 98 | 840 | 4,05 | 51 | 869 | 6,80 | 2,36 | 106 | – |
| 9 | 500 | 900 | 2,0 | 1,7 | 799 | 30 | 118 | 834 | 3,87 | 53 | 871 | 6,82 | 2,84 | 109 | – |
| 10 | 500 | 900 | 1,0 | 1,2 | 780 | 32 | 111 | 852 | 4,65 | 61 | 865 | 6,78 | 2,33 | 101 | – |
| 2/ | 500 | 900 | 1,0 | 1,7 | 773 | 41 | 98 | 840 | 4,05 | 66 | 869 | 6,80 | 2,36 | 106 | – |
| 11 | 500 | 900 | 1,0 | 2,0 | – | – | – | 869 | 4,98 | 68 | 893 | 7,13 | 3,24 | 127 | 930 |

2/ - условия процесса идентичны опыту

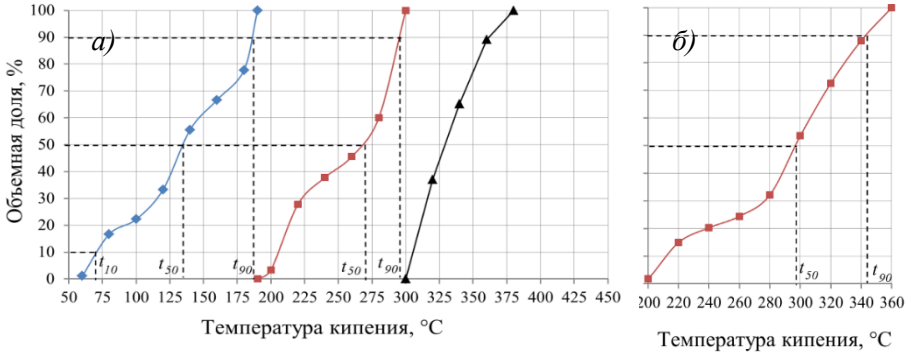



**Рис. 4. Распределение температур кипения по долям отгона фракций I-III (*а*) и II* (*б*), полученных в процессе оксикрекинга при температуре 500°С.**

Данные рис.4 демонстрируют максимальную близость друг к другу значений температуры кипения 50% ($t_{50}$) и 90% ($t_{90}$) у II фракции - 273 °С и 285 °С соответственно (рис.4 а). Данный интервал значений температуры кипения полностью соответствует таковым для фракционного состава дизельного топлива (ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009). Если принять во внимание, что в указанном стандарте конец кипения условной дизельной фракции лимитируется 360°С, а нами конец кипения II фракции обозначен на уровне 300°С, то была рассмотрена возможность «утяжеления» данной фракции (II*) до предела, допустимого стандартами, как возможный путь расширения ресурса этого вида топлива (рис.4 б). Это указывает на несомненное конкурентное преимущество процесса оксикрекинга по сравнению с традиционным каталитическим крекингом.

В целом образование условной дизельной фракции (II (195(200)-300°С)), у которой такие критерии как плотность, кинематическая вязкость, фракционный состав соответствуют компонентам коммерческого дизельного топлива, происходит в режиме оксикрекинга 450-550°С, длительности 300-900 с, 1% степени окисления, времени контакта 1.7 с %). III и IV фракции могут использоваться как составляющие котельного топлива или сырьевым ресурсом [7,8,26,34,49,53,54,65].

## Групповой углеводородный состав жидких продуктов оксикрекинга вакуумного газойля в присутствии ЦСК

Концентрация групп углеводородов, входящих в состав жидких продуктов превращения ВГ, протекающих в условиях оксикрекинга, показывает, что комплекс протекающих реакций отличается как от традиционного КК, так и ОТК (табл.2). На групповой углеводородный состав жидкого катализата оксикрекинга параметры процесса влияют следующим образом [38,64,65]:

1. температура: выход $C_5$-$C_9$ как и КСС, проходит через максимум при температуре 500°С, тогда как для $C_{10+}$ - это температура минимума; выход нафтенов плавно уменьшается с ростом температуры; повышенные температуры способствуют росту суммарного выхода АрУ, причем особенно для индивидуальных АрУ и ПАУ;
2. длительность процесса: в течение 900 с от начала процесса наиболее существенное уменьшение концентрации было отмечено для АрУ, что по-видимому связано с тем, что они подвергаются окислительным превращениям алкильных групп, окислительному раскрытию ароматических колец с получением группы карбоновых кислот или окислительному связыванию водорода ароматического цикла в карбонильный кислород. Именно в этот период отмечено интенсивное повышение концентрации КСС; при увеличении длительности процесса свыше 900 с было зафиксировано перераспределение групп углеводородов - повысилась концентрация в основном высокомолекулярных насыщенных и АрУ, что указывает на протекание реакций конденсации, присоединения, образующиеся в ходе которых продукты вступают в реакции уплотнения; эти данные хорошо согласуются с приведенными ранее (рис.2) результатами о росте количества ПОУ с увеличением длительности процесса;
3. глубина изменения качественного группового состава жидкого катализата оксикрекинга зависит также от степени окисления. При низкой степени окисления 0,5% наиболее интенсивно превращаются высокомолекулярные алканы и АрУ с

Таблица 2

**Влияние условий оксикрекинга на концентрацию групп углеводородов в жидком катализате**

| № опыта | Режим оксикре-кинга | Концентрация, г/л | | | | | | | | Σ концентрация всех углеводородов, г/л |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Алканы $C_5$-$C_9$ | Алканы $C_{10+}$ | Нафтены | Непре-дельные | КСС | АРУ | Индивиду-альные ПАУ | 2-6 коль-цовые ПАУ | |
| Влияние температуры**** | | | | | | | | | | |
| 1 | 450°C | 50 | 627,62 | 104,35 | 70 | 63,091 | 63 | 9,027 | 179,059 | 1021.520 |
| 2 | 500°C | 72 | 379,651 | 46 | 136 | 118,632 | 124 | 14,606 | 168,935 | 1120.810 |
| 3 | 550°C | 22 | 642,996 | 12 | 169 | 50,251 | 101 | 9,304 | 223,982 | 936.593 |
| Влияние длительности, с**** | | | | | | | | | | |
| 4 | 300 с | 35 | 434,74 | 179 | 38 | 71.021 | 127 | 8,41 | 181,177 | 876.431 |
| 5 | 600 с | 52 | 586,23 | 112 | 112 | 79.609 | 96 | 9,173 | 175,74 | 999.155 |
| 2* | 900 с | 72 | 379,651 | 46 | 96 | 118.632 | 124 | 14,606 | 168,935 | 1120.810 |
| 6 | 1800 с | 31 | 555,25 | 65 | 218 | 66.116 | 218 | 39,969 | 195,243 | 1004.004 |
| 7 | 2700 с | 19 | 769,15 | 78 | 148 | 48.059 | 253 | 59,366 | 289,534 | 1010.160 |
| Влияние степени окисления, %**** | | | | | | | | | | |
| 8 | 0,5% | 57 | 169,852 | 162 | 58 | 108,706 | 124 | 23,575 | 185,613 | 1078.607 |
| 2* | 1% | 72 | 379,651 | 46 | 96 | 118,632 | 124 | 14,606 | 168,935 | 1120.810 |
| 9 | 2% | 104 | 430,815 | 17 | 312 | 85,018 | 203 | 6,948 | 129,995 | 1220.538 |
| Влияние времени контакта, с**** | | | | | | | | | | |
| 10 | 1,2 с | 106 | 589,311 | 102 | 204 | 151.021 | 108 | 9,147 | 182,892 | 998.523 |
| 2* | 1,7 с | 72 | 379,651 | 46 | 96 | 118.632 | 124 | 14,606 | 168,935 | 1120.810 |
| 11 | 2 с | – | 312,312 | 20 | 119 | 41.170 | 215 | 19,69 | 194,82 | 1014.505 |
| ВГ | – | – | 542,879 | 196,215 | – | 11,402 | 141,666 | 50,688 | 256,646 | 1257.840 |
| 2** | 500°C | 120,05 | 643,165 | 21,87 | 59,12 | 12.083 | 72,46 | 13,336 | 166,354 | 1413.267 |
| 2*** | 500°C | 18,31 | 312,624 | 126,15 | 254,26 | 76.807 | 98,93 | 7,696 | 346,584 | 984.699 |

ВГ – вакуумный газойль, сырье; 2*– оксикрекинг, условия аналогичные образцу №2; 2** – традиционный каталитический крекинг, условия аналогичные образцу №2; 2*** – окислительный термический крекинг, условия аналогичные образцу №2.; ****- за исключением конкретного параметра, прочие неизменны (500°C;900 с; τ=1.7с; 1%ОКК)

длинными боковыми цепями; концентрация КСС с увеличением степени окисления до 1% возрастает, проходя через максимум;

1. в зависимости от времени контакта наблюдается следующая закономерность: малое время контакта способствует снижению концентрации высокомолекулярных парафиновых и нафтеновых и повышению ароматических углеводородов; селективность по КСС при времени контакта в интервале от 1.2 до 1.7 с растет, при последующем увеличении до 2 с – резко падает. Максимальная концентрация непредельных была отмечена в условиях повышенных температур и высокой степени окисления.

## Характер распределения групп углеводородов в I и II фракциях каталитического оксикрекинга ВГ

Данные по относительному распределению углеводородов разных групп в I и II фракциях приведены на рис.5. Полученные для I фракции результаты указывают на то, что умеренный температурный режим и среднее время контакта позволяют получать распределение групп углеводородов, схожее с КК, тогда как повышенный температурный режим – с ОТК. В случае же II фракции длительность процесса ОКК 900 с способствуют образованию продукта, близкого по составу к КК, повышенный температурный режим и низкая степень окисления – к ОТК. В общем виде это означает, что изменяя те же факторы, что и в традиционном КК - температуру и время контакта, получаем изменение свойств I фракции, которые будут идентичны I фракции КК, а изменяя температуру и степень окисления, что является основными факторами окислительных процессов, состав II фракции, которая по своему составу близка соответствующей ОТК [38,64,65].

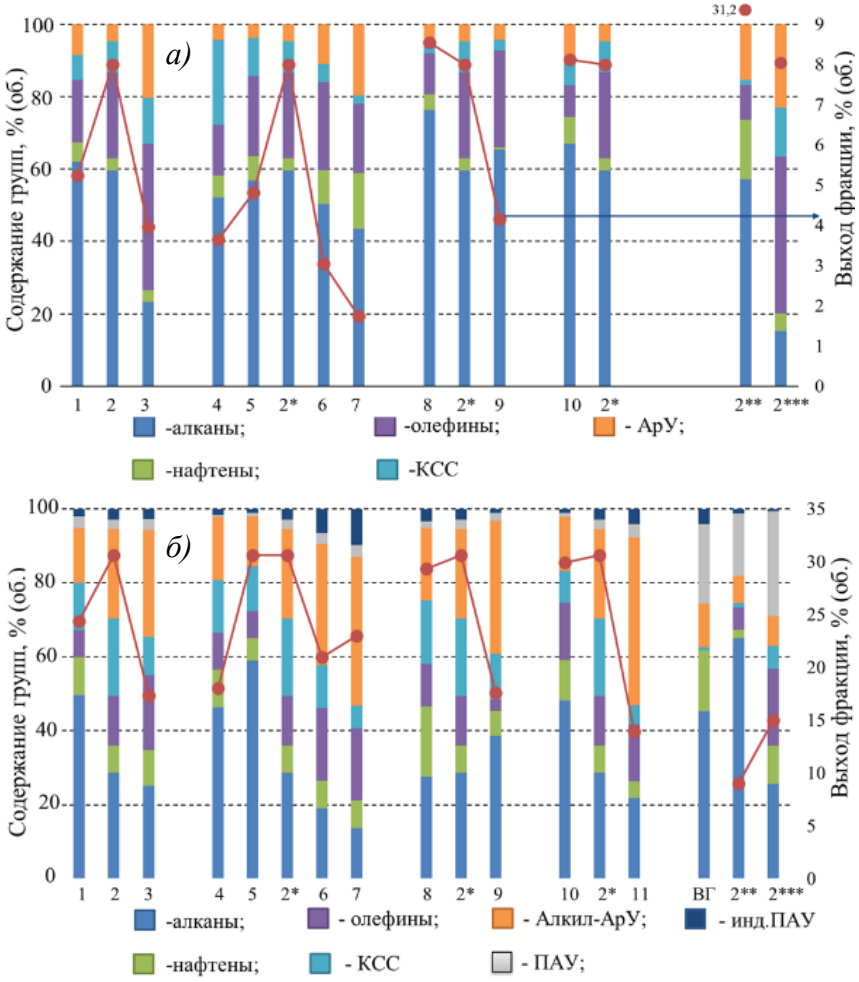



**Рис. 5. Распределение групп углеводородов в составе I (*а*) и II (*б*) фракции оксикрекинга в зависимости от условий процесса.**

Примечание: обозначения образцов приняты в соответствии с номерами опытов, приведенными в таблице 2; по дополнительной оси ординат даны значения выхода I фракции (кривая линия).

**Кислородсодержащие соединения, в жидких продуктах каталитического оксикрекинга ВГ**

Процесс оксикрекинга сопровождается высокой селективностью по продуктам неполного окисления – суммарный выход КСС достигает в отдельных случаях 19.3 об.%. Среди них как кислые, так и нейтральные продукты. При изучении особенностей образования и распределения КСС в продуктах оксикрекинга ВГ полученных в присутствии ЦСК от параметров ведения процесса (рис.6, 7), было найдено, что [64,65]:

- низкая температура процесса оксикрекинга является благоприятной для получения высокомолекулярных эфиров (до $C_{27}$), тогда как высокомолекулярные соединения прочих групп образуются при более высоких температурах. Высокомолекулярные кислоты $C_{20}$ и спирты $C_{32}$ образуются в условиях повышенных температур. Перекиси и оксосоединения занимают промежуточное положение, когда образование наиболее высокомолекулярных и представленных широким рядом соединений этих групп приходится на умеренный температурный режим;
- с увеличением количества кислорода число более высокомолекулярных эфиров и оксосоединений (циклических кетонов) растет, тогда как кислот и спиртов, напротив, уменьшается относительно низкомолекулярных;
- при малом времени контакта (1.2 с) в процессе оксикрекинга образуются преимущественно высокомолекулярные эфиры ($C_{27}$) и кислоты ($C_{20}$). Высокомолекулярные оксосоединения ($C_{30}$) образуются при наибольшем времени контакта. Перекиси и спирты занимают промежуточное положение. При повышении времени контакта до 1.7 с количество кислот хотя и остается неизменным, - две ($C_{12}$ и $C_{18}$), однако распределение между ними меняется на диаметрально противоположное: начинает преобладать низкомолекулярная;
- для образования максимального количества эфиров наиболее приемлемой длительностью является 600 с, для всех прочих – 900 с.

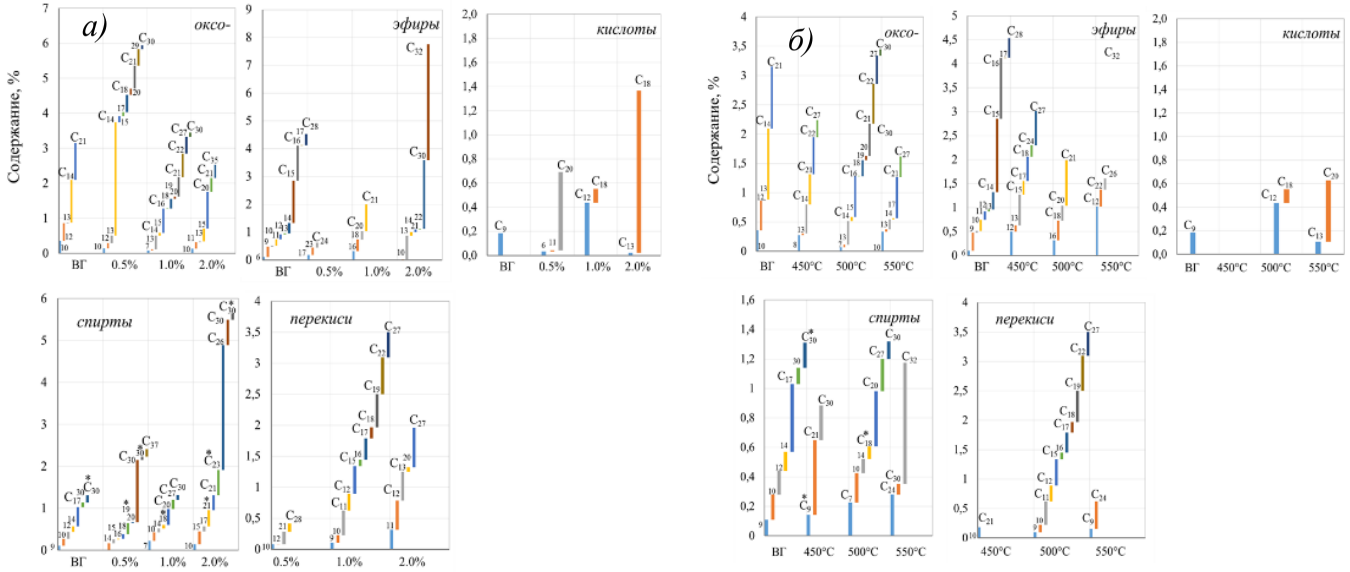



**Рис. 6. Влияние степени окисления (*а*) и температуры (*б*) процесса оксикрекинга (г) на распределение ССС в катализате $C_{10+}$ оксикрекинга.**

Условия процесса: длит. 900 с; температура 500°С; время контакта 1.7 с.

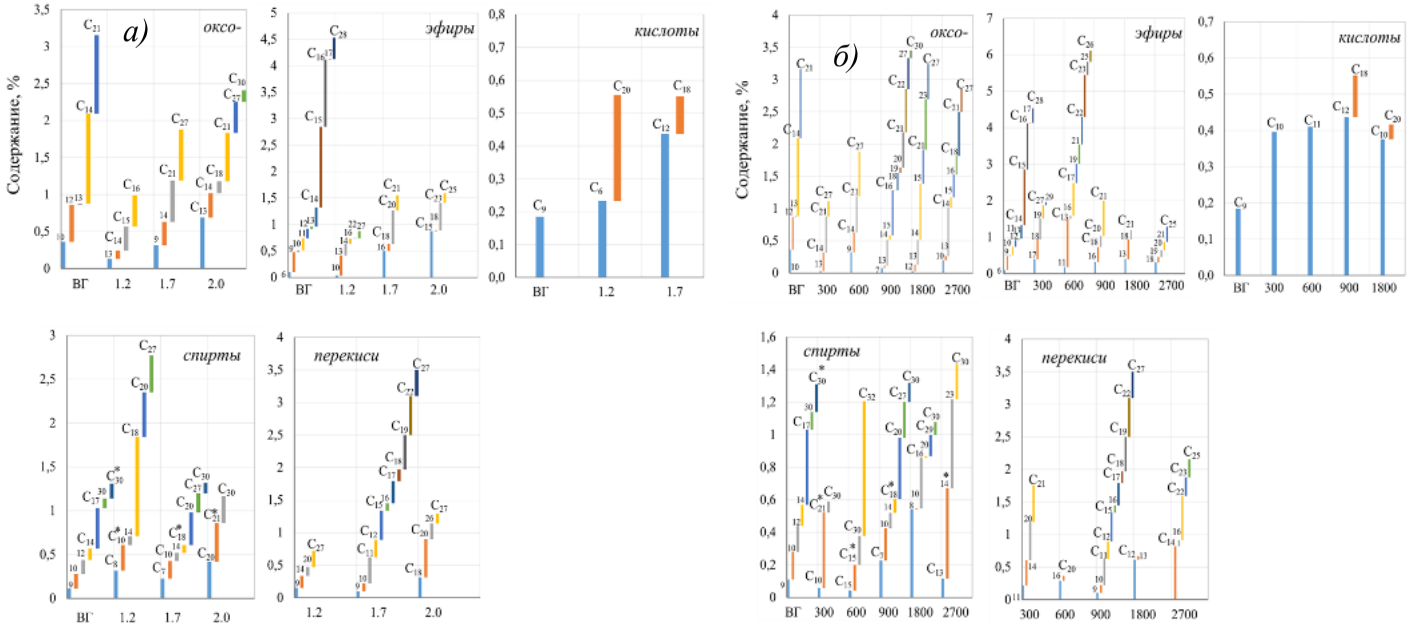



**Рис. 7. Влияние времени контакта (а) и длительности процесса оксикрекинга (б) на распределение КСС в катализате $C_{10+}$ оксикрекинга.**

Условия процесса: длит. 900 с; температура 500°С; время контакта 1.7 с.

## Распределение АрУ в продуктах оксикрекинга ВГ

Рассматривая распределение АрУ в катализатах (табл. 3), бросается в глаза сравнительно высокое их содержание (от 24.6 до 59.6 об. % относительно 17.8 об. % в КК), представленных моно-, би- и полициклическими структурами. Наиболее высокое содержание АрУ характерно для образцов, полученных в условиях максимальной температуры, длительности оксикрекинга и времени контакта. В отличие от этих параметров, степень окисления вносит не столь существенное влияние на данный показатель. Почти во всех образцах оксикрекинга преобладают полициклические арены. Относительно низкие численные значения соотношения суммарного содержания поли-АрУ к моно- косвенно свидетельствует об интенсивном протекании реакций изомеризации, переноса водорода, переалкилирования ароматических углеводородов и циклизации [38,64,65].

## Особенности углеводородного состава фракции н.к.-200°С каталитического оксикрекинга ВГ

Основным параметром процесса парциального окисления является количество окислителя. По этой причине нами для изучения характеристик фракций н.к.-200°С оксикрекинга были выбраны катализаты, полученные при 0.5, 1 и 2% оксикрекинге и проведено их сравнение с бензиновой фракцией традиционного КК. На рис. 8 показаны зависимости содержания углеводородов различных гомологических рядов от числа атомов углерода в молекуле. В составе бензина традиционного КК среди н-парафинов распределение имеет вид параболической зависимости с максимумом на $C_7$-$C_8$, а в 0.5% оксикрекинга – это исключительно $C_7$, что свидетельствует о наличии высокой селективности по образованию данного углеводорода. С ростом степени окисления до 1% тенденция все еще сохраняется: наибольшая доля приходится на н-гептан, но уже при 2% оксикрекинге она постепенно снижается на фоне общего падения вклада [38,64,65].

Таблица 3

**Влияние технологических параметров процесса оксикрекинга на содержание групп АУ**

| Наименование | ВГ | Содержание в катализате, об. % | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | [1]Степень окисления, % | | | [2]Температура, °С | | | [3]Длительность, с | | | | | [4]Время контакта, с | | | [5]ОТК | [6]КК |
| | | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 450 | * | 550 | 300 | 600 | * | 1800 | 2700 | 1,2 | * | 2,0 | | |
| Ароматические углеводороды, в т.ч. | 35,70 | 30,89 | 27,44 | 27,85 | 24,58 | | 35,69 | 36,12 | 28,12 | | 45,14 | 59,58 | 30,05 | | 42,34 | 46,03 | 17,84 |
| моно- АрУ (алкилбензолы, инданы и тетралины) | 11,26 | 11,50 | 11,06 | 16,63 | 6,17 | | 10,78 | 14,49 | 9,61 | | 21,71 | 25,05 | 21,19 | | 10,82 | 10,05 | 5,13 |
| инд ПАУ | 4,03 | 2,19 | 1,30 | 0,57 | 0,88 | | 0,99 | 0,96 | 0,92 | | 3,98 | 5,88 | 1,94 | | 0,92 | 0,78 | 0,94 |
| 2-6 кольцевые алкил ПАУ | 20,40 | 17,21 | 15,07 | 10,65 | 17,53 | | 23,91 | 20,67 | 17,59 | | 19,45 | 28,66 | 19,20 | | 18,32 | 35,20 | 11,77 |
| ΣПАУ/моно- | 2,17 | 1,69 | 1,48 | 0,67 | 2,99 | | 2,31 | 1,49 | 1,93 | | 1,08 | 1,38 | 0,99 | | 1,78 | 3,58 | 2,48 |

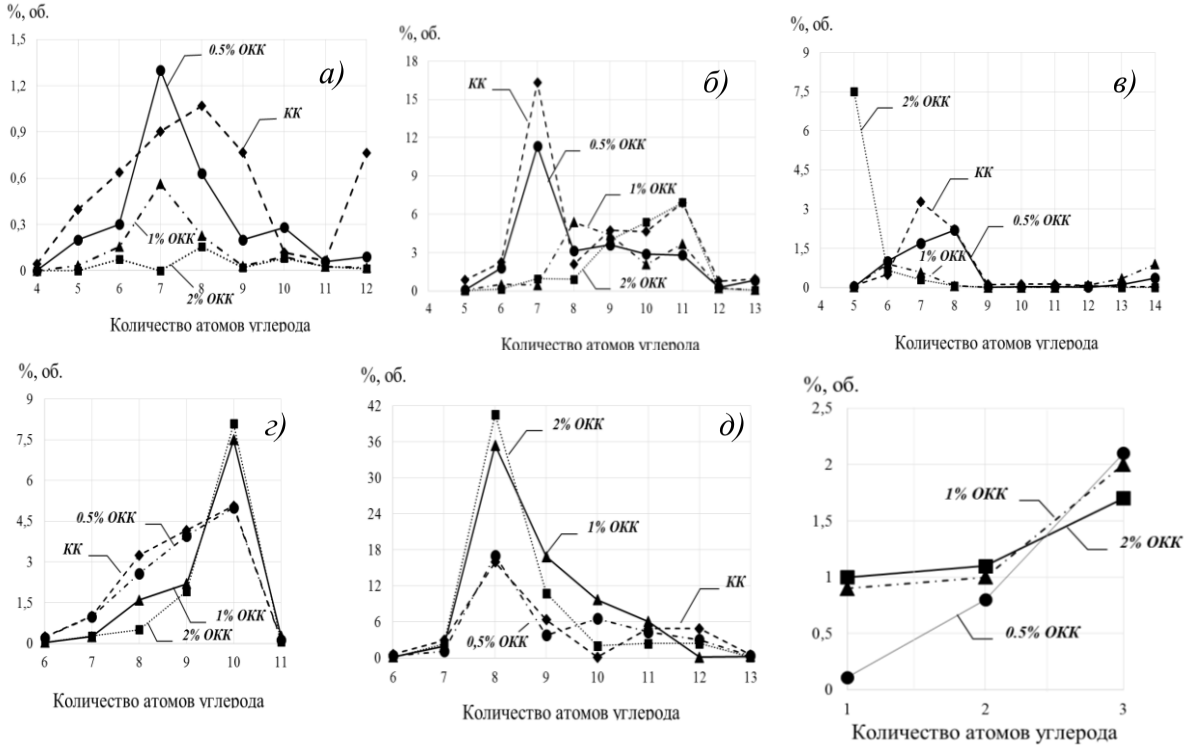



**Рис.8. Зависимость содержания углеводородов различных гомологических рядов от числа атомов углерода в молекуле:** *а* – н-парафины; б – изо-парафины; в – олефины; *г* – нафтены; *д* – АрУ; *е* – КСС.

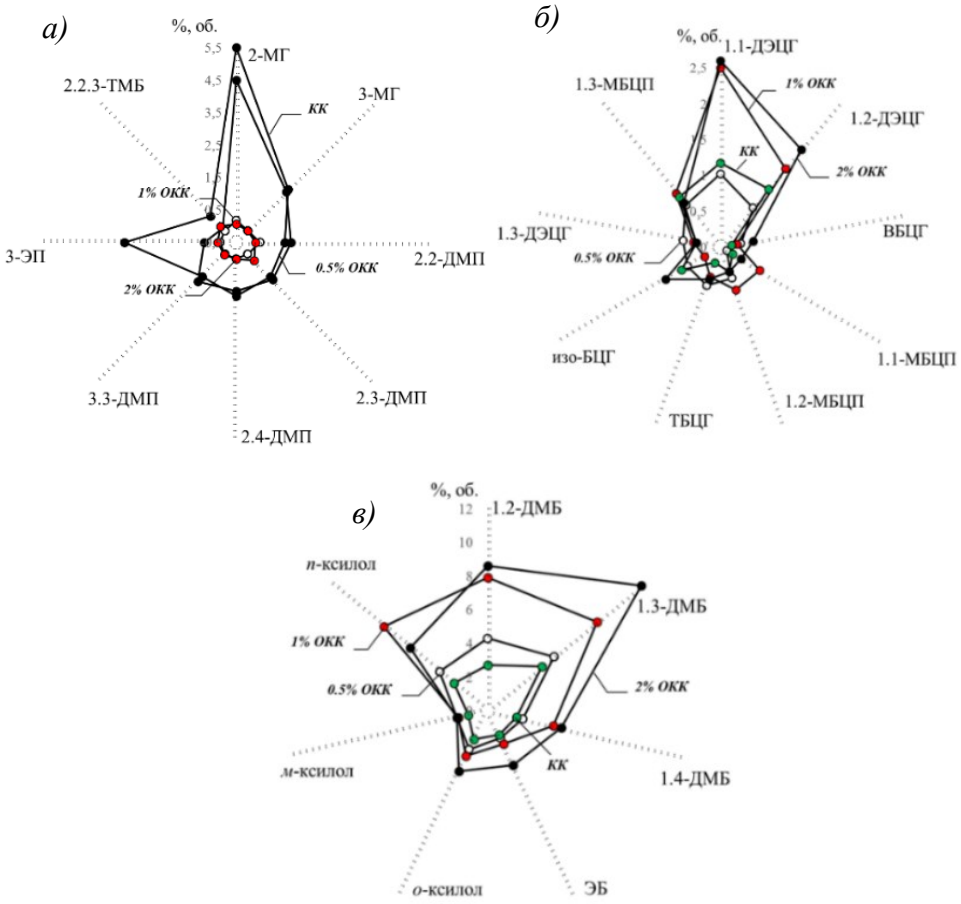



**Рис. 9. Закономерности распределения изогептана (*а*), нафтенов $C_{10}$ (*б*) и АрУ $C_8$ (*в*) в бензиновой фракции, полученной в условиях 0.5%, 1%, 2% оксикрекинг и традиционного КК.**

Распределение изопарафинов в бензиновых фракциях 0.5% оксикрекинга и традиционного КК практически идентична и приходится в основном на 2-метилгексан (рис.9), что очередной раз подтверждает схожесть этих продуктов не только на уровне группового, но и индивидуального состава. Максимум содержания нафтенов во всех образцах приходится на $C_{10}$. Однако, в образцах 1 и 2% оксикрекинга их значения в 1.5-1.6 раз выше, чем 0.5%

оксикрекинга и традиционного КК. Здесь рассматриваемым образцам присуща общая закономерность распределения нафтенов $C_{10}$ в бензиновой фракции: основная часть приходится на 1.1-1.2-диэтилциклогексан. Содержание АрУ в образцах оксикрекинга также повышается с ростом степени окисления, причем у 1 и 2% оксикрекинга очень заметно по сравнению с 0.5% оксикрекинга и традиционным КК. Основной прирост количества АрУ $C_8$ в присутствии кислорода происходит за счет увеличения вклада 1.3-диметилбензола и менее значимого для 1.2, 1.4-диметилбензола. Условия оксикрекинга способствуют также увеличению содержания этилбензола, но не столь существенного как диметилбензолов. Увеличение содержания изомеров ксилола также происходит симбатно степени окисления, при этом наибольшая избирательность была отмечена для *пара*-ксилола. Во всех 4-х образцах максимум объемного содержания приходится на $C_8$, что косвенно может указывать на одинаковый маршрут их образования – циклизацию алкенов.

Данные о содержании КСС в бензиновых фракциях от степени окисления указывают на сложный характер их образования. Они в основном представлены этанолом, ацетоном, и метанолом). Наблюдаемые закономерности, в частности накопление в бензиновой фракции преимущественно низкомолекулярных спиртов можно объяснить тем, что образующийся в процессе окисления алканов по радикально-цепному механизму пероксид далее интенсивно подвергается реакциям вторичного распада с образованием конечного продукта – до спирта. С ростом степени окисления увеличивается вклад другого маршрута развития цепи – через присоединение и стабилизацию.

В отличие от вышерассмотренных вероятных маршрутов накопления определенных типов КСС в бензиновой фракции, в катализате $C_{10+}$ помимо развития цепи за счет конденсации, стабилизации высокомолекулярных пероксидов, происходит их последующий вторичный распад до кислот, альдегидов (в этом случае цепь разрывается) и спиртов (без разрыва цепи). Это предположение хорошо согласуется с данными по распределению КСС

по числу атомов углерода (рис.6,7). Рост степени окисления сопровождается резким скачком содержания как спиртов, так и кислот. Все это происходит при лавинообразном уменьшении содержания перекисей. В составе бензиновых фракций оксикрекинга не было обнаружено присутствие перекисей.

Данные результаты свидетельствует о том, что условия оксикрекинга позволяют получать в ходе одного процесса уникальные топливные композиции, представляющие собой смеси, включающие традиционное топливо с добавкой сразу алкилароматических и кислородсодержащих компонентов.

## 4.ОКСИКРЕКИНГ ВГ В ПРИСУТСТВИИ Me/ЦСК

Результаты исследования влияния природы модификатора на выход всех условных фракций приведены на рис.10 (*а-е*). Для сравнительного анализа там же показаны (рис.10 *ж*) соответствующие данные, полученные в условиях оксикрекинга в присутствии немодифицированного ЦСК, а также традиционного КК и некаталитического ОТК. В целом, характеризуя показатели степени превращения ВГ от природы модификаторов, последние можно расположить в ряд согласно уменьшению значений конверсии [53]:

| **Mo (2%)** | > | **V** | ≈ | **Ti** | ≈ | **Cr** | > | **Ni** | > | ОКК | > | Cr (м) | > | **Fe** | > |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 83.9% | | 77.5% | | 75.5% | | 74.5% | | 71.8% | | 69.4% | | 68.7% | | 64.7% | |

| > | Mo (10%) | > | **W** | > | КК | > | **Co** | > | **Cu** | > | **Cd** | | ОТК |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 63.4 | | 62.5% | | 61.3% | | 59.1% | | 55.0% | | 54.5% | > | 40,2% |

Наиболее высокий показатель степени превращения ВГ был отмечен в процессе оксикрекинга, проводимого в присутствии образца, содержащего 2% молибдена (83.9%), что значительно превышало как все прочие модификаторы, так и 1% оксикрекинга, проводимого без модификатора, а также КК и ОТК. При этом, с повышением количества молибдена до 10%, степень

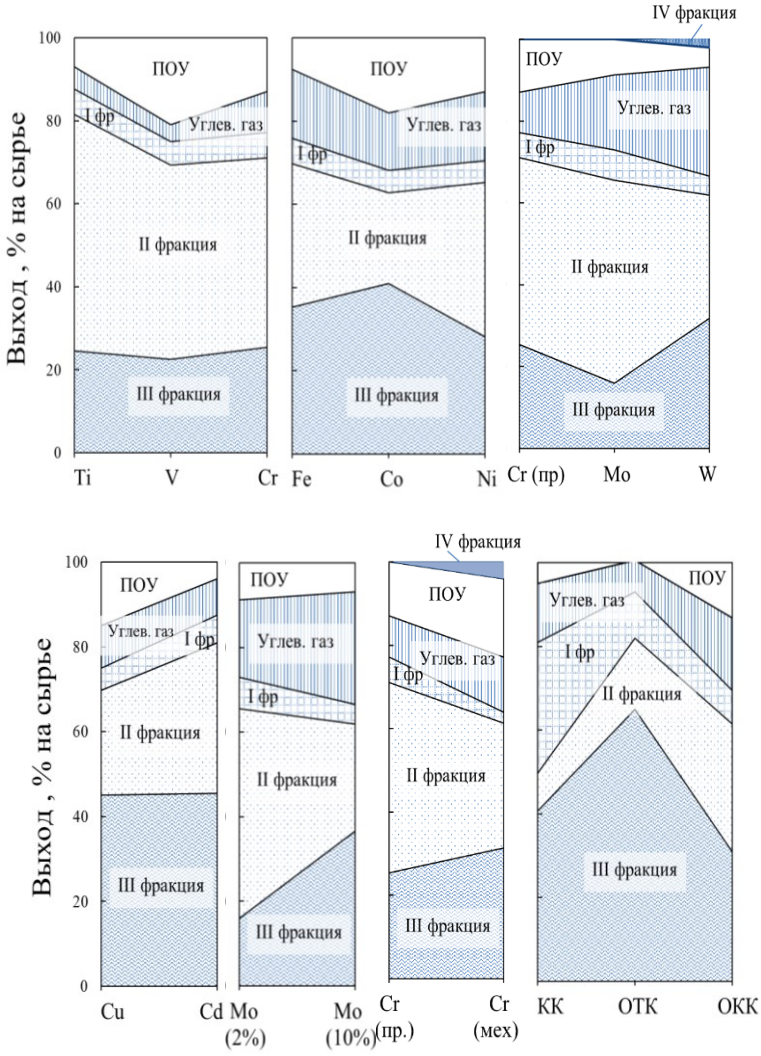



**Рис.10. Влияние природы модификатора на выход продуктов реакции оксикрекинга.**
Условия процесса см.рис.2.

превращения ВГ уменьшалась до 63.4%. Если на примере хромасравнивать влияние метода приготовления, то образец, полученный пропиткой, демонстрировал более высокую активность, чем полученный механическим смешением (74.5 об. % против 68.7 об. %). На основе полученных данных о выходе II фракции было установлено:

- ввод модификатора более, чем в 1.8, 2.8 и 6.2 раз увеличивает выход II фракции относительно немодифицированного ЦСК в условиях оксикрекинга, некаталитического ОТК и КК соответственно;
- увеличение содержания молибдена приводит к уменьшению выхода жидких продуктов оксикрекинга и ПОУ на фоне роста выхода углеводородного газа;
- сравнение методов ввода модификатора на примере хрома показало, что повышенный выход жидких фракций оксикрекинга был отмечен в присутствии образца, полученного методом пропитки, тогда как механическое смешение способствовало повышенной активности в реакции образования низкомолекулярных углеводородов (газа).

Максимальная селективность по целевым жидким продуктам достигала 84 % в присутствии титана. Этот показатель почти на 17% превышал значение, полученное в присутствии ЦСК без модификатора. Однако среди модификаторов были и такие *d*- элементы, действие которых практически не сказывалось на их селективности по целевому жидкому катализату или даже приводило к ухудшению показателя (рис.11): к первому типу относятся никель, вольфрам и медь, второму – кобальт. Сопоставление селективности по углеводородному газу показало, что введение в состав ЦСК вольфрама заметно повышает этот показатель относительно как немодифицированного, так и прочих модифицированных образцов [53].

Также было установлено, что селективность по газу в рамках одного периода малочувствительна к природе модификатора (например, IV период: Fe, Co, Ni), тогда как переход от одного периода к другому сопровождается большой разницей

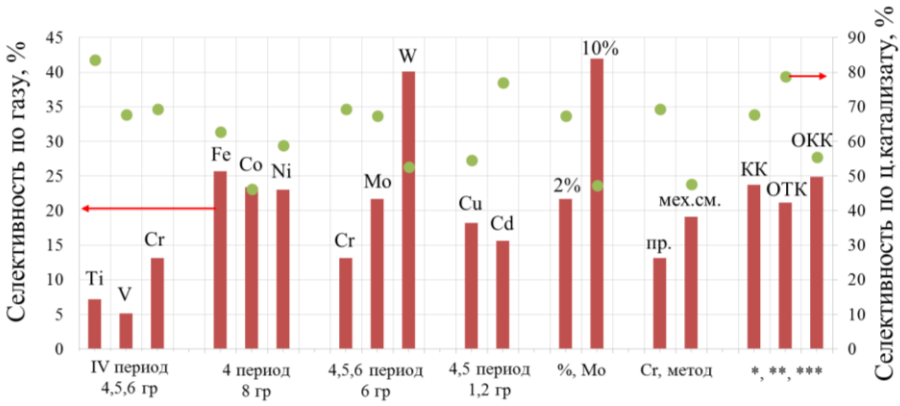



**Рис. 11. Влияние природы модификатора на селективность по целевому катализату (гистограмма) и углеводородному газу ( маркер, значения по дополнительной оси).**

в значениях (IV и V период: Cu и Cd соответственно). Такой же вывод можно сделать и при рассмотрении селективности по целевому жидкому катализату: использование модификаторов максимально удаленных периодов сопровождается разницей в значениях в гораздо большей степени (IV и VI период: Cr и W соответственно), чем при выборе из одного и того же (например, IV период: Ti, V, Cr), или соседних (IV и V период: Cr и Mo соответственно). Отмечено, что наибольшую склонность к преимущественному образованию жидких продуктов проявляют элементы только IV периода 4, 5 и 6 группы (Ti, V и Cr соответственно), Mo и Cd. Тот факт, что образующиеся продукты, а точнее их составляющие углеводороды генетически остаются близки к сырью, указывает на то, что в присутствии этих модификаторов в основном реализуются первичные мономолекулярные реакции крекинга, тогда как к образованию углеводородного газа (как в условиях оксикрекинга) более склонными оказываются элементы одного и того же IV-го периода и одной и той-же (8-ой) группы (Fe, Co и Ni), а также одной 6-той группы V и VI периодов (Mo и W соответственно), т.е. в их присутствии преобладают вторичные и третичные реакции (перекрекинг, перенос водорода, диспропорционирование олефинов, конденсация АрУ и пр.).

Была предпринята попытка выяснить насколько количество продуктов уплотнения, образующихся при конденсации и циклизации углеводородов, влияют на конверсию. В случае с КК, согласно литературным данным - это парабола. Однако в случае модифицированных образцов результаты не так однозначны (рис.12 *а*). Несмотря на то, что конверсия ВГ в присутствии, модифицированного титаном, молибденом, хромом, ванадием и никелем ЦСК превышает немодифицированный образец, количество ПОУ и у них изменяется в широких пределах: от 7 до 21 мас. %.

Так как общепринято, что при расчете конверсии ПУ также являются одними из составляющих, их значения вносят определенную двойственность, ввиду чего нами дополнительно были рассмотрена зависимость конверсии от целевых продуктов оксикрекинга для каждого из модификаторов (рис.12 *б*). Представленные.результаты указывают на то, что высокая конверсия сырья в условиях оксикрекинга в присутствии молибдена не связана с вкладом ПОУ, в отличие от ванадия. Принимая во внимание известные результаты, мы предполагаем, что такая разница может быть связана с отличиями кислотно-

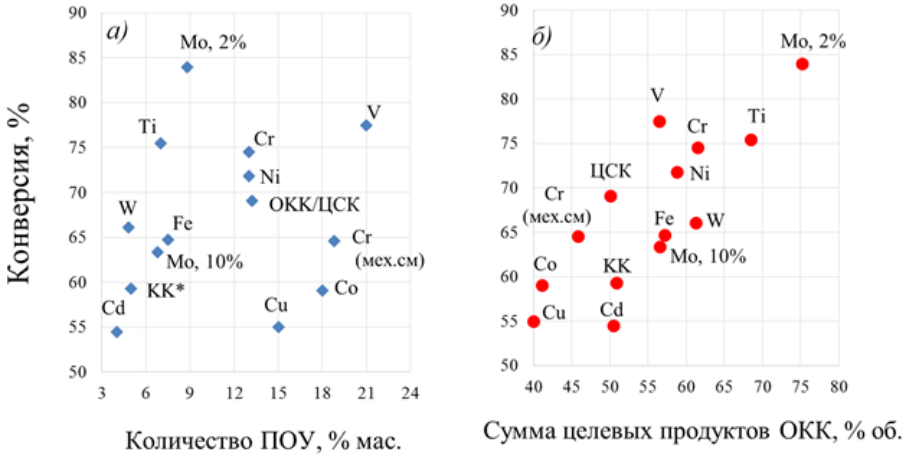



**Рис. 12. Зависимость конверсии вакуумного газойля от количества ПОУ (а) и суммы целевых продуктов оксикрекинга (б)**

основных свойств поверхности модифицированных образцов и склонностью к горению, возможной каталитической активностью самих ПОУ [53].

В ходе исследований были изучены составы фракций жидких катализатов, полученных при каталитическом гетерогенном оксикрекинге ВГ с использованием модифицированных ЦСК (рис.13). Результаты эксперимента демонстрируют, что добавка оксидов переходных металлов сопровождалась уменьшением выхода I фракции: в среднем ниже на 0.7% на 1.8% и в 4 раза относительно оксикрекинга, ОТК и КК соответственно. Среди них наибольший выход I фракции наблюдали в присутствии молибдена, наименьший – вольфрама. Полученный ряд по убыванию выхода I фракции выглядит следующим образом:

| КК | > | ОТК | > | ОКК | | **Mo (2%)** | > | **Cd** | > | **Cr** | ≈ | **Ti** | ≈ | **Fe** | > |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 31.2% | | 9.1% | | 8.0% | > | 7.3% | | 6.6% | | 6.2% | | 6.1% | | 6.0% | |

| > | **V** | ≈ | **Co** | ≈ | **Ni** | ≈ | **Cu** | | Mo (10%) | = | **W** | > | Cr (м) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5.6% | | 5.4% | | 5.3% | | 5.2% | > | 4.6% | | 4.6% | | 2.7% |

Рост количества вводимого молибдена способствует повышению выхода углеводородного газа, и напротив, приводит к уменьшению выхода I фракции. Такая же тенденция наблюдалась и при сравнении влияния метода ввода хрома: механическое смешение не способствовало образованию легкого жидкого конденсата. Если после ввода модификаторов выход I фракции

| **Ti** | **Mo (2%)** | **V** | > | **Cr** | > | **Ni** | **Cd** | > | **Fe** | > | **W** | > |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 56.9 | 49.6 | > 46.9 | | 45.4 | | 37.0 | 35.4 | | 34.5 | | 31.1 | |

| ОКК | > | Cr (м) | > | Mo (10%) | > | **Cu** | > | **Co** | > | ОТК | КК |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30.6 | | 29.9 | | 25.3 | > | 24.8 | | 21.8 | | 20.2 | 9.1 |

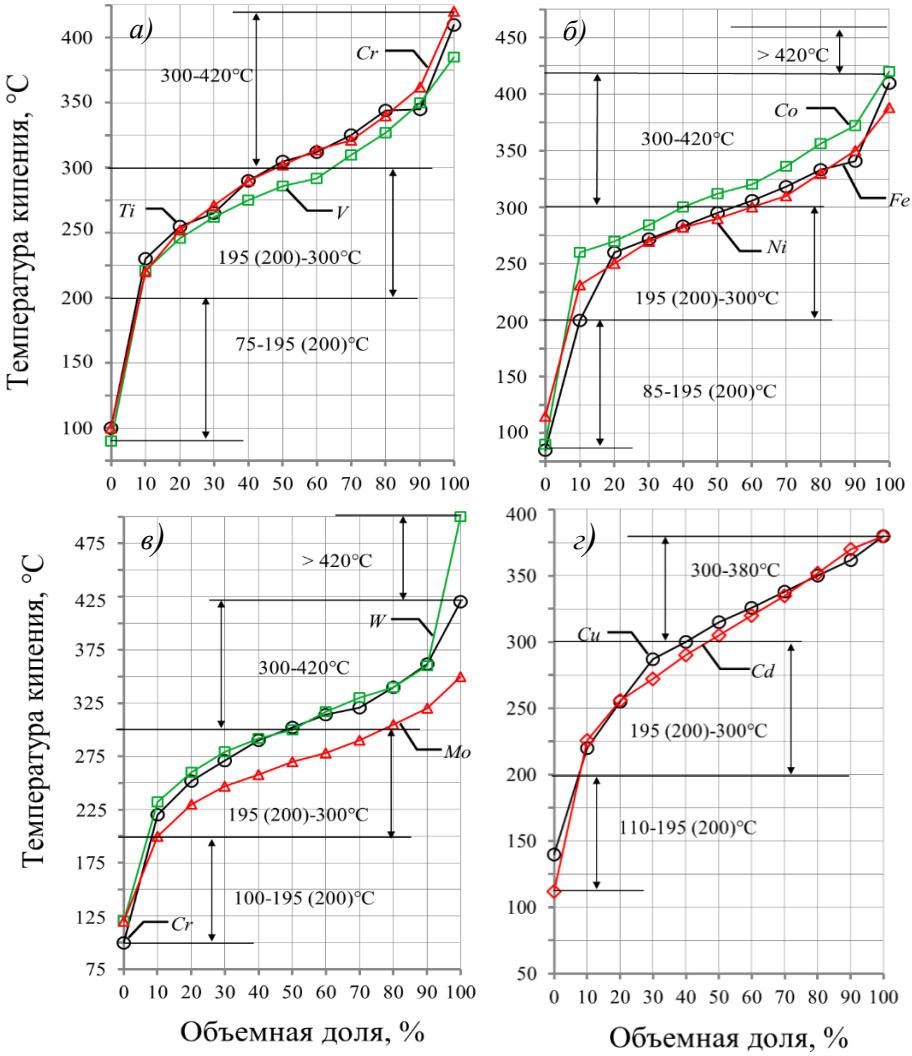



**Рис. 13. Корреляция между фракционным составом жидкого катализата, полученного с использованием ЦСК, модифицированного *d*-элементами** (*а*) – элементы 4, 5 и 6 группы (Ti, V и Cr), (*б*) - элементы 8 группы (Fe, Co и Ni), (*в*) - элементы IV, V, VI периодов (Cr, Mo и W), (*г*) - элементы IV и V периодов (Cu и Cd).

уменьшался, то относительно II фракции тенденция менялась на противоположную (за исключением меди и кобальта). Представленная последовательность иллюстрирует полученные результаты:

Из всех исследованных образцов наибольшая активность была отмечена для молибденсодержащего ЦСК, а наименьшая у кадмийсодержащего и кобальтсодержащего ЦСК (суммарный выход светлых продуктов был на 14% и 11% меньше, чем в случае немодифицированного ЦСК). Катализат, полученный в присутствии молибденсодержащего ЦСК, является наиболее легким из всех испытанных. Он обладает наименьшей температурой конца кипения (350°С). Наиболее высокую температуру конца кипения (500°С) имеет катализат, полученный при использовании W/ЦСК.

Полученные в присутствии модифицированных ЦСК I фракции образцов, модифицированных V, Fe, Co и Mo, соответствуют требованиям ГОСТ по плотности и давлению насыщенных паров, предъявляемым к бензинам, но при условии компаундирования их легкими компонентами.

Такие показатели II фракции, как кинематическая вязкость и температура вспышки в закрытом тигле, находятся в пределах допустимых интервалов для образцов, содержащих V, Fe, Ni. Принимая во внимание практически идентичный характер кривых фракционного состава, можно заключить, что они имеют близкий углеводородный состав, но наиболее однородный он у №19 (Mo, 2%).

При переходе к III фракциям наблюдалось резкое увеличение показателей плотности, что вероятно, свидетельствует о повышенном содержании высококонденсированных ароматических компонентов.

Влияние модифицирования на каталитическую активность ЦСК в процессе оксикрекинга ВГ оценивали путем сопоставления таких «условных» показателей, как выход I и II фракций, а также степень превращения сырья. Путем анализа кривых с 2-мя максимумами (рис.14 и 15) сделана попытка связать проявляемую каталитическую активность с

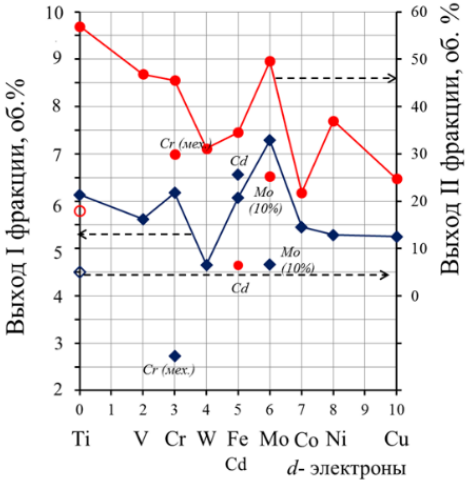



**Рис. 14. Изменение выхода I и II фракций в ходе оксикрекинга от числа электронов модификаторов (обозначения без заливки- в присутствии не модифицированного ЦСК)**

расположением атомов модификаторов в порядке возрастания *d*- электронов. Согласно классическим работам Даудена, Г.К.Борескова и О.В.Крылова, подобная двухпиковая зависимость изменения различных свойств соединений переходных элементов 4-го периода характерна для параметров решетки оксидов этих металлов и их каталитической активности в большом количестве окислительно-восстановительных реакций. Так, наиболее активные системы, полученные при модифицировании молибденом ($d^6$), позволили увеличить степень превращения сырья на 35.3 об. %. Содержание II фракции

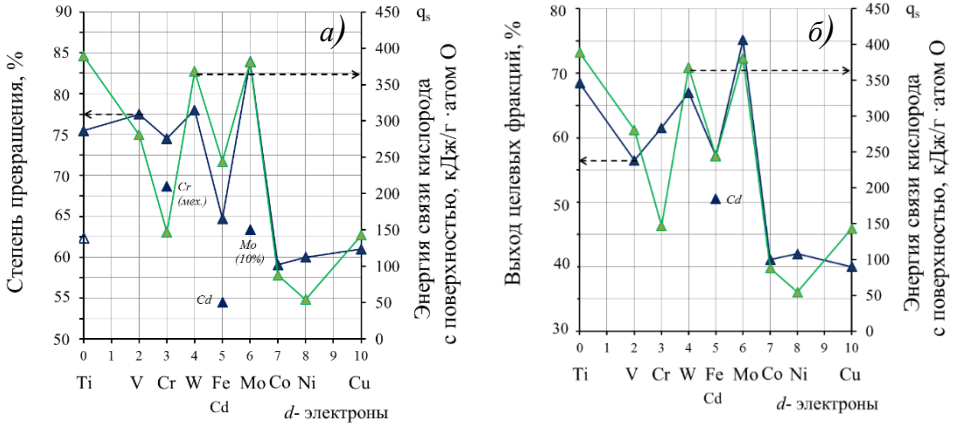



**Рис. 15. Связь степени превращения вакуумного газойля (*а*), выхода целевых продуктов (*б*) и энергии связи кислорода.**

в присутствии титана возрастает более, чем в 3 раза (до 57% об. %), в присутствии молибдена – в 2.8 раз (до 49.6 об. %), а выход I фракции выше немодифицированного ЦСК – на 1.6 и 1.8 об. % соответственно.

Необходимо отметить, что промотирующий эффект в наших экспериментах не всегда давал однозначно положительный результат: ввод кобальта и кадмия приводил к небольшому росту избирательности относительно бензиновой I фракции; хром-модифицированный образец, полученный методом механического смешения, проявлял самую низкую активность, даже меньше, чем до модифицирования; повышенное содержание молибдена незначительно повышало эффективность катализатора относительно исходного.

Так как одной из основных задач данной работы являлось выявление особенностей влияния структурного устройства оксидных модификаторов на их физико-химические характеристики и активность каталитических систем, нельзя не затронуть вопрос, связанный с корреляцией энергии связи кислорода с поверхностью и проявляемой селективностью в парциальном окислении. Сопоставление данных, полученных в ходе калориметрических исследований гетерообмена кислорода на оксидах металлов, со степенью превращения и выходом целевых фракций при оксикрекинге ВГ (рис. 14, 15), указывает на хорошее соответствие с классическими работами Г.К.Борескова и др. и может быть характеристикой реакционной способности оксидов металлов – модификаторов ЦСК, что использовалось нами в качестве критерия при подборе катализаторов для процесса оксикрекинга ВГ: проявляющие наибольшую активность оксиды ванадия, молибдена, титана и хрома отличаются значительно более высокой прочностью связи поверхностного кислорода относительно прочих, что оказывает влияние на структуру поверхностного соединения, способствует селективному окислению.

## Углеводородный состав жидких продуктов каталитического оксикрекинга ВГ

Данные о распределении групп углеводородов в условных I и II фракции приведены на рис.16. Следует отметить характерные для Me/ЦСК катализатов особенности I фракций – относительно высокое содержание нафтенов и низкое КСС и АрУ [53,64,65].

В I фракции наибольшее содержание алканов получено в присутствии Ti и Co, такое же как для ЦСК (рис.16 *а*). У всех прочих образцов было отмечено значительно меньшее содержание алканов. Также характерным для модифицированных образцов являлось меньшее содержание АрУ и КСС, на фоне повышенного - нафтенов (повышается от 5% у ЦСК до 40% у Cd). Добавка V, W и Fe приводила к росту доли непредельных углеводородов относительно немодифицированного ЦСК.

Алканы и олефины в основном концентрируются во II фракции, их содержание возрастает с 13 до 75% и с 10 до 29% соответственно, тогда как КСС, индивидуальные и полиароматические углеводороды, напротив, практически отсутствуют (рис.16 *б*). Также во II фракции в присутствии Me/ЦСК содержание нафтенов превышает исходный немодифицированный образец.

Далее была детально проанализирована номенклатура углеводородов каждой группы от числа атомов углерода в молекуле. Для алканов было установлено, что:

- наибольшей селективностью по $C_{10}$, $C_{11}$ отличается V/ЦСК; по $C_{12}$ – Cr; $C_{13}$, $C_{14}$ – V, Cd; $C_{15}$- $C_{20}$ – Cr;
- максимально установленная концентрация $C_{12}$-$C_{20}$ превышает данный показатель при использовании немодифицированного ЦСК, а также традиционного КК;
- наибольшая концентрация нативных парафинов была отмечена для $C_{21}$ – V; $C_{22}$ – V, Co; $C_{23}$, $C_{24}$ – V; $C_{25}$ – Co; $C_{26}$ – V; $C_{27}$ – Cr; $C_{28}$, $C_{29}$ – V; $C_{30}$ - Cd (Cr мех); $C_{31}$ Cd (Mo 10%); $C_{32}$ - V, Mo (2%); $C_{33}$ - Cd, Cr (мех); $C_{34}$ - Mo (2%); $C_{35}$ – Co; $C_{36}$-$C_{40}$ – Cu;

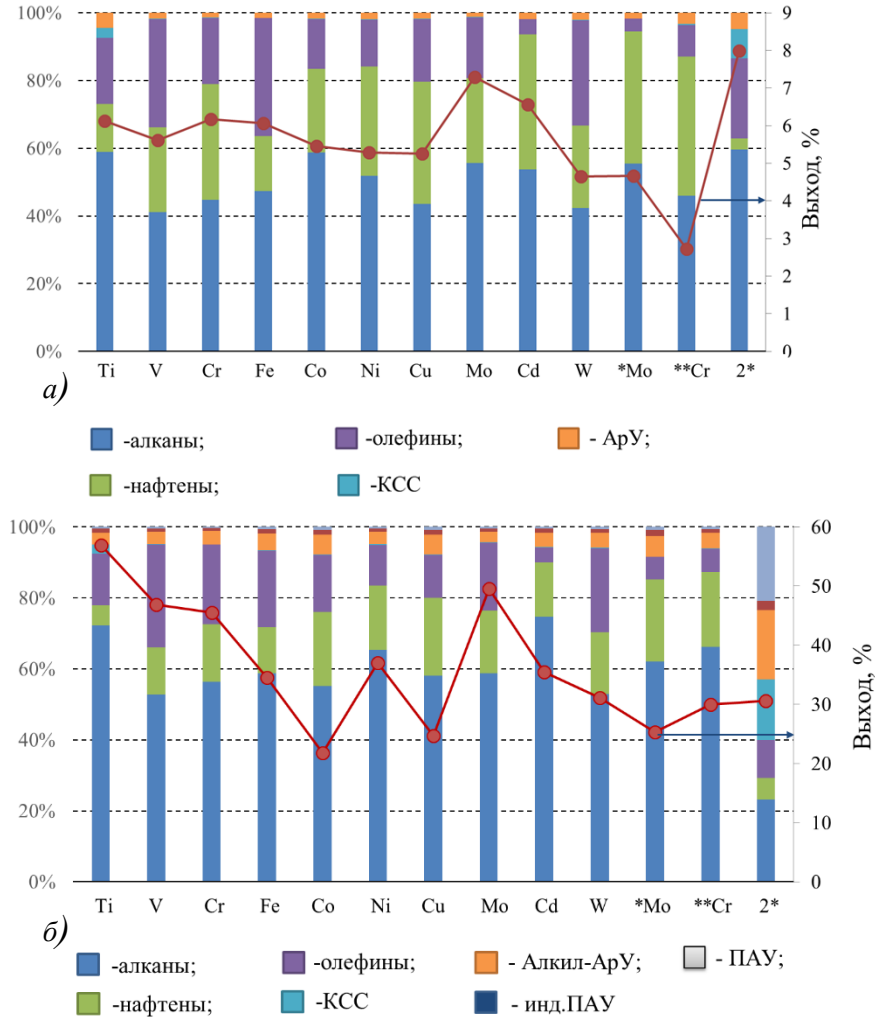



**Рис. 16. Распределение (%) групп углеводородов в составе I (*а*) и II (*б*) фракций оксикрекинга в зависимости от природы модификатора.**

Условия процесса: температура процесса 500°С, степень окисления – 1%, время контакта – 1.7 с, длительность – 900 с

- максимально установленная концентрация алканов $C_{20}$-$C_{35}$ превышает данный показатель при использовании немодифицированного ЦСК, но меньше традиционного КК;
- этот показатель для $C_{36}$-$C_{40}$ выше, чем идентичный как для ЦСК в условиях оксикрекинга, так и для КК;
- сравнительный анализ значений $C_{36}$-$C_{40}$ алканов для всех используемых металлов указывает на то, что за исключением ванадия и хрома, вводимого методом пропитки, присутствие остальных металлов, способствовало образованию дополнительного количества указанных алканов в условиях процесса оксикрекинга.

## Кислородсодержащие соединения в жидких продуктах оксикрекинга ВГ, полученных в присутствии Me/ЦСК

КСС, полученные в присутствии Me/ЦСК, представляют собой смесь, состоящую из оксосоединений, перекисей, спиртов и кислот (рис.17). Влияние модификаторов можно охарактеризовать следующей закономерностью: в отличие от ЦСК, проявляющего большую селективность по отношению к оксосоединениям, Me/ЦСК более избирательны в образовании эфиров и спиртов. Суммарное содержание КСС для всех модифицированных ЦСК меньше, чем у исходного. На наш взгляд это обусловлено интенсивной деоксигенацией, деструкцией КСС с образованием промежуточных продуктов, инициирующих крекинг насыщенных углеводородов. В определенном смысле КСС выступают в качестве промоторов крекинга, повышая степень превращения сырья.

Наибольшее суммарное количество оксосоединений было получено в присутствии кобальтсодержащего образца (4.3% об), при этом максимум был отмечен для $C_{19}$. Среди всех оксосоединений $C_7$ являлись самыми низкомолекулярными, а $C_{33}$ – самыми высокомолекулярными. Меньше всего типов оскосоединений образовывалось в присутствии титана.

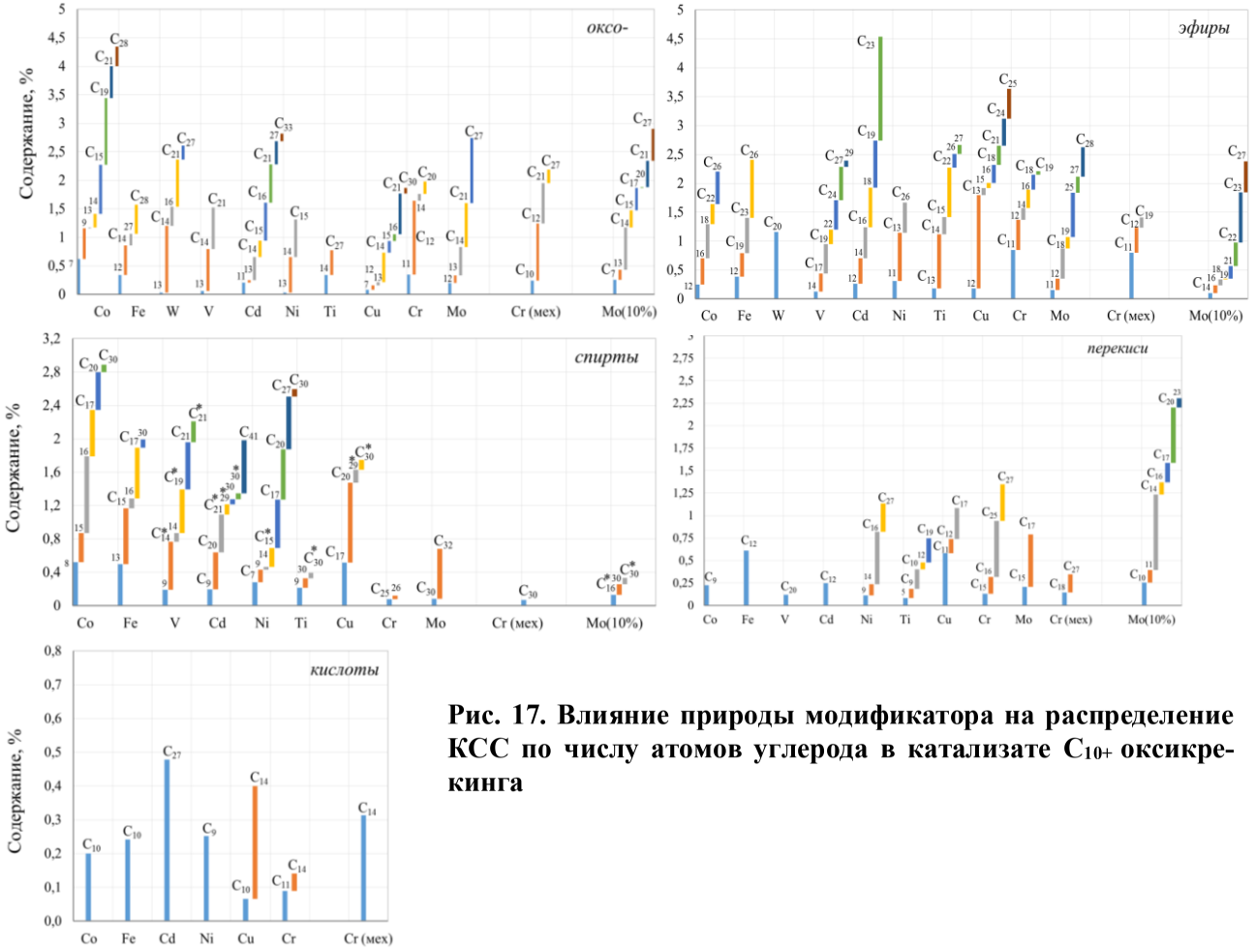



**Рис. 17. Влияние природы модификатора на распределение КСС по числу атомов углерода в катализате $C_{10+}$ оксикрекинга**

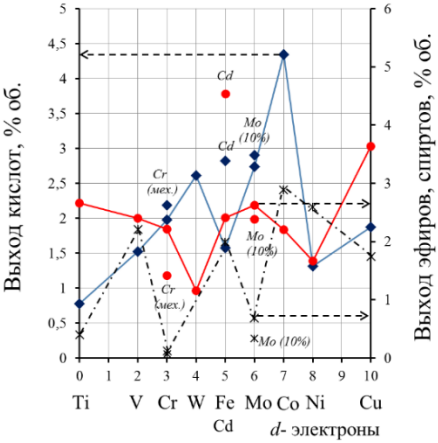



**Рис. 18. Зависимость выхода кислот (сплошная синяя по основной оси), эфиров (сплошная красная по дополнительной оси) и спиртов** (штрих-точка по дополнительной оси) от количества d-электронов.

## Влияние природы металла на распределение и характер АрУ в жидких продуктах каталитического оксикрекинга ВГ

Как свидетельствуют представленные данные, активность оксидов металлов в образовании КСС также хорошо согласуется с энергией связи кислорода с поверхностью (рис.18). Как видно (табл.4) железо, кобальт и молибден (10%) обладают наибольшей ароматизирующей способностью, которая, однако намного ниже, чем у немодифицированного ЦСК как в условиях оксикрекинга, так и КК. И если в продуктах традиционного КК соотношение 2-3- кольцовых ПАУ к моно-АрУ было почти равно 2, то в условиях оксикрекинга оно составляло 1.4 (ЦСК), 1.2 (Fe), 1.1 (Co) и 1.1 (Mo, 10%). Содержание моно-АрУ и индивидуальных АрУ у наиболее активного Co составляла 7.3 и 0.5% об, что на 3.7 и 0.9% об ниже соответствующих показателей, полученных в условиях оксикрекинга в присутствии ЦСК. Значения суммарного количества ПАУ у большинства модификаторов за исключением хрома очень близки.

Важной особенностью процесса оксикрекинга ВГ в присутствии Me/ЦСК является глубокое обессеривание продуктов. Так как основная часть серосодержащих соединений в ВГ приходится на долю дибензтиофена и его трех $C_1$-$C_3$ гомологов (рис.19), которые даже в условиях гидроочистки удаляются не

Таблица 4

**Характер ароматических углеводородов в катализатах $C_{10+}$, полученных в процессе оксикрекинга в присутствии [1]Me/ЦСК**

| Наименование | Содержание в катализате, % об. | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ВГ | 4-ый период 4, 5 и 6 группа | | | 4-ый период 8 группа | | | 5, 6 период 6 группа | | 4,5 период 4,5группа | | | | Сравнительные данные | | | |
| | | Ti | V | Cr | Fe | Co | Ni | W | Mo 2% | Cu | Cd | Mo 10% | Cr (мех) | [2] ОКК | [3]ОТК | [4]КК | |
| Оксикрекинг в присутствии Me-ЦСК | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ароматические углеводороды, в т.ч. | 35,7 | 11,60 | 14,99 | 12,45 | 15,73 | 16,05 | 13,35 | 14,61 | 14,64 | 13,58 | 12,90 | 16,32 | 13,83 | 27,44 | 46,03 | 17,84 | |
| моно- АрУ (алкилбензолы, инданы и тетралины) | 11,3 | 5,05 | 6,30 | 5,17 | 6,95 | 7,33 | 6,06 | 6,60 | 6,74 | 6,19 | 6,19 | 7,65 | 6,43 | 11,06 | 10,05 | 5,13 | |
| инд ПАУ | 4,03 | 0,33 | 0,47 | 0,26 | 0,46 | 0,45 | 0,37 | 0,42 | 0,43 | 0,38 | 0,38 | 0,47 | 0,38 | 1,30 | 0,78 | 0,94 | |
| 2-6 кольцевые алкил ПАУ | 20,4 | 6,22 | 8,22 | 7,02 | 8,32 | 8,27 | 6,91 | 7,59 | 7,47 | 7,01 | 7,01 | 8,20 | 7,02 | 15,07 | 35,20 | 11,77 | |
| ΣПАУ/моно- | 2,17 | 1,30 | 1,38 | 1,41 | 1,26 | 1,19 | 1,20 | 1,21 | 1,17 | 1,19 | 1,13 | 1,13 | 1,15 | 1,48 | 3,58 | 2,48 | |

[1] условия процесса: степень окисления 1%; длительность 900 с; температура 500°С; время контакта 1.7 с.

[2] ОКСИКРЕКИНГА в присутствии ЦСК: условия процесса: степень окисления 1%; длительность 900 с; температура 500°С; время контакта 1.7 с.

[3] термический окислительный крекинг, условия процесса: длительность 900 с; температура 500°С; степень окисления 1%.

[4] традиционный каталитический крекинг, условия процесса: длительность 900 с; температура 500°С; время контакта 1.7 с.

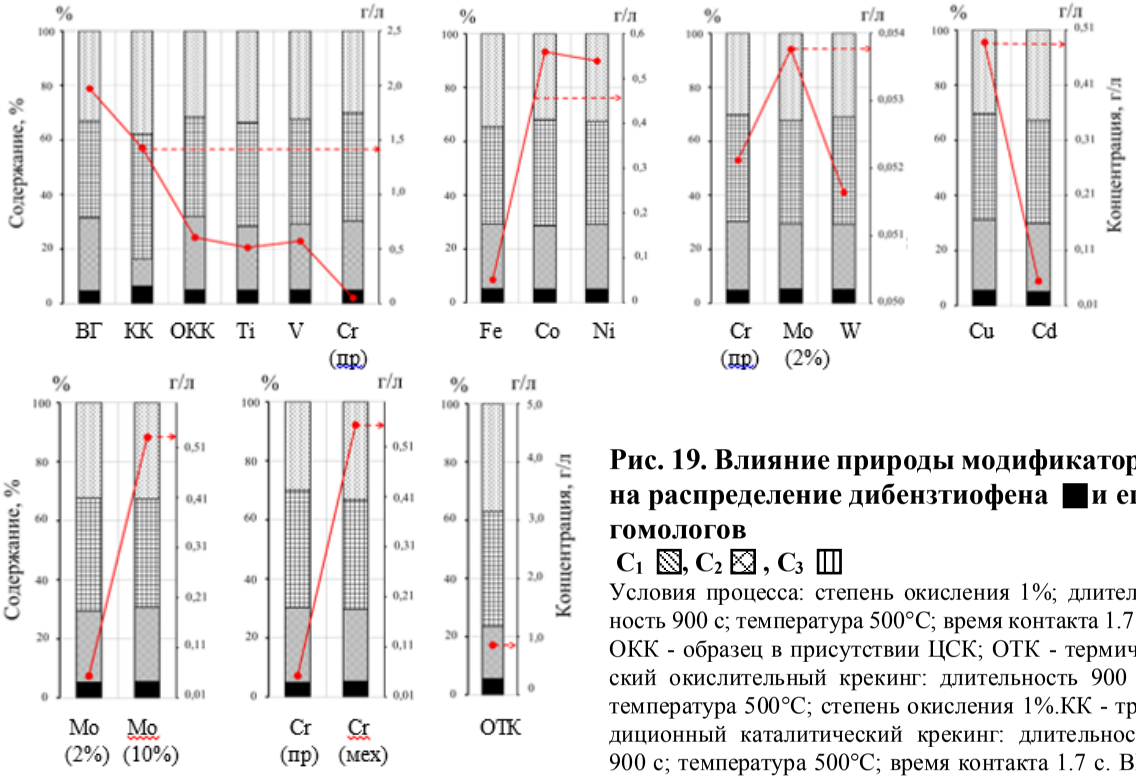



**Рис. 19. Влияние природы модификатора на распределение дибензтиофена ■ и его гомологов**

**$C_1$ ▨, $C_2$ ▩, $C_3$ ▥**

Условия процесса: степень окисления 1%; длительность 900 с; температура 500°С; время контакта 1.7 с. ОКК - образец в присутствии ЦСК; ОТК - термический окислительный крекинг: длительность 900 с; температура 500°С; степень окисления 1%.КК - традиционный каталитический крекинг: длительность 900 с; температура 500°С; время контакта 1.7 с. ВГ-вакуумный газойль, сырье

полностью (преимущественно подвергаясь гидрированию, а не гидрогенолизу), то сравнивали показателиименно этой группы. Как в исходном ВГ, так и в продуктах оксикрекинга наибольшая доля приходилась на химически малоактивные $C_2$-производные дибензтиофена (диметилдибензтиофен, 37 мас. %), что хорошо согласуется с литературными данными. Ряд активности Me/ЦСК по обессериванию в соответствии с содержанием $C_2$-дибензотиофена выглядит следующим образом г/л) (рис.18):

0,0186 (Fe)< 0,0205 (W) < 0,0206 (Mo) < 0,0207 (Cr, Cd) <<
<< 0,188 (Cu) < 0,197 (Ti) < 0,207 (Ni) < 0,221 (V, Co) << 0,335 <
< (ОТК) < 0,585613 (ОКК)< 0,651545 (КК) < 0,699394 (ВГ)

Приведенные данные указывают, что использование железо-, вольфрам-, молибден-, хром- или кадмийсодержащих ЦСК позволяют уменьшить содержание диметилдибензтиофена в 34-37 раз относительно нативного сырья и в 31-35 раз – традиционного КК. Роль модификаторов хорошо видна при анализе данных, полученных с использованием немодифицированного ЦСК – содержание диметилдибензтиофена уменьшается в 1.1 и 1.2 и раза относительно КК и ВГ.Суммарное содержание дибензтиофена в присутствии Cr, W, Fe, Cd и Mo/ЦСК составляет 0.052-0.054 г/л, что 37.6 раз меньше, чем в ВГ и в 35 раз, чем при КК. Распределение между голоядерным дибензтиофеном и его $C_1$-$C_3$ гомологами остается на прежнем уровне.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что хром-, вольфрам-, железо-, кадмий и молибденсодержащие катализаторы в условиях оксикрекинга проявляют повышенную селективность по отношению к серосодержащим соединениям и позволяют снизить содержание дибензтиофена и его $C_1$-$C_3$ гомологов в 40 раз с 1.97 (ВГ) до 0.05 г/л. Ввиду того, что превращения серосодержащих соединений не входило в задачи настоящего исследования, мы можем только предположить, что наблюдаемое обессеривание происходит за счет окисления тиофенов до сульфонов и сульфоксидов, которые далее подвергаются термической деструкции с образованием сернистых газов и углеводородов.

Таким образом, проведённые исследования позволили выявить основные закономерности процесса оксикрекинга в зависимости от природы вводимого модификатора (рис.20).

- сопоставление данных оксикрекинга до и после ввода модификаторов однозначно свидетельствует в пользу ввода модификатора в состав ЦСК для повышения выхода светлых фракций (суммарно на 20% в случае молибдена, и несколько меньшем для ванадия и никеля);
- катализат, полученный с использованием молибденсодержащего ЦСК, является самым легким, так как имеет наименьшую температуру конца кипения, которая составляет 350°С. В то же время, катализатор, содержащий вольфрам, обладает наиболее высокой температурой конца кипения, равной 500°С;
- на основе полученных данных о выходе II фракции установлено что ввод молибдена и титана в 2-6 раз увеличивает выход II фракции относительно немодифицированного ЦСК в условиях оксикрекинга, некаталитического ОТК и КК;
- среди рассматриваемых 10-ти металлов наибольший выход углеводородного газа установлен в присутствии вольфрамсодержащего образца, - он на 12.4% выше, чем в условиях традиционного КК, на 9.3% выше, чем в присутствии ЦСК при оксикрекинге и на 15.5% выше, чем при некаталитическом термическом крекинге;
- характерным для модифицированных образцов являлось меньшее содержание АрУ и КСС на фоне повышенного - нафтенов. Добавка V, W и Fe приводила к росту доли непредельных углеводородов относительно немодифицированного ЦСК; добавление металлов-модификаторов в основном приводит к увеличению реакционной способности алкил-АрУ, т.е., повышается вклад реакций, протекающих в присутствии инициатора;

Полученные результаты обладают предсказательной способностью и позволяют, подбирая металл, регулировать количественные и качественные показатели процесса оксикрекинга.

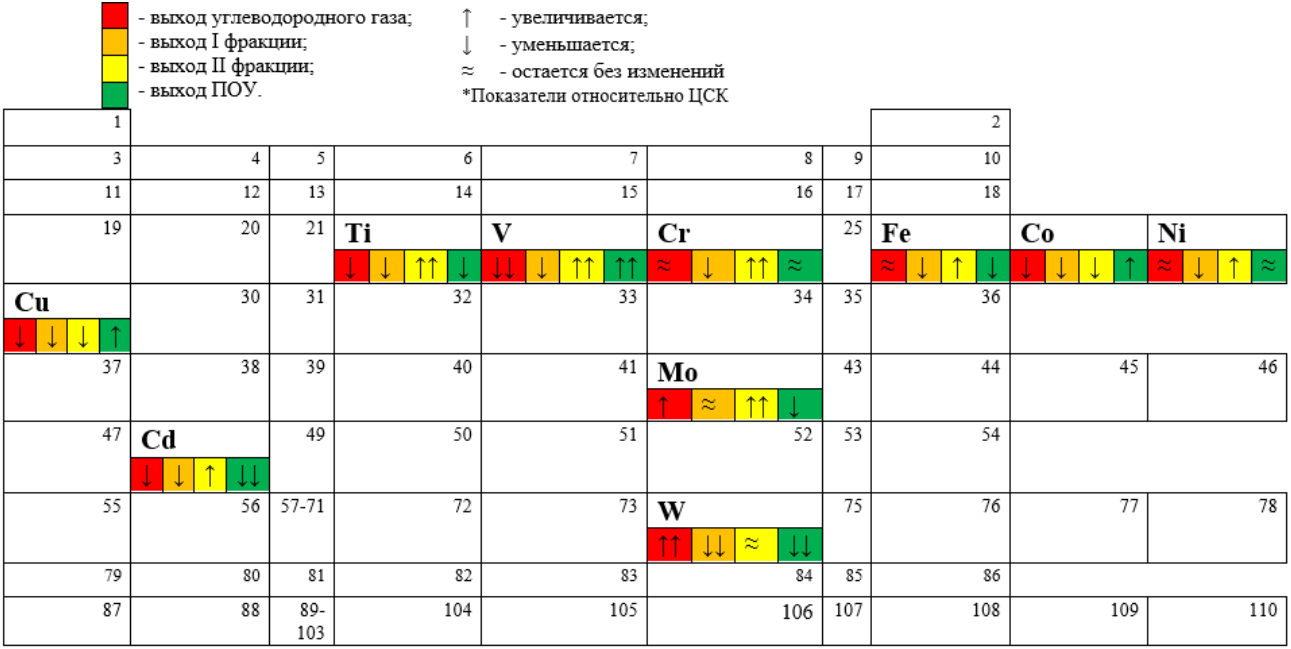



**Рис. 20. Влияние природы модификаторов на показатели процесса оксикрекинга вакуумного газойля***

# 5.ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦСК И Me/ЦСК

## Структурные свойства

Рентгенофазовый анализ подтвердил принадлежность исходного катализатора к цеолитам структуры фожазита. Сопоставление фазовых диаграмм модифицированных Me/ЦСК с исходным позволило установить наличие гетерозарядного изоморфного замещения катионов $Si^{4+}$ в кремнекислородном каркасе цеолитов катионами окислов модификаторов, что влечет за собой усиление кислотно-основных свойств каталитических систем. Так, для всех без исключения образцов, но в разной степени, были отмечены изменения дифракционных углов на дифрактограммах образцов цеолита после введения модификаторов, что указывает на трансформацию структуры кристаллической решетки цеолита под действием промотирующих агентов, их внедрение в каркас цеолита. Степень изменения параметров ячеек (рассчитывалась как отношение количества имеющих изменения параметров решетки рефлексов к общему количеству) от природы модификатора проиллюстрирована на рис.21. Как следует из приведенных данных, она изменяется симбатно ионным ($Э^{2+}$) и атомным ($Э^{0}$) радиусам выбранных элементов: от 11.8% для меди до 55.6% для титана.

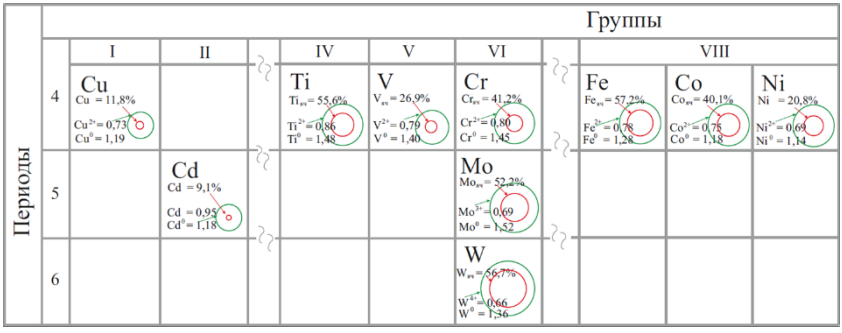



**Рис. 21. Влияние природы модификаторов на параметры ячеек**

Степень изменения параметров ячеек железа составляла 57.2%, немногим превышающая титан, что на наш взгляд связано с преобладанием в случае последнего 3-валентного иона, а в случае железа – 2-х. Заниженная относительно общей тенденции степень изменения параметров ячеек ванадия не является неожиданной, ввиду его более низких, чем у хрома и титана ионных ($Э^{2+}$) и атомных ($Э^{0}$) радиусов.

На изменения в структуре образцов ЦСК под влиянием модификаторов указывают изменения межплоскостных расстояний. Значения межплоскостных расстояний растут (относительно исходного ЦСК) симбатно радиусу вводимых элементов, изменяясь в последовательности (для рефлекса $2\Theta = 6.368$Å как имеющего наибольшее значение интегральной интенсивности):

V > Cr > Fe > W > Ni > Cd > Mo (2%) > Co = ЦСК.

Наряду с этим наблюдалось смещение пиков в сторону меньших углов. Эти данные указывают на наличие искажения цеолитного каркаса, а именно – увеличение параметров элементарной ячейки.

Рост содержания модификатора на примере молибдена приводил к значительному уменьшению межплоскостного расстояния, что указывает на прямую зависимость между концентрацией структурных примесей и структурой Me/ЦСК. По данным РФА, в составе модифицированных образцов помимо фаз фожазита, каолина и соответствующих оксидов-модификаторов, в 10%-ном молибденсодержащем образце было установлено образование нового соединения - молибдата алюминия $Al_2(MoO_4)_3$. Анализ значений ОКР позволил поделить все образцы на 3 категории: I – для которых ОКР уменьшилась (Ni, V, W), II - увеличилась (Fe, Co, Mo, Cr), III – осталась без изменений (Cd). На основании результатов СЭМ можно предположить, что уменьшение показателя ОКР для никеля, ванадия и вольфрама не связано с повышением дисперсности частиц, что обычно приводит к увеличению активной поверхности катализатора и, соответственно, повышению показателя ОКР, а может быть обусловлено увеличением концентрации дефектов в них.

## Текстурные свойства

Полученные с использованием СЭМ данные указывают на изменение размерности частиц модифицированных образцов при сохранении сферической формы. Используя данные о морфологических особенностях модифицированных образцов ЦСК, мы сопоставили их с проявляемой этими каталитическими системами активностью (рис.22). Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что для проявления высокой каталитической активности необходимо, чтобы модифицированный ЦСК состоял в подавляющем большинстве (не менее 55%) из частиц размерностью до 60 мкм. Различия в дисперсном ряде частиц могут быть обусловлены различиями в степени взаимодействия между прекурсорной фазой модификаторов и химически идентичным ЦСК.

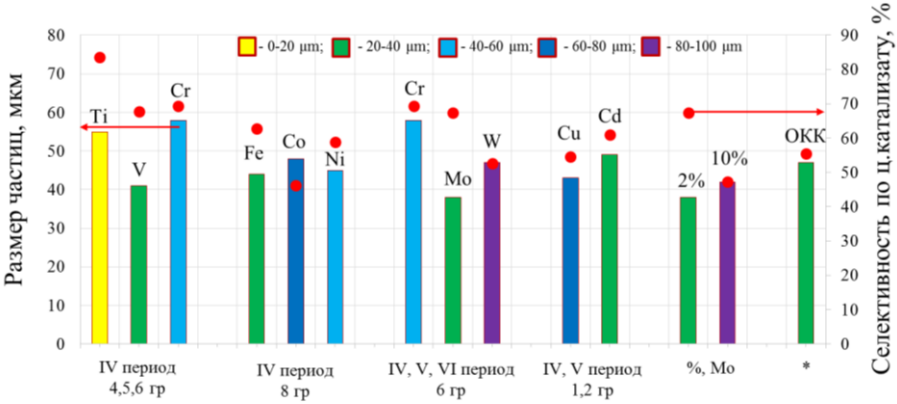



**Рис. 22. Взаимосвязь селективности по целевым фракциям и преобладающей размерности частиц от природы модификатора.**

## Термические свойства

У всех рассматриваемых образцов было установлено наличие двух областей. Первая -это хорошо выраженный симметричный эндотермический пик, связанный с удалением химически связанной воды. Вторая область представляет собой двойной перекрывающийся экзотермический эффект в интервале 280-690°.

Наличие точек перегиба на кривой ДТА между двумя экзоэффектами указывает на наличие на поверхности образцов продуктов, окисление которых вызывает термические эффекты, сосредоточенные в узком интервале температур и близко расположенные друг к другу на кривой ДТА (II экзо- и III экзо-). Эти два экзотермических эффекта свидетельствуют о наличии различных по качественному составу компонентов продуктов уплотнения (продуктов окислительного уплотнения – ПОУ в интервале 278-600°С и продуктов уплотнения, не содержащих кислорода – ПУ в интервале 377-831,2°С). Основанием для подобной интерпретации являются данные термического анализа образца катализатора, участвующего в КК, а также состав продуктов уплотнения, определенный для образца катализатора, участвующего в процессе ОКК, составной частью которых является кислород.

Мы можем с определённой долей вероятности судить о характере КС-групп ПОУ. Так температурный интервал II экзо- эффекта у Cd-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-содержащих (до 550°С) – свидетельствует о наличии лактонных групп, а W-, V-, Ti-, Cr-, Mo-содержащих образцах - и лактонных и ангидридных групп в составе ПУ. Максимум данного экзотермического пика также имеет различные значения для этих 2-х групп: 446-482°С для W-, V-, Ti-, Cr-, Mo-, 482-501°С для Cd-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-содержащих образцов. То, что выгорание ангидридных групп, которое приходится на второй экзотермический эффект (III экзо-) проходит в пределах значительно более низких температур, чем характерные для ПУ, образующихся при КК (не содержащих КСС), указывает на то, что последние фактически не образуются в присутствии W-, V-, Ti-, Cr-, Mo-. Эти данные хорошо согласуются с результатами компонентного состава катализатов, в частности содержания КСС.

Присутствие структур карбонатного и карбоксилатного типа на поверхности оксидных катализаторов является следствием прочной необратимой адсорбции ненасыщенных кислородсодержащих углеводородов, которые далее превращаются в продукты глубокого окисления. Также вклад в образование продуктов

окисления может вносить последующее доокисление частично окисленных структур.

Отработанный ЦСК, который участвовал в гетерогенном каталитическом оксикрекинге, имел наиболее высокий, ассиметричный и сильно растянутый по температурной шкале III-экзотермический эффект. Это указывает на медленное протекание процесса окисления, вероятно связанного с наличием стойких кислороду олигомерных и/или поликонденсированных ароматических молекул в составе отложений, оставшихся на поверхности катализатора. Потеря массы образца ЦСК от этого термического эффекта также является наибольшей (12.0 мас %) среди всех рассматриваемых.

Наблюдения за распределением кокса по длине слоя катализатора позволили установить, что закоксовывание в процессе оксикрекинга вне зависимости от природы модификатора протекало по последовательному маршруту (восходящий профиль коксоотложения по высоте реактора, что не исключает интенсивно протекающего доокисления ПОУ в поверхностном слое катализатора. В отличие от процесса ОКК, в условиях традиционного КК распределение кокса по высоте реактора имело нисходящий профиль.

## К вопросу о кислотно-основных центрах катализаторов оксикрекинга

В рамках проводимых исследований была изучена активность ЦСК и модифицированных Me/ЦСК-систем в процессе изомеризации бутена-1, а также был проведен сравнительный анализ полученных экспериментальных данных с результатами ОКК. Характер кривой зависимости соотношения *цис*- /*транс*-бутен-2 от числа *d*-электронов полностью идентичен выходу целевой фракции (как меры активности) от числа *d*-электронов (рис.23 *а*). Образцы, для которых получены значения *цис*- /*транс*-бутен-2, близкие к единице, обладают выраженной льюисовской кислотностью – это титан, хром, вольфрам, молибден и кобальт.

Значения соотношения бутен-1/*транс*-бутен-2 позволяют получить информацию как об общей изомеризующей активности, так и о бренстедовской кислотности (рис.23 *б*). Наименьшей изомеризующей активностью обладает медь. Выраженной льюисовской кислотностью обладают титан и вольфрам.

Обращает на себя внимание то, что титан и вольфрам одина-

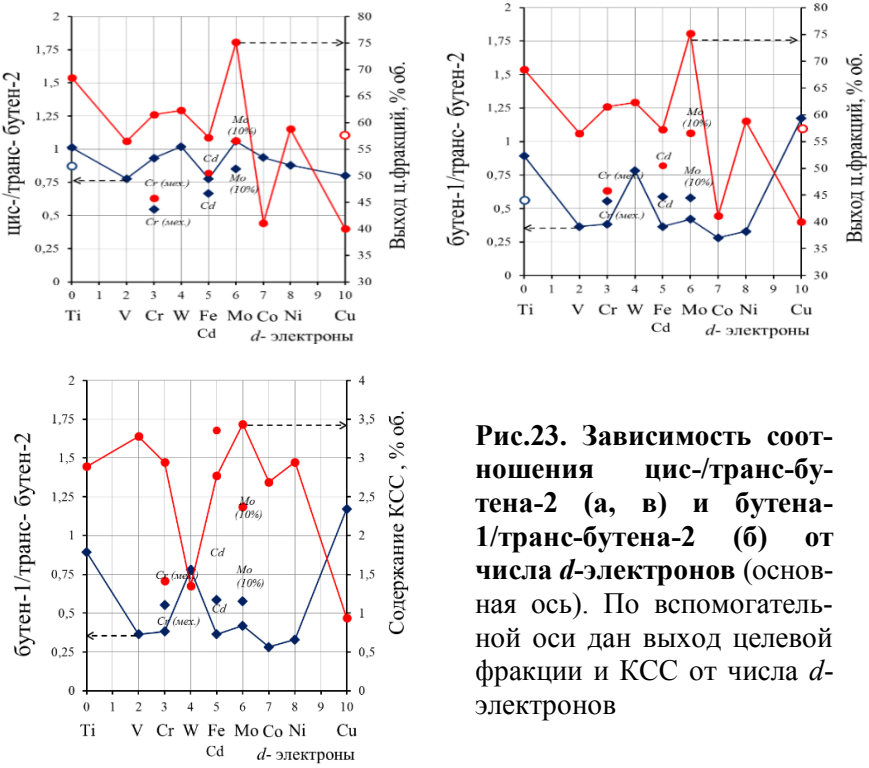



**Рис.23. Зависимость соотношения цис-/транс-бутена-2 (а, в) и бутена-1/транс-бутена-2 (б) от числа *d*-электронов** (основная ось). По вспомогательной оси дан выход целевой фракции и КСС от числа *d*-электронов

ково положительно влияют не на один конкретный тип кислотности, а на оба, тогда как молибден только на льюисовскую. При этом показатели активности именно этих трех модификаторов являются наибольшими, а молибдена – самым высоким. Напрашивается вывод, что в конечном счете окислительно-восстановительный механизм вносит наибольший вклад в выход целевых жидких фракций. Возможно, что присутствие обоих типов кислотности у титана и вольфрама приводит к определенной конкуренции, вследствие чего у них меньшие показатели активности.

Косвенным подтверждением решающего вклада льюисовской кислотности являются показатели активности хрома (не обладает бренстедовской кислотностью) после титана, вольфрама и молибдена по выходу целевых фракций.

Отмечено, что катализаторы имеющие высокие значения соотношения бутен-1/ *транс*-бутен-2, проявляют высокую активность в процессах окисления, что в условиях ОКК сопровождается образованием КСС (рис.23 в). Полученная зависимость выхода КСС от числа *d*-электронов (рис.18) хорошо согласуется с двухпиковой «картиной» Даудена и др. Данные об изменении активности модификаторов от числа *d*-электронов в реакциях образования КСС позволили установить, что максимальный показатель был получен у элементов с электронной конфигурацией $d^2$-$d^3$ (ванадий и хром), $d^6$ (молибден) и $d^8$ (никель); минимальная активность была установлена для элементов, находящихся в начале ($d^0$, титан), центре ($d^4$, вольфрам) и в конце ряда ($d^{10}$, медь). Именно электронное строение модификаторов ответственно за их активность в реакциях, протекающих по окислительно-восстановительному механизму. Полученные результаты интерпретируются исходя из теории кристаллического поля и являются следствием симметрии *d*-орбиталей переходных металлов.

## Обсуждение особенностей поверхностно-объемных стадий и возможных механизмов реакций, протекающих при каталитическом оксикрекинге ВГ

Результаты, полученные методом раздельного калориметрирования (рис.24) позволили установить, что процесс ОКК протекает по гетерогенно-гомогенному механизму, причем в первые 200 с происходящий разогрев поверхности ЦСК указывает на превалирование гетерогенных стадий процесса, тогда как при длительности свыше 200 с наблюдается практически экспоненциальное повышение $\Delta t$ (разогрев объема газа), что свидетельствует о росте вклада гомогенных стадий. При вводе кислорода через боковой штуцер характер происходящего идентичен 1% ОКК, но

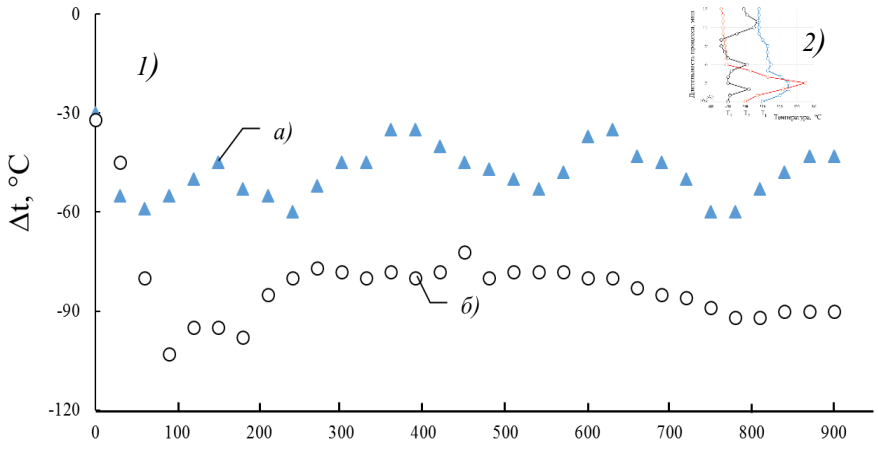



**Рис. 24. Изменение Δt от длительности процесса ОКК ВГ и места ввода кислорода (1) и динамика температур (2):** а - а – ввод кислорода сверху, наличие свободного объема над слоем; б - ввод кислорода в середину слоя катализатора. б – в свободном объеме над слоем катализатора ($T_1$), в центре ($T_2$) и в нижней части его слоя ($T_3$) в ходе процесса ОКК ВГ

с тем лишь отличием, что разница температур реакционного свободного объема и слоя катализатора почти двукратная. Характер кривой указывает на гетерогенное окисление, но, протекающее с меньшей интенсивностью (рис.24 а).

Температурные показатели, снятые в 3-х зонах: в свободном объеме над слоем катализатора, в центре и в нижней части его слоя (рис.24 б), указывают на то, что в ходе каталитического оксикрекинга ВГ катализатор находится в нестационарном состоянии - колебательная дезактивация сменяется периодом активности. Результаты, полученные методом раздельного калориметрирования позволили установить сильные отличия Δt у различных катализаторов (рис.25). Так, разогрев поверхности уменьшался в ряду:

Ni > Co, Fe, V, Cd >> Mo > W >> Ti >> Cu, Cr
60°C 50°C 30°C 20°C 0°C (-30), (-40)°C

Это позволяет сделать вывод о том, что доля гетерогенной стадии при оксикрекинге ВГ в присутствии этих катализаторов сильно отличается, а именно доля гетерогенной стадии при оксикрекинге, сопровождающейся образованием КСС, в присутствии первых 5-ти металлов (Ni, Co, Fe, V, Cd) превышает таковую в присутствии последующих 2-х (Mo, W). Доля гетерогенной стадии в присутствии Ti вероятнее всего сведена к минимуму, а для Cu и Cr – вообще отсутствует. Ввод хрома методом механического смешения также приводит к смене гомогенной стадии на гетерогенную. По нашему мнению, количество температурных пульсаций, «гистерезиса» в основном определяется реакциями между поверхностными носителями цепей, десорбцией молекулярных продуктов, изменением эффективности гетерогенного обрыва в зависимости от природы модификатора, нестационарностью свойств поверхности катализатора.

Установленные в ходе настоящего исследования данные, позволяют расположить исследуемые 10 оксидов металлов согласно области протекания реакций в ходе оксикрекинга на три группы с соответствующим механизмом:

I. гетерогенная – в присутствии Ni-, Co-, Fe-, V- и Cd/ЦСК;
I. гетерогенно-гомогенная - в присутствии Mo-,W- и Ti/ЦСК, причем в присутствии последнего с явным преобладанием гомогенной стадии;
II. гомогенная – в присутствии Cu- и Cr/ЦСК.

Эти результаты позволяют предположить, что вероятно именно «выключенная» поверхность является причиной относительно низкой активности Cu- и Cr/ЦСК в процессе оксикрекинга ВГ.

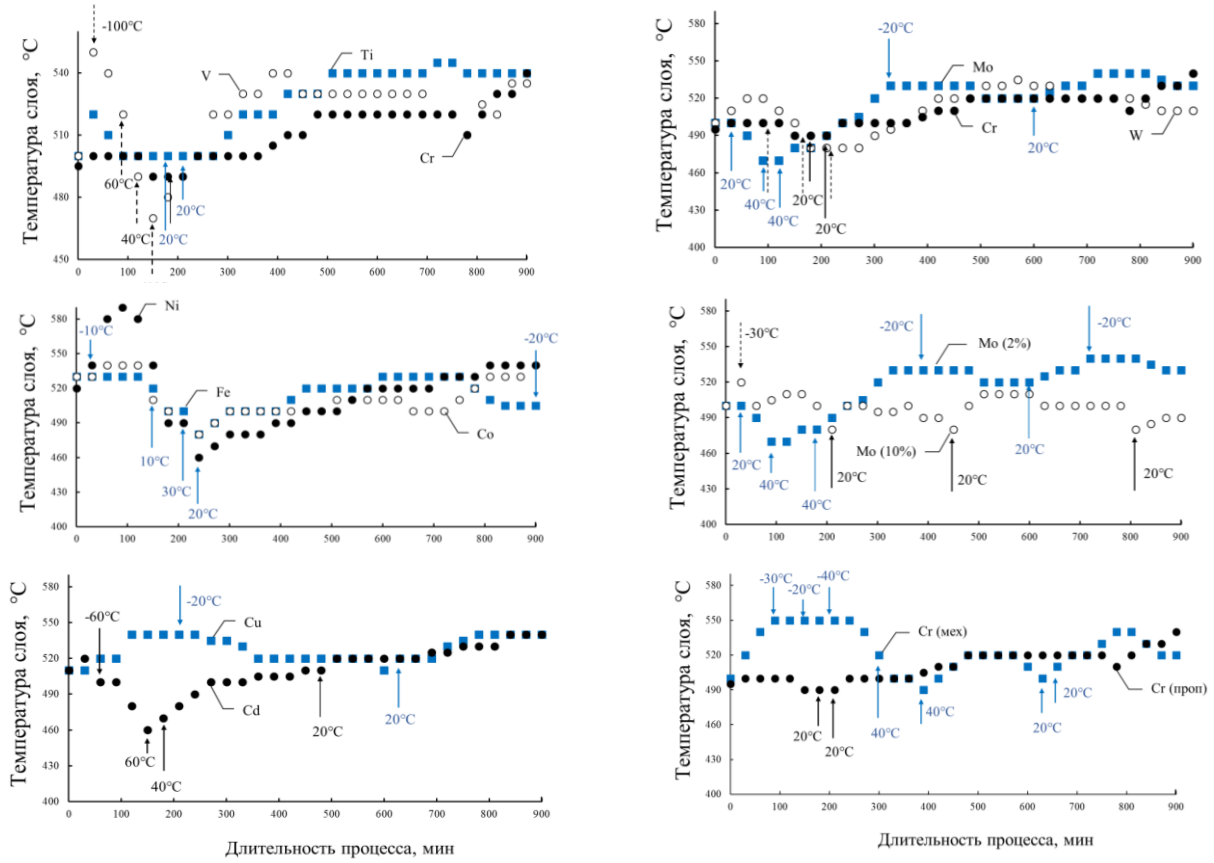



**Рис. 25. Временной температурный профиль слоя катализатора от природы модификатора: а-Ti, V, Cr, б-Fe, Co, Ni, в-Cu, Cd, г - Mo, W, Cr., д - количества модификатора – молибдена (2 и 10%), е - метода ввода модификатора**

# 5.ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКСИКРЕКИНГА ВГ, РАЗРАБОТКА ДИНАМИЧЕСКОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Учитывая сложность компонентного состава ВГ и продуктов его ОКК все углеводороды, были поделены на 8 узких фракций в соответствии с числом атомов углерода: $C_1$-$C_4$, $C_5$-$C_9$, $C_{10}$-$C_{12}$, $C_{13}$-$C_{16}$, $C_{17}$-$C_{21}$, $C_{22}$-$C_{30}$, $C_{31}$-$C_{35}$ и $C_{36}$-$C_{40}$. Фракции с $C_1$ до $C_{21}$ были приняты в качестве целевых [46-48,47,57].

"Кривые Зельдовича" подтверждают совместный гомогенно-гетерогенный механизм реакции, исключая однозначный вклад только объема или только поверхности катализатора. На это указывает резкий рост кажущейся энергии активации при повышении температуры до 550°С, т.е. образование КСС во всех фракциях и углеводородов $C_{17}$-$C_{40}$ протекает с участием радикалов при практически «выключенном» катализаторе, что и влечет за собой падение скорости гетерогенных стадий процесса.

На основании полученных числовых значений энергий активации и анализа графиков (рис. 26 а), можно выделить следующие области, в которых происходит процесс образования КСС: $C_1$-$C_4$, $C_{13}$-$C_{16}$ и $C_{17}$-$C_{21}$ в промежуточной области между кинетической и внутридиффузионной. Образование КСС в диапазоне фракции $C_5$-$C_9$ происходит во внешнепереходной области между внутридиффузионной и внешнедиффузионной. Кривая температурной зависимости наблюдаемых констант скорости реакции образования КСС в сырьевой тяжелой фракции $C_{22}$-$C_{30}$ указывает на то, что при температуре 500°С процесс лимитируется исключительно внешнедиффузионной областью с переходом во внешне-кинетическую при повышении температуры до 550°С.

Построенные в координатах Аррениуса кривые температурной зависимости наблюдаемых констант скорости реакции образования углеводородов в целевых и исходных фракциях представлены на рис. 26 б.

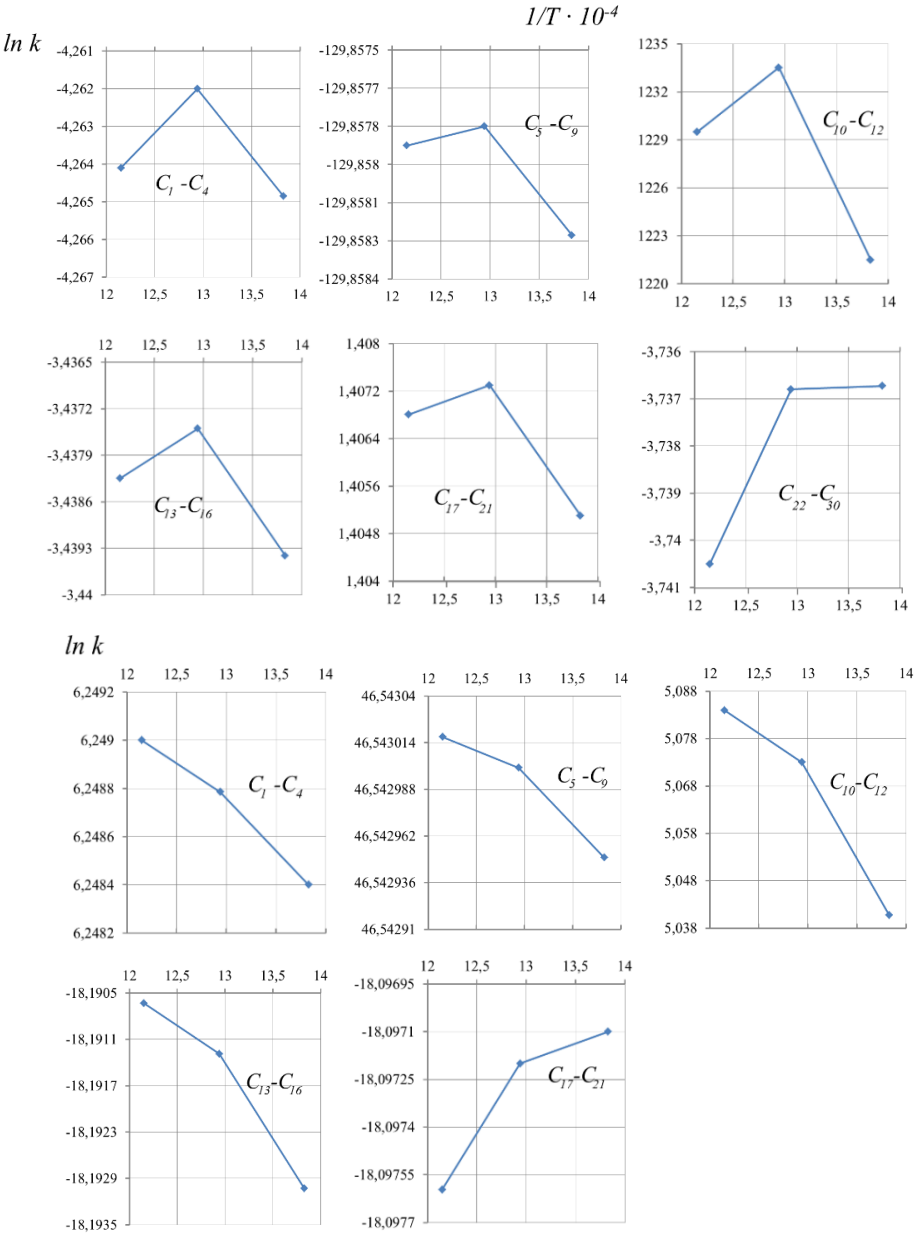



**Рис. 26. Зависимость констант скоростей реакции образования углеводородов от обратной температуры.**

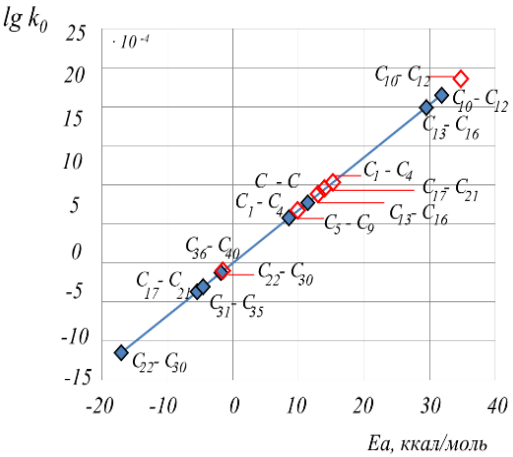


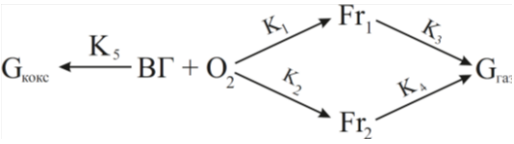

**Рис. 27.Компенсационный эффект при оксикрекинге вакуумного газойля на ЦСК:**

- углеводороды,
- КСС.

Рассмотрим, как изменяется область протекания реакции с изменением условий ее проведения [46-48,47,57]:

- во всем интервале температур кривые целевых фракций $C_1$-$C_9$ имеют практически прямолинейный вид, с небольшим перегибом при 500°С, на основании чего предполагается, что образование этих углеводородов лимитируется диффузией; изменение температуры влияет, но не существенно – с ростом температуры до 550°С процесс начинает тормозиться внешней диффузией;
- характер кривых 2-х фракций $C_{10}$-$C_{16}$ практически также идентичен – при температуре 450-500°С процесс происходит в кинетической области, переходя в внутренне-переходную с ростом температуры до 550°С, что также указывает на усиление диффузионного фактора;
- образование высокомолекулярных углеводородов, входящих в состав фракций $C_{22}$-$C_{30}$ при температуре 450-500°С происходит во внутренне-переходной области, а $C_{31}$-$C_{40}$ во внешнедиффузионной; с повышением температуры наблюдается устранение влияния диффузии, и образование высокомолекулярных углеводородов фракций $C_{17}$- $C_{40}$ переходит во внешне- кинетическую область.

Обнаружена линейная зависимость между предэкспоненциальным множителем и энергией активации (рис.27), что указывает на наличие компенсационного эффекта. Принимая во внимание кинетический компенсационный эффект и установленную нестационарность катализатора, можно составить следующую динамическую кинетическую модель процесса ОКК. Кинетическая схема ОКК:




$$\upsilon \cdot V_{кат} \frac{d(\alpha S_1)}{dG_{кат}} = \frac{f_1(K_{01}) e^{-\frac{f_1(E_1)}{RT}} K_1 P_1 \sqrt{K_2 P_2}}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5)^2}$$

$$\upsilon \cdot V_{кат} \frac{d(\alpha S_2)}{dG_{кат}} = \frac{f_2(K_{02}) e^{-\frac{f_2(E_2)}{RT}} K_1 P_1 \sqrt{K_2 P_2}}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5)^2}$$

$$\upsilon \cdot V_{кат} \frac{d(\alpha S_3)}{dG_{кат}} = \frac{f_3(K_{03}) e^{-\frac{f_3(E_3)}{RTP_3}} + f_4(K_{04}) e^{-\frac{f_4(E_4)}{RTP_4}}}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5)^2}$$

где $\upsilon$ - объемная скорость; $V_{кат}$ - объем катализатора; $P_1$ - парциальное давление газойля; $S_i$ – селективность образования фракций $i = 1,...5;$ R - универсальная газовая постоянная; T – температура.

На основе данных, полученных на лабораторной установке и обработанных методами математической статистики с использованием функции минимизации $F_k$:

$$F_k = \min \sum \left\{ \left[ \frac{(\alpha S_i)^э - (\alpha S_i)^P}{(\alpha S_i)^э} \right]^2 + \left[ \frac{(\alpha S_2)^э - (\alpha S_2)^P}{(\alpha S_2)^э} \right]^2 \right\},$$

получены следующие численные значения констант кинетической модели процесса оксикрекинга, составленной с использованием принципов компенсационного эффекта в гетерогенном катализе:

$A_1 = 64484; B_1 = 5075; D_1 = 2165; A_2 = 63255$

$B_2 = 6590; D_2 = 2530; A_3 = 60220; B_3 = 6040$

$D_3 = 2021; A_4 = 70540; B_4 = 7565; D_1 = 3141$

$M_1 = 0,000589; \Phi_1 = 4,830; M_2 = 0,000292; \Phi_2 = 16,870$

$M_3 = 0,00064; \Phi_3 = 10,316; M_4 = 0,00075; \Phi_4 = 9,656$

$\ln K_{\upsilon c} = 25.00; E_K = 48.650 \ ккал / моль.$

$K_i$ константы адсорбционного равновесия:

$$K_i = K_i^0 e^{\frac{Q}{RT}}$$

$K_1^0 = -\ 6.25;\ Q_1 = 8.0 \ ккал / моль;$

$K_2^0 = -11.75;\ Q_2 = 3 \ ккал / моль;$

$K_3^0 = -8.65;\ Q_3 = 7.0 \ ккал / моль;$

$K_4^0 = -3.46;\ Q_4 = 7.0 \ ккал / моль;$

$K_5^0 = 18.5;\ Q_5 = \ 4 \ ккал / моль.$

Адекватность динамической кинетической модели была проверена путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных по влиянию технологических условий на выход целевых фракций, а также значений погрешностей. Полученные значения позволили сделать вывод об адекватности модели и возможности ее использования при планировании объема и качества, получаемых в процессе оксикрекинга ВГ фракций, а также при проведении прогнозных и оптимизационных расчетов процесса.

# ВЫВОДЫ

**Разработаны научные и методологические основы процесса каталитического оксикрекинга вакуумного газойля в присутствии гетерогенных катализаторов.**

1. Разработана методика проведения каталитического оксикрекинга вакуумного газойля: установлены концентрационные пределы углеводородного сырья, окислителя и флегматизатора, а также принцип устройства реакционного пространства, обеспечивающие безопасное ведение процесса.
2. Установлены закономерности изменения выхода продуктов от параметров процесса, что позволило комплексно оценить влияние этих факторов. Доказана перспективность проведения каталитического оксикрекинга вакуумного газойля: степень превращения в присутствии промышленного катализатора крекинга ОМНИКАТ (ЦСК) при 550°С, длительности 900 с, степени окисления – 1%, времени контакта с катализатором – 1.7 с составляла 71.8 об. %. Выявлено, что температура и степень окисления оказывают одинаковое влияние на степень превращения вакуумного газойля и выход продуктов реакции, тогда как температура и время контакта – противоположное друг другу:

– наибольший выход фракции 195(200)-300°С (33.7%) был достигнут при температуре процесса 500°С, длительности 600 с, степени окисления – 1%, времени контакта –1.7 с;
– максимальный выход углеводородного газа (35.1 об. %) был зафиксирован при температуре процесса 500°С, длительности 900 с, степени окисления – 2%, времени контакта –1.7 с.

3. Впервые проведен скрининг 10-ти оксидов-модификаторов: Cu, Ti, V, Cr, Fe, Co Ni, Cd, Mo и W. Выявлены основные различия в поведении каталитических систем. По полученным данным построены ряды активности (по суммарному выходу светлых фракций): Mo > Ti > Cr > Ni > Fe > W > V > Cd > Co > Cu.
4. Впервые показано, что подбор условий процесса оксикрекинга и состава каталитических систем позволяет изменять

качественный углеводородный состав целевых фракций: установлены закономерности распределения алканов, кислородсодержащих соединений и ароматических углеводородов в жидких целевых продуктах каталитического оксикрекинга вакуумного газойля. Установлено, что Me/ЦСК являются менее активными относительно образования кислородсодержащих соединений, чем ЦСК.

5. Впервые установлено, что оксикрекинг ВГ в присутствии Cr/ЦСК, W/ЦСК и Fe/ЦСК каталитических систем является эффективным процессом получения низкосернистых жидких продуктов - содержание дибензтифена и его $C_1$-$C_3$-гомологов снизилось на 97.39 отн. %.
6. Установлена связь между каталитическими, физико-химическими и кислотно-основными свойствами каталитических систем. Показано, что главным фактором, определяющим каталитическую активность модификаторов, является прочность связи металл-кислород базового катиона.
7. Проведена классификация вводимых модификаторов согласно их влиянию на кислотно-основные свойства каталитических систем и проявляемую ими активность: приводящие к увеличению бренстедовской кислотности – Ti и W; усиливающие льюисовскую кислотность – это Ti, W, Mo; не приводящие к каким-либо изменениям – Cr, Co, V, Ni, Fe, Cd и Cu. Ввод модификаторов первой и второй группы положительно сказывался на активности катализаторов оксикрекинга.
8. Температурные профили от условий процесса позволили установить, что каталитический оксикрекинг вакуумного газойля в присутствии ЦСК происходит в условиях нестационарности, при 500°C наблюдается температурное «окно», при котором вклад гомогенной и гетерогенной стадий практически идентичен, а выход кислородсодержащих соединений максимален. Анализ температурных профилей при использовании различных модификаторов позволил выявить, что высокая активность процесса оксикрекинга вакуумного газойля характерна для систем, в которых процесс протекает по поверхностно-объемному механизму.

9. Определены кинетические и активационные параметры каталитического процесса оксикрекинга вакуумного газойля при использовании ЦСК. Установлено наличие компенсационного эффекта.

**Основные результаты исследований опубликованы в работах:**


1. Абуль-Футух, Т.М. Проблемы производства экологически чистых бензинов / Т.М.Абуль-Футух, Э.А.Гусейнова, К.Ю.Аджамов //НАНА, Журнал химических проблем, - Баку: - 2010. №3,-С.394-405.
2. Абуль-Футух, Т.М. Влияние режима подготовки катализатора крекинга на его эксплуатационные качественные показатели / Т.М.Абуль-Футух, Ф.Ф.Мамедов, Х.М.Джалилова, Гусейнова Э.А. [и др.]// НАНА, Журнал химических проблем, - Баку: - 2011. №3, - С.411-415
3. Zeynalov, E.T. Selittərkibli katalizator üzərində heksanın çevrilməsi/ E.T.Zeynalov, F.Z.Abuzərli, E.Ə.Hüseynova, K.Y.Əcəmov //“Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” ETİ Elmi əsərləri, - Bakı: - 2013, S.161-163
4. Мурсалова, Л.А. Особенности превращения н-гептана в присутствии цеолитсодержащего катализатора / Л.А.Мурсалова, М.Р.Салаев, Гусейнова Э.А., К.Ю.Аджамов // Научные труды НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», - Баку: - 2013, - С.154-160
5. Мурсалова, Л.А. Каталитический крекинг озонированного сырья / Л.А.Мурсалова, М.Р.Салаев, Гусейнова Э.А., К.Ю.Аджамов //II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», - Новосибирск: - 2014. Т.2, - С.321
6. Мурсалова, Л.А. Превращения н-гексана на катализаторе крекинга / Л.А.Мурсалова, Э.А. Гусейнова, С.Ю.Юсубова, К.Ю.Аджамов // Материалы семинара участников НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», - Баку: - 2014, - С.136-139.
7. Аджамов, К.Ю. Каталитический крекинг вакуумного газойля в присутствии кислорода/ К.Ю.Аджамов, Л.А.Мурсалова, Э.А.Гусейнова //Тезисы докладов VIII Всероссийскй

конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев -2014», - Санкт-Петербург: - 2014, - С.238
8. Мурсалова, Л.А. Каталитический оксикрекинг вакуумного газойля / Л.А.Мурсалова, Гусейнова Э.А., К.Ю.Аджамов // AMEA, Azərbaycan kimya jurnalı, - Баку: - 2014. №3, - С..37-42
9. Мурсалова, Л.А. Превращения н-алканов $C_6$-$C_7$ на цеолитсодержащем катализаторе крекинга/ Л.А.Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю.Аджамов, Т.М.Абуль-Футух /НАНА, Журнал химических проблем, - Баку: - 2014. №4, - С.413-418
10. Мурсалова, Л.А. Инфракрасные спектры озонированного вакуумного газойля/ Л.А.Мурсалова, Гусейнова Э.А., К.Ю.Аджамов. //Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illiyinə həsr olunmuş neft-kimya sintezi üzrə respublika elmi praktiki konfransın materialları, - Bakı: - Dekabr, 2014, - С.75-80
11. Мамедов, Н.А. К вопросу о влиянии озона на физико-химические свойства вакуумного газойля/ Н.А.Мамедов, Ш.Ш.Алекберов, У.Б.Рзаева, Л.А. Мурсало [и др.]// Xəzərneft-yataq»-2014, Elmi-təcrübi konfrans, - Bakı: - 2014, - С.296-300
12. Мурсалова, Л.А. Образование продуктов уплотнения в процессе окислительного каталитического крекинга/ Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, М.Р.Салаев, У.Б.Рзаева [и др.] //НАНА, Тезисы докладов Респ.научной конференции, посвященной 90-летнему юбилею акад.Т.Шахтахтинского, - Bakı: - 2015, - С.66
13. Мурсалова, Л.А.. Об озонировании и крекинге вакуумного газойля/ Э.А. Гусейнова, К.Ю. Аджамов, З.М. Микаил-заде [и др.]// Научные труды НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», - Bakı: - 2015.Cild XVI, - С.390-410
14. Guseinova, E.A. Features of the zeolite containing catalysts of oxidative catalytic cracking by thermal analysis/ Л.А. Мурсалова, E.A.Guseinova, L.A.Mursalova, M.R.Salayev, K.Y.Adzhamov// EuropaCat XII. Absrtacts XII European Congress on Catalysis Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources, Kazan: -2015, - pp.1454-1455
15. Зейналов, Э.Т. Влияние метода активации на активность никелевого катализатора/ Э.Т. Зейналов, Э.А. Гусейнова, Н.Н. Багирова, К.Ю. Аджамов //Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, - Bakı: - 2016. Т.8. №2, - С.72-78
16. Мурсалова, Л.А. Влияние озонирования на элементный состав вакуумного газойля / Л.А. Мурсалова, М.Р. Салаев, Э.А.,

Гусейнова, К.Ю. Аджамов// Сборник тезисов XI Всероссийской научно-технической конференции "Актуальные проблемы развития НГК России", РГУ им. И.М. Губкина, Москва: - 2016,- С.152
17. Мурсалова, Л.А. Влияние озонирования на поверхностные свойства вакуумного газойля/ Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю. Аджамов, К.Б.Рустамова // Тезисы докладов IX Бакинской Международ-ной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, - Баку: - 2016, - С.132
18. Мурсалова, Л.А. Кислотно-основные свойства цеолитсодержащего катализатора крекинга в процессе изомеризации бутен-1 / Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю. Аджамов // Журнал физической химии, - Москва: - 2016. Т.90. №8 - С. 1163-1169
19. Adjamov, K.Y. Research seal products zeolite catalyst oxide cracking of vakuum gas oil / K.Y.Adjamov, E.A.Guseinova, L.A.Mursalova, M.R.Salayev // XV İnternational Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016),- 2016, - pp.13-15
20. Мурсалова, Л.А. Спектроскопические особенности озонированного вакуумного газойля / Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю.Аджамов //AMEA, Gəncə Regional Elmi Mərkəzinin Xəbərlər Məcmuəsi, AMEA Gəncə Regional Elmi Mərkəzi, - Gəncə: - 2016.№ 3 (65), - C.40-46
21. Мурсалова, Л.А. Сравнительный анализ термической и адсорбционной очистки озонированного вакуумного газойля/ Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю. Аджамов// AMEA, Kimya problemleri, - Баку: - 2016, №3,- С.277-284
22. Мурсалова, Л.А. Расчет оптимальных условий проведения процесса окислительного каталитического крекинга вакуумного газойля/ Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю. Аджамов//PAHTEI, Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri, - Баку: - 2016. Т.18. №3, - С.77-84
23. Mürsəlova, L.A. Ozonlaşdırılmış vakuum qazoylun katalitik krekinqi / L.A. Mürsəlova, E.Ə.Hüseynova, K.Y. Əcəmov// «Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya» ETİ-nin Elmi əsərləri, - Баку: -Dekabr 2016. Cild XVII, - S.401-406
24. Мурсалова, Л.А..Применение озонолиза для облагораживания сырья каталитического крекинга/ Л.А. Мурсалова, Э.А.

Гусейнова, К.Ю. Аджамов// Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, - Баку: - 2017.Cild 9. №1, - C.69-74
25. Mürsəlova, L.A. Oksidləşdirici katalitik krekinq prosesində yaranan sixlaşma məhsullarinin xüsusiyyətləri/ L.A. Mürsəlova, E.Ə.Hüseynova, K.Y.Əcəmov// Akademik B.Q.Zeynalovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Neftkimya sintezi və mürəkkəb kondensləşmiş sistemlərdə kataliz" mövz.beyn. elmi-texniki konfrans, - Bakı: - 2017, - S.66.
26. Guseinova, E.A.Investigation of the catalytic cracking process in presence of oxygen and ozone / E.A.Guseinova, K.Y.Adzhamov// ITWCCST 2017, BAKU, ASOİA, Azerbaijan, - P.170.
27. Гусейнова, Э.А. О природе активных центров бицеолитного катализатора в процессе (окислительного каталитического) оксикрекинга вакуумного газойля / Э.А.Гусейнова//Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, - Баку: - 2017. Т.9. №3, - С.104-110.
28. Гусейнова, Э.А. Предполагаемые пути превращения вакуумного газойля в условиях окислительного каталитического крекинга (оксикрекинга) / Э.А.Гусейнова, Л.А. Мурсалова, С.А. Мамедханова, Г.Ч. Дадаева [и др.]// AMEA, Журнал химических проблем, - Баку: - 2017(15). 3, - С.283-290.
29. Гусейнова, Э.А. В кн.: Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза Глава 8. Роль каталитического крекинга. Состояние и перспективы развития. Уфа Издательство «Нефтегазовое дело»:, - 2017, - С.179-211.
30. Huseynova, E.A. Influence of ozonolysis on group hydrocarbon and elementary composition of vacuum gas oil / E.A. Huseynova, L.A.Mursalova, N.N.Bagirova, F.A.Khashimov [et al]// AMEA, Azərbaycan kimya jurnalı, - Baku: - 2017.№4, - pp.6-11.
31. Гусейнова, Э.А.. Изомеризация н-гексана в присутствии нанесенных титаноксидных катализаторов / Э.А Гусейнова., М.Р. Салаев, Н.Т. Алиева, К.Ю. Аджамов // Химия и технология топлив и масел, - Москва: - 2018. Т.606. №2, - С.8-13.
32. Гусейнова, Э.А. Изомеризация бутен-1 на сульфатированном диоксиде титана / Э.А.Гусейнова, М.Р.Салаев, М.Р.Аль-Баттботти, К.Ю.Аджамов [и др.] // Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, - Баку: - 2018. №3, - С.89-96
33. Салаев, М.Р. Особенности формирования нанесенного диоксида титана на основе рентгенофазовых исследований/ М.Р.Салаев, Э.А. Гусейнова, К.Ю.Аджамов, С.Э.Юсубова [и

др.]// Материалы международной научно-практической конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018», - Курск:- 2018, - С.101-103.
34. Гусейнова, Э.А. Влияние условий оксикрекинга вакуумного газойля на показатели процесса// Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, - Баку: - 2018.Т.10. №4, - С.82-89.
35. Салаев, М.Р. Влияние добавок сульфат-аниона на фазовый состав и структуру диоксида титана / М.Р. Салаев, Э.А. Гусейнова, М.Р.Аль-Баттботти, К.Ю.Аджамов [и др.] //Журнал прикладной химии, - Москва: - 2018. Т.91. № 6, - С.786-792.
36. Əcəmov, K.Y. ИК-17-1 katalizatorun iştiraki ilə katalitik krekinq prosesinin tədqiqi / K.Y.Əcəmov, E.Ə.Hüseynova, L.A.Mürsəlova, F.A.Nurəliyeva //AMEA Gəncə Regional Elmi Mərkəzinin Xəbərlər Məcmuəsi, - Gəncə: - 2019. № 1 (75), - S.44-51.
37. Салаев, М.Р. ИК-спектроскопическое исследование сульфат-анионсодержащего оксида титана / М.Р.Салаев, Э.А. Гусейнова, С.Э.Юсубова, М.Р.Аль-Баттботти [и др.]//Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, - Bakı: - 2019. №3, - S.71-79.
38. Гусейнова, Э.А. Групповой состав ароматических углеводородов в продуктах оксикрекинга вакуумного газойля / Э.А. Гусейнова// Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, - Bakı: - 2019.Cild 11. №2,- S.70-76
39. Гусейнова, Э.А. Расчетное определение условий проведения процесса оксикрекинга вакуумного газойля / Э.А. Гусейнова, Л.А.Мурсалова, Н.Н.Багирова, К.Ю.Аджамов //Журнал «Нефтехимия», - Москва: - 2019, Т. 59, №2, - С. 172-177.
40. Аджамов, К.Ю.Термогравиметрический анализ катализаторов оксикрекинга, подвергнутых регенерации/К.Ю.Аджамов, Э.А. Гусейнова, Л.А.Мурсалова, С.Р.Сафарова// Azerbaijan Journal of Chemical News, - Baku: - 2019, №1, - P.24-30
41. Гусейнова, Э.А. Термический анализ катализатора оксикрекинга,подвергнутого окислительной регенерации / Э.А. Гусейнова, С.Р.Сафарова, Л.А.Мурсалова, К.Ю.Аджамов// AMEA-nın Akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft kimya prosesləri institutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş "Müasir kimyanin aktual problemləri" mövzusunda beynəlxalq elmi konfrans, - Bakı: - 2019, S.350
42. Əcəmov, K.Y. Katalitik krekinq prosesində kombinəli qurğunun tətbiqi / K.Y.Əcəmov, E.Ə.Hüseynova, Z.M.Mikayıl-zadə,

M.N.Əsgərova //AMEA, Gəncə bölməsi «Xəbərlər məcmuəsi», - Gəncə: - 2019.№ 2 (76), - S.69-76.
43. İbadova, R.C. Yüngül piroliz qətranlarının "Nikel kizelqur üzərində" katalizatorunun iştiraki ilə hidrogenləşməsi /R.C.İbadova, E.Ə.Hüseynova, K.Y. Əcəmov //"Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya" ETİ Elmi əsərləri, - Bakı: - 2019, - S.241-247
44. Əcəmov, K.Y.Katalitik krekinq prosesinin xammalının maye fazalı oksidləşdirici kükürdsüzləşmə prosesinin tədqiqi / K.Y.Əcəmov, E.Ə.Hüseynova, A.A.Teymurova, L.A.Mürsəlova // Azerbaijan Journal of Chemical News, - Bakı: - 2019, N2 s.21-26.
45. Сафарова, С.Р. Влияние температуры на процесс регенерации катализаторов оксикрекинга по данным термического анализа/ С.Р.Сафарова, К.Ю.Аджамов, Гусейнова Э.А., Л.А.Мурсалова //"Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya" ETİ Elmi əsərləri, - Bakı: - 2019, - S.248-259.
46. Guseinova, E.A. Kinetic parameters of formation of oxygencontaining compounds in the vacuum gas oil oxycracking process / E.A.Guseinova, K.Yu.Adzhamov, S.R.Safarova // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, - Budapest, Hungary: - Fevral, 2020. V.129, N2, - pp. 925–939.
47. Guseinova, E.A. Formation kinetics of hydrocarbon compounds in the vacuum gas oil oxycracking process / E.A.Guseinova, K. Yu.Adzhamov, L.A. Mursalova & S.R.Safarova //Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, - Budapest, Hungary: - 2020.V. 131, N4, - pp. 57–74.
48. Гусейнова, Э.А. Расчет кинетических параметров образования кислородсодержащих углеводородов//Azerbaijan Journal of Chemical News, - Baku: - - 2020, Vol.1, N 1, P. 60-67
49. Guseinova, E.A. Influence Of Temperature On Fractional Composition Of Products Oxycracking Vacuum Gasoil / E.A.Guseinova, K.Yu. Adzhamov, S.R. Safarova, L.A. Mursalova // Book of abstracts International Conference On Actual Problems Of Chemical Engineering, Dedicate To The 100th Anniversary Of The Azerbaijan State Of Oil And Industry University, - Baku: Azerbaijan, - 2020, - p.42.
50. Гусейнова, Э.А. Влияние технологических параметров на фракционный состав продуктов оксикрекинга вакуумного газойля /Э.А. Гусейнова //"Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya" ETİ Elmi əsərləri, - Bakı: - 2020, - S.81-94.

51. Hüseynova, E.Ə. Katalitik krekinq prosesinə naften turşusu əlavələrinin təsirinin öyrənilməsi / E.Ə.Hüseynova, K.Y. Əcəmov, E.T. Zeynalov, İ.D. Aslanova [və b.]// "Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya" ETİ Elmi əsərləri, - Bakı: - 2020, - S.147-155.
52. Adjamov, K.Y. Some Aspects Of Oxycracking Catalysts Regeneration / K.Y.Adjamov, E.A.Huseynova, L.A.Mursalova, S.R.Safarova //Azerbaijan Chemical Journal, - Baku: - - 2020. N1, pp.77-81.
53. Гусейнова, Э.А. Влияние природы модификатора на фракционный состав катализата оксикрекинга вакуумного газойля / Э.А.Гусейнова // Наука. Техника. Технологии. – Краснодар: - 2021, № 1, - С.246-251
54. Гусейнова, Э.А. Зависимость фракционного состава продуктов оксикрекинга вакуумного газойля от температуры /Э.А.Гусейнова //Сборник тезисов "IV Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ»", - Казань: 2021, - С. 698-699.
55. İbadova, R.C. Hydrogenation of the light pyrolysis resin via the presence of catalyst "over surface of nickel kiselgur" /R.C.İbadova, E.A.Guseinova // PAHTEI, Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri, - Baku: - - 2021. Cild 23, №5, - pp.16-20.
56. Гусейнова, Э.А., Микаил-заде З.М. Выделение хрома из отработанного катализатора крекинга / Э.А. Гусейнова, З.М. Микаил-заде//Материалы V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», - Суздаль:- 2021, - с.307-309.
57. Guseinova, E.A. The kinetic characteristic of the vacuum gas oil`s oxycracking / E.A.Guseinova, K.Yu.Adzhamov, S.R.Safarova// Book of Abstracts 2nd İnternational Conference on Reaction Kinetics, Mechanizms and Catalysis, RKMC2021, - Budapest, Hungary, - 2021, - p.118.
58. AR Patenti: İXTİRA Vakuum qazoylum emal üsulu, İ 2021 0076, 23.07.2021, Рамазанова, Э., Аджамов, К.Ю., Гусейнова, Э.А., Мурсалова, Л. А.
59. Guseinova, E.A. Separation Of Chromium From Used Cracking Catalyst/ E.A.Guseinova, Z. Mikayil-Zadeh //Book of Abstracts 6 th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface. Interface, organized by Jerzy Haber Institute of Catalysis, - Kraków, Poland: - 2021, -pp.148-149.

60. Гусейнова, Э.А. Гидростабилизация пироконденсата пиролиза прямогонного бензина в присутствии никель – хромового катализатора / Э.А. Гусейнова, Р. А. Исмайлова, Р. Дж. Ибадова //Нефтехимия, - Москва: - 2022, Т. 62, № 5 - С. 659-669.
61. Guseinova, E.A. The Effect of Oxygen-containing Additives in Feedstock on the Perfor-mance of the Catalytic Cracking Process / E.A.Guseinova, S.R. Safarova//Catalysis Research. Special Issue: Zeolite Materials and Catalysis, 2022 67, 02024
62. Rəsulov, S.R. Ağır katalıtik krekinq qalığının bıtumda termooksidləşdirici emalı / S.R.Rəsulov, E.Ə.Hüseynova, Z.Ağakişiyeva, R.Babayev // PAHTEI, Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri, - Bakı: - - 2023.V. 31, I. 08, - S.396-403.
63. Гусейнова, Э.А., Р. Дж. Ибадова Гидрирование пироконденсата пиролиза в присутствии никель-хромового катализатора/ Э.А. Гусейнова, Р. Дж. Ибадова// Материалы международной научной методической конференции «Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля. Передовые технологии и современные тенденции», - УГНТУ, Уфа: - 2022, С.7-9.
64. Guseinova, E.A. Hydrocarbon composition of liquid products of catalytic oxycracking of vacuum gasoil/ E.A.Guseinova, A.A.Hasanov, and R.A. Shikhiyev// BIO Web of Conferences VVRD 2023, - 2023, 67, - 02024
65. Гусейнова, Э.А. Влияние условий каталитического оксикрекинга на концентрацию групп углеводородов в катализате / Э.А.Гусейнова // Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 75-летию ООО «ГАЗПРОМ нефтехим Салават» Наука. Технология. Производство – 2023: материалы", УГНТУ, - Салават: -2023, - С.232-234.
66. Евразийский патент №043432 Способ извлечения лантана из отработанного катализатора крекинга, 25 мая 2023, Гусейнова, Э.А., Исмайлова, Р.А., Микаил-заде, З.М., Сафарова, С. Р.

Защита диссертации состоится «25» апреля 2024 года в $10^{00}$ на заседании Диссертационного совета ED 1.15 действующего на базе Института Катализа и Неорганической Химии имени акад. М.Нагиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Адрес: AZ 1143, г.Баку, пр. Г. Джавида, 113.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Катализа и Неорганической Химии имени акад. М.Нагиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном интернет-сайте www.kqkiamea.az

Автореферат разослан по
соответствующим адресам "18" марта 2024 года.

Подписано в печать: 07.03.2024
Формат бумаги: 60x84$^{1/16}$
Объём: 68847 знаков
Тираж: 70