

УДК 66.092.097.3

DOI: 10.15372/KhUR2024526

EDN: UCSVAO

Исследование превращения модельных компонентов нефтяного сырья в условиях крекинга на регенерированном катализаторе гидроочистки

И. С. ДОКУЧАЕВ, Н. М. МАКСИМОВ, В. А. ТЫЩЕНКО

Самарский государственный технический университет,
Самара (Россия)

E-mail: e2.71@mail.ru

(Поступила 29.03.2023; после доработки 11.05.2023)

Аннотация

Исследованы физико-химические свойства и каталитическая активность регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки в условиях крекинга модельных систем “*n*-додекан – толуол” и “декалин – толуол – *n*-гексан”. Серия экспериментов по исследованию каталитической активности образца проведена с использованием лабораторной установки проточного типа в диапазоне температур 430–470 °С, при давлении азота 1.6 МПа, объемной скорости подачи сырья 0.5–3.0 ч⁻¹. Определены направления превращения парафиновых и нафтеновых углеводородов с использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии. Парафиновые углеводороды вступают в реакции крекинга, изомеризации и уплотнения. Нафтеновые углеводороды превращаются с образованием продуктов изомеризации, дегидрирования и продуктов уплотнения. Наблюдается преимущественное дегидрирование декалина в исследуемой системе с образованием нафталина и водорода. Отмечена положительная роль водорода в термодеструктивных процессах переработки тяжелых нефтяных остатков благодаря протеканию реакций гидрирования нелинейных олефиновых углеводородов и интермедиатов ароматических углеводородов, снижающих скорость процесса коксообразования. Рассчитаны соответствующие константы скорости реакций и выполнен анализ полученных результатов. Сделаны выводы о перспективе внедрения регенерированного отработанного катализатора гидроочистки в термодеструктивные процессы переработки тяжелых нефтяных остатков.

Ключевые слова: крекинг, отработанный катализатор гидроочистки, модельные системы, *n*-додекан, декалин

ВВЕДЕНИЕ

В перспективе тяжелая нефть и нефтяные остатки станут основным сырьем для нефтеперерабатывающей промышленности, нацеленной на получение товарных топлив и ценных продуктов нефтехимии [1].

По этой причине с каждым годом все большую актуальность приобретает разработка способов переработки тяжелых нефтяных остатков, отличающихся от известных простотой организации технологии при гарантии эффективности, что может значительно повысить технико-эконо-

мические показатели нефтеперерабатывающих предприятий.

Переработка тяжелых нефтяных остатков в процессах со стационарным слоем катализатора из-за высокого содержания асфальто-смолистых веществ сопровождается образованием кокса на поверхности катализатора и его последующей дезактивацией [2].

Характер нефтяного сырья накладывает некоторые ограничения на конструкцию реакторного блока процесса переработки тяжелых нефтяных остатков [3].

В качестве принципиального варианта исполнения процесса актуален крекинг нефтяного сырья в присутствии суспендированного высокодисперсного катализатора [4, 5]. Также возможна добавка к сырью нефтяного растворителя – донора водорода, как источника молекулярного водорода [6, 7].

Главным преимуществом технологии крекинга с суспендированным слоем катализатора является отсутствие ограничений, связанных с дезактивацией катализатора в результате его закоксуывания, что способствует получению большего количества светлых нефтяных фракций на единицу массы катализатора [8, 9].

В исследуемом процессе необходимо применение катализаторов, обладающих активностью и селективностью в реакциях переноса водорода [10]. Данный тип катализаторов способен перераспределять водород между молекулами сырья, тем самым формируя более благоприятные условия для получения в процессе термического крекинга продуктов усредненного углеводородного состава с меньшим содержанием полициклических ароматических углеводородов [11].

Один из наиболее перспективных видов соответствующего типа катализаторов – молибденсодержащие образцы [12–14]. В промышленности молибденсодержащие катализаторы широко применяются в процессе гидроочистки нефтяных фракций [15]. Катализаторы гидроочистки в промышленности необратимо дезактивируются из-за накопления каталитических ядов в виде металлов на своей поверхности, а также спекания. Для обеспечения работы катализаторов их необходимо подвергать регенерации ограниченное количество циклов, а когда регенерация не обеспечивает получение на выходе катализатора, способного продолжать работу по гидрооблагораживанию нефтяных фракций на заявленном уровне качества, то катализатор становится отходом производства [16].

Известные способы переработки отработанных катализаторов требуют значительных затрат и неэкологичных методов переработки, поэтому использование отработанного катализатора гидроочистки после его регенерации в процессе термического крекинга в присутствии катализатора при условии достижения необходимого результата проведения процесса может быть более рентабельным. Также повторное использование отработанного катализатора гидроочистки способно положительно повлиять на экологическую составляющую таких промышлен-

ных производств, как нефтеперерабатывающие заводы, благодаря исключению необходимости утилизации на полигонах или дополнительной переработки отработанных алюмокобальтмолибденовых катализаторов гидроочистки, относящихся к 3 классу опасности [17].

Разработка и внедрение процесса по переработке нефтяных остатков способны привести к повышению эффективности глубокой переработки углеводородов за счет увеличения производственных мощностей, а также к уменьшению зависимости от зарубежных компаний, предоставляющих свои технологические решения, что способно привести к экономическому росту страны.

Вторичное использование отработанных катализаторов гидрокаталитических процессов нефтепереработки еще не нашло своего широкого отражения в научных исследованиях, рассматривающих применение катализаторов данного типа для переработки тяжелых нефтяных остатков, поэтому предлагаемое исследование очень актуально для получения фундаментальных знаний об активности алюмокобальтмолибденовых катализаторов в условиях крекинга нефтяного сырья, а также для развития технологий в сфере углубляющих процессов нефтепереработки.

Цель работы – исследование превращения модельного нефтяного сырья в условиях крекинга с использованием регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образца катализатора для исследований использовали регенерированный отработанный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки, в составе которого гамма-оксид алюминия был носителем активной фазы.

Подготовка образца состояла из стадии прокаливания отработанного катализатора гидроочистки в муфельной печи, технологические параметры которой представлены в табл. 1, а также стадии диспергирования катализатора в ступке и отбора фракции с размером частиц

ТАБЛИЦА 1

Технологические параметры прокаливания образца катализатора

Температура этапа, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Время выдержки, ч
20–200	5	Без выдержки
200–470	2	6

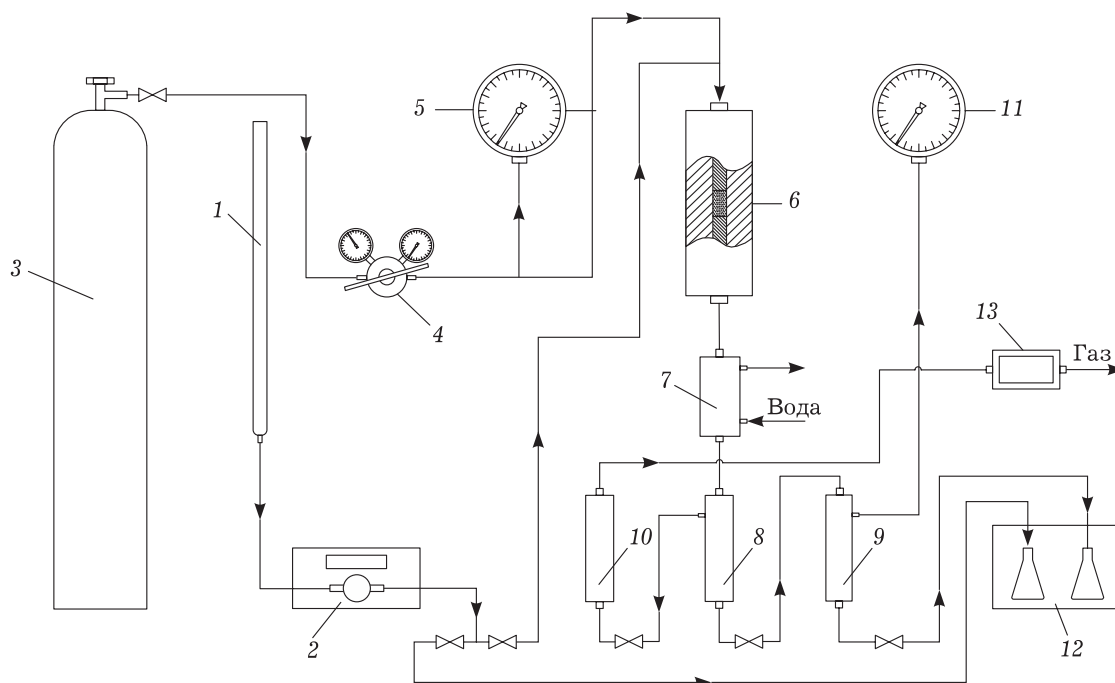


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки: 1 – сырьевая емкость (бюретка); 2 – насос; 3 – баллон с газом; 4 – редуктор; 5, 11 – манометры; 6 – реактор; 7 – водяной холодильник; 8 – сепаратор высокого давления; 9 – сепаратор низкого давления; 10 – фильтр; 12 – узел отбора проб и промывки; 13 – газовый счетчик.

менее 0.1 мм при использовании сита с соответствующим диаметром ячеек.

Содержание активных компонентов (CoO , MoO_3) в образце исследуемого катализатора определено с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS. Результаты определения анализировались с использованием предварительно построенных калибровочных зависимостей согласно методике ASTM D-4249.

Пористая структура образца катализатора определена методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота с использованием порозиметра Quantochrome Autosorb-1. Расчет значения удельной поверхности выполнен по уравнению Брунауэра–Эммета–Тейлора, а значений эффективного диаметра пор и удельного объема

пор произведен по модели Баррета–Джойнера–Халенды.

Исследование каталитической активности выполнено с использованием лабораторной установки проточного типа, принципиальная технологическая схема которой представлена на рис. 1. Необходимые значения давления и кратности циркуляции газа (КЦГ) обеспечивались подачей азота. Исследуемый образец катализатора был загружен в реактор в объеме 3 см³.

Принятые для исследования модельные системы (МС) и технологические параметры экспериментов представлены в табл. 2.

Выбор модельных систем обоснован целью исследования превращений парафиновых и нефтяных углеводородов в условиях крекинга

ТАБЛИЦА 2

Технологические условия экспериментов

Модельная система (МС)	Технологические параметры			
	Давление, МПа	Температура, °С	ОСП ^а , ч ⁻¹	КЦГ ^б , нм ³ /м ³ сырья
МС № 1 (н-додекан – 99 мас. %; толуол – 1 мас. %)	1.6	430; 450; 470	0.5; 1.0; 2.0; 3.0	200
МС № 2 (декалин – 1 мас. %; толуол – 1 мас. %; н-гексан – 98 мас. %)	1.6	430; 450; 470	0.5; 1.0; 2.0; 3.0	200

^а Объемная скорость подачи сырья.

^б Кратность циркуляции газа.

нефтяного сырья. В качестве инертного компонента модельной смеси для расчета содержания полученных продуктов методом внутреннего стандарта был выбран толуол.

В качестве результата для дальнейшего анализа каждого из экспериментов было выбрано значение конверсии исходных компонентов модельных систем по выделенным направлениям превращения.

Серия экспериментов была выполнена при различных режимах работы установки (см. табл. 2). Выдержка стационарных технологических условий на каждом из режимов работы составляла 8 ч, что позволяет говорить о получении достоверных значений конверсии исследуемых компонентов.

Идентификация компонентов продуктовой смеси была проведена методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra с использованием колонки DB-PETRO длиной 100 м и диаметром 0.25 мм.

Количественный анализ состава продуктовой смеси для расчета технологических параметров произведен с помощью метода газовой хроматографии на приборе Кристалл-2000 с использованием колонки ZB-35 компании Zebron (30 м × 0.25 мм).

Константы скорости реакций были рассчитаны для превращения исходных компонентов по направлениям образования продуктов крекинга, изомеризации и уплотнения для системы “*n*-додекан – толуол” и по направлениям образования продуктов крекинга и изомеризации, дегидрирования и уплотнения для системы “декалин – толуол – *n*-гексан” по формуле расчета константы скорости для модели реакций 1-го порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{1-x} \right)$$

где k – константа скорости реакции; t – время контакта; x – конверсия сырья в определенном направлении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства образца катализатора представлены в табл. 3.

Регенерированный отработанный катализатор гидроочистки имеет типичную пористую структуру с несколько сниженными по сравнению со свежим образцом значениями удельной поверхности и объема пор, что обусловлено тер-

мическими и механическими воздействиями в процессе эксплуатации и регенерации.

Превращения системы “*n*-додекан – толуол”

Первым этапом работы было исследование превращения парафиновых углеводородов в условиях крекинга нефтяного сырья на регенерированном отработанном алюмокобальтмолибденом катализаторе гидроочистки.

В результате экспериментов определены основные направления превращения *n*-додекана в системе “*n*-додекан – толуол”, представленные в табл. 4. Здесь же приведены некоторые идентифицированные продукты каждого из направлений превращения.

Получение продуктов изомеризации и продуктов крекинга нелинейного строения указывает на наличие в процессе реакций, протекающих по карбокатионному механизму.

Константы скорости реакций превращения *n*-додекана по различным направлениям при температурах проведения экспериментов представлены в табл. 5.

Наибольший общий вклад в конверсию *n*-додекана вносят реакции крекинга, причем константы скорости реакций по направлению образования и газообразных, и жидких продуктов крекинга увеличиваются с ростом температуры процесса.

Значение константы скорости изомеризации уменьшается с ростом температуры процесса при увеличении констант скорости образования газа и кокса.

Скорость образования жидких продуктов уплотнения уменьшается с повышением температуры, а скорость образования твердых продуктов уплотнения значительно возрастает. Наблюдаемые явления согласуются с известными для термического крекинга закономерностями [19].

Нормированная диаграмма конверсий *n*-додекана по различным направлениям при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ показана на рис. 2.

Диаграмма показывает процентное соотношение значений конверсий по представ-

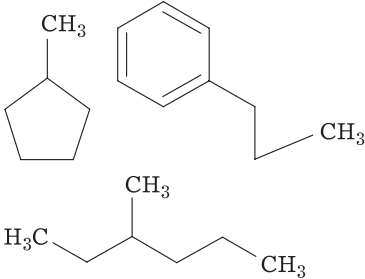
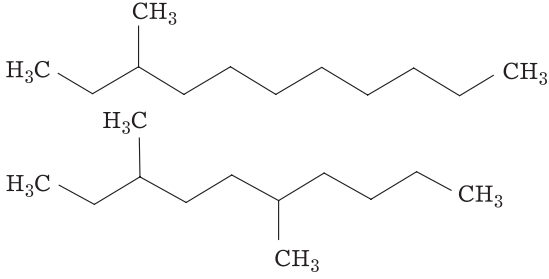
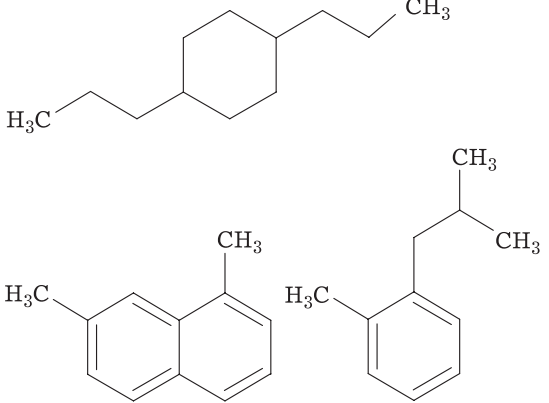
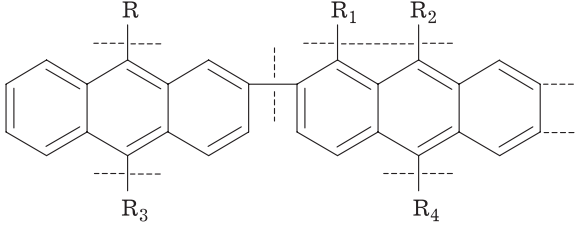
ТАБЛИЦА 3

Физико-химические свойства образца катализатора

Показатель	Значение
Удельная поверхность, м ² /г	194.7
Удельный объем пор, см ³ /г	0.45
Эффективный радиус пор, нм	4.86
Содержание CoO, мас. %	4.21
Содержание MoO ₃ , мас. %	24.95

ТАБЛИЦА 4

Направления превращения *n*-додекана в системе “*n*-додекан – толуол”

Направление превращения <i>n</i> -додекана	Продукты превращения <i>n</i> -додекана
Газообразные продукты крекинга	C_1-C_4
Жидкие продукты крекинга	
Жидкие продукты изомеризации	
Жидкие продукты уплотнения	
Твердые продукты уплотнения (кокс)*	

* По данным [18].

ленным направлениям превращения для каждой температуры, что позволяет выявить относительный вклад в результат процесса, рассчитанный для каждой из выделенных групп.

С ростом температуры образование газообразных продуктов крекинга начинает превалировать над образованием жидких продуктов крекинга ввиду большей интенсивности протекания реакций.

Также наблюдается тенденция к относительному уменьшению вклада реакций изомеризации, которые подавляются в диапазоне температур 430–450 °С, а при дальнейшем повышении температуры их доля стабильно мала. Данное явление согласуется с термодинамикой реакций изомеризации алканов [20].

Общий относительный вклад продуктов уплотнения уменьшается с ростом температуры процесса, что объясняется увеличением значимости реакций крекинга (газообразования). Относительная интенсивность образования жидких продуктов уплотнения уменьшается с ростом температуры, а интенсивность образования кокса поддерживается на стабильном уровне.

Превращения системы

"декалин – толуол – *n*-гексан"

Выполнено исследование превращения нафтеновых углеводородов в условиях крекинга нефтяного сырья на регенерированном отработанном алюмокобальтмолибденовом катализаторе гидроочистки с использованием модельной системы "декалин – толуол – *n*-гексан".

Полученные продукты конверсии декалина в исследуемой системе были идентифицированы и отнесены к различным группам по направлению превращения (табл. 6).

Стоит отметить, что по результатам ГХ-МС декалин в значительной степени подвергался дегидрированию с образованием нафталина, что сопровождалось образованием водорода в системе.

Константы скоростей реакций по выделенным направлениям превращения декалина представлены в табл. 7.

Видно, что увеличение значений констант скоростей с ростом температуры процесса характерно для всех направлений превращения.

Наибольшая селективность процесса по продуктам дегидрирования наблюдается при температуре 450 °С, при понижении и повышении температуры процесса повышается относительный выход продуктов крекинга и изомеризации.

Наибольшие значения констант скоростей реакций по направлению образования продуктов дегидрирования сохраняются во всем диапазоне температур, что указывает на значительную роль реакций дегидрирования в исследуемом процессе. При этом продукты уплотнения образуются с меньшей скоростью, чем продукты дегидрирования, что позволяет сделать вывод о большей селективности катализатора по

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости реакций превращения *n*-додекана по различным направлениям в системе "*n*-додекан – толуол"

Константа скорости, ч ⁻¹	Температура, °С		
	430	450	470
По продуктам крекинга (газ)	0.037	0.272	0.472
По жидким продуктам крекинга	0.057	0.085	0.140
По продуктам изомеризации	0.037	0.018	0.010
По жидким продуктам уплотнения	0.020	0.015	0.013
По продуктам уплотнения (кокс)	0.019	0.036	0.064

направлению реакций дегидрирования, а не коксообразования.

Таким образом, при дегидрировании нафтеновых углеводородов в выбранном температурном интервале образуется водород, способный взаимодействовать с диеновыми углеводородами в термодеструктивных процессах переработки нефтяных остатков [21], замедляя процесс коксообразования на ранней стадии образования интермедиатов в соответствии с механизмом образования продуктов уплотнения, предложенным в [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование каталитической активности регенерированного отработанного алю-

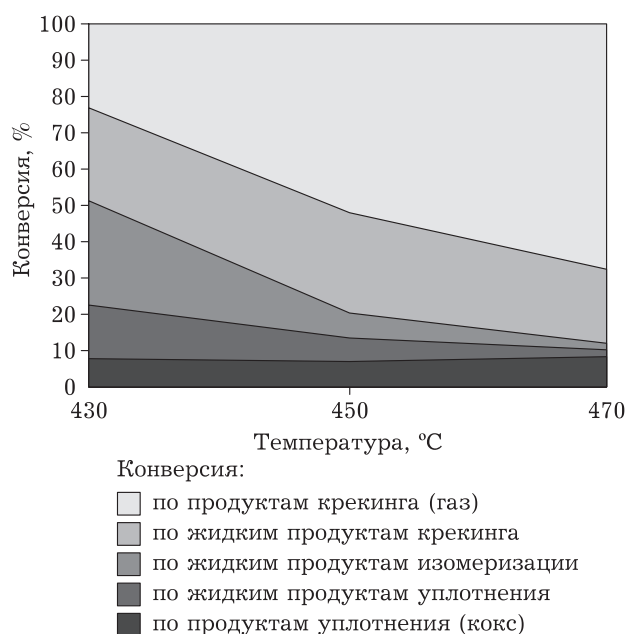
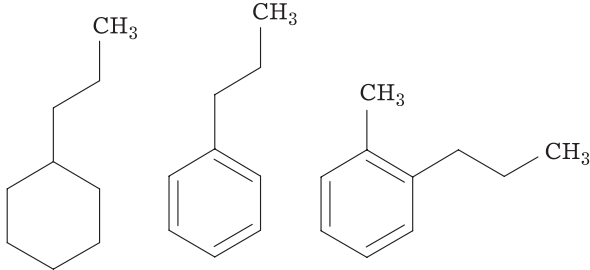
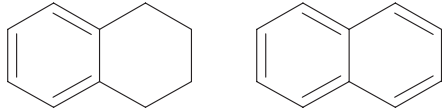
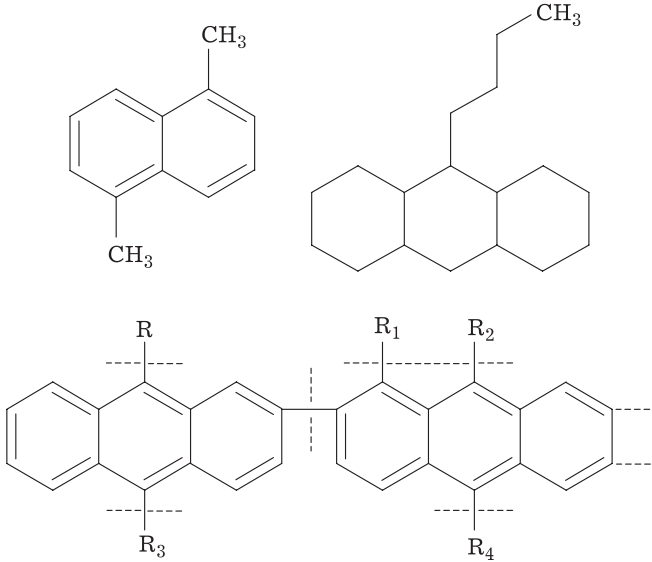


Рис. 2. Нормированная диаграмма конверсий *n*-додекана по различным направлениям при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

ТАБЛИЦА 6

Направления превращения декалина в системе “декалин – толуол – *n*-гексан”

Направление превращения декалина	Продукты превращения декалина
Газообразные продукты крекинга	C_1-C_4
Продукты крекинга и изомеризации	
Продукты дегидрирования	
Продукты уплотнения	

мокобальтмолибденового катализатора гидроочистки в условиях крекинга модельных систем “*n*-додекан – толуол” и “декалин – толуол – *n*-гексан”.

Определено, что парафиновые углеводороды, представителем которых является *n*-додекан,

ТАБЛИЦА 7

Константы скорости реакций превращения декалина по различным направлениям в системе “декалин – толуол – *n*-гексан”

Константа скорости, $ч^{-1}$	Температура, $^{\circ}C$		
	430	450	470
По продуктам крекинга и изомеризации	0.24	0.31	0.52
По продуктам дегидрирования	0.46	0.87	0.93
По продуктам уплотнения	0.06	0.08	0.10

вступают в реакции крекинга, изомеризации и уплотнения. Рассчитаны константы скоростей реакций по выделенным направлениям.

Наибольшая скорость реакций во всем диапазоне температур соответствует направлению крекинга *n*-додекана. Значения констант скоростей реакций изомеризации уменьшаются с повышением температуры процесса.

Интенсивность реакций уплотнения увеличивается с ростом температуры при уменьшении констант скоростей образования жидких продуктов уплотнения и увеличения констант скорости образования кокса.

Нормированная диаграмма значений конверсий *n*-додекана показала относительное увеличение скорости образования газообразных продуктов крекинга и уменьшение скорости образова-

ния продуктов изомеризации и жидких продуктов уплотнения при повышении температуры в диапазоне 430–470 °С.

Нафтеновые углеводороды вступают в реакции дегидрирования, крекинга и изомеризации, а также уплотнения. Декалин в системе “декалин – толуол – *n*-гексан” с наибольшей скоростью превращается в нафталин, вступая в реакцию дегидрирования, в результате которой также образуется водород.

Повышение парциального давления водорода в системе может способствовать гидрированию непредельных углеводородов в процессе крекинга тяжелых нефтяных остатков, способствуя снижению интенсивности реакций уплотнения.

Полученные результаты исследования доказывают перспективность применения регенерированного отработанного катализатора гидроочистки в качестве катализатора термодеструктивных процессов переработки тяжелых нефтяных остатков из-за его способности крекирования и изомеризации парафиновых углеводородов, а также дегидрирования нафтеновых углеводородов, что при подборе умеренных технологических параметров может уменьшить выход продуктов уплотнения за счет подавления образования предшественников кокса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Nguyen M. T., Nguyen N. T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C. W. A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 43. P. 1–12.
- 2 Park H. B., Kim K. D., Lee Y. K. Promoting asphaltene conversion by tetralin for hydrocracking of petroleum pitch // *Fuel*. 2018. Vol. 222. P. 105–113.
- 3 Nguyen-Huy C., Kweon H., Kim H., Kim D. K., Kim D. W., Oh S. H., Shin E. W. Slurry-phase hydrocracking of vacuum residue with a disposable red mud catalyst // *Appl. Catal., A*. 2012. Vol. 447–448. P. 186–192.
- 4 Al-Dalama K., Stanislaus A. Comparison between deactivation pattern of catalysts in fixed-bed and ebullating-bed residue hydroprocessing units // *Chem. Eng. J.* 2006. Vol. 120. P. 33–42.
- 5 Al-Attas T. A., Ali S. A., Zahir M. H., Xiong Q., Al-Bogami S. A., Malaibari Z. O., Razzak S. A., Hossain M. M. Recent advances in heavy oil upgrading using dispersed catalysts // *Energy Fuels*. 2019. Vol. 33, No. 9. P. 7917–7949.
- 6 Hart A., Greaves M., Wood J. A comparative study of fixed-bed and dispersed catalytic upgrading of heavy crude oil using-CAPRI // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 282. P. 213–223.
- 7 Ogbunike K., Snape C., Andrésen J., Crozier S., Russell C., Sharpe R. Identification of a polycyclic aromatic hydrocarbon indicator for the onset of coke formation during visbreaking of a vacuum residue // *Energy Fuels*. 2009. Vol. 23, No. 4. P. 2157–2163.
- 8 Quitian A., Ancheyta J. Experimental methods for developing kinetic models for hydrocracking reactions with slurry-phase catalyst using batch reactors // *Energy Fuels*. 2016. Vol. 30, No. 6. P. 4419–4437.
- 9 Quitian A., Fernández Y., Ancheyta J. Viscosity reduction of heavy oil during slurry-phase hydrocracking // *Chem. Eng. Technol.* 2019. Vol. 42, No. 1. P. 148–155.
- 10 Sviridenko N., Golovko A., Kirik N., Anshits A. Upgrading of heavy crude oil by thermal and catalytic cracking in the presence of NiCr/WC catalyst // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2020. No. 112. P. 97–105.
- 11 Войцеховский Б. В., Корма А. Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика. М.: Химия, 1990. 152 с.
- 12 Kang K. H., Kim G. T., Park S., Seo P. W., Seo H., Lee C. W. A review on the Mo-precursors for catalytic hydroconversion of heavy oil // *J. Ind. Eng. Chem.* 2019. Vol. 76. P. 1–16.
- 13 Prajapati R., Kohli K., Maity S. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review // *Fuel*. 2021. Vol. 288. Art. 119686.
- 14 Li C., Shi B., Cui M., Shang H.-Y., Que G.-H. Application of Co-Mo/CNT catalyst in hydrocracking of Gudao vacuum residue // *J. Fuel Chem. Technol.* 2007. Vol. 35. P. 407–411.
- 15 Liang X., Tang J., Li L., Wu Y., Sun Y. A review of metallurgical processes and purification techniques for recovering Mo, V, Ni, Co, Al from spent catalysts // *J. Cleaner Prod.* 2022. Vol. 376. Art. 134108.
- 16 Imam D. M., El-Nadi Y. A. Recovery of molybdenum from alkaline leach solution of spent hydrotreating catalyst by solvent extraction using methyl tricaprylammonium hydroxide // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 180. P. 172–179.
- 17 Tran T. T., Lee M. S. Separation of Mo(VI), V(V), Ni(II), Al(III) from synthetic hydrochloric acidic leaching solution of spent catalysts by solvent extraction with ionic liquid // *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 247. Art. 117005.
- 18 Гимаев Р. Н., Кузеев И. Р. Нефтяной кокс. М.: Химия, 1992. 80 с.
- 19 Eshraghian A., Husein M. M. Thermal cracking of Athabasca VR and bitumen and their maltene fraction in a closed reactor system // *Fuel*. 2017. Vol. 190. P. 396–408.
- 20 Бурсиан Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия, 1985. 192 с.
- 21 Duan Y., Liu Y., Chen Z., Liu D., Yu E., Zhang X., Fu H., Fu J., Zhang J., Du H. Amorphous molybdenum sulfide nanocatalysts simultaneously realizing efficient upgrading of residue and synergistic synthesis of 2D MoS₂ nanosheets/carbon hierarchical structures // *Green Chem.* 2020. Vol. 22. P. 44–53.
- 22 Заботин Л. И. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти. Самара: СамГТУ, 2014. 332 с.