



УДК 66.092.097.3

**РОЛЬ ОТРАБОТАННОГО ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА
ГИДРООЧИСТКИ И ДОНОРА ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ
ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ
ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**

**THE ROLE OF A SPENT INDUSTRIAL CATALYST
HYDROTREATMENT AND HYDROGEN DONOR IN THE PROCESS OF
THERMAL CRACKING OF HYDROCARBONS
HEAVY CRUDE OIL**

Докучаев Игорь Станиславович

инженер кафедры химической технологии
переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет
e2.71@mail.ru

Максимов Николай Михайлович

кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры химической технологии
переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет
maximovnm@mail.ru

Тыщенко Владимир Александрович

доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры химической технологии
переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет
vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования каталитических свойств отработанного и регенерированного катализатора гидроочистки на основе оксидов кобальта, молибдена и алюминия. Проведены исследования каталитической активности данного образца в условиях крекинга модельных соединений: «додекан-толуол», «декалин-толуол», и «додекан-изопропилбензол-толуол». Определен состав полученных продуктов, предложены схемы превращений исходных соединений в конечные продукты, сделаны выводы относительно роли донора водорода и катализатора в исследуемой реакции.

Ключевые слова: катализатор, крекинг, донор водорода, термическая деструкция, додекан, декалин, изопропилбензол, толуол.

Dokuchaev Igor Stanislavovich

Engineer of the Department of
Chemical Technology,
Oil and Gas Processing,
Samara State Technical University
e2.71@mail.ru

Maksimov Nikolai Mikhailovich

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor of the Department of
Chemical Technology of Oil and Gas Refining,
Samara State Technical University
maximovnm@mail.ru

Tyshchenko Vladimir Aleksandrovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Professor of the Department of Chemical
Technology of Oil and Gas Refining,
Samara State Technical University
vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

Annotation. This work presents the results of studies of catalytic properties of spent and regenerated hydrotreating catalyst based on cobalt, molybdenum and aluminum oxides. The catalytic activity of this sample under conditions of cracking of model compounds was studied: «dodecane-toluene», «decalin-toluene», and «dodecane-isopropylbenzene-toluene». The composition of the obtained products was determined, the schemes of transformations of initial compounds into final products were proposed, and conclusions were made concerning the role of hydrogen donor and catalyst in the studied reaction.

Keywords: catalyst, cracking, hydrogen donor, thermal destruction, dodecane, decalin, isopropylbenzene, toluene.

По данным Управления энергетической информации Соединенных Штатов Америки (EIA), к 2030 году общий спрос на нефть в мире вырастет до 117 млн баррелей в сутки [1]. В то же время сокращение запасов традиционных легких нефтей все больше подталкивает нефтяную промышленность к переработке более тяжелых нефтей и остатков, что свидетельствует об актуальности данного направления исследований [2].

Ведутся научные работы по созданию альтернативных каталитическому крекингу и гидрокрекингу технологий по переработке вакуумного газойля и нефтяных остатков.

Одним из перспективных направлений переработки вакуумного газойля и нефтяных остатков являются термокаталитические процессы с использованием высокодисперсных систем. Целью исследований является изучение роли промышленного катализатора гидроочистки и доноров водорода в процессе термического крекинга.



Была проведена серия экспериментов с последующими анализом продуктов и обработкой результатов на база лаборатории кафедры ХТПНГ.

В качестве модельных соединений использовались следующие углеводороды: додекан (х.ч.), декалин (х.ч.), изопропилбензол (х.ч.), толуол (х.ч.).

Испытания проводились на установке с микропроточным реактором под давлением 1,6 МПа в интервале температур 400–440 °С, объёмная скорость подачи сырья в интервале 1–3 ч⁻¹, а кратность циркуляции водорода составляла 300 нм³/м³. В реактор загружали катализатор в количестве 4,0 см³, носителем в котором является оксид алюминия, активной фазой- оксиды кобальта и молибдена. Количество десорбируемого аммиака по результатам ТПД – 752 ммоль / г. Схема микропроточной установки представлена на рисунке 1.

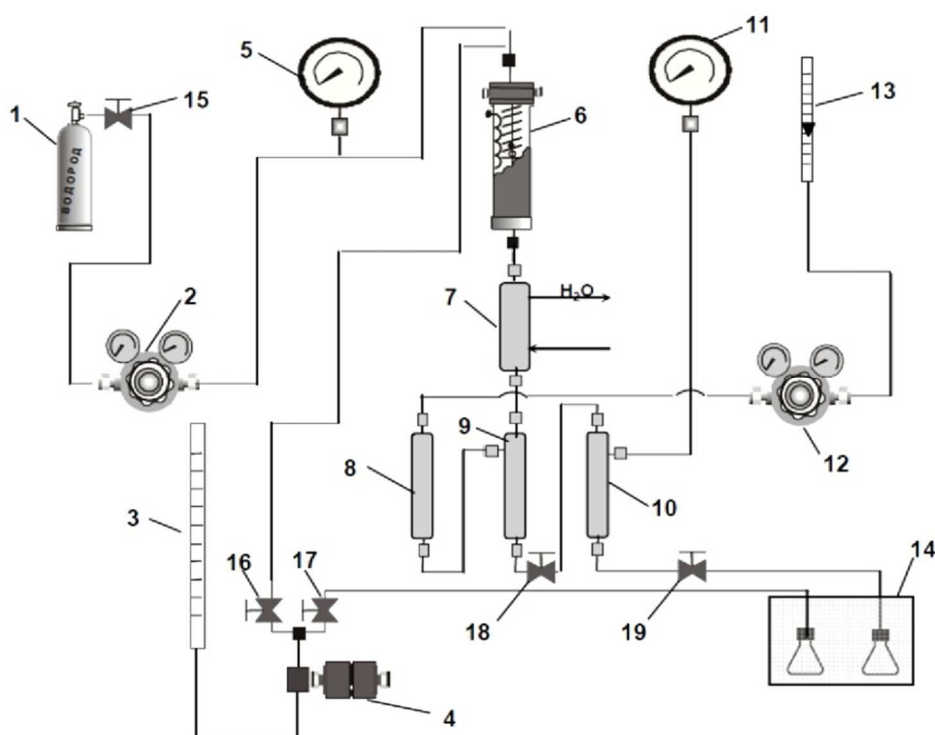


Рисунок 1 – Схема микропроточной установки

- 1 – баллон с водородом; 2 – редуктор (после себя); 3 – бюретка с сырьем;
- 4 – насос; 5, 11 – манометры; 6 – реактор; 7 – водяной холодильник;
- 8 – фильтр; 9, 10 – сепараторы; 12 – редуктор (до себя); 13 – ротаметр;
- 14 – пробоприемник; 15 – вентиль (вход водорода); 16 – вентиль (подача сырья);
- 17 – вентиль (промывка насоса); 18 – вентиль (выгрузка из сепаратора 9);
- 19 – вентиль (выгрузка из сепаратора 10)

Отобранные пробы катализаторов анализировали методом газо-жидкостной хроматографии.

Идентификация продуктов реакционных смесей была проведена методом газовой хроматограф масс-спектрометрии.

Количество десорбируемого аммиака определено методом термопрограммируемой десорбции аммиака.

На основании анализа продуктов реакции и схем превращения исходных соединений, для превращений системы додекан-толуол на катализаторе наиболее выраженными были реакции изомеризации, крекинга и образования ароматических углеводородов. Схема превращения n-додекана представлена на рисунке 2, а константы скорости реакций превращения n-додекана в системе додекан – толуол в таблице 1.

Таблица 1 – Константы скорости реакций превращения додекана в системе додекан-толуол

t, °С	k крекинга, ч ⁻¹	k изомеризации, ч ⁻¹	k образования ароматических углеводородов, ч ⁻¹
400	0,19	0,16	0,07
420	0,53	0,33	0,14
440	0,85	0,34	0,32

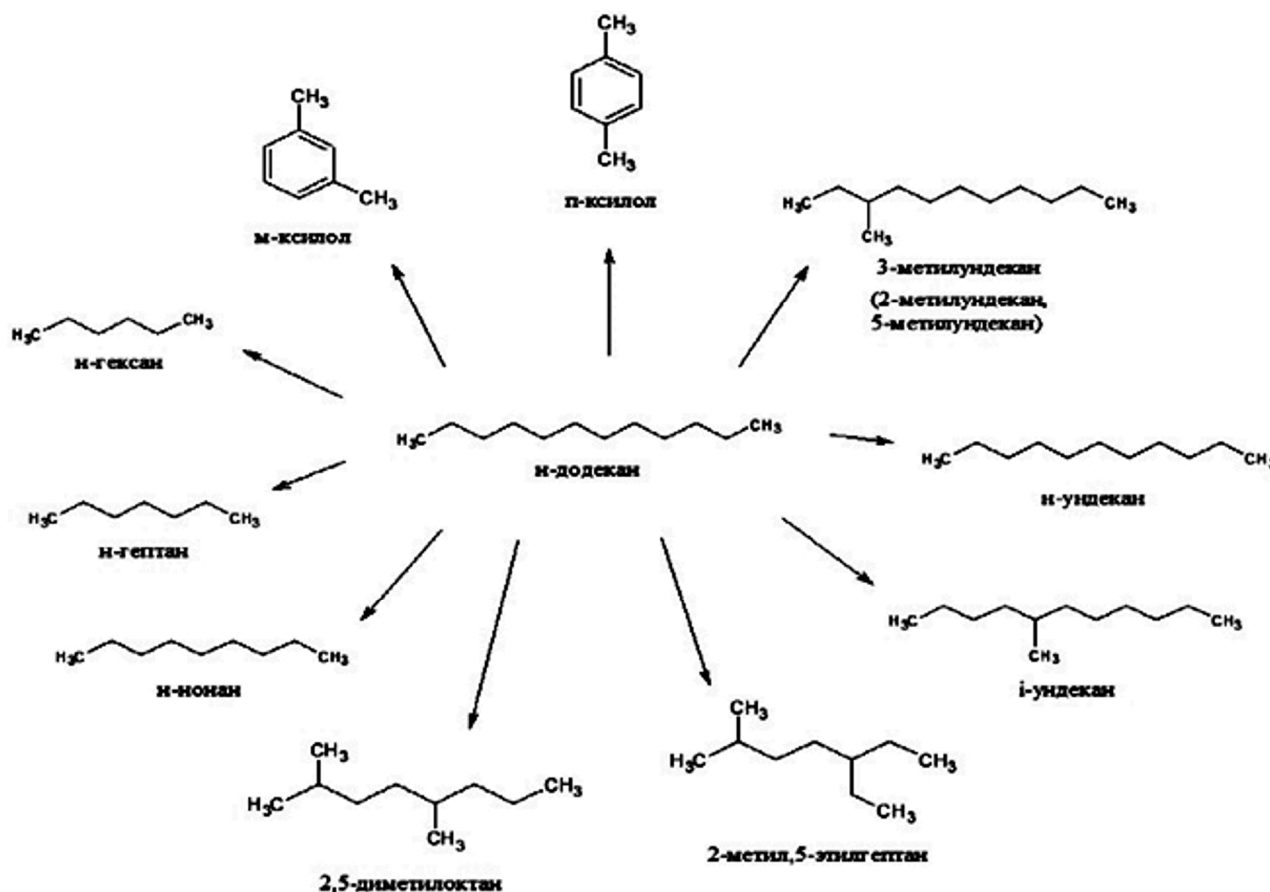


Рисунок 2 – Схема превращения н-додекана на катализаторе гидроочистки

Для превращений системы декалин-толуол на катализаторе гидроочистки наиболее выраженными были реакции дегидрирования с образованием нафталина и его производных. Схема превращений декалина представлена на рисунке 3.

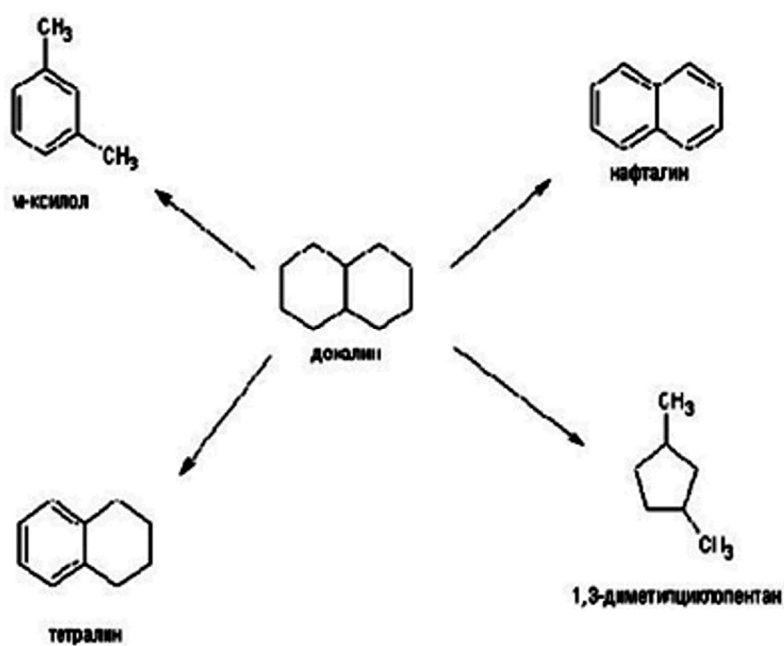


Рисунок 3 – Схема превращения декалина на катализаторе гидроочистки

Константы скорости реакции образования нафталина в системе декалин-толуол представлены в таблице 2.

**Таблица 2** – Константы скорости превращения декалина в нафталин

t, °C	k образования нафталина, ч ⁻¹
400	1,79
420	4,59
440	6,98

Нафтеновые углеводороды могут выступать в роли донора водорода и создавать парциальное давление водорода в зоне реакций, что подавляет реакции крекинга, но с другой стороны становится возможным прохождение полезной реакции гидродесульфуризации при наличии серы в сырье.

Энергия активации для реакции превращения декалина в нафталин составляет 136133 Дж.

Для превращений системы додекан – изопропилбензол – толуол на катализаторе гидроочистки были характерны реакции превращения додекана, рассмотренные в системе додекан-толуол, конверсия изопропилбензола была минимальна.

В таблице 3 представлены константы скорости превращения додекана в системе додекан-изопропилбензол-толуол.

Таблица 3 – Константы скорости реакций превращения додекана в системе додекан-толуол

t, °C	k крекинга, ч ⁻¹	k изомеризации, ч ⁻¹	k образования ароматических углеводородов, ч ⁻¹
400	0,15	0,12	0,04
420	0,20	0,24	0,08
440	0,33	0,37	0,17

Если сравнить константы скоростей реакции превращения додекана в присутствии и отсутствии изопропилбензола, то заметно, что константы скорости ниже с изопропилбензолом, что может быть объяснено адсорбцией ароматических углеводородов на активных центрах катализатора.

Таким образом, для превращений системы парафиновые углеводороды на катализаторе гидроочистки наиболее склонны к реакциям крекинга, изомеризации и образования ароматических углеводородов.

Нафтеновые углеводороды наиболее активно участвуют в реакциях дегидрирования и могут выступать в роли донора водорода и создавать парциальное давление водорода в зоне реакций, что с одной стороны может подавить реакции крекинга, а с другой при наличии серы в сырье термokatалитического процесса возможно прохождение полезной реакции гидродесульфуризации.

Также было отмечено, что наличие в сырье ароматических углеводородов снижает конверсию парафиновых углеводородов, участвующих в процессе.

Литература:

1. Annual Energy Outlook 2007 with projection to 2030, 20585 / J.J. Conti [et al.] // The United States Energy Information Administration, US Department of Energy. – Washington : DC, 2007. – p 234.
2. Dehkissia S., Larachi F., Chornet E. Catalytic (Mo) upgrading of Athabasca bitumen vacuum bottoms via two-step hydrocracking and enhancement of Moheavy oil interaction // Fuel. – 2004. – № 83. – P. 1323–1331.

References:

1. Annual Energy Outlook 2007 with projection to 2030, 20585 / J.J. Conti [et al.] // The United States Energy Information Administration, US Department of Energy. – Washington : DC, 2007. – p 234.
2. Dehkissia S., Larachi F., Chornet E. Catalytic (Mo) upgrading of Athabasca bitumen vacuum bottoms via two-step hydrocracking and enhancement of Moheavy oil interaction // Fuel. – 2004. – № 83. – P. 1323–1331.