

УДК 544.42

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2018 г. Н. М. Максимов¹, *, Н. Н. Томина¹, П. С. Солманов¹, А. А. Пимерзин¹

¹Самарский государственный технический университет, Самара Россия

*E-mail: maximovnm@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2018 г.

Проведены исследования групповой кинетики реакций сераорганических соединений легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) в процессе гидроочистки с использованием сульфидного $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора на основе фосфорномолибденовой гетерополиоксидной кислоты в зависимости от давления водорода (4, 5 и 6 МПа) при различных температурах (300–360 °С с шагом 20 °С) и объемных скоростях 0.5, 1.0 и 3.0 ч⁻¹. В сырье и гидрогенизатах определялось общее содержание серы. На основании полученных данных по кинетике реакций гидродесульфурезации (ГДС) возможен выбор оптимальных режимов процесса гидроочистки ЛГКК. С использованием коэффициента детерминации и на основании значений критерия Фишера определена адекватность кинетических моделей псевдопервого и 1.5-го порядков и модели Ленгмюра–Хиншельвуда. Выбрана кинетическая модель, описывающая процесс гидродесульфурезации ЛГКК в гидроочистке на $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, и определены кинетические характеристики реакции ГДС соединений, входящих в состав ЛГКК.

Ключевые слова: гидроочистка, легкий газойль каталитического крекинга, алюмокобальтмолибденовый катализатор, гидрогенолиз серосодержащих соединений, кинетика реакции, выбор оптимального режима процесса гидроочистки.

DOI: 10.1134/S0028242118060060

Требования к показателям качества дизельных топлив, введенные в РФ [1], ограничивают содержание серы на уровне 10 млн⁻¹ для топлива класса Евро-5. Высокие экологические требования сочетаются в настоящее время с необходимостью повысить глубину переработки нефти. Несмотря на возрастание глубины переработки нефти в 2016 г. относительно 2015 г. на 4.9% (в среднем по стране с 74.73 до 79.2%) [2], по показателю глубины переработки наша страна отстает от целого ряда государств.

Каталитический крекинг имеет решающее значение для глубокой переработки нефти с целью производства бензина, при этом ЛГКК является компонентом смешанного сырья для производства дизельных топлив, он труднее подвергается гидродесульфурезации, чем прямогонная дизельная фракция среднего качества. По этой причине его обычно смешивают с прямогонной дизельной фракцией и проводят совместную гидроочистку. Введение ЛГКК в состав сырья процесса гидроочистки приводит к существенному ухудшению его качества [3], т.к. содержит значительно более высокие концентрации ароматических соединений и азота – соединений, которые

ингибируют глубокую ГДС алкилзамещенных дибензотиофенов по маршруту гидрирования. Смесевое сырье, используемое для производства дизельного топлива на различных заводах, отличается по своим характеристикам: по содержанию соединений серы, азота и ароматических углеводородов. Выбор оптимальных режимов гидроочистки сырья играет важную роль в проведении процесса и может быть осуществлен при использовании кинетических данных.

Изучение кинетики реакций ГДС нефтяных фракций является достаточно сложной задачей из-за огромного числа соединений, присутствующих в реакционной системе. Поскольку в качестве таковых представлены соединения, имеющие температуры кипения в широком интервале (в пределах выкипания фракции), то для описания приходится оперировать общим содержанием серы. Учесть все факторы, такие, как реакционная способность индивидуальных соединений, превращения одних и тех же веществ по различным механизмам, взаимное влияние соединений различных классов на их реакционную способность практически невозможно. Все это приводит к тому, что кинетические модели реакций

Таблица 1. Уравнения для обработки результатов реакции ГДС

Кинетическое уравнение	№ уравнения	Источник
$-r = kC_S$	(1)	[4]
$-r = kC_S^n$	(2)	[5–7]
$-r = k \frac{C_S}{1 + KC_S}$	(3)	[8]

компонентов чрезвычайно сложны, имеют большое число настраиваемых параметров, а полученные результаты носят частный характер, сильно зависят от химического состава сырья. Однако кинетическое описание данных процессов крайне полезно для выбора технологических режимов и стадий, следовательно, в данной ситуации решением могут быть групповые кинетические модели.

Кинетика химических превращений многих индивидуальных соединений серы, таких как тиофен, бензотиофены, дибензотиофен и алкильные дибензотиофены, была подробно изучена многими исследователями. Для описания этих реакций использовались как степенные кинетические уравнения различных порядков (табл. 1, уравнения (1)–(2)), так и уравнение типа Ленгмюра–Хиншельвуда (табл. 1, уравнение (3)), учитывающее явление конкурентной адсорбции.

Как правило, в этих случаях речь идет о превращениях в газовой фазе. Для всех случаев в выбранных условиях проведения эксперимента количество водорода в системе существенно больше количества сырья, следовательно, для кинетического анализа порядок реакции по водороду можно принимать равным нулевому.

Кинетика реакции ГДС прямогонных дизельных фракций описана в литературе [4, 7–10]. Так в работе [10] исследована реакционная способность четырех групп сераорганических соединений: в первую входили бензотиофены, во вторую – дибензотиофены без заместителей, в третью – ДБТ с одним заместителем и в четвертую – ДБТ с двумя заместителями. Было обнаружено, что соединения серы в каждой группе показывают сходную реакционную способность, и кинетические превращения каждой группы описывается кинетикой псевдо-первого порядка. Соединения азота и ароматические соединения в средних дистиллятах оказывают значительное влияние на константы скорости реакции. Авторами предложена 4х-компонентная кинетическая модель, которая включает эффекты как концентрации азота, так и плотности исходного сырья. Разработанная модель способна прогнозировать общую концентрацию серы в продукте гидродесульфуризации и полезна для понимания влияния состава и свойств сред-

них дистиллятов на их поведение в кинетике реакций гидродесульфуризации. При этом результаты кинетических экспериментов для гидроочистки ЛГКК не найдены. Для выбора кинетической модели реакции ГДС ЛГКК нами проведен эксперимент при варьировании параметров процесса в широких пределах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя для катализатора использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленный из порошка AlOOH Sasol TH-80. AlOOH смешивали с водой, подкисленной HNO_3 (рН 3). Полученный псевдогель гидроксида алюминия формовали через фильеру, экструдаты, сушили при температурах 60, 80, 110°C по 2 ч, нагревали со скоростью 1°C/мин до 550°C и прокаливали в течение 2 ч. Экструдаты измельчали и отсеивали фракцию 0.5–0.25 мм. Катализатор готовили методом пропитки носителя по влагоемкости совместным раствором фосфорномолибденовой кислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), карбоната кобальта и лимонной кислоты. Сушку приготовленных катализаторов проводили при 60, 80, 110°C в течение 2 ч. Методика приготовления катализаторов описана в [11, 12]. Для определения содержания оксидов металлов и показателей пористой структуры часть приготовленных катализаторов прокаливали при 550°C в течение 2 ч (табл. 2). Сульфидирование катализаторов проводили *in situ* сырьем с добавлением сероорганического соединения согласно программе, приведенной в [13]. Содержание MoO_3 и CoO определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX-800HS по предварительно построенным калибровочным зависимостям.

Пористую структуру носителя и катализатора определяли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота при 77 К на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1. Расчет удельной площади поверхности образцов проводили по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном давлении $p/p_0 = 0.2$. Распределение пор по размерам получали по десорбционной ветви изотермы с использованием модели ВЖН.

Каталитическую активность определяли на проточной установке, состоящей из блока подготовки сырья и водорода, реакторного блока и блока стабилизации. Загрузка катализатора в реактор осуществлялась послойно. Максимальный объем частиц катализатора составлял 15 см³. После загрузки 1 см³ катализатора в реактор загружали 1 см³ инертного материала (карбида кремния SiC) с размером частиц 0.10–0.06 мм, затем за 1 см³ катализатора и т.д. Такая методика загрузки реактора использовалась для того, чтобы обеспе-

Таблица 2. Характеристика синтезированного катализатора

Обозначение образца	Содержание, мас. %		Параметры пористой структуры		
	MoO ₃	CoO	V _{уд} , см ³ /г	S _{уд} , м ² /г	R _{эф} , Å
Co ₆ –PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	17.0	4.0	0.584	170	79

Таблица 3. Характеристика ЛГКК

Название фракции	Содержание, мас. %*						Иодное число, г I ₂ /100 г
	серы	МАУ	БАУ	ТАУ	ПАУ	сумма АрУВ	
ЛГКК	1.3630	46.51	13.12	4.92	18.04	64.55	35.40

* МАУ-моно-, БАУ-би-, ТАУ-три-, ПАУ – полициклические ароматические углеводороды, АрУВ – ароматические углеводороды.

чить равномерное распределение инертного материала и зерен катализатора, обладающих значительными различиями в плотности.

Испытание одного образца катализатора проводили в течение 130–140 ч. Катализатор загружался в виде фракции 0.25–0.50 мм, разбавленной с инертным материалом – карбидом кремния SiC размером 50–60 мкм в соотношении 1 : 1. Точность поддержания параметров ведения процесса (не более): температуры $\pm 1^\circ\text{C}$, давления ± 0.1 МПа, расхода сырья ± 1 см³/ч, расхода водорода ± 0.3 л/ч.

Полученные гидрогенизаты отбирали с периодичностью 1 ч в течение 15–25 ч при одних и тех же параметрах ведения процесса (этапа). Отобранные пробы гидрогенизатов обрабатывали 15%-ным раствором NaOH в течение 15 мин для удаления растворенного сероводорода, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Каталитическую активность определяли с использованием легкого газойля каталитического крекинга, выкипающего в пределах 170 – 355°C. Определение содержания общей серы в ЛГКК и гидрогенизатах проведено с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX-800HS по предварительно построенным калибровочным зависимостям согласно [13]. Остаточное содержание серы в стабилизированных, наработанных на испытания, пробах определяли на элементном анализаторе Multi EA 5000 Analytik Jena методом некаталитического сжигания с последующим детектированием на УФ-флуоресцентном и хемилюминесцентном детекторах [15].

Содержание непредельных углеводородов определяли по методу йодного числа [16]. Количественное определение моноциклических ароматических углеводородов (МАУ), бициклических ароматических углеводородов (БАУ), и трициклических ароматических углеводородов (ТАУ), вы-

полняли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в изотермическом режиме на жидкостном хроматографе “Prominence” (Shimadzu, Япония), снабженном полупрепаративным градиентным насосом “LC-20AD”, дегазатором подвижной фазы “DGU-20A3”, спектрофотометрическим детектором с термостатируемой ячейкой “SPD-20A” и термостатом колонок “СТО-20A”. Детектирование элюата проводили на длине волны 280 нм. Для разделения смесей использовали хроматографическую колонку 2.0 × 50 мм, заполненную пористым графитированным углеродом с размерами частиц 5 мкм. Температура колонки составляла 35°C. Элюирование осуществляли в изократическом режиме чистым *n*-гексаном марки HPLC-grade. Объемная скорость потока элюента 1 мл/мин. Пробу готовили разбавлением образцов сырья и гидрогенизатов *n*-гексаном в 100 раз и вводили объемом 20 мкл в поток элюента с помощью инжектора “Rheodyne”. Количественный анализ проводили методом внешнего стандарта. Коэффициент детерминации градуировочных зависимостей был не менее 0.999.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования зависимости химических превращений компонентов газойлевых фракций от параметров процесса был синтезирован Co₆–PMo₁₂/Al₂O₃-катализатор, характеристика которого приведена в табл. 2.

Содержание активных металлов и показатели пористой структуры соответствуют таковым для современных промышленных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Перед проведением эксперимента катализатор подвергался сульфидированию непосредственно в реакторе, степень сульфидирования была определена для отработанного образца и составила 69.7% отн. %.

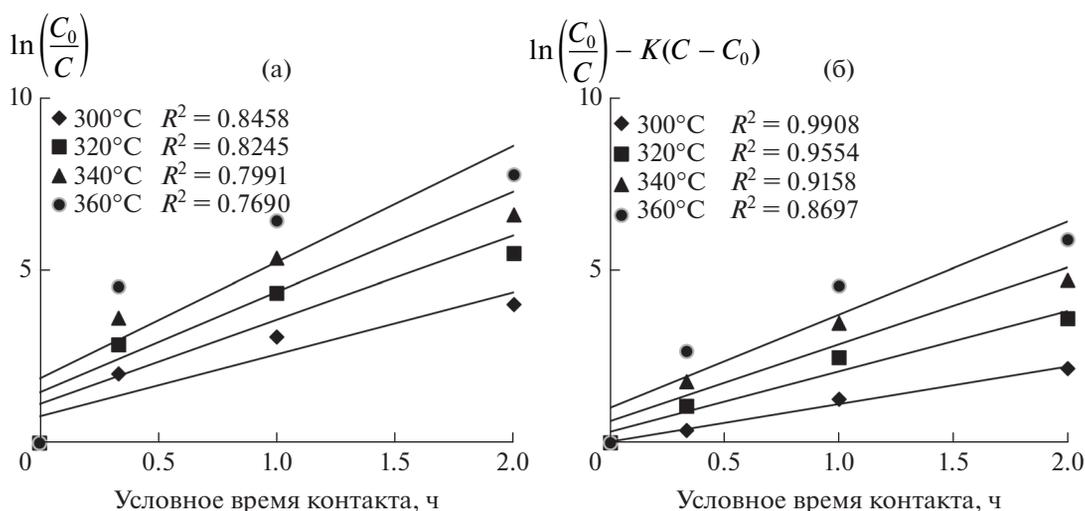


Рис. 1. Линеаризация данных, полученных в процессе гидроочистки на $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе при давлении 5.0 МПа, в зависимости от условного времени контакта в степенной модели псевдопервого порядка (а) и модели Ленгмюра–Хиншельвуда (б).

Характеристика ЛГКК, который использовался в качестве сырья, приведена в табл. 3.

Состав этого газойля является типичным для установок каталитического крекинга с шариковым цеолитсодержащим катализатором.

Для исследования адекватности описания кинетики процесса нами применены уравнения кинетических моделей №№ 1–3 (табл. 1). В уравнениях приняты следующие обозначения: n – порядок реакции по сераорганическому соединению (показатель степени), C – концентрация серы в гидрогенезате, C_0 – концентрация серы в сырье, K – адсорбционный коэффициент, k – константа скорости реакции, t – условное время контакта (ч).

Для ответа на вопрос о применимости приведенных выше кинетических моделей в случае процесса ГДС ЛГКК проведен эксперимент при фиксированных температурах и разных объемных скоростях подачи. Для обработки данных ГДС ЛГКК маршруты гидрирования и прямой гидродесульфуризации не выделялись, в качестве концентрации превращаемого вещества использовались концентрации серы (мас. %). Изменение молекулярной массы при переходе от серы к сероводороду при этом было постоянным и отдельно не учитывалось (входит в состав адсорбционного коэффициента).

Осуществлялась линеаризация полученных данных методом наименьших квадратов (МНК). В случае возможности линеаризации в координатах “ $kt-t$ ” выполнялся расчет констант скорости реакции и их линеаризация в координатах Аррениуса. Совпадение констант скорости реакции, рассчитанных для разных объемных скоростей и воз-

можность их линеаризации в координатах Аррениуса, являлось критерием применимости модели.

Для анализа были выбраны степенные зависимости 1-го порядка (уравнение (1)), 1.5-го порядка (уравнение (2)) и зависимость Ленгмюра–Хиншельвуда (уравнение (3)) (рис. 1 и 2). Для каждой из предложенных моделей рассчитан коэффициент детерминации. Данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют, что степенная модель псевдопервого порядка, а также модель Ленгмюра–Хиншельвуда первого порядка не описывают адекватно полученные результаты. Представленная на рис. 2 линеаризация данных в степенной модели 1.5-го порядка подходит для описания полученных данных.

В дополнение к определенному коэффициенту детерминации (квадрату коэффициента линейной корреляции Пирсона) на основании шести экспериментов на воспроизводимость определены опытные значения критерия Фишера (табл. 4) для моделей псевдопервого и 1.5-го порядков и модели Ленгмюра–Хиншельвуда ($F_{\text{табл}} = 4.55$).

Согласно рассчитанным значениям критерия Фишера, предложенная модель псевдопервого порядка, а также модель Ленгмюра–Хиншельвуда при $T = 340^\circ\text{C}$, $T = 360^\circ\text{C}$ неадекватны эксперименту; степенная модель 1.5-го порядка во всем диапазоне температур удовлетворяет условию критерия Фишера $F_{\text{оп}} \leq F_{\text{табл}}$.

В результате обработки данных в выбранной модели были определены константы скорости реакции ГДС при различных температурах (табл. 5).

На основе усредненных для трех значений объемной скорости подачи сырья (ОСПС) кон-

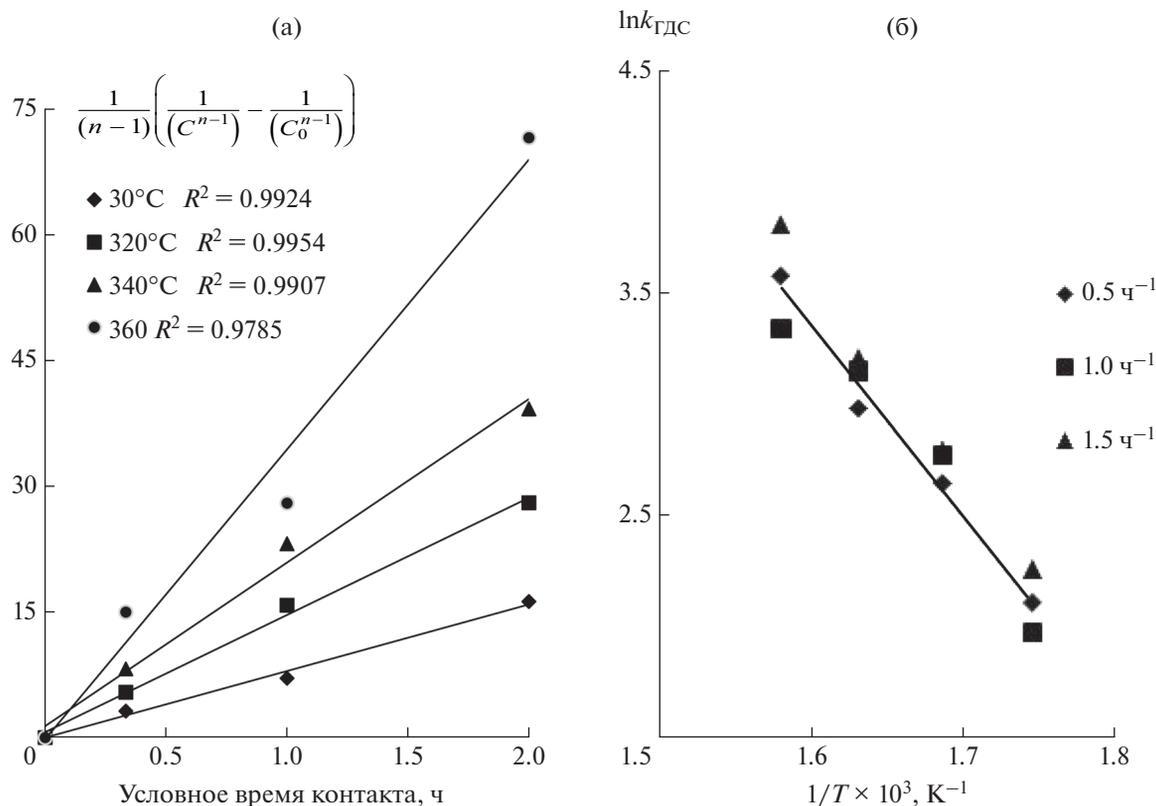


Рис. 2. Линейаризация данных в степенной модели 1.5-порядка, полученных в процессе гидроочистки на Co_6-RMo_{12}/Al_2O_3 -катализаторе при давлении 5.0 МПа: а – в зависимости от условного времени контакта, б – в Аррениусовских координатах.

стант скорости реакции и значений температур, соответствующих им, были рассчитаны наблюдаемая энергия активации реакций ГДС ЛГКК на $Co_6-RMo_{12}(S)/Al_2O_3$ -катализаторе – 74.58 кДж/моль. В литературе наблюдаемая энергия активации реакций ГДС дизельных фракций в зависимости от состава и условий проведения процесса варьируется в интервале от 58.66 до 171.79 кДж/моль [8]. Полученное значение наблюдаемой энергии активации реакций ГДС ЛГКК согласуются со значениями, представленными в литературе для других дизельных фракций.

Получены зависимости $\ln k_{ГДС}$ от $1/T$ для разных значений давления (рис. 3) и разных темпе-

ратур (рис. 4) для $Co-Mo/Al_2O_3$ -катализатора. Как видно из рис. 3, при увеличении глубины протекания реакции происходит изменение энергии активации, что находит отражение в изменении угла наклона. Энергия активации с повышением давления увеличивается.

Уменьшение объемной скорости подачи сырья (ОСПС) также приводит к увеличению наблюдаемой энергии активации реакции. Это обусловлено тем, что с увеличением глубины превращения сераорганических соединений сырья изменяется структура соединений, вступающих в реакцию.

Это приводит к увеличению энергии активации, необходимой для проведения реакции от-

Таблица 4. Опытные значения критерия Фишера ($F_{оп}$) для моделей псевдопервого и 1.5-го порядков и модели Ленгмюра–Хиншельвуда ($F_{табл} = 4.55$)

Модель/температура, °С	300	320	340	360
В степенной модели псевдопервого порядка	93.26	14.69	166.76	33.69
В модели Ленгмюра–Хиншельвуда	1.68	2.92	37.73	9.36
В степенной модели 1.5-порядка	2.81	1.16	2.97	1.58

Таблица 5. Константы скорости реакции ГДС ЛГКК при различных температурах (ОСПС = 1 ч⁻¹, давление 5.0 МПа)

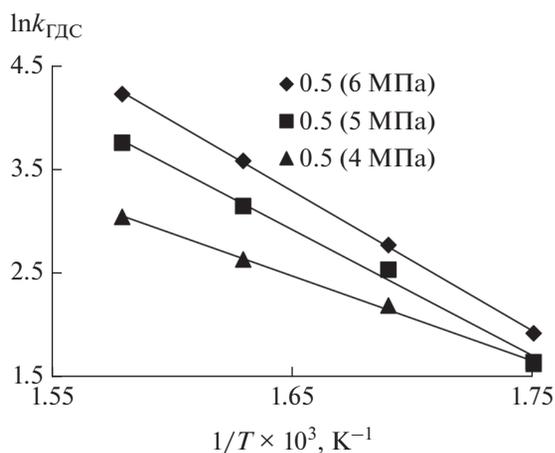
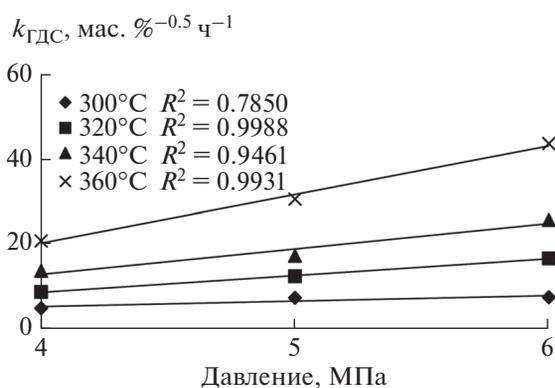
Катализатор	Константы скорости реакции при температуре, мас. % ^{-0.5} ч ⁻¹			
	300°C	320°C	340°C	360°C
Co ₆ -PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	8.22	15.34	22.46	36.27

дельного соединения, и, как следствие, наблюдаемых энергий активации процесса.

Таким образом, с использованием коэффициента детерминации и на основании значений критерия Фишера определена адекватность кинетических моделей псевдопервого и 1.5-го порядков и модели Ленгмюра–Хиншельвуда. Выбрана степенная кинетическая модель 1.5-порядка, описывающая процесс гидродесульфуризации ЛГКК в гидроочистке на Co₆-PMo₁₂/Al₂O₃-катализаторе на

основе фосфорномолибденовой ГПК. С использованием выбранной модели определены кинетические параметры реакций и рассчитана наблюдаемая энергия активации. Определены кинетические характеристики реакции ГДС соединений, входящих в состав ЛГКК, на Co₆-PMo₁₂/Al₂O₃-катализаторе в широком интервале температур – 300–360°C, при давлениях 4–6 МПа, ОСПС = 0.5; 1.0 и 3.0 ч⁻¹, кратности циркуляции 500 нм³/м³.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации. Постановление № 220 от 9 апреля 2010 г. Грант № 14.Z50.31.0038 от 20.02.2017.

**Рис. 3.** Зависимость $\ln k_{\text{ГДС}}$ от $1/T$ для разных значений давления, Co₆-PMo₁₂/Al₂O₃-катализатор.**Рис. 4.** Зависимость $k_{\text{ГДС}}$ от давления при разных температурах, Co₆-PMo₁₂/Al₂O₃-катализатор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технический регламент “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту”. Утвержден постановлением Правительства РФ от 27.02.2008 г. № 118.
2. Статистический сборник ТЭК России-2016, выпуск июнь 2017, Аналитический центр при Правительстве РФ.
3. Marroquin G., Ancheyta J. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 207. P. 407.
4. Andari M., Abuseedo F., Stanislaus A., Qabazard H.M. // Fuel. 1996. V. 75. P. 1664.
5. Ancheyta J., Angeles M.J., Macias M., Marroquin G., Morales R. // Energy Fuels. 2002. V. 16. P. 189.
6. Bej S.K., Dalai A.K., Adjaye I. // Petrol. Sci. Tech. 2002. V. 20. P. 867.
7. Reinhoudt H., Troost R., Schalkwijk S., Langeveld A., Sie S., van Veen J.A.R., Moulijn J. // Fuel Proc. Tech. 1999. V. 61. P. 133.
8. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1.
9. Bacaud R., Cebolla V.L., Memrado M., Matt M., Pessayre S., Galvez E.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 6005.
10. Albazzaz H., Marafi A.M.J., Ma X., Ansari Th. // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 831.
11. Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Сафронова Т.Н., Кутузова Л.П., Самсонов М.В. // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества). 2015. Т. LIX. № 5–6. С. 42.
12. Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Самсонов М.В., Моисеев А.В., Пимерзин А.А. // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества). 2016. Т. LX. № 2. С. 1.

13. Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Сафронова Т.Н., Кутузова Л.П., Самсонов М.В. // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества). 2015. Т. LIX. № 5–6. С. 42.
14. ГОСТ 32139-2013 “Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии”. Введено 2014-07-01. М.: Стандартинформ, 2014.
15. ASTM D-5453-16e1 Procedure: Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence, West Conshohocken, PA: ASTM Int., 2016.
16. ГОСТ 2070-82. “Нефтепродукты светлые. Методы определения иодных чисел и содержания непредельных углеводородов”. Введено 1983-07-01. М.: Стандартинформ, 2006.