

УДК 665.644.2

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА И СЫРЬЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА НА ПОКАЗАТЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

© 2015 г. И. М. Герзелиев, К. И. Дементьев, С. Н. Хаджиев

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

E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.01.2015 г.

Изучено влияние образующихся *in situ* ультрадисперсных частиц дисульфида молибдена на дисперсные свойства сырья, а также на кислотность микросферического цеолитсодержащего катализатора в процессе каталитического крекинга вакуумного дистиллята. Характер изменения выхода продуктов каталитического крекинга и группового углеводородного состава бензиновой фракции указывает на гидрирующую активность дисульфида молибдена в условиях каталитического крекинга. Показано, что модифицирование дисульфидом молибдена может быть направлено на снижение выхода легкого газойля, понижение содержания олефинов в бензиновых фракциях, уменьшение выхода водорода, а в целом дает возможность регулировать качественный и количественный состав продуктов каталитического крекинга.

Ключевые слова: каталитический крекинг, ультрадисперсные частицы дисульфида молибдена, модифицирование катализатора.

DOI: 10.7868/S002824211504005X

Наряду с модифицированием катализатора [1], варьированием качества сырья и переменных параметров процесса [2], изменением структурно-механических свойств нефтяной дисперсной системы [3], введением пассивирующих добавок для снижения отравления металлами [4] для интенсификации процесса каталитического крекинга представляет интерес применение добавок, оказывающих комплексное влияние на сырье и катализатор крекинга. При этом желательно, чтобы комплексная модифицирующая добавка обладала способностью положительного влияния на нефтяную дисперсную систему, иметь высокую гидрирующую способность в мягких условиях с целью понижения содержания в бензиновых фракциях непредельных углеводородов, снижения выхода легкого газойля и оказывать пассивирующее воздействие на катализатор, проявляющееся в меньшем выходе водорода.

Анализ свойств модифицирующих добавок, применяемых в различных каталитических процессах, в частности, в гидрогенизационных, показывает, что таким требованиям возможно будет удовлетворять дисульфид молибдена, широко используемый в качестве гидрирующего компонента катализаторов [5], ультрадисперсных катализаторов гидроконверсии углей [6, 7] и тяжелых нефтяных остатков [8, 9]. При этом с точки зрения технологии значительный интерес представляет вариант, когда модификатор вводится в сырье из

прекурсора, например водо- или маслорастворимых солей молибдена. Так, в процессе гидрогенизации нефтяных остатков и углей используется микроэмульсия водного раствора парамолибдата аммония, которая при взаимодействии с сероводородом с разрушением эмульсии образует дисульфид молибдена *in situ* с размерами частиц 0.02–1 мкм [10]. Использование катализаторов такого типа для гидроконверсии мазутов и гудронов позволяет существенно модифицировать превращаемые нефтяные дисперсные системы – вакуумные остатки и с высокой степенью осуществлять их конверсию в более легкие фракции. Условия конверсии (450–490°C, 60–70 атм) при этом более мягкие по сравнению с традиционными условиями гидрокрекинга тяжелых остатков (100–300 атм) [8, 9].

Успешное применение ультрадисперсных молибденсодержащих каталитических систем в процессах гидрогенизации тяжелого сырья в мягких условиях позволяет предположить, что они могут обладать активностью в гидрировании углеводородов в процессе каталитического крекинга вакуумного дистиллята.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения молибдена вносили в сырье в виде прекурсора – смеси сульфида аммония и водного

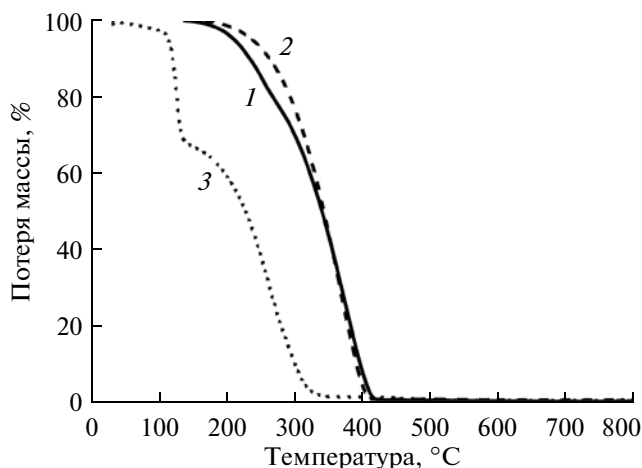


Рис. 1. Кривые потери массы для вакуумного дистиллята и фаз эмульсии: 1 – вакуумный дистиллят, 2 – углеводородная часть, 3 – водная часть.

раствора парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ – таким образом, чтобы мольное соотношение сера : молибден в растворе составляло 3 : 1. При этих условиях молибден находится в растворе в виде аммонийной соли тиомолибденовой кислоты. Приготовление смесей молибденсодержащих добавок с гидроочищенным вакуумным дистиллятом осуществляли в лабораторном смесителе при следующих условиях: скорость вращения 5000 об/мин, время перемешивания 5 мин. Размер полученных частиц дисульфида молибдена измеряли методом динамического светорассеяния с помощью анализатора частиц N5 Submicron Particle Size Analyzer (Beckman Coulter).

Исследования каталитического крекинга вакуумного дистиллята в присутствии прекурсора проводили на лабораторной установке в проточном реакторе по методике, описанной в [11]. Укрупненные исследования с добавкой прекурсора дисульфида молибдена в сырье проводили на пилотной установке каталитического крекинга вакуумного дистиллята с лифт-реактором [12] при следующих условиях: температура 500°C , время контакта катализатора и сырья в реакторе – 2–3 с, кратность циркуляции катализатор:сырье – 8 кг/кг, расход сырья – 500 г/ч. В экспериментах использовали гидроочищенный вакуумный дистиллят, полученный из смеси западно-сибирских нефтей, и микросферический цеолитсодержащий катализатор REDUXION DMS PRO в равновесной форме (компания BASF). Вакуумный дистиллят и катализатор предоставлены Московским нефтеперерабатывающим заводом.

Анализ газообразных продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000М на двух колонках. Насадочную колонку с молекулярными ситами СаХ (длина 3 м,

диаметр 5 мм) использовали для определения углеводородных компонентов газа (H_2 , O_2 , N_2 , CO) и метана. Капиллярную колонку HP-PLOT/Q (изготовитель Varian, длина 30 м, диаметр 0.32 мм, толщина пленки жидкой фазы 20 мкм) применяли для определения углеводородного состава газа реакции. Детектирование осуществлялось с помощью детекторов по теплопроводности. Используемые газы-носители – аргон для насадочной колонки, гелий для капиллярной колонки.

Анализ жидких продуктов реакции осуществляли на хроматографе Кристаллюкс-4000М с ПИД по стандарту ASTM-2887. Для этого использовали капиллярную колонку DB-2887 (фирма Agilent, длина 10 м, диаметр 0.53 мм, толщина пленки жидкой фазы 3 мкм). Разделение жидких продуктов на фракции осуществляли на аппарате АРНС-1Э. Жидкие продукты разделяли на три фракции: бензиновую ($\text{НК}-200^\circ\text{C}$); фракцию легкого газойля ($200\text{--}320^\circ\text{C}$); и фракцию тяжелого газойля ($320\text{--}400^\circ\text{C}$). Групповой состав бензиновых фракций определяли по данным PONA-анализа, проводимым с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000М с ПИД. Используемая колонка – Petroscol DN-150 (Supelco, длина 150 м, диаметр 0.53 мм, толщина пленки жидкой фазы 1 мкм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для приготовленных образцов введение прекурсора в вакуумный дистиллят приводило к некоторому снижению среднего размера частиц дисперсной фазы с 330 нм до 150–200 нм по сравнению с размером частиц дисперсной фазы в исходном дистилляте. Это свидетельствует о том, что дисульфид молибдена взаимодействует со сложной структурной единицей нефтяной дисперсной системы и капельки микроэмульсии, содержащие прекурсор, равномерно распределены в сырье. Соответственно при разложении прекурсора в условиях каталитического крекинга образующиеся частицы сульфида молибдена MoS_2 также равномерно распределяются по объему.

Для подтверждения взаимодействия дисульфида молибдена со сложной структурной единицей после расслоения эмульсии верхний (углеводородный) слой, нижний (водный) слой и исходный вакуумный дистиллят исследовали методом термогравиметрии (ТГА, рис. 1). Наличие двух ступеней на кривой убыли массы водного слоя эмульсии свидетельствует о совместном отделении водного компонента раствора прекурсора и части легких компонентов исходного вакуумного дистиллята, образующихся, вероятнее всего, при разрушении внешнего слоя сложной структурной единицы. Это же заключение следует из факта утяжеления углеводородного слоя по сравнению с исходным дистиллятом по данным кривых истинных

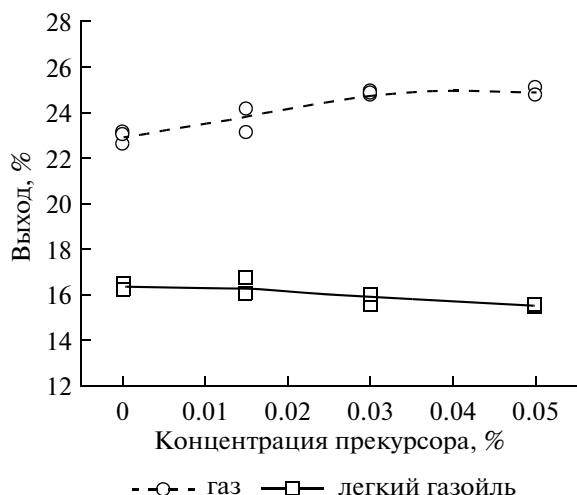


Рис. 2. Зависимость выходов газа и легкого газойля от содержания прекурсора.

температур кипения (ИТК), полученными с помощью имитированной дистилляции фракций.

Влияние содержания прекурсора в сырье на показатели каталитического крекинга изучали на лабораторной установке при температуре 500°C и массовой скорости подачи 2 ч^{-1} . Содержание прекурсора варьировали в интервале $0.015\text{--}0.05\%$ (здесь и далее мас. %, если не указано обратное) в расчете на молибден. При повышении содержания прекурсора до 0.03% выход газа увеличивался с 22.8% до 24.9% (рис. 2). При дальнейшем повышении содержания прекурсора выход газа практически не изменялся. Выход легкого газойля снижался с 16.3% до 15.5% при увеличении концентрации прекурсора до 0.05% .

Выход бензина при этом проходил через минимум (40.6%) при концентрации прекурсора 0.03% (рис. 3). Дальнейшее повышение концентрации прекурсора до 0.05% приводило к увеличению выхода бензина до исходного значения (42.2%). Конверсия сырья при изменении концентрации прекурсора в нем от 0 до 0.05% практически не изменялась, составляя $91.0\text{--}92.5\%$.

Выход и состав газа также заметно зависит от содержания прекурсора в сырье. Повышение концентрации прекурсора до 0.05% приводило к увеличению выхода ППФ с 7.2% до 7.9% и росту выхода ББФ с 12% до 13.0% . Обе фракции обогащались предельными углеводородами; соотношение пропилен/пропан снижалось с 1.72 до 1.32 , соотношение бутилены/бутаны уменьшалось с 0.60 до 0.43 (рис. 4).

Эти результаты указывают на то, что дисульфид молибдена проявляет гидрирующие свойства в условиях каталитического крекинга, что дополнительно подтверждается снижением выхода водоро-

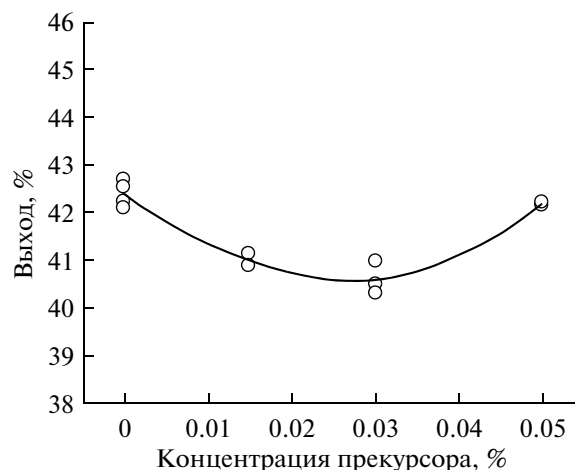


Рис. 3. Зависимость выхода бензина от содержания прекурсора.

да с 0.53% до 0.38% при введении в сырье крекинга прекурсора (рис. 4).

В дальнейших экспериментах использовали концентрацию прекурсора 0.05% , поскольку при этом значении наблюдали наибольший прирост газа практически без снижения выхода бензиновой фракции.

Влияние температуры на процесс крекинга с прекурсором в сырье исследовали на лабораторной установке в диапазоне температур $480\text{--}520^{\circ}\text{C}$. Содержание прекурсора составляло 0.05% , массовая скорость подачи — 2 ч^{-1} . Установлено, что показатели крекинга чистого вакуумного дистиллята и сырья с добавкой прекурсора изменяются симбатно в зависимости от температуры.

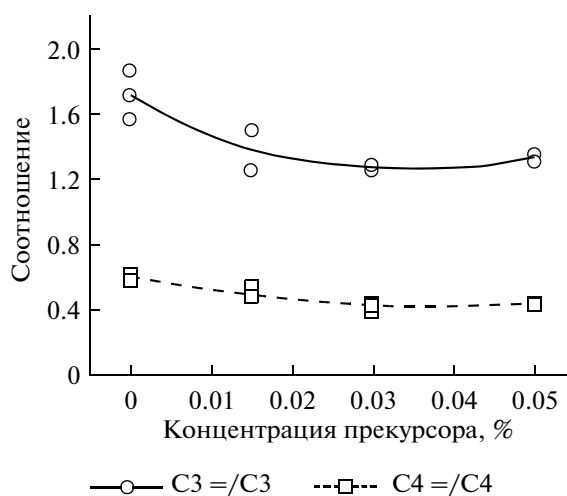


Рис. 4. Зависимость соотношения бутилены/бутаны и пропилен/пропан от содержания прекурсора.

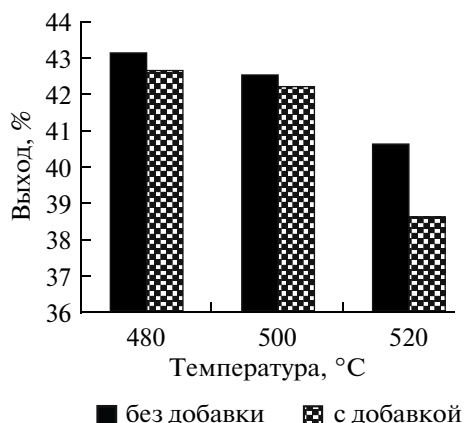


Рис. 5. Зависимость выхода бензина от температуры.

С повышением температуры с 480 до 520 °C выход бензина в обоих случаях уменьшался (рис. 5). При температурах 480 и 500 °C выходы бензина при крекинге с прекурсором и без прекурсора почти совпадают, в то время как при 520 °C данный показатель в присутствии добавки значительно ниже (38.7%), чем для чистого сырья (40.6%). При этом конверсия сырья была одинакова в обоих случаях и практически в исследованном интервале не зависела от температуры, составляя 91.4–92.7%. Вероятно, в присутствии прекурсора при повышенной температуре облегчается протекание реакций крекинга ациклических углеводородов. Выход легкого газойля с увеличением температуры несколько увеличивался, причем при крекинге сырья с добавкой его выход во всем диапазоне температур ниже, чем при крекинге чистого сырья (рис. 6). При крекинге чистого дистиллята повышение температуры с 480 до 520 °C приводило к увеличению выхода легкого газойля с 16.1% до 16.8%. При крекинге сырья с добавкой выход газойля в тех же условиях ниже и возрастает с ростом температуры крекинга с 15.3 до 15.8%.

Выходы газообразных продуктов крекинга с повышением температуры увеличивались в обоих случаях. Так, при крекинге чистого сырья выход газа возрастал с 20.7% до 26.3% с увеличением температуры от 480 до 520 °C в этих же условиях выходы ППФ и ББФ повышались с 6.2% до 8.5% и с 11.7% до 12.4% соответственно. При крекинге сырья с прекурсором выход газа возрастал с 22.1 до 28.7%, выход ППФ с 6.6% до 9.5%, а выход ББФ — с 12.7% до 14.0%. Также наблюдали неравномерный прирост выхода ББФ с повышением температуры; при 480 °C данный показатель составлял 8.5 отн. % при 520 °C — 12.9 отн. % Вероятно, это связано с интенсификацией реакций крекинга ациклических углеводородов с повышением температуры до 520 °C.

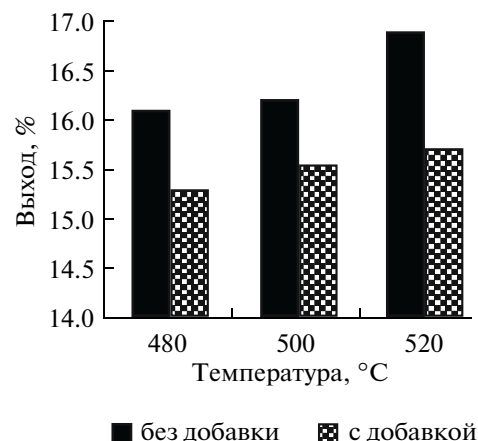


Рис. 6. Зависимость выхода легкого газойля от температуры.

Выход водорода с увеличением температуры повышается в обоих случаях: при крекинге чистого дистиллята выход возрастает с 0.40 до 0.68 отн. %, при крекинге дистиллята с прекурсором — с 0.29 до 0.43%. Снижение выхода водорода при крекинге с добавкой подтверждает данные, полученные в других сериях, и может свидетельствовать об усилении реакций гидрирования, протекающих с расходом водорода. При этом также наблюдается зависимость значения убыли водорода при крекинге с добавкой от температуры. При 480 °C убыль водорода составляет 28 отн. %, при 500 °C — 32 отн. %, а при 520 °C — 35 отн. % Оптимальной температурой проведения крекинга по суммарному выходу газа и бензиновой фракции была выбрана 500 °C.

Для оценки работы прекурсора в условиях, приближенных к промышленным, была проведена серия экспериментов на пилотной установке каталитического крекинга, описанной в [12]. Вакуумный дистиллят, содержащий 0.05% прекурсора (в расчете на молибден), подавали в течение 4 ч. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

При подаче сырья, содержащего прекурсор, конверсия, выход кокса и легкого газойля практически не изменялись. Незначительно уменьшался выход бензиновой фракции — с 50.7 до 49.0%. Одновременно увеличивался выход газа с 16.0 до 17.0%. При продолжительной (в течение 4 ч) подаче сырья, содержащего прекурсор, материальный баланс изменялся незначительно. При прекращении подачи прекурсора показатели процесса вернулись к исходным значениям.

Следует отметить, что при крекинге дистиллята, содержащего прекурсор, газ обогащается насыщенными углеводородами, что было выше показано и в экспериментах на лабораторной установке. Соотношение пропилен/пропан при крекинге с добавкой уменьшается с 6.6 до 5.2, соотношение бутилены/бутаны — с 1.6 до 1.4.

Таблица 1. Выход продуктов и показатели процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята с прекурсором на пилотной установке

Продукт реакции	Временная точка отбора продуктов					
	до подачи прекурсора	при подаче прекурсора, ч				после прекращения подачи прекурсора
		1	2	3	4	
Выходы продуктов, %						
Газ, в т.ч.,	16.0	17.4	17.3	17.1	16.5	16.1
сухой газ	1.8	2.2	2.0	2.2	1.9	2.1
ППФ	4.5	5.1	5.4	5.3	4.9	4.5
в т.ч. – пропилен	3.9	4.2	4.5	4.5	4.1	3.9
ББФ	9.7	10.2	10.2	9.6	9.7	9.5
в т.ч. – бутилены	6.0	5.8	5.8	5.6	5.8	6.0
Бензин (фр. НК-200°C)	50.7	49.0	48.6	49.0	48.5	51.5
Легкий газойль (фр. 200–320 °С)	18.5	18.4	18.6	18.0	18.9	17.5
Остаток (фр. >320°C)	7.0	7.5	7.5	8.0	8.4	6.9
Кокс	3.6	3.5	3.7	3.7	3.7	3.8
Потери	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Показатели процесса, %						
Конверсия (газ + бензин)	66.7	66.4	66.0	67.1	65.0	67.5

Таблица 2. Физико-химические свойства образцов катализаторов, отобранных во время экспериментов на пилотной установке

Временная точка отбора катализатора		Содержание молибдена, ppm	Общая кислотность, мкмоль NH ₃ /г	Доля слабых центров и центров средней силы, мол. %	Доля сильных центров, мол. %
До подачи молибдена		20	24.59	82.2	17.8
При подаче молибдена	через 1 ч	170	48.07	81.8	18.2
	через 2 ч	320	42.17	80.4	19.6
	через 3 ч	480	37.35	80.4	19.6
	через 4 ч	630	35.17	81.2	18.8

Для отобранных проб катализатора измеряли содержание молибдена методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и кислотность методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Масса молибдена, отложившегося на катализаторе, соответствует в пределах точности измерения массе молибдена, внесенной с сырьем. Это свидетельствует о полном переходе молибдена из сырья на поверхность катализатора.

Подача прекурсора на катализатор вместе с сырьем в течение первого часа приводила к увеличению общей кислотности катализатора с 24.6 до 48.1 мкмоль NH₃/г. При более продолжительной подаче молибдена (до 4 ч) кислотность снижалась с

48.1 до 35.2 мкмоль NH₃/г. При этом изменялось соотношение количества кислотных центров разной силы – наблюдалось небольшое увеличение доли сильных кислотных центров и уменьшение доли кислотных центров средней силы. Повышение кислотности катализатора при крекинге сырья, содержащего прекурсор, а также увеличение доли сильных кислотных центров объясняет увеличение выхода газа и снижение выхода бензиновой фракции.

Наличие в сырье прекурсора влияет на групповой состав образующейся бензиновой фракции (табл. 3). Характер влияния неоднозначен и зависит от продолжительности подачи прекурсора. Через 1 ч подачи сырья, содержащего прекурсор, содержание изопарафино-нафтеновых углеводородов увеличивается с 45.7 до 48.3%, а содержа-

Таблица 3. Групповой углеводородный состав бензиновых фракций, полученных в процессе крекинга, %

Группа углеводородов	Временная точка отбора фракции					
	до подачи прекурсора	во время подачи прекурсора, ч				после прекращения подачи прекурсора
		1	2	3	4	
<i>n</i> -Парафины	2.7	2.8	2.6	2.7	2.5	2.4
Изопарафины + нафтены	45.7	48.3	46.8	43.7	43.1	43.8
Ароматические	28.0	25.5	27.3	29.0	31.3	30.7
Непредельные	23.6	23.4	23.3	24.6	23.1	23.2

ние ароматических углеводородов, напротив, уменьшается с 28.0 до 25.5%. Содержание непредельных углеводородов практически не изменяется (23.4–23.6%). При увеличении продолжительности подачи с 1 до 4 ч содержание ароматических углеводородов увеличивается с 25.5 до 31.3%, а содержание изопарафино-нафтеновых углеводородов, напротив, уменьшается с 48.3 до 43.1%. После окончания подачи прекурсора с сырьем содержание ароматических углеводородов в бензине увеличивается по сравнению с бензином, полученным до подачи прекурсора, с 28 до 30.7%. Содержание изопарафино-нафтеновых углеводородов при этом уменьшается с 45.7 до 43.8%.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о влиянии модифицирования дисульфидом молибдена как на дисперсные свойства сырья, так и на кислотность микросферического цеолитсодержащего катализатора. В присутствии добавки наблюдается не только изменение выхода продуктов крекинга, но и изменение их углеводородного состава, указывая на гидрирующие свойства дисульфида молибдена в условиях каталитического крекинга. В зависимости от набора процессов на НПЗ, сезонных потребностей в тех или иных продуктах модифицирование дисульфидом молибдена в процессе каталитического крекинга может быть направлено на снижение выхода легкого газойля, понижение содержания олефинов в бензиновых фракциях, уменьшение выхода водорода и соответственно нагрузки на компрессор жирного газа.

Авторы выражают признательность старшему научному сотруднику ИНХС РАН Шандрюку Г.А. за проведение термогравиметрического анализа и старшему научному сотруднику ИНХС РАН Ворониной З.Д. за проведение анализа методом ААС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhongqing L., Fu Jun, He Mingyuan, Li Minggang* // Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 2003. V. 48. № 2. P. 712.
2. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах // Под ред. Хаджиева С.Н. М.: Химия. 1982. 280 с.
3. *Аликин А.Г., Матвеева Н.К., Сюняев З.И.* // Химия и технология топлив и масел. 1989. № 5. С. 9.
4. *Caero L. C., Ordóñez L.C., Ramírez J., Pedraza F.* // Catalysis Today. 2005. V. 107. P. 657.
5. *Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E.* // Hydrotreating Catalysis. Science and Technology. Berlin: Springer-Verlag. 1996.
6. *Малолетнев А.С., Шнурт М.Я.* // Рос. Хим. Журн. 2008. Т. 52. № 6. С. 44.
7. *Малолетнев А.С., Головин Г.С., Краснобаева Н.В., Шнурт М.Я., Зекель Л.А.* Патент РФ № 2324655 от 20. 05. 2008.
8. *Suvorov Y.P., Khadzhiev S.N., Krichko A.A.* // Petrol. Chemistry. 2000. Т. 40. № 3. P. 169.
9. *Khadzhiev S.N., Gerzeliev I.M., Kapustin V.M., Kadiev Kh.M., Dement'Ev K.I., Pakhmanova O.A.* // Petrol. Chemistry. 2011. Т. 51. № 1. P. 32.
10. *Шнурт М.Я., Зекель Л.А.* Разработка новых каталитических систем для гидрогенизации углей // URL: <http://www.ptechnology.ru/Science/Science29.html> (дата обращения: 04.02.2014).
11. Отраслевой стандарт ОСТ 38. 01161-78.
12. *Герзелиев И.М., Деметьев К.И., Попов А.Ю., Пахманова О.А., Басханова М.Н., Сахарова И.Е., Хаджиев С.Н.* Пилотная установка каталитического крекинга нефтяных остатков. Тезисы докладов IX школы-конференции молодых ученых по нефтехимии. Звенигород. 2008.