

УДК 665.64.097.3

ДЕЗАКТИВИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И РЕАЛЬНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

© 2014 г. **Т.В. Бобкова**¹,
В.П. Доронин¹,
О.В. Потапенко¹,
Т.П. Сорокина¹,
Н.М. Островский²

¹ Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

² АО «Хипол», г. Оджац, Сербия

Введение

В последние годы в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. Наряду с углеводородами в сырье содержатся органические соединения металлов, кислорода, серы и азота. Общее содержание азота достигает 0,3 мас.% [1–3]. Азотсодержащие соединения нефти делят на основания (с пиридиновым атомом азота —N=) и соединения нейтрального характера (с пиррольным атомом азота NH=) [4, 5].

Исследованиям влияния азотистых соединений на превращения углеводородов в условиях каталитического крекинга уделяется большое внимание [5–12]. Азотсодержащие соединения, сорбируясь кислотными центрами катализатора, нейтрализуют их. Активность катализатора после его регенерации восстанавливается, но присутствие азота заметно влияет на материальный баланс крекинга: уменьшаются выходы целевых продуктов, увеличиваются коксообразование и выбросы оксидов азота из регенератора [6–9]. В работе [5] показано, что при до-

бавлении в сырье крекинга азотистых соединений выходы газа и бензиновых фракций значительно снижаются, а коксообразование увеличивается.

Необратимая хемосорбция азотистых соединений на кислотных активных центрах катализатора в условиях крекинга, обусловленная их ярко выраженными электронодонорными свойствами и высокой химической устойчивостью, делает недоступной активную поверхность для реагирующих молекул — углеводородов. С увеличением молекулярной массы азотистых соединений, обладающих одинаковыми основными свойствами, возрастает дезактивирующее действие на катализатор [10]. Отравляющая способность азотистых оснований связана с их сродством к протону: чем оно выше, тем сильнее отравляющая способность азотистого основания [11, 12]. На схеме (рис. 1) индуктивного отравляющего действия сильного азотистого основания на соседние кислотные центры показано, что одна молекула основания может дезактивировать несколько кислотных центров.

Целью настоящей работы было исследование влияния азотистых соединений различной природы на превращения модельных углеводородов и реального сырья на цеолитсодержащем катализаторе в условиях крекинга.

Экспериментальная часть

Для исследования в качестве модельного сырья выбрали соединения с различной [Н]-донорной активностью: *n*-ундекан, кумол и декалин. В качестве

Бобкова Т.В. – аспирант лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов СО РАН.
Тел.: (3812) 67-23-65. E-mail: tvchern@ihcp.ru

Доронин В.П. – канд. техн. наук, ведущий науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: doronin@ihcp.ru

Потапенко О.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: altazra@mail.ru

Сорокина Т.П. – ведущий технолог той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: sorokina@ihcp.ru

Островский Н.М. – д-р техн. наук, проф., директор по качеству и развитию АО «Хипол», г. Оджац, Сербия; +381-25-464-760; +381-66-81-17-760; E-mail: nikolaj.ostrovski@hipol.rs

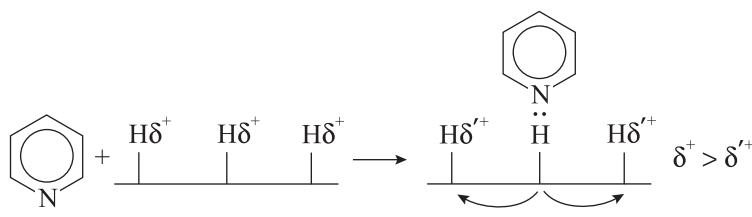


Рис. 1. Схема индуктивного эффекта дезактивации соседних кислотных центров [11, 12]

реального сырья использовали негидроочищенный вакуумный газойль и тяжелый остаток гидрокрекинга. Азотистые соединения представлены пирролом (Alfa Aesar, 98,0 мас.%), индолом (ACROS ORGANICS, 99,0 мас.%), пиридином (Alfa Aesar, 99,0 мас.%), хинолином (Alfa Aesar, 97,0 мас.%) и бутиламином (MERCK, 99,0 мас.%). Содержание азота составляло от 0 до 3000 ppm.

В качестве катализатора использовали промышленный равновесный катализатор крекинга ЛЮКС-1. Катализатор содержал в своем составе цеолит Y в HP3Э-форме (HREY) и матрицу, в композицию которой входили аморфный алюмосиликат, гидроксид алюминия и бентонитовая глина. Основные характеристики промышленного катализатора приведены в работе [13].

Каталитические испытания проводили на лабораторной установке с неподвижным слоем 21,0 г катализатора и массовой скоростью подачи сырья 5 ч⁻¹. Испытания модельного и реального сырья проводили при температуре 456 и 527 °С соответственно. Реакторная система продувалась аргоном с расходом 250 мл/мин.

Состав газообразных продуктов крекинга анализировали на газовом хроматографе «Хромос GX-1000», оборудованном капиллярной колонкой (SiO₂, 30 м × 0,32 мм) и пламенно-ионизационным детектором для определения состава углеводородных газов (C₁ — C₅₊); насадочной колонкой (цеолит СаА, 2 м × 3 мм) и детектором по теплопроводности для определения содержания неорганических компонентов газа.

Количественный состав жидких продуктов крекинга определяли на газовых хроматографах: 1) «Кристаллюкс-4000М», оборудованном капиллярной колонкой (100 % диметилполисилоксан, 100 м × 0,25 мм) и модулем ТИД/ПИД-детекторов: термо-ионным (ТИД) — для анализа азотистых соединений и пламенно-ионизационным (ПИД) — для анализа углеводородной части; 2) «Кристал-

люкс-4000М», оборудованном капиллярной колонкой (5 % фенил — 95 % диметилполисилоксан, 60 м × 0,32 мм) и модулем ПФД/ПИД-детекторов: пламенно-фотометрическим (ПФД) — для анализа сернистых соединений и ПИД — для анализа углеводородной части; 3) методом имитированной дистилляции на хроматографе GC-2010 Shimadzu, оборудованном капиллярной колонкой (100 %

диметилполисилоксан, 10 м × 0,53 мм) и пламенно-ионизационным детектором. К бензиновой фракции относили жидкие углеводороды с температурой кипения до 200 °С, к легкому и тяжелому газойлям — углеводороды с температурами кипения до 350 °С и выше соответственно.

Содержание коксовых отложений на катализаторе определяли по уменьшению массы образца после его прокаливания при температуре 550 °С.

Расчет наблюдаемой константы скорости проводили, предполагая первый порядок реакции, по уравнению для изотермического реактора идеального вытеснения:

$$K = \frac{-\ln(1-X)}{\tau},$$

где K — наблюдаемая константа скорости реакции первого порядка, с⁻¹; X — степень превращения вещества; τ — время контакта, с.

Результаты и их обсуждение

Влияние содержания азотистого соединения на превращения модельных углеводородов на цеолитсодержащем катализаторе

Исследования каталитического крекинга *n*-ундекана при различном содержании пиррола в нем показали, что увеличение содержания азота в сырье из соединения нейтрального характера приводит к нелинейному уменьшению констант скорости реакции крекинга *n*-ундекана (рис. 2), что может быть связано с индуктивным отравляющим действием азотистого соединения.

Приведенные на рис. 2 данные количественно описываются в рамках конкурентной адсорбции и образования карбоний-ионов молекул углеводородов и азотсодержащего соединения.

По данным температурно-программируемой десорбции аммиака, общее количество кислотных центров для навески образца равновесного це-

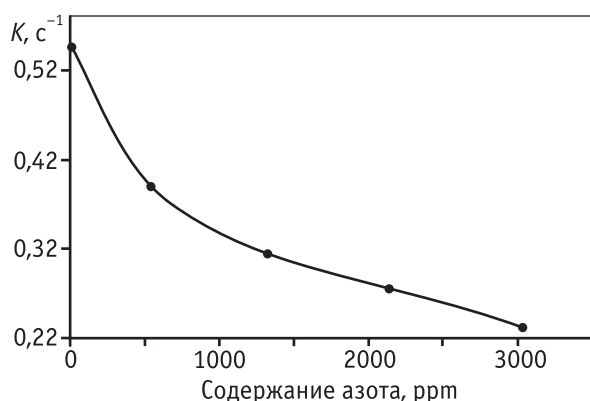


Рис. 2. Зависимость констант скорости реакции крекинга *n*-ундекана от содержания азота (на примере пиррола) в сырье

Таблица 1

Распределение продуктов крекинга *n*-ундекана, содержащего пиррол

Наименование	Содержание пиррола, ppm по азоту				
	0	500	1250	2000	3000
Конверсия, %	42,2	32,4	27,0	24,2	20,8
Газообразные продукты, мас. %	16,8	11,9	9,3	7,9	7,5
ППФ	5,9	4,4	3,4	3,1	2,6
ББФ	10,4	7,0	5,4	5,1	4,5
Жидкие продукты, мас. %	81,5	85,7	87,9	89,4	89,7
Кокс, мас. %	1,6	2,4	2,7	2,7	2,8

олитсодержащего катализатора (21,0 г) составляет 3,09 ммоль. При содержании 500 ppm азота в сырье дезактивируется 5 % от общего числа кислотных центров, а при 3000 ppm блокируется уже 31 % кислотных центров катализатора. Об этом свидетельствует (табл. 1) уменьшение более чем в два раза выходов пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой фракций (ББФ) и увеличение выхода кокса при увеличении содержания пиррола в сырье до 3000 ppm по азоту.

По данным хроматографического анализа, в жидких продуктах крекинга не обнаружено азотистых соединений (с концентрацией более 1 ppm), что указывает или на их полное превращение или на необратимую сорбцию на катализаторе. Основные и неосновные азотистые соединения являются полярными молекулами, обладающими высокой адсорбционной и низкой реакционной способностями по

сравнению с углеводородами. Следовательно, они легче адсорбируются на цеолитсодержащем катализаторе, препятствуя протеканию основных реакций крекинга [14]. Таким образом, определяющее значение имеет эффект конкурентной сорбции азотистых соединений и углеводородов на катализаторе, в результате которой быстро достигается квазиравновесие (равновесное отравление катализатора).

Из полученных результатов видно, что присутствие в сырье азотистого соединения нейтрального характера негативно сказывается на активности катализатора и селективности образования целевых продуктов при крекинге углеводорода.

Влияние природы азотистого соединения на превращения модельных углеводородов на цеолитсодержащем катализаторе

Исследования превращений *n*-ундекана на равновесном катализаторе в присутствии азотистых соединений различных классов показали (рис. 3), что наибольшей отравляющей способностью обладает индол, наименьшей — *n*-бутиламин.

Полученные результаты не согласуются с литературными данными [1, 4–6, 10–12], согласно которым нейтральные соединения — пиррол и индол — должны обладать меньшим отравляющим действием, чем основные — пиридин и хинолин.

Установлено, что зависимость выхода продуктов крекинга *n*-ундекана (ППФ, ББФ, изобутана в ББФ) от конверсии в присутствии различных азотистых соединений остается постоянной (рис. 4). Это позволяет предположить, что отравление происходит

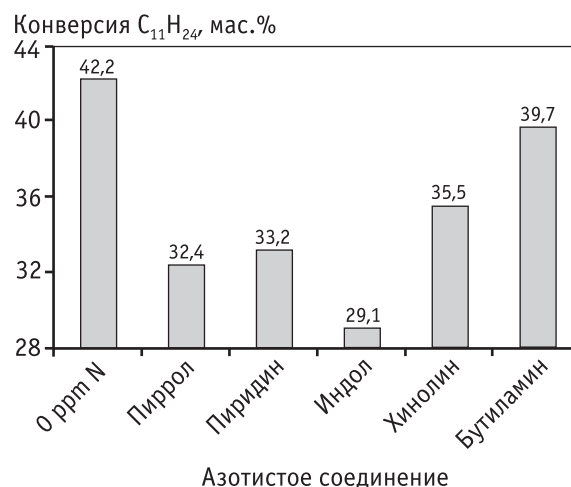


Рис. 3. Влияние природы азотистого соединения (500 ppm по азоту) в сырье на конверсию *n*-ундекана на цеолитсодержащем катализаторе. $t = 456^\circ\text{C}$

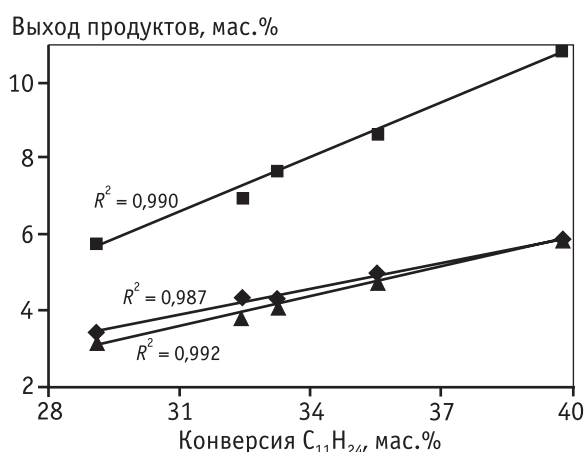


Рис. 4. Зависимости выхода ППФ (◆), ББФ (■), изобутана в ББФ (▲) от конверсии n -ундекана в присутствии различных азотистых соединений (500 ppm по азоту). $t = 456\text{ }^{\circ}\text{C}$ (R^2 – величина достоверности аппроксимации)

только из-за блокировки кислотных центров катализатора, вовлечения азотистых соединений в многостадийный процесс крекинга не происходит. Кроме этого, можно отметить снижение скоростей первичных реакций разложения исходных веществ и слабое влияние на дальнейшие их превращения.

n -Ундекан обладает минимальной адсорбционной способностью по сравнению с изученными азотистыми соединениями. При одинаковом содержании в сырье соединений азота различной природы происходит блокировка практически одинакового количества кислотных центров, и селективность образования продуктов остается постоянной.

Превращения углеводородов с различной [Н]-донорной активностью в присутствии азотистых соединений на цеолитсодержащем катализаторе

Изучение превращений кумола и декалина в присутствии азотистых соединений различной природы на цеолитсодержащем катализаторе показало, что при крекинге кумола наибольшей отравляющей способностью обладает хинолин, при превращении декалина — индол (табл. 2).

Установлено, что индол в большей степени отравляет катализатор при превращении углеводородов парафино-нафтенового ряда, являющихся сильными донорами водорода. Такая отравляющая способность индола может быть связана с образованием в процессе крекинга различных промежуточных соединений, обладающих высокой основностью, например индолина — сильного основания ($pK_a \approx 4,6$),

Таблица 2

Влияние природы азотистого соединения на конверсию модельного сырья (мас.%). $t = 456\text{ }^{\circ}\text{C}$

Модельное сырье	Азотистое соединение (500 ppm по азоту)		
	Не вводилось	Хинолин	Индол
Кумол	82,8	69,9	72,5
Декалин	86,8	80,9	67,7
n -Ундекан	42,2	35,5	29,1

в результате протекания реакций переноса водорода. Хинолин обладает наибольшей отравляющей способностью при крекинге углеводородов ароматического ряда.

Полученные результаты согласуются с работами [15, 16]. Авторами было показано, что в условиях каталитического крекинга увеличение [Н]-донорной активности в ряду кумол < n -ундекан < декалин приводит к повышению степени превращения ароматического серосодержащего соединения и переходу серы в газообразные продукты, преимущественно в сероводород.

При крекинге смесей азотистых соединений с декалином (соединением с высокой [Н]-донорной активностью) наблюдается образование аммиака, что подтверждается изменением окраски раствора фенолфталеина при пропускании через него газообразных продуктов крекинга. При крекинге смесей с кумолом вышеописанного явления не наблюдалось. Таким образом, в присутствии углеводорода донора водорода азотистые соединения легко переходят в аммиак.

Влияние азотистых соединений на крекинг реального сырья на цеолитсодержащем катализаторе

Результаты, полученные при исследовании превращений модельных углеводородов в присутствии азотистых соединений, получили подтверждение при крекинге реального сырья, различающегося групповым химическим составом. Негидроочищенный вакуумный газойль содержит 66,8 мас.% парафино-нафтеновых и 29,3 мас.% ароматических углеводородов, тяжелый остаток гидрокрекинга — 90,0 и 9,9 мас.% соответственно. Изменения выходов бензина при их крекинге в зависимости от природы добавленного азотистого соединения представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние природы азотистого соединения на выход бензина при крекинге реального сырья (мас.%). $t = 527\text{ }^{\circ}\text{C}$

Реальное сырье	Азотистое соединение (500 ppm по азоту)		
	Не вводилось	Хинолин	Индол
Негидроочищенный вакуумный газойль	43,6	38,6	40,2
Тяжелый остаток гидрокрекинга	55,0	53,1	52,8

Увеличение содержания серы в бензине крекинга, %

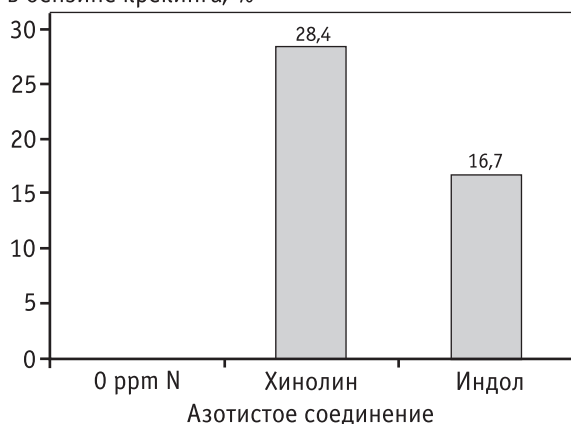


Рис. 5. Влияние природы азотистого соединения (500 ppm N) в сырье на содержание серы в бензине крекинга. $t = 527\text{ }^{\circ}\text{C}$

При каталитическом крекинге тяжелого остатка гидрокрекинга, богатого углеводородами парафино-нафтового ряда, также наибольшую отравляющую способность проявляет индол. При переработке негидроочищенного вакуумного газойля с высоким содержанием ароматических структур хинолин в большей степени, чем индол, отравляет катализатор.

Установлено (рис. 5), что в присутствии азотистого основания при крекинге негидроочищенного вакуумного газойля происходит увеличение содержания серы в бензине, что, вероятно, связано с блокировкой кислотных центров катализатора и уменьшением вклада реакций переноса водорода.

Заключение

Показано дезактивирующее действие азотистых соединений нейтрального и основного характера при крекинге модельных углеводородов, различа-

ющихся [H]-донорной активностью, и реального сырья на равновесном цеолитсодержащем катализаторе.

Установлено, что зависимость выхода продуктов крекинга *n*-ундекана (ППФ, ББФ, изобутана в ББФ) от конверсии в присутствии различных азотистых соединений остается постоянной, вероятно, отравление различными азотистыми соединениями происходит только из-за блокировки кислотных центров катализатора.

Увеличение [H]-донорной активности углеводородной составляющей сырья каталитического крекинга усиливает отравляющую способность нейтральных азотистых соединений. Индол в большей степени отравляет катализатор при превращении углеводородов парафино-нафтового ряда, являющихся сильными донорами водорода. Хинолин обладает наибольшей отравляющей способностью при крекинге углеводородов ароматического ряда, являющихся слабыми донорами водорода. В присутствии углеводорода донора водорода азотистые соединения легко переходят в аммиак — сильное основание и каталитический яд.

При каталитическом крекинге тяжелого остатка гидрокрекинга, богатого углеводородами парафино-нафтового ряда, также наибольшую отравляющую способность проявляет индол. При переработке негидроочищенного вакуумного газойля с высоким содержанием ароматических структур хинолин в большей степени, чем индол, отравляет катализатор.

Литература

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
2. Caeiro G., Costa A.F., Cerqueira H.S., Magnoux P., Lopes J.M., Matias P., Ribeiro F.R. // Applied Catalysis A: General. 2007. Vol. 320. P. 8.
3. Caeiro G., Magnoux P., Ayrault P., Lopes J. M., Ribeiro F.R. // Chemical Engineering Journal. 2006. Vol. 120. № 1—2. P. 43.
4. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.
5. Fu Ch-M., Schaffer A.M. // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. 1985. Vol. 24. № 1. P. 68.
6. Масагутов Р.М. Алумосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов. М.: Химия, 1975. 272 с.

7. Zhao X., Peters A.W., Weatherbee G.W. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1997. Vol. 36. № 11. P. 4535.
8. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 2 ч. Ч. 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. 334 с.
9. Caeiro G., Magnoux P., Lopes J.M., Ribeiro F.R. // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 292. P. 189.
10. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. М.: Химия, 1980. 328 с.
11. Corma A., Fornés V., Month J.B., Orchillés A.V. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1987. Vol. 26. № 5. P. 882.
12. Cerqueira H.S., Caeiro G., Costa L., Ribeiro F.R. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008. Vol. 292. № 1—2. P. 1.
13. Глазов А.В., Генералов В.Н., Горденко В.И., Доронин В.П., Дубков И.В. // *Российский химический журнал*. 2007. Т. LI. № 4. С. 57.
14. Li Z., Wang G., Liu Y., Gao J., Xu Ch., Liang Y., Wang X. // *Fuel Processing Technology*. 2013. Vol. 115. P. 1.
15. Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П. // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 1. С. 60.
16. Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Talsi V.P., Likhobov V.A. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. Vol. 117—118. P. 177.

УДК 541.128; 542.973

СИСТЕМА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ И ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ЕВРО

© 2014 г. Т.П. Киселёва¹,
О.М. Посохова¹,
М.И. Целютина¹,
И.Д. Резниченко¹,
Р.Р. Алиев²,
С.А. Скорникова³

¹ ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»

² ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», г. Москва

³ Иркутский государственный технический университет

Введение

Интеграция процессов глубокой гидроочистки и каталитической депарафинизации позволяет выпускать низкосазыстающее дизельное топливо, соответствующее современным экологическим и эксплуатационным требованиям.

Традиционно в качестве катализаторов гидроочистки используют алюмооксидные системы, содержащие в своем составе оксиды или сульфиды Co, Ni, Mo, W. В 2005 г. в ОАО «АЗКиОС» (ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза») осуществлен пуск промышленного производства катализатора гидрооблагораживания нефтяных фракций АГКД-400, разработанного совместно со специалистами ОАО «ВНИИ НП» (г. Москва).

Этот катализатор успешно применяется на многих нефтеперерабатывающих заводах. Катализаторы депарафинизации, отвечающие современным требованиям, отечественной промышленностью не выпускаются, поэтому исследования, связанные с разработкой таких катализаторов, являются актуальными.

С 2009 г. на Ангарском заводе катализаторов совместно со специалистами ОАО «ВНИИ НП» проводятся комплексные исследования по разработке катализатора депарафинизации нового поколения. Как правило, катализаторы процесса депарафинизации представляют собой композицию из цеолита, обеспечивающего селективный гидрокрекинг пара-