

УДК 665.658.2 : 665.658.62

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ТЕСТИРОВАНИЮ ГРАНУЛИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2014 г. **П.В. Александров,
Г.А. Бухтиярова,
А.С. Носков**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Ужесточение требований к содержанию вредных соединений в выхлопных газах автомобильных двигателей закономерно привело к введению новых спецификаций на моторные топлива. В Европе с 2005 г. используется дизельное топливо с содержанием серы не более 50 ppm (Евро-4), с 1 января 2009 г. содержание серы снижено до 10 ppm (Евро-5). В России стандарт Евро-4 планируется ввести с 1 января 2015 г., а Евро-5 — с 1 января 2016 г. В связи с этим на российских НПЗ продолжается внедрение современных катализаторов глубокой гидроочистки дизельных фракций и вакуумного газойля, являющегося сырьем для процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга [1, 2].

При разработке новых каталитических систем и прогнозировании поведения сульфидных катализаторов в процессах гидроочистки нефтяных фракций исследование каталитических свойств гранулированных катализаторов проводится в трехфазных проточных реакторах, в условиях, соответствующих условиям эксплуатации промышленных установок гидроочистки. Однако получение достоверных и воспроизводимых результатов на гранулированных катализаторах в трехфазных реакторах малого размера может осложняться процессами массо- и теплопереноса или такими явлениями, как неполное смачивание катализатора, пристеночный эффект и обратное перемешивание жидкости, вызывающими радиальную и аксиальную неоднородности скорости потоков газовой и жидкой фаз.

В данной работе рассмотрены современные подходы к тестированию гранулированных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций в лабораторных условиях; дано описание оборудования для исследования каталитических свойств сульфидных катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга.

Современные подходы к тестированию катализаторов гидроочистки нефтяных фракций

В промышленном масштабе процесс гидроочистки нефтяных фракций проводят при повышенном давлении водорода в неподвижном слое катализатора в трехфазных реакторах большого объема. Катализатор используется в виде цилиндрических гранул или гранул с сечением в виде трилистника диаметром 1,2—1,5 мм длиной 5—7 мм. Полное смачивание катализатора и режим, близкий к режиму идеального вытеснения, обеспечиваются достаточно высокими линейными скоростями подачи жидкой фазы, высокими значениями отношений высоты слоя катализатора и диаметра реактора к размеру частиц катализатора и наличием специальных устройств, обеспечивающих равномерное распределение жидкости по сечению реактора [5—7].

В лабораторных условиях для проведения исследований используется уменьшенная версия промышленного реактора. В нем отношение диаметра и высоты реактора к размеру гранул катализатора на несколько порядков меньше, чем в промышленном (табл. 1), поэтому могут возникать неравномерности в потоке жидкости и газа, образовываться устойчивые пузыри газовой фазы и зоны свободного проскока жидкой фазы. В результате исследование реакций гидроочистки в лабораторных условиях сопряжено с такими проблемами, как неполное смачивание катализатора, пристеночный эффект и обратное перемешивание жидкости. Реакции гидроочистки протекают на поверхности твердого катализатора, смоченного жидкой фазой. В данной ситуации неполная смачиваемость поверхности катализатора сырьем (когда одновременно имеются участки с разделами поверхности газ — твердый катализатор

Таблица 1

Сравнение габаритных параметров промышленного и лабораторных реакторов

Параметр	Тип реактора			
	Промышленный	Пилотный	Лабораторный	Микрореактор
Высота слоя катализатора, см	2000	800	50	10
Диаметр реактора, см	250	4	2	1
Объем катализатора, л	100 000	10	0,15	0,008
Соотношение диаметров реактора и катализатора*	1667	27	13	7
Отношение высоты слоя к диаметру катализатора*	13 333	5333	333	66
Скорость потока жидкости, см/с**	0,55	0,2	0,015	0,003
* Диаметр катализатора принимается равным 0,15 см.				
** Объемная скорость принимается равной 1 ч ⁻¹ .				

и жидкость — твердый катализатор) может привести к значительным искажениям полученных результатов.

В течение ряда лет исследование катализаторов гидроочистки проводилось на пилотных установках с объемом катализатора около 10 л, которые требовали значительных капитальных инвестиций и эксплуатационных затрат. Однако постоянное стремление к уменьшению стоимости исследований и повышению их безопасности стимулировало развитие подходов, позволяющих значительно уменьшить размеры реактора и загрузку катализатора [3, 4].

Минимально возможный размер реактора определяется возможностью пренебречь возникающим пристеночным эффектом, связанной с ним радиальной неравномерностью скорости потока реакционной смеси, а также влиянием внешней диффузии, обусловленным неравномерным распределением гранул катализатора в реакторе. Так, на основе гидродинамических критериев для трубчатого проточного реактора диаметр реакционной зоны должен быть не менее 8–10, а длина реакционной зоны не менее 40–50 эффективных диаметров гранул катализатора [5–8]. Если принять эффективный диаметр гранул промышленного катализатора равным примерно 1,5 мм, то минимальный внутренний диаметр лабораторного реактора должен составлять примерно 12 мм, а длина реакционной зоны (высота слоя катализатора) не менее 60 мм. Исходя из значений диаметра реактора и высоты слоя катализатора, можно оценить минимальную загрузку катализатора, позволяющую избежать влияния внешней диффузии на результаты испытания. Так, для реактора диаметром 12 мм минимальный объем загрузки катализатора составляет примерно 7,5 мл.

Для лабораторного реактора, в отличие от промышленного, характерна очень низкая линейная скорость движения газожидкостной смеси. Вследствие этого может происходить расслоение смеси на отдельные фазы, образование устойчивых пузырей газа, что затрудняет одновременный доступ водорода и жидкой фазы к поверхности катализатора, приводит к неполной смачиваемости катализатора и неоднородной скорости потока в области таких пузырей. Для устранения этих эффектов и поддержания газовой фазы в высокодисперсном виде применяется разбавление гранул катализатора мелкими частицами инертного разбавителя (обычно карбидом кремния), поверхность которого хорошо смачивается дизельной фракцией. В результате улучшаются смачиваемость и однородность распределения жидкости и газа в слое катализатора, сводится к минимуму пристеночный эффект. При такой загрузке гидродинамические свойства реактора определяются упаковкой мелких частиц, в то время как каталитические свойства определяются частицами катализатора той же формы и размера, что и в промышленности [9].

Метод разбавления катализаторного слоя мелкими частицами инертного непористого материала широко используется при тестировании катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Это позволяет добиться совпадения результатов испытаний в реакторах разного размера. Так, в работе [3] при испытании катализатора гидроочистки в лабораторном реакторе (загрузка катализатора 9,35 мл) были получены те же результаты, что и при эксплуатации этого катализатора в промышленном реакторе объемом 122 м³.

Имеется ряд публикаций, посвященных изучению влияния размера частиц разбавителя (или соотноше-

ния размеров частиц разбавителя и катализатора), направления потоков газа и жидкости (сверху вниз или снизу вверх), объемной скорости подачи сырья и соотношения водород/сырье на результаты испытания катализаторов гидроочистки в реакторах лабораторного масштаба [3, 4, 9–12].

Авторы работы [10], сравнивая восходящий и нисходящий режимы работы лабораторного реактора диаметром 14 мм, пришли к выводу, что разбавление катализатора инертным материалом в пропорции 50/50 позволяет достичь полного смачивания катализатора, избежать аксиальной неоднородности и проскока сырья. В работе [9] показано, что нисходящий режим более предпочтителен для реакций, которые лимитируются подводом газовой фазы, а восходящий режим — для реакций, лимитируемых подводом жидкой фазы; установлено, что при разбавлении слоя катализатора инертным разбавителем разница между результатами, полученными в различных режимах, становится незначительной. Ранее этими же авторами была разработана процедура загрузки катализатора, обеспечивающая высокую воспроизводимость результатов: оптимальный размер частиц инертного разбавителя должен составлять примерно 1/10 от размера частиц катализатора [11].

В работе [4] при использовании разбавителя с размером частиц 0,77 мм и небольших объемных скоростях сырья более высокие конверсии были получены при подаче сырья снизу вверх. Однако применение более мелкого разбавителя (0,19 мм) обеспечивало высокую активность при подаче сырья сверху вниз. При уменьшении размера частиц разбавителя константа скорости реакции слабо зависит от объемной скорости подачи сырья. При использовании разбавителя с размером частиц 0,19 мм режим подачи сырья сверху обеспечивает постоянство константы скорости обессеривания при изменении объемной скорости в интервале от 1 до 7 ч^{-1} ; в этих же условиях константа скорости, полученная в реакторе с подачей реагентов снизу вверх, изменяется.

Авторами [4] было также показано, что поведение катализатора в реакторе с восходящим потоком сырья зависит от соотношения водород/сырье, в то время как в реакторе с нисходящим потоком константа скорости практически не зависит от соотношения водород/сырье в интервале 200–800 л H_2 /л сырья. Из зависимости кажущейся константы скорости от размера частиц разбавителя можно предположить, что ламинарный, равномерно перемешанный газожидкостный поток образуется при размере зерен разбавителя примерно 0,19 мм и меньше. Постоянное значение константы скорости

при скоростях подачи $1\text{--}7 \text{ ч}^{-1}$ говорит об отсутствии влияния внешней диффузии на скорость реакции.

Анализ и обобщение литературных данных позволяет прийти к выводу, что для получения воспроизводимых и достоверных результатов, отражающих «истинную» активность гранулированных катализаторов в процессе гидроочистки, необходимо соблюдать следующие требования:

- использовать реактор с отношением длины активной зоны к диаметру катализатора не менее 50 и отношением диаметра реактора к диаметру катализатора не менее 10;
- использовать технику разбавления гранулированного катализатора мелкими частицами инертного непористого материала (карбид кремния);
- соблюдать соотношение объемов катализатора и разбавителя в интервале $(1 : 1)\text{--}(1 : 4)$;
- использовать частицы разбавителя, размер которых в 10 раз меньше размера гранул катализатора;
- организовать подачу сырья и водорода в реактор сверху вниз и обеспечить эффективное перемешивание сырья и водорода до поступления в слой катализатора.

Опыт создания и эксплуатации установок гидроочистки нефтяных фракций в Институте катализа

При разработке катализаторов глубокой гидроочистки нефтяного сырья в Институте катализа СО РАН были созданы две установки гидроочистки на базе трубчатых реакторов с подачей сырья и водорода сверху вниз. Характеристики установок приведены в табл. 2. Установка I на основе трубчатого реактора диаметром 16 мм была введена в эксплуатацию в 2006 г. Внутри реактора высотой 70 см располагается термopарный кар-

Таблица 2
Технологические параметры лабораторных установок гидроочистки

Параметр	Установка I	Установка II
Внутренний диаметр реактора, мм	16	22
Загрузка гранулированного катализатора, мл	10–20	20–50
Максимальная рабочая температура, °C	400	440
Рабочее давление, МПа	0,1–6,5	0,1–14,0
Соотношение водород/сырье, $\text{м}^3/\text{м}^3$	200–700	150–1500
Объемная скорость, ч^{-1}	0,5–5,0	0,5–3,0



Рис. 1. Внешний вид установки II

ман, представляющий собой трубку диаметром 3 мм, расположенную по центру реактора. Высота изотермичного слоя примерно 15 см, реакторный объем изотермичной зоны составляет примерно 29 мл. Установка II — двухреакторная, предназначена для параллельных испытаний катализаторов в процессах гидроочистки дизельного топлива, гидроочистки и гидрокрекинга вакуумного газойля (рис. 1). Пуск ее состоялся в 2009-м г.

Установка II отличается от установки I несколько большим размером реакторов (диаметр 22 мм, высота 115 см), а также большей высотой изотермичной зоны (примерно 30 см). Объем реакторного пространства в изотермичной зоне составляет примерно 110 мл, а минимальная загрузка гранулированного катализатора в каждый из реакторов равна 18–20 мл.

Для проведения экспериментов использовали катализаторы с поперечным сечением в виде трилистника (высота от основания до вершины 1,2–1,3 мм, длина 4–6 мм). При эффективном диаметре гранул катализатора 1,2–1,3 мм соотношение диаметр реактора/диаметр катализатора на установке I равно примерно 10–11, а на установке II — около 15; минимальная высота слоя катализатора для обеих установок составляет примерно 5 см, а минимальный объем катализатора для установок I и II — 9–10 и 18–20 мл соответственно. При загрузке гранул катализатора в качестве разбавителя использовали карбид кремния с размером частиц 0,10–0,14 мм.

Таблица 3

Результаты гидроочистки прямогонной дизельной фракции при разной величине загрузки промышленного СоМо катализатора

Температура, °C	Остаточное содержание серы, ppm	
	Загрузка 10 мл	Загрузка 20 мл
320	418±5	432±5
340	55±2	53±2
360	15±1	14±1

Примечание. Условия эксперимента: сырье – прямогонная дизельная фракция с содержанием серы 1,05 %, $P_{H_2} = 3,5$ МПа, объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹, соотношение водород/сырье равно 300.

Таблица 4

Результаты испытания образца промышленного СоМо катализатора в реакции гидроочистки прямогонной дизельной фракции в реакторах установок I и II

Установка, реактор	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Температура, °C	Остаточное содержание серы, ppm
Установка II, реактор I (Ø22 мм)	2	353	90±2
	2	339	153±5
	3	342	289±5
Установка II, реактор II (Ø22 мм)	2	353	87±2
	2	342	156±5
	3	343	296±5
Установка I (Ø16 мм)	2	353	81±2
	2	339	162±5
	3	340	289±5

Примечание. Условия эксперимента: $P_{H_2} = 3,5$ МПа, соотношение водород/сырье равно 300, сырье – прямогонная дизельная фракция с содержанием серы 1,05 %.

Для демонстрации отсутствия влияния внешней диффузии на работу катализатора на установке I были проведены эксперименты по определению активности образца промышленного СоМо катализатора в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции при варьировании объема загружаемого катализатора (10 и 20 мл). При этом объемная скорость подачи сырья была одинакова. Как показали результаты, с увеличением объема катализатора в два раза линейная скорость газожидкостного потока также увеличивается в два раза, при этом значения остаточного содержания серы в продуктах гидроочистки в обоих экспериментах

совпадают во всем рабочем диапазоне температур, что свидетельствует об отсутствии внешнEDIффузионных ограничений (табл. 3).

Результаты сравнительных испытаний катализаторов на двух различных установках приведены в табл. 4. В реакторы на установке II загружали по 30 мл катализатора, на установке I — 10 мл.

Данные табл. 3 и 4 показывают, что результаты, получаемые в реакторах различного диаметра и при различной загрузке катализатора, хорошо воспроизводятся. Это говорит об отсутствии влияния факторов, связанных с загрузкой, на показатели активности катализатора.

Методы анализа продуктов гидроочистки

Анализ исходного сырья и продуктов гидроочистки различных нефтяных фракций проводится с помощью приборов и методов анализа, приведенных в табл. 5. Большая часть этих методов используется на российских НПЗ и в заводских лабораториях для мониторинга свойств поступающего на переработку сырья и контроля качества выпускаемой продукции.

При разработке и тестировании катализаторов глубокой гидроочистки дизельных фракций, предназначенных для получения дизельного топлива с содержанием серы менее 50 ppm, даже небольшие количества

растворенного в продукте сероводорода или меркаптанов могут искажать полученные результаты по остаточному содержанию серы. Проблемы такого рода могут быть решены с использованием хроматографа с селективным по сере детектором. В нашем случае для идентификации и количественного определения индивидуальных серосодержащих соединений использовался хроматограф с атомно-эмиссионным детектором JAS (Joint Analytical System, Германия), пример хроматограммы серосодержащих соединений в дизельной фракции приведен на рис. 2.

В ходе эксплуатации лабораторной установки при тестировании катализаторов глубокой гидроочистки

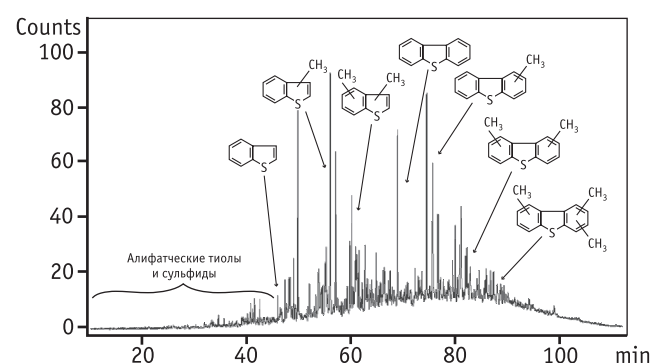


Рис. 2. Вид хроматограммы серосодержащих соединений в пряомонной дизельной фракции (общее содержание серы 1,05 мас.%)

Таблица 5

Перечень приборов и методов анализа исходного сырья и продуктов гидроочистки

Прибор	Вид анализа	Метод
Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор LabX3500 (Oxford Instruments)	Определение общего содержания серы в бензине, дизельной фракции, вакуумном газойле	ASTM D4294, ASTM D6445, ISO 20847
Анализатор серы/азота Antek 9000TNS (Antek)	Определение общего содержания азота пирохемилюминесцентным методом	ASTM D4629, ASTM D5716, ASTM D5762
	Определение общего содержания серы пирофлуоресцентным методом	ASTM D5453
Жидкостной хроматограф Varian ProStar с рефрактометрическим детектором (Varian)	Определение количества моно-, ди- и полиароматических соединений в дизельных фракциях	IP 391/395 (EN 12916)
Хроматограф Agilent 6890 с пламенно-ионизационным детектором (Agilent)	Определение фракционного состава дизельных фракций и вакуумного газойля методом имитированной дистилляции	ASTM D2887ex
Цифровой денсиметр Mettler Toledo 30 PX	Определение плотности нефтяных дистиллятов	ASTM D4052
ЯМР-спектрометр низкого разрешения MQC-23 (Oxford Instruments)	Определение общего содержания водорода в сырье и продуктах гидроочистки	ASTM D7171
Хроматограф Agilent 6890 с атомно-эмиссионным детектором (Agilent&JAS)	Анализ индивидуальных соединений серы в легких углеводородных жидкостях методом хроматографии с селективным детектированием	ASTM D5623

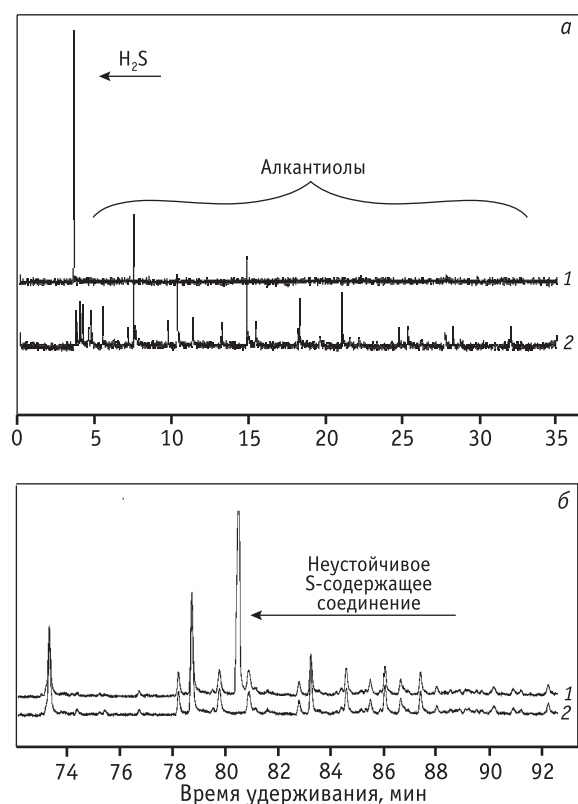


Рис. 3. Сопоставление хроматограмм одного образца гидроочищенной дизельной фракции непосредственно после отбора пробы (1) и через месяц (2). Представлены области легких и тяжелых серосодержащих продуктов

Таблица 6

Влияние примеси неустойчивого серосодержащего соединения в свежих образцах гидрогенизата на значения и разброс результатов анализа остаточного содержания серы

$t, ^\circ C$	S, ppm (общая)	S, ppm (неустойчивое соединение)	S, ppm (после коррекции)
1	2	3	4
320	450–550	10–100	350±5
340	100–170		50±2
360	20–140		16–18

дизельной фракции, были обнаружены заметные колебания общего количества серы в пробах свежего гидрогенизата, полученных в одинаковых условиях. Такое поведение оказалось характерным для всех условий проведения процесса гидроочистки, расхождение в отдельных случаях превышало 100 ppm (табл. 6). Детальный хроматографический анализ позволил обнаружить

в пробах гидрогенизата несколько серосодержащих соединений, которые после непродолжительного хранения полностью исчезают, вместо них появляется набор более легкокипящих серосодержащих соединений (рис. 3). Значения содержания серы за вычетом вклада неустойчивого серосодержащего соединения (см. табл. 6, графа 4) при этом имели хорошую воспроизводимость.

Площадь пика неидентифицированного соединения достигает значительных величин, при рабочей температуре 340 °C количество соответствующего S-содержащего соединения становится сопоставимым с общим количеством остаточного содержания серы, а при температуре 360 °C может значительно превысить эту величину. Таким образом, наличие сероводорода и неустойчивых серосодержащих соединений может существенно исказить представления об активности катализаторов. По-видимому, повышенное давление в системе и высокая концентрация сероводорода способствуют рекомбинации сероводорода с ненасыщенными углеводородными связями и образованию неустойчивых меркаптановых соединений. Оптимизация системы сепарации газа и жидкости (уменьшение давления в сепараторе до атмосферного и дополнительная продувка гидрогенизата инертным газом, азотом) позволила избавиться от присутствия в пробах сероводорода или других неустойчивых серосодержащих соединений. Полученные после замены сепаратора значения остаточного содержания серы соответствовали значениям, полученным в предыдущих анализах с учетом вклада неустойчивого соединения. Таким образом, использование метода, позволяющего проводить анализ индивидуальных S-содержащих соединений, позволило выявить неудовлетворительную работу сепаратора и устранить причину завышенных и невоспроизводимых анализов остаточной серы.

Заключение

На основе проведенных в работе исследований определены оптимальные условия испытаний катализаторов гидроочистки в лабораторных реакторах, обеспечивающие воспроизводимость достигнутых показателей в промышленных реакторах. Показано, что для лабораторных условий необходимо разбавление испытываемого катализатора мелкодисперсным инертным материалом, что позволяет избежать проскока очищаемых нефтяных фракций вдоль стенок лабораторного реактора и обеспечивает равномерное распределение реакционного потока внутри слоя катализатора. Предпочтительной для тестирования катализаторов

гидроочистки является подача сырья и водорода сверху вниз, а слой катализатора должен иметь достаточную высоту (более 50 диаметров гранул катализатора). При анализе продуктов гидроочистки необходимым этапом является удаление сероводорода за счет сепарации при атмосферном давлении, что позволяет избежать образования в продуктах гидроочистки нестабильных соединений серы.

Эффективность разработанных методик была продемонстрирована при тестировании различных катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга нефтяного сырья [13–16], выборе оптимальных параметров эксплуатации промышленных катализаторов гидроочистки при изменении состава очищаемого нефтяного сырья [14], а также при разработке рекомендаций для сульфидирования катализаторов гидроочистки в промышленных реакторах [17]. Таким образом, разработанные методики тестирования катализаторов гидроочистки получили широкое распространение в научно-исследовательской практике.

Литература

1. Рассадин В.Г., Дуров О.В., Васильев Г.Г., Гаврилов И.Г., Шлыгин О.Ю., Лихтерова И.М. // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 1. С. 3.
2. Левин О.В., Усков И.В., Олтырев А.Г., Самсонов В.В., Пушкарев Ю.Н., Якимов С.Н. // Катализ в промышленности. 2008. № 2. С. 37.
3. Bej S.K. // Energy & Fuels. 2002. 16. P. 774.
4. Bej S.K., Dalai A.K., Maity S.K. // Catalysis Today. 2001. 64(2). P. 333.
5. Mederos, F.S., Ancheyta J., Chen J. // Applied Catalysis A: General, 2009. 355(1–2). P. 1.
6. Froment G.F., Bischoff K.B. // Chemical Reactor Analysis and Design. 1979. New York: John Wiley & Sons.
7. Perego C., Peratello S. // Catalysis Today. 1999. 52(2–3). P. 133.
8. Attou A., Boyer C., Ferschneider G. // Chemical Engineering Science. 1999. 54(6). P. 785.
9. Aldahhan M.H., Larachi F., Dudukovic M.P., Laurent A. // Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997. 16(8). P. 3292.
10. Castaneda-Lopez L.C., Alonso-Martinez F., Ancheyta-Juarez J., Maity S.K., Rivera-Segundo E., Matus-Guerra M.N. // Energy & Fuels. 2001. 15(5). P. 1139.
11. Al-Dahhan M.H., Wu.Y., Dudukovic M.P. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1995. 34(8). P. 741.
12. Rana M.S., Ancheyta J., Rayo P. // Catalysis today. 2005. 109. P. 24.
13. Бухтиярова Г.А., Климов О.В., Пашигрева А.В., Александров П.В., Кашкин В.Н., Носков А.С. // Oil and gas Journal. 2010. № 3. С. 58.
14. Александров П.В., Кашкин В.Н., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Алешина Г.И., Пашигрева А.В., Климов О.В., Носков А.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 9. С. 3.
15. Иванова А.С., Корнеева Е.В., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Буднева А.А., Просвирин И.П., Зайковский В.И., Носков А.С. // Кинетика и катализ, 2011. № 52 (3). С. 457.
16. Dik P.P., Klimov O.V., Koryakina G.I., Leonova K.A., Pereyta V.Yu., Budukva S.V., Gerasimov E.Yu., Noskov A.S. // Catalysis Today. 2014. № 220. С. 124.
17. Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Климов О.В., Литвак Г.С., Носков А.С. // Кинетика и катализ. 2008. № 49 (16). С. 855.