

УДК 665.658.62

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, И.В. Занин*, Ю.И. Ландль, А.А. Татаурщиков

Томский политехнический университет

E-mail: krivtcova@tpu.ru

*ООО «КИНЕФ», г. Кириши

E-mail: zanin_i_v@kinef.ru

Проведена оценка эффективности работы двух промышленных катализаторов процесса гидроочистки дизельного топлива: отечественного производства, выпускаемого Новокуйбышевским заводом катализаторов, и катализатора, который производится французской компанией Axens. Рассчитана относительная активность катализаторов и изменение остаточного содержания серы в гидрогенизате в зависимости от температуры процесса. Определены величины констант скоростей и энергии активации превращения серосодержащих соединений на двух типах катализаторов.

Ключевые слова:

Гидроочистка, обессеривание, катализатор, дизельное топливо, активность, константа скорости.

Key words:

Hydrotreating, desulphurization, catalyst, diesel fuel, activity, rate constant.

Гидроочистка является одним из основных методов облагораживания бензинов, реактивных и дизельных топлив, газойлей и т. п. Под облагораживанием понимается удаление из сырья соединений, содержащих в своем составе атомы серы. Сернистые соединения ухудшают качество топлив, вызывают повышенное коксо- и нагарообразование в двигателе, увеличивают выбросы в атмосферу оксидов серы. Гидроочистка — это одноступенчатый процесс, проходящий в наиболее мягких, по сравнению с гидрокрекингом и деструктивной гидрогенизацией, условиях. Процесс протекает при 350...430 °С, давлении 3,0...6,0 МПа, циркуляции водородсодержащего газа 100...600 м³/м³, и объемной скорости сырья 3...10 ч⁻¹ с применением катализатора [1, 2].

Снижение содержания серы в топливе может быть достигнуто путем гидроочистки, проводимой в более жестких условиях, либо подбором более эффективного для данного типа сырья катализатора. В настоящее время существуют проблемы выбора катализаторов процесса гидроочистки, прогнозирования их срока службы с учетом отравления каталитическими ядами и тяжелыми металлами, особенно при переработке тяжелых нефтяных остатков, а также регулирования технологических режимов процесса гидроочистки.

Целью данной работы являлось исследование кинетических закономерностей превращения сернистых соединений для двух типов катализаторов. В качестве первого образца был выбран катализатор отечественного производства, выпускаемый Новокуйбышевским заводом катализаторов (катализатор № 1). Он был сравнен с катализатором, который производится французской фирмой Axens (катализатор № 2). Оба катализатора используются для гидроочистки керосиновой и дизельной фракции на заводе ООО «КИНЕФ».

Катализаторы представляют собой оксиды молибдена и никеля равномерно распределенные на носителе — гамма оксид алюминия. Оксиды молибдена, находящиеся на поверхности катализатора, обуславливают такие процессы, как адсорбция, хемосорбция, гемолитический распад органических молекул. Для дегидрирующей активности катализаторов использован оксид никеля. Сочетание оксидов Ni с Mo придает этим смесям бифункциональные свойства — способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции [3] и, что особенно важно, стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье.

Согласно технологическому регламенту процесс гидроочистки дизельного топлива на ООО «КИНЕФ» проводят при температуре 320...335 °С, давлении 2,0...2,6 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,6...1,1 ч⁻¹.

Одним из критериев оценки активности катализаторов является изменение температуры $T(t)$, обеспечивающей компенсацию его дезактивации. Так, для определения активности рассматриваемых катализаторов на степень обессеривания сырья были проанализированы данные с 26.05.07 по 14.07.11, поступившие с ООО «КИНЕФ». Анализ изменения активности катализаторов проводили по уравнениям [4]: $a = \frac{60 - \Delta T}{60}$ и $a = \frac{92 - \Delta T}{92}$ для катализаторов № 1 и 2 соответственно, где 60 и 92 — температурный интервал работы катализатора, рассчитанный как разница между максимальной и минимальной температурами работы катализатора; ΔT — изменение температуры работы по сравнению с первоначальной для каждой даты; a — активность катализатора.

Зависимости активности катализаторов № 1 и 2 от количества проработанных дней представлена на рис. 1 и 2 соответственно.

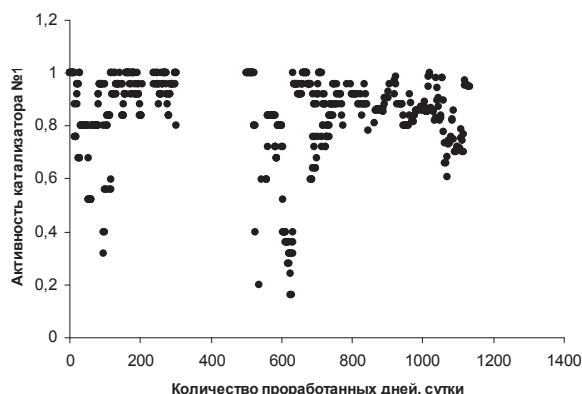


Рис. 1. Зависимость активности катализатора № 1 от количества проработанных дней

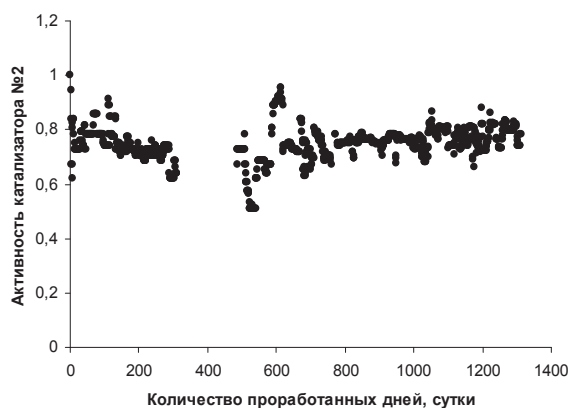


Рис. 2. Зависимость активности катализатора № 2 от количества проработанных дней

Активность катализаторов за весь период работы изменялась от 1,0 до 0,6. Такие значения обусловлены нестационарным изменением температуры, т. к. именно температура является основным технологическим параметром процесса, с помощью которого регулируют конечное содержание серы в гидрогенизате. Согласно приведенным графикам по сравнению с первыми сутками работы на свежем катализаторе, когда активность была равна единице, после 1200 дней активность катализатора № 1 снизилась в среднем до 0,80 (на 20 %), катализатора № 2 — до 0,86 (на 14 %). Несмотря на значительное снижение активности катализаторов, повышение температуры процесса позволяет поддерживать степень удаления серы из сырья на уровне 99,5 %. Остаточное содержание серы в полученном гидроочищенном дизельном топливе составляет в среднем 10...150 мг/кг. Анализ активности, а следовательно, остаточного содержания серы в гидрогенизате от температуры процесса для катализаторов № 1 и 2 приведен на рис. 3 и 4, соответственно.

Разброс данных по содержанию серы в гидрогенизате связан с нестабильностью концентрации сернистых соединений в исходном сырье, тем

не менее, наблюдается заметное снижение остаточного содержания серы с увеличением температуры процесса. Так, известно, что при увеличении температуры процесса с 200 до 400 °С степень превращения тиафена изменяется от 0 до 40 % [5], что, в свою очередь, связано с увеличением скорости реакций гидрирования серосодержащих соединений. Также повышение температуры процесса гидроочистки приводит к более глубокому удалению сернистых соединений из дизельного топлива с одновременным уменьшением влияния качества сырья на качество продукта, о чем свидетельствует меньший разброс значений содержания серы в гидрогенизате с увеличением температуры (рис. 2, 3).

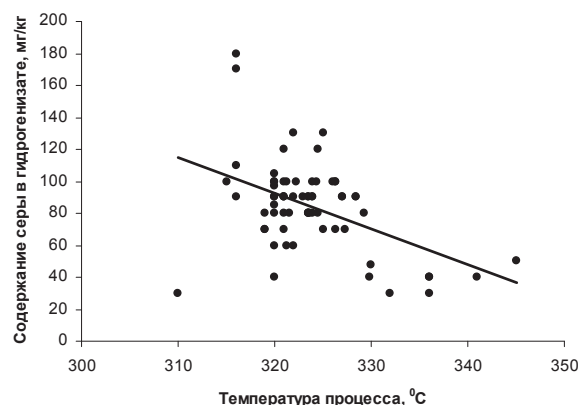


Рис. 3. Зависимость содержания общей серы в гидрогенизате от температуры процесса при концентрации серы в сырье 0,80 мас. % для катализатора № 1

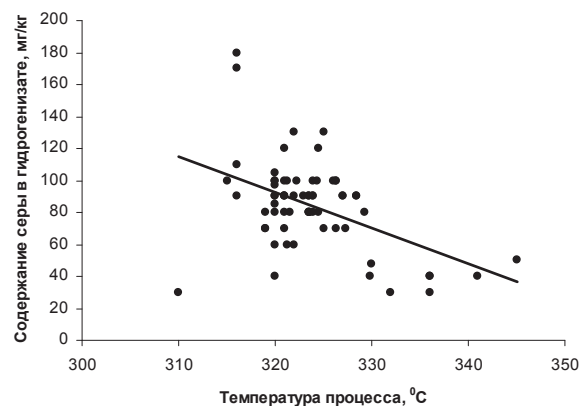


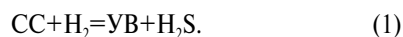
Рис. 4. Зависимость содержания общей серы в гидрогенизате от температуры процесса при концентрации серы в сырье 0,80 мас. % для катализатора № 2

Кинетика процесса гидроочистки реальных промышленных видов сырья весьма сложна. Сложность определяется различием в скоростях превращения различных классов сернистых соединений (скорость гидрирования сернистых соединений уменьшается в ряду: меркаптаны > сульфиды > дисульфиды > тиафены > бензтиофены > дибензтиофены, что соответствует увеличению их стабильности [6]), а также изменением активности катализатора в ходе процесса. Таким образом, константы скорости превращения различных серосодержащих соединений, присутствующих в сырье, весьма

различны, а огромное их количество требует формализации механизма превращения и нахождение констант для каждой псевдогруппы в отдельности.

Ранее на основе термодинамического анализа реакций гидрирования серосодержащих соединений, присутствующих в дизельном топливе, была проведена оценка вероятности протекания реакций и составлена формализованная схема превращений, учитывающая превращения всех классов серосодержащих соединений. На базе предложенной формализованной схемы превращений разработана кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива [6].

Для нахождения констант скорости превращения серосодержащих соединений на катализаторах № 1 и 2 была использована формализованная реакция превращения сернистых соединений (СС) в среде водорода (H_2) до углеводорода (УВ) и сероводорода (H_2S):



Из допущения, что реакция протекает в кинетической области согласно закону действующих масс, скорость химической реакции можно записать как произведение константы скорости на концентрации исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов. Отсюда можно расписать скорость превращения и составить кинетическую модель, учитывающую изменение концентрации сернистых соединений в процессе гидроочистки:

$$W = k C_{CC} C_{H_2},$$

$$\frac{dC_{CC}}{dt} = -k C_{CC} C_{H_2},$$

где W — скорость химической реакции (1); k — константа скорости реакции; C — концентрация вещества.

При изучении кинетических закономерностей превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки используют простые кинетические уравнения псевдопервого порядка, принимающие во внимание наблюдаемую скорость процесса [7]:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot \tau,$$

где C_0 и C — начальная и текущая концентрации серы, соответственно; k — константа скорости химической реакции; τ — время контакта.

Полученные значения констант скоростей химической реакции (1) для обоих катализаторов в зависимости от времени контакта представлены в таблице. Результаты испытаний фиксировались при температуре 320 °С и объёмной скорости подачи сырья 1,1 ч⁻¹.

Содержание серы уменьшается с ростом температуры и увеличением времени контакта. Было отмечено, что при данной температуре и объёмной скорости оба катализатора позволяют получить дизельное топливо с содержанием серы менее 100 мг/кг. Значение констант скоростей реакций

превращения сернистых соединений с использованием катализатора № 2 выше, чем с использованием катализатора № 1. Такое различие в константах скоростей может быть обусловлено как различной концентрацией активных компонентов, так и различной площадью удельной поверхности и формой зерна катализатора. Так, катализатор № 1 имеет форму цилиндра, катализатор № 2 — трилистника. Известно, что размер и форма гранул катализатора определяют гидравлическое сопротивление слоя, а следовательно, и энергетические затраты на транспорт реагентов сквозь контактный аппарат. Катализатор, имеющий форму гранул в виде трехконечной звезды (зубцы образуют между собой угол около 120°) характеризуется на 50 % большей внешней поверхностью, перепад давления по слою на 20...30 % меньше по сравнению с катализатором с обычной цилиндрической формой гранул [8].

Таблица. Значения констант скоростей химической реакции превращения серосодержащих веществ на поверхности катализатора при $T=320$ °С

Время контакта, с	Катализатор № 1		Катализатор № 2	
	Константа скорости, с ⁻¹	Остаточное содержание серы, мг/кг	Константа скорости, с ⁻¹	Остаточное содержание серы, мг/кг
2,73	3,26	97	3,26	97
2,77	3,19	99	3,19	99
2,79	3,16	98	3,16	98
2,8	3,16	100	3,20	84
2,84	3,09	100	3,16	79
2,86	3,09	98	3,15	75
2,87	3,09	97	3,11	75

Энергия активации рассчитана по уравнению [7]:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_{\text{акт}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где k_1 и k_2 — константы скорости реакций при температурах T_1 и T_2 соответственно; $E_{\text{акт}}$ — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

Средняя энергия активации для катализаторов № 1 и 2 составила 130 и 80 кДж/моль соответственно. По литературным данным, превращение серосодержащих соединений в процессе гидрирования сопровождается на 20...30 кДж/моль большими величинами наблюдаемой энергии активации, чем превращение в процессе гидрогенолиза, предполагающего непосредственный разрыв связи C—S. При этом величина энергии активации превращения сернистых соединений в процессе гидрирования составляет 80...100 кДж/моль, гидрогенолиза — 110...140 кДж/моль [9].

В общем случае, по значению величин энергии активации можно сделать предположение о преобладании того или иного пути протекания реакции на данном типе катализатора. Таким образом, на катализаторе № 2 гидрообессеривание протекает в процессе гидрирования и гидрогенолиза сернистых соединений, в то время как на катализаторе № 1 преимущественно идут реакции гидрогенолиза.

Таким образом, проведена оценка эффективности работы двух промышленных катализаторов процесса гидроочистки дизельного топлива: Новокуйбышевского завода катализаторов и компании Axens. Рассчитана относительная активность катализаторов и изменение остаточного содержания общей серы в гидрогенизате в зависимости от температуры процесса. Определены величины констант скоростей и энергии активации превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки на двух типах катализаторов. Сделано

предположение, что на катализаторе № 2 гидрообессеривание протекает в процессах гидрирования и гидрогенолиза без явного преобладания той или иной реакции, в то время как на катализаторе № 1 преимущественно идут реакции гидрогенолиза. Полученные значения величин констант скоростей превращения серосодержащих соединений и их температурные зависимости могут быть использованы для прогнозирования остаточного содержания серы в очищаемом сырье на данных образцах катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000. — 224 с.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Гилем, 2002. — 671 с.
3. Орошко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. — Москва: Химия, 1971. — 352 с.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С. Системный анализ и тестирование платиносодержащих катализаторов в процессах превращения углеводородов бензиновой фракции // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. — 2007. — № 7. — С. 30–34.
5. Дружинин О.А., Коновальчиков О.Д., Хавкин В.А. Деструктивные процессы гидрогенизационного облагораживания дизельных дистиллятов // Наука и технология углеводородов. — 2003. — № 1. — С. 71–74.
6. Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // Известия Томского политехнического университета. — 2012. — Т. 321. — № 3. — С. 121–125.
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: 4-е изд., испр. — М.: Высшая школа, 2001. — 527 с.
8. Боресков Г.К. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. — Новосибирск: Наука, 1970. — С. 5–15.
9. Vradman L., Landau M.V., Herskowitz M. Deep desulfurization of diesel fuels: kinetic modeling of model compounds in trickle-bed // Catalysis Today. — 1999. — V. 48. — P. 41–48.

Поступила 31.01.2013 г.

УДК 665.775:665.6.033.28

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ БИТУМА МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАЯН-ЭРХЭТ В ПРОЦЕССЕ АКВАТЕРМОЛИЗА

Е.Б. Кривцов, Ю.О. Карпов, А.К. Головки

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: john@ipc.tsc.ru

Проведен акватермолиз битума месторождения Баян-Эрхэт (Монголия) в докритических и сверхкритических условиях. Показаны различия вещественного состава жидких продуктов в зависимости от условий термолитиза. Рассчитаны структурно-групповые параметры средних молекул смол и асфальтенов исходного битума и продуктов его акватермолитиза. Установлены закономерности изменения структур высокомолекулярных соединений (смол и асфальтенов) битума в протекающих процессах.

Ключевые слова:

Природный битум, акватермолитиз, смолы, асфальтены.

Key words:

Natural bitumen, aquathermolysis, resins, asphaltenes.

В последние годы в мире широко ведутся исследования, связанные с созданием новых высокоэффективных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья, такого как тяжелые и сверхтяжелые нефти, природные битумы и битумонасыщенные породы, асфальгиты и др. [1–4]. Это обусловлено неуклонным сокращением доли добываемых легких нефтей в мире и ежегодным приростом количества тяжелых нефтей, вовлекае-

мых в переработку. Ранее подобное сырье практически не использовалось в нефтехимической промышленности.

Тяжелое углеводородное сырье отличается высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и гетероатомных соединений. Не располагая научной информацией о составе этих компонентов, невозможно квалифицированно решать проблемы использования такого нетрадиционного