

РАЗРАБОТКА БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Х.И. Абад-заде

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку

Выполнено комплексное исследование по синтезу, определению активности и изучению физико-химических свойств никельцеолитсодержащих цеолитных катализаторов для гидрокрекинга нефтяных фракций с целью получения высококачественных моторных топлив. Созданы научные основы подбора высокоэффективных никелевых каталитических систем гидрокрекинга углеводородов, предложены практические рекомендации для промышленности

Развитие процессов гидрокрекинга и гидроизомеризации непосредственно связано с разработкой бифункциональных катализаторов, обладающих повышенной активностью, избирательностью и стабильностью, а также допускающих проведение процесса под более низким давлением.

Поскольку гидрокрекинг является сочетанием процессов гидрирования и каталитического крекинга, то основой этого процесса является применение бифункционального катализатора, состоящего из кислотного носителя, обладающего расщепляющими и изомеризующими свойствами, и металла, обеспечивающего активацию молекулярного водорода и сообщающего катализатору гидрирующие свойства.

Активными гидрокрекирующими катализаторами могут быть катализаторы, в которых переходные металлы - никель, молибден, кобальт, вольфрам и их комбинации Ni-Mo, Co-Mo и Ni-W, или благородные металлы – платина, палладий и рутений – комбинируются с кислотным оксидом – носителем, например, аморфным или кристаллическим алюмосиликатом и их смеси [1-5]. Разрабатываются более активные и селективные катализаторы и предпринимаются многочисленные попытки модификации классических Co-Mo/Al₂O₃ и Ni-Mo/Al₂O₃ катализаторов, а также конструирования новых активных фаз и новых носителей [6-8].

Активность, селективность и стабильность бифункциональных катализаторов, в основном, зависят от характеристик кислотных и металлических центров, в частности, от соотношения (баланса) кислотных и гидродегидрирующих функций.

Путем правильного выбора концентрации металла и кислотности носителя возможно поддерживать соответствующее равновесие между каталитической активностью по отношению к окислительно-восстановительным реакциям (металл) и активностью по отношению к кислотно-основным процессам (оксид).

Добавление к кислотному носителю гидрирующего компонента значительно увеличивает суммарную скорость превращения по сравнению с кислотным носителем.

В [9] изучена возможность каталитического взаимодействия химически не связанных, т.е. физически разделенных компонентов катализатора на примере реакции изомеризации n-гексана (табл. 1).

Так, катализатор Pt-SiO₂ или SiO₂-Al₂O₃ каждый в отдельности почти неактивен по отношению к изомеризации n-гексана при 450 °С, в то время как на смеси обоих этих контактов при достаточно высокой степени их размельчения образуются изогексаны.

Это доказывает совместное действие металлических и кислотных центров и протекание процесса через летучий промежуточный продукт (олефин). Выход изогексанов возрастает в 4 раза, когда размеры частиц обоих порошков уменьшаются от 1000 мкм до 5 мкм.

Таблица 1. Изомеризация гексана на механической смеси катализаторов из крупных частиц

Катализатор, 0.55 % Pt	Превращение в изогексаны, %
10 см ³ силикагель / Pt (X)	0.9
10 см ³ алюмосиликата (Y)	0.3
Смесь 10 см ³ X и 10 см ³ (Y)	6.8

В последнее время эффекты синергизма, т.е. эффект увеличения активности, селективности и других характеристик реакций зафиксированы при изменении месторасположения слоев катализатора или на механической смеси 2-х катализаторов.

Взаимодействие между двумя типами активных центров бифункционального катализатора – кислотными и гидрирующими можно объяснить данными ряда исследований кислотных катализаторов.

Известно, что для образования карбониевых ионов необходимо наличие олефинов. Поэтому, в процессах, протекающих на кислотных катализаторах, реакция образования олефина может являться лимитирующей стадией.

В присутствии катализаторов гидрирования–дегидрирования олефины – промежуточные продукты реакции образуются в системе с большей скоростью.

Другой важной функцией гидрирующего компонента является гидрирование олефинов, возникающих при крекинге, что, в конечном счете, предотвращает образование кокса и обеспечивает поддержание высокой крекирующей активности катализатора.

Для объяснения механизма реакций на бифункциональных катализаторах постулируется, что процессы гидрирования-дегидрирования протекают на металлических центрах, а процессы крекинга и изомеризации карбониево-ионного типа – на кислотных центрах.

Таким образом, схематически процесс гидрокрекинга можно изобразить реакцией:



Механизм большинства каталитических реакций, в том числе гидрокрекинга и изомеризации, качественно описывается в рамках карбоний-ионной теории, согласно которой активными промежуточными частицами в реакциях являются карбокатионы. Образование карбокатионов может протекать по ассоциативному и диссоциативному механизмам в зависимости от типа углеводорода, свойств катализатора и реакционной среды.

Образование карбокатионов из олефиновых углеводородов наиболее легко протекает по ассоциативному механизму при передаче протона от протонного кислотного катализатора к молекуле олефина. Однако, в традиционном сырье каталитического крекинга такие углеводороды практически отсутствуют и могут в небольших количествах образовываться лишь при крекинге («in situ») молекул исходного сырья, или же при введении в состав сырья специальных инициаторов.

Возможно образование карбокатионов непосредственно из парафиновых углеводородов по диссоциативному механизму путем отщепления гидрид-иона под действием протонного или апротонного катализатора.

Однако, образование карбокатионов из молекул парафинов энергетически менее выгодно по сравнению с вариантом, рассмотренным выше. В этой связи, одним из перспективных направлений интенсификации реакций процесса считается введение в состав сырья активирующих добавок, таких как олефины.

Наглядными примерами этому служат работы, в которых в качестве активирующих добавок предлагаются концентраты олефинов [10-13], фракция термического крекинга с температурными пределами выкипания 80–350 °С, бензиновая фракция термического происхождения [14], высокомолекулярные олигомеры бутилена [15].

Нами, [16] с целью исследования влияния непредельных углеводородов на каталитические свойства ЦС Ni-Al-Si катализатора, исследована деструктивная гидроизомеризация бензиновых фракций каталитического крекинга (содержание диеновых и непредельных 30% мас) и коксования (содержание диеновых и непредельных 34% мас.) на катализаторной системе Al-Ni-Mo/ЦС Ni-Al-Si в соотношении 1:1:1:5.

Процесс проводили на проточной установке в стационарном режиме работы катализатора (200 см³) при оптимальных условиях (температура 360 °С, давление 4 МПа, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹, объемное отношение водород : сырьё 1500 л/л).

Крекирующая активность катализатора определялась по выходу изокомпонента (н.к.- 85 °С).

В случае гидроизомеризации вторичных бензинов непосредственно на бифункциональном ЦС Ni-Al-Si катализаторе активные центры катализатора заняты ненасыщенными углеводородами, которые изомеризуются, расщепляются, гидрируются и полимеризуются, при этом эти активные центры в какой-то степени становятся недоступными для превращения других углеводородов, гидрирующая и крекирующая активность катализатора постепенно уменьшается, катализатор со временем коксуется, теряет свою активность.

При соотношении катализаторов 1:5 исходное сырье сначала проходит Al-Ni-Mo слой, в котором происходит гидрирование диеновых, смолистых, сернистых, азотистых соединений сырья и неполное гидрирование моноолефиновых углеводородов, а затем ЦС Ni-Al-Si слой, в котором происходит гидрирование, изомеризация и расщепление углеводородов.

Негидрированные моноолефины действуют как инициаторы образования исходных карбоний-ионов путем присоединения протона кислотного носителя (ЦС Ni-Al-Si катализатора) и ускоряют процесс. Выход изокомпонента при деструктивной гидроизомеризации бензина каталитического крекинга и коксования составляет 35, 40% мас., соответственно.

В результате проведенных исследований нами было выявлено, что при полном гидрировании непредельных углеводородов нормального и изостроения с помощью гидрирующего слоя (соотношение Al-Ni-Mo/ ЦС Ni-Al-Si 1:1) подавляется не только процесс дезактивации катализатора гидрокрекинга, но также процесс образования карбоний-ионов, в образовании которых участвуют непредельные углеводороды, что сопровождается снижением скорости процесса. При этом октановое число полученного бензина в процессе деструктивной гидроизомеризации бензина каталитического крекинга составляет 75 п против 82 п, а бензина коксования 70 п против 83 п, полученного при соотношении катализаторов 1:5.

Как видно, деструктивную гидроизомеризацию бензиновых фракций вторичного происхождения целесообразно проводить при соотношении катализаторов Al-Ni-Mo/ ЦС Ni-Al-Si 1:5. При этом почти не происходит гидрирования ароматических углеводородов, что способствует улучшению качества и повышению октанового числа полученных бензинов на 1-2 пункта по сравнению с исходным бензином.

Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции гидроизомеризации бензинов вторичного происхождения на ЦС Ni-Al-Si катализаторе по классическому бифункциональному механизму.

Одной из актуальных проблем приготовления и использования бифункциональных катализаторов является баланс между гидрирующей и кислотной функциями, а также увеличение степени гомогенности в распределении кислотных и гидрирующих центров, что может быть связано с уменьшением влияния диффузионного торможения при переносе промежуточных продуктов (олефинов) между каталитическими активными центрами различной природы, получение и сохранение высокой дисперсности нанесенного металла как при предварительной обработке, так и при эксплуатации катализатора, максимальной доступностью его поверхности для реагирующих молекул, а также стабильность в работе.

Нами в последние годы выполнен большой объем исследований по разработке высокоэффективного бифункционального ЦС Ni-Al-Si катализатора для процесса гидрокрекинга различных нефтяных фракций, отличающегося от существующих аналогов более низким содержанием (в 2-3 раза) металла.

Синтезу этого оптимального катализатора предшествовали обширные исследования по изучению влияния содержания цеолитного компонента в Ni-SaHY-форме от 0 до 100 %, концентрации никеля от 3 до 15 % мас, а также метода введения никеля в состав ЦС Ni-Al-Si катализатора, обработки в различных средах, как на активность, так и на дисперсность металлического никеля в реакции гидрокрекинга бензиновых фракций прямой перегонки.

Из совокупности полученных физико-химических методов анализа (ДТА, РФА, ЭМ) и связи физико-химических свойств с их активностью в процессе гидрокрекинга было найдено, что из числа синтезированных катализаторов, как в отношении активности, так и в отношении дисперсности распределения никеля наиболее эффективным является цеолитсодержащий Ni-Al-Si-ный катализатор, приготовленный методом совместного осаждения и содержащий в составе 10-15 % цеолита в NiSaHY форме и 8-10 % никеля.

В бифункциональных цеолитсодержащих Ni-Al-Si-ых катализаторах с высокодисперсным равномерным распределением никеля при одном и том же содержании никеля больше вероятности его локализации в непосредственной близости от кислых OH-групп носителя. При близком взаимном расположении двух центров перемещение промежуточных продуктов реакции между гидрирующими и кислотными центрами в составе катализатора для осуществления бифункционального действия катализатора облегчается, коксообразование уменьшается, а стабильность увеличивается.

Нами разработаны научные основы синтеза цеолитсодержащего Ni-Al-Si катализатора для процесса гидрокрекинга и деструктивной гидроизомеризации. При этом установлено взаимодействие (синергетический эффект) кристаллического и аморфного компонентов катализатора, обусловленное миграцией никеля между ними.

В дальнейшем, для усовершенствования Ni-Al-Si катализатора его модифицировали путем введения второго активного металла La, Fe, Mo, Co, Ca, Ti, Mg, а также модифицировали пористую структуру. Установлено, что за счет модифицирования ЦС Ni-Al-Si катализатора можно влиять на дисперсность Ni, на активность и на устойчивость к закоксовыванию.

Синтезированы также активные с высокодисперсным распределением Ni ЦС Ni-Al-Si катализаторы гидрокрекинга нанесением Ni нетрадиционными методами – адсорбцией из газовой фазы ацетилацетоната Ni и обработкой ЦС Ni-Al-Si-го носителя металлоорганикой (π -бутадиеновый комплекс никеля).

В последнее время внимание исследователей привлекают новые газофазные методы получения эффективных металлических катализаторов на носителях в виде наночастиц.

Осаждение тонких слоев из газовой фазы вначале пытались решить с помощью PVD – технологии (Physical Vapour Deposition), используя такие методы как термическое испарение, плазменное напыление, магнетронное или лазерное распыление металлов на поверхность носителя.

В последние годы стала интенсивно развиваться CVD технология (Chemical Vapour Deposition), суть которой состоит в испарении летучих металлосодержащих соединений и последующем переносе их паров в реакционную камеру, где происходит разложение исходного вещества и осаждение металлов на носителе в виде наночастиц. CVD- процессы осаждения металла из газовой фазы протекают, как правило, по сравнению с PVD методами при более низких температурах.

При этом на поверхности сначала образуются каталитические предшественники, обеспечивающие высокую дисперсность металла при их дальнейшем разложении и, тем

самым, открываются широкие возможности для направленного синтеза активных и эффективных катализаторов.

Однако, в литературе крайне мало данных об использовании этого способа для получения металлических катализаторов на носителях.

Катализаторы мы приготавливали путем нанесения никеля на предварительно дегидратированный в термостате при 500-550 °С в течение 3 ч цеолитсодержащий алюмосиликатный (ЦС-Al-Si) носитель (содержание цеолита NaY в NH₄CaY форме – 20 %) парофазной адсорбцией и сублимацией ацетилацетоната никеля (Ni (acac)₂).

На рис. 1 приведена схема реактора вакуумной установки для газофазного синтеза катализатора.

Носитель (~100 г) помещен на сетку, а ацетилацетонат никеля в нижнюю часть реактора (в резервуар).

Пары ацетилацетоната никеля возгоняются в зоне испарения при 220 °С, давлением 11 мм рт.ст. и в токе газа-носителя (азота) поступают в зону нанесения, и при высокой температуре разлагаются на ЦС Al-Si подложке при 500-550 °С.

Данные по гидрокрекингу бензиновой фракции 85-160 °С на катализаторах с содержанием никеля 8 % мас. показывают, что с повышением температуры от 380 до 400 °С выход изокомпонента увеличивается и достигает 32 % на катализаторе, полученным газофазным методом против 20 % мас., на катализаторе, полученном пропиткой, отношение изо/ норм. для углеводородов C₄-C₆ несколько уменьшается. С повышением температуры от 380 до 400 °С октановое число катализата возрастало с 77.5 до 78.5 пунктов.

При исследовании зависимости каталитической активности от содержания никеля в цеолитсодержащих ЦС Ni-Al-Si-ных катализаторах, полученных газофазным методом, обнаружено существование нижнего концентрационного порога (2 % мас.). По-видимому, это явление обусловлено различной прочностью хемосорбированной связи с неоднородной поверхностью носителя.

Как известно, поверхность большинства твердых катализаторов неоднородна в каталитическом и адсорбционном отношении.

Полученные нами данные дают основание предположить, что обнаруженное явление нижнего концентрационного порога активности газoadсорбционных Ni-Al-Si-ных катализаторов обусловлено энергетической неоднородностью поверхности носителя.

Участки с наибольшим адсорбционным потенциалом, на которых находятся первые порции металла, настолько прочно хемосорбируют его, что валентные электроны глубоко затягиваются в решетку носителя и металл утрачивает хемосорбционную и каталитическую активность.

Число таких участков, возможно, относительно невелико и при больших концентрациях никеля металл фиксируется также и на адсорбционных центрах средней силы, где также могут проявиться каталитические свойства никеля.

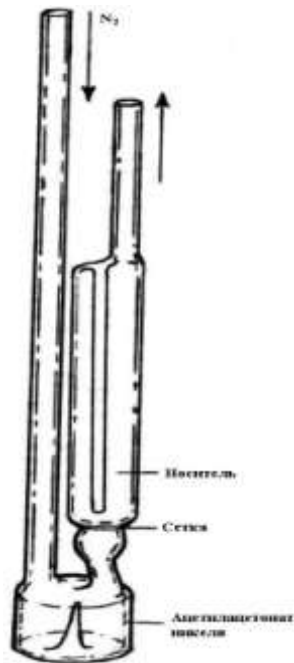


Рис.1. Реактор для газофазного нанесения ацетилацетоната никеля

Таблица 2. Влияние температуры и содержания никеля в цеолитсодержащем Ni-Al-Si катализаторе, полученном адсорбцией из газовой фазы ацетилацетоната никеля на его активность в реакции гидрокрекинга бензиновой фракции 85-160 °С. (Условия: P=6.0 МПа; V=1.0 ч⁻¹; H₂:сырье =1000 л/л)

Показатели	Газофазным методом						Обычным методом			
	2% Ni		5%Ni		8%Ni		2%Ni		8%Ni	
	380 ⁰ С	400 ⁰ С	380 ⁰ С	400 ⁰ С	380 ⁰ С	400 ⁰ С	380 ⁰ С	400 ⁰ С	380 ⁰ С	400 ⁰ С
Плотность, кг/м ³	743	741	726	720	720	710	735	733	730	727
Выход жидких продуктов, % мас.	99	98.5	90	89	88	84	95	93	92	90
в том числе (н.к.-85 ⁰ С)	1.0	1.5	23	27	28	32	6.5	7.5	16	20
Сульфуремость гидрогенизата, % об.	10	10.5	10	10.5	9	10.5	8	9	5	6
Соотношение изо/норм:										
C ₄			2.9	2.9	3.1	3.1	2.6	2.7	2.8	2.7
C ₅			6.8	6.5	7.5	7.0	5.1	4.8	5.5	5.0
C ₆			5.2	5.1	6.5	6.0	5.0	4.5	5.0	4.8
Октановое число, по м.м в чистом виде	62.0	62.5	77	77.5	77.5	78.5	64	65	69	70

Содержание ароматических углеводородов, при одинаковых условиях проведения опыта ($t=400\text{ }^{\circ}\text{C}$) в гидрогенизате, полученном на катализаторе с газофазной адсорбцией составляет 10.5 против 6 % мас. на катализаторе методом пропитки, а его октановое число составляет 78 против 70.0 по моторному методу в чистом виде.

Возможно также, что сильная адсорбция первых порций никеля препятствует миграции атомов металла и образованию более крупных частиц, которые необходимы для формирования сложных активных центров, например дублетов или секстетов, постулируемых мультиплетной теорией и способствующих гидрированию ароматических углеводородов.

Никель в образце, полученном взаимодействием газофазного ацетилацетоната никеля с ЦС-Al-Si находится в высокодисперсном состоянии и средний размер частиц никеля составляет ≤ 40 против 250 \AA для образца, полученного традиционным методом.

Таким образом, методом адсорбции ацетилацетоната никеля на ЦС-Al-Si с последующим разложением можно получать ЦС-Ni-Al-Si катализаторы, которые по активности в реакции гидрокрекинга бензина превосходят образцы, полученные обычными способами пропитки, благодаря значительно более равномерному распределению Ni на поверхности носителя.

На рис. 2 приведена схема установки для криохимического синтеза нанесенных катализаторов. Образец металлического никеля ($\sim 1\text{ г}$) помещается в испарителе 1.

В реакторе 2 создается вакуум 0.013 Па , и он погружается в ванну 3 с жидким азотом. Осуществляют нагрев испарителя с одновременным вращением реактора.

Во время испарения образца никеля в реактор непрерывно подается толуольный раствор бутадиена.

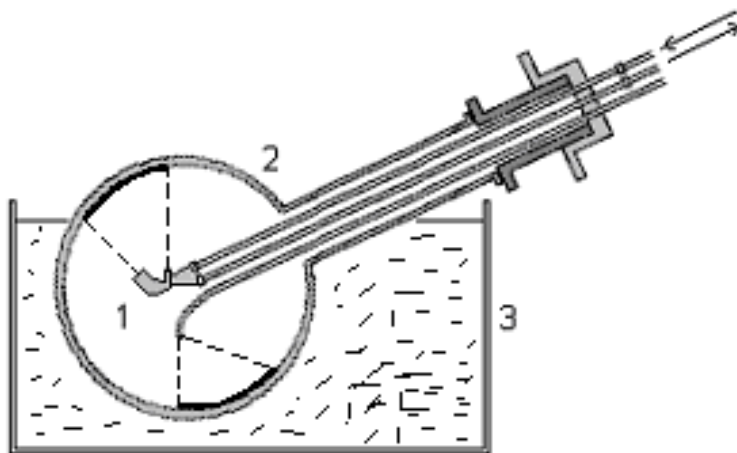
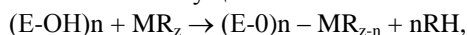


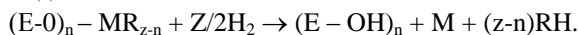
Рис. 2. Схема установки для криохимического синтеза

После завершения испарения образца никеля содержимое реактора нагревается до комнатной температуры и толуольный раствор полимерного никель π - бутадиенового комплекса $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)_2]_n$ перекачивается в атмосфере аргона из реактора в сосуд Шленка с предварительно дегидратированным (при 500-550 °С) цеолитсодержащим алюмосиликатом, затем разлагается с образованием металлических частиц наноразмеров. Взаимодействие между металлоорганическим соединением MR_z с поверхностными гидроксильными группами оксидного носителя осуществляется по схеме:



где: М – атом переходного элемента (металла); R – органический лиганд; E – элемент, образующий оксидный носитель (подложку).

Использованию катализаторов предшествовала восстановительная обработка водородом при 480-500 °С. При этом происходит разложение поверхностного комплекса водородом и выделяется металл:



Полученные данные показывают, что этот катализатор, обладая более высокой дисперсностью никеля (7 нм против 30-60 нм), при практически одинаковой изомеризирующей способности имеет более высокую активность по сравнению с катализатором аналогичного состава, полученным традиционным методом (методом пропитки) в процессе гидрокрекинга бензиновой фракции. Выход изокомпонента 27 % против 19 % мас.

Нами впервые выполнено комплексное исследование нанесенных ЦС Ni-Al-Si катализаторов с применением комплекса физико-химических методов. Определено валентное состояние никеля в поверхностных слоях, по хемосорбции водорода оценена общая степень восстановления никеля.

По данным термодесорбции водорода установлены две области термодесорбции хемосорбированного водорода: 80-350 и 400-700 °С и сделано их отнесение к разложению поверхностных гидридов никеля и удалению захваченного структурой катализатора водорода. На основании этого разработан простой метод быстрого нахождения дисперсности никеля.

Изучение содержания и характера горения кокса проводилось методом ДТА на дериватографе «МОМ» ОД-102, использовались платиновые тигли, эталон – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образцы нагревали в воздушной среде со скоростью ~ 10 °С/мин в интервале 20-1000 °С.

Дисперсность никеля определяли электронно-микроскопическим методом.

Сравнение термограмм отработанных (закислованных) образцов, приготовленных различными методами (рис. 3), показывает, что на кривых ДТА, кроме низкотемпературных эндотермических эффектов (выделение воды), наблюдаются четко выраженные экзоэффекты. Температура максимума при 490-500 °С характеризует горение кокса, находящегося на носителе. Этот пик присутствует на всех термограммах никельалюмосиликатных катализаторов, а также на цеолитсодержащем алюмосиликате, не содержащем никель (рис. 3, кр. 3).

Температура максимума в области 360-420 °С характеризует горение кокса, непосредственно связанного с никелем, так как этот пик, кроме цеолитсодержащего алюмосиликатного носителя, присутствует на всех термограммах никель-алюмосиликатных катализаторов. Высокотемпературный экзоэффект с максимумом в области 580-640 °С связан с горением кокса, находящимся в непосредственном контакте с частицами никеля более крупных размеров (образцы 1, 4 – катализаторы, приготовленные пропиткой и ионным обменом).

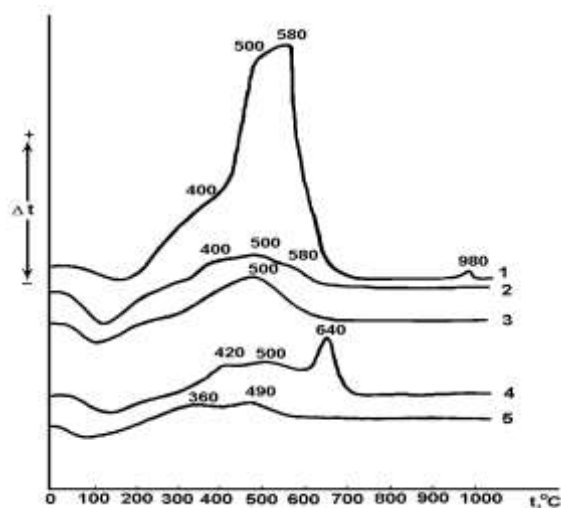


Рис. 3. Дериватограммы закоксованных катализаторов: 1 – NiCaHNaY (ионный обмен); 2 – 20 % NiCaHNaY + 80 % NiAC (метод совместного осаждения + обмен); 3 – (20 % CaHNaY + 80 % AC); 4 – Ni (20 % CaHNaY + 80 % AC) (метод пропитки); 5 – Ni (20 % CaHNaY + 80 % AC) (метод адсорбции из газовой фазы ацетилацетоната никеля); содержание кокса (% мас.): 1-14; 2-1,5; 3-5,5; 4-5,5; 5-3

Таким образом, изучение закоксованных в процессе гидрокрекинга бензина никель-алюмосиликатных катализаторов методом ДТА показало, что в зависимости от метода приготовления содержание кокса и закономерности его выгорания различаются. Наибольшее содержание кокса образуется на NiCaHNaY, что, возможно, связано как с большими размерами частиц никеля, так и с сильными кислотными центрами.

Наименьшее содержание кокса образуется на катализаторе, полученном методом совместного осаждения + ионный обмен и газофазным.

Проведены исследования количества и морфологии коксовых отложений, характера их локализации и трансформации, полученных в процессе гидрокрекинга бензиновой фракции прямой гонки (фр. 85-180 °C) на Ni-Цт-AC Кт с использованием метода ЭМ в сочетании с ДТА и рентгеновской диффрактометрией.

Зауглероженные катализаторы исследовались на электронном микроскопе ЭВМ-100Б при электронно-оптическом увеличении до 500000^x. Образцы катализатора готовились осаждением, из подвергшейся ультразвуковой диспергации взвеси катализатора в спирте на углеродную пленку, осаждением аэрозоля, а также контактным способом, когда коллоидевая подложка приводилась в соприкосновение с порошкообразным образцом катализатора. Последние два метода позволяли изучать взаимное расположение, локализацию отдельных компонентов катализатора, кокса без обычных искажений, вносимых первым методом.

Коксовые отложения на катализаторе являются сложной смесью от аморфных до значительно графитизированных продуктов.

Анализ Ni-AC-Кт показал, что в зависимости от состава катализатора, метода нанесения никеля, длительности работы, условий обработки и т.д., коксовые отложения отличаются как по содержанию, так и разнообразием морфологических форм.

В данной работе было установлено, что средние размеры частиц никеля, связанного с нитью, заметно превышают средние размеры частиц никеля в составе катализатора. Нити непропорционально часто образуют скопления, что свидетельствует об их росте на агрегированных частицах никеля (рис. 4).

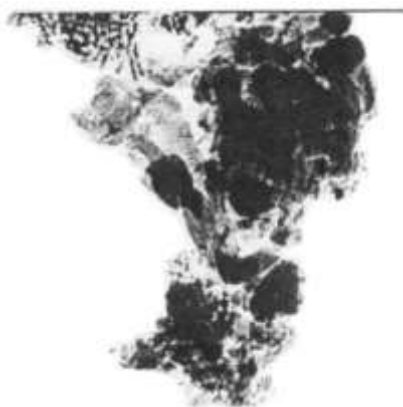


Рис. 4. Микрофотография нитей, растущих на агрегированных частицах никеля

Образование нитевидной, в частности, трубчатой формы кокса, свидетельствует о возможности механизма карбидного цикла коксообразования на Ni-Цт-АС Кт в условиях гидрокрекинга, который поднимает металл над носителем, так называемого «полета тюльпанов». Пустотелая нить содержит на одном конце, как правило, металл-карбидную головку (Ni_3C), часто каплевидной формы, но иногда и с четко выраженными гранями (рис. 5). Канал во многих случаях в той или иной степени зарастает углеродом, нить в значительной степени графитизирована. Диаметр нити близок к размеру частицы никеля - головки нити. Поэтому размеры диаметра нитей колеблются в пределах размеров никеля в составе катализатора.

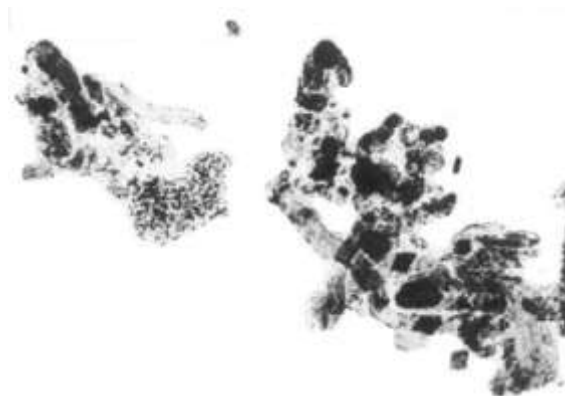


Рис. 5. Микрофотография различных форм нитевидного углерода, образовавшихся из бензина на Ni-Цт-АС Кт при температуре 380 °С, P = 6.0 МПа

Опыты с прокаливанием на воздухе закоксованных образцов катализаторов показали, что нитевидный углерод очень реакционноспособен и при температуре $\sim 580^\circ\text{C}$ в течение 3 мин. нити, как правило, полностью сгорают. Металлическая головка нити при этом распадается на отдельные частицы, образующие квазимонокристаллит в форме родительской частицы.

Ni-Цт-АС Кт с содержанием Цт 60 % мас, после 60 ч работы на бензине содержит 4.5 % мас. кокса (рис. 6).

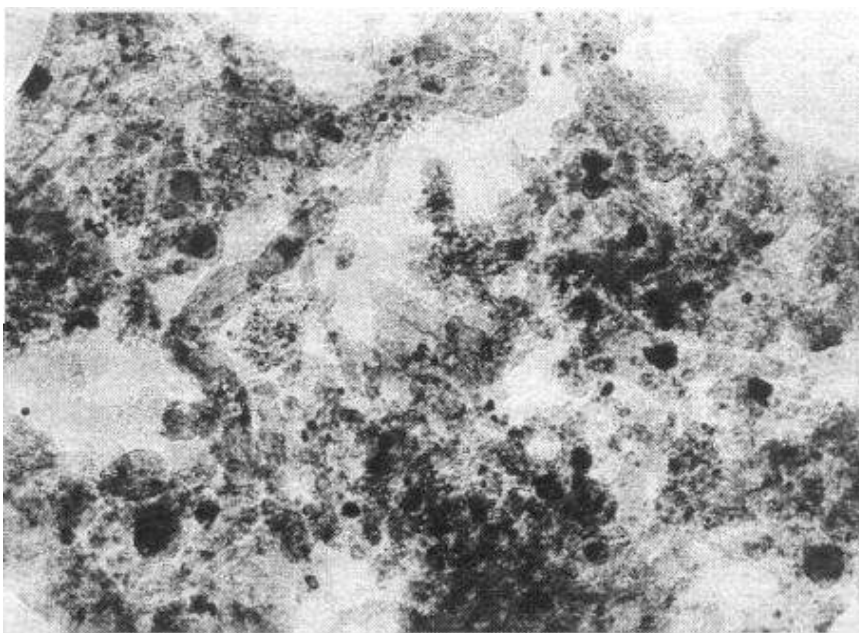


Рис. 6. Микрофотография углеродистых отложений на Ni-Цт-АС Кт (60% Цт) после 60 ч. работы

В Ni-Цт-АС Кт с содержанием Цт 20 % мас, после 600 ч работы обнаружен бесканальный и трубчатый нитевидный углерод, часть в скоплениях, покрытых аморфным коксом. Содержание кокса в нем по данным ДТА составляет 5.7 % мас. При обработке этого образца в среде водорода при 400°C в течение 8 ч содержание кокса в нем снижается и составляет 3 % мас. Причем, содержание кокса уменьшается за счет гидрирования его низкотемпературной аморфной части, по-видимому, связанной с мелкодисперсным никелем (рис.7). В этом образце ЭМ анализом фиксировалось появление в большом количестве высокодисперсного «свободного» металлического никеля, размером до 70\AA в скоплениях. На дифрактограмме появляются дифракционные максимумы, характерные для металлического никеля.

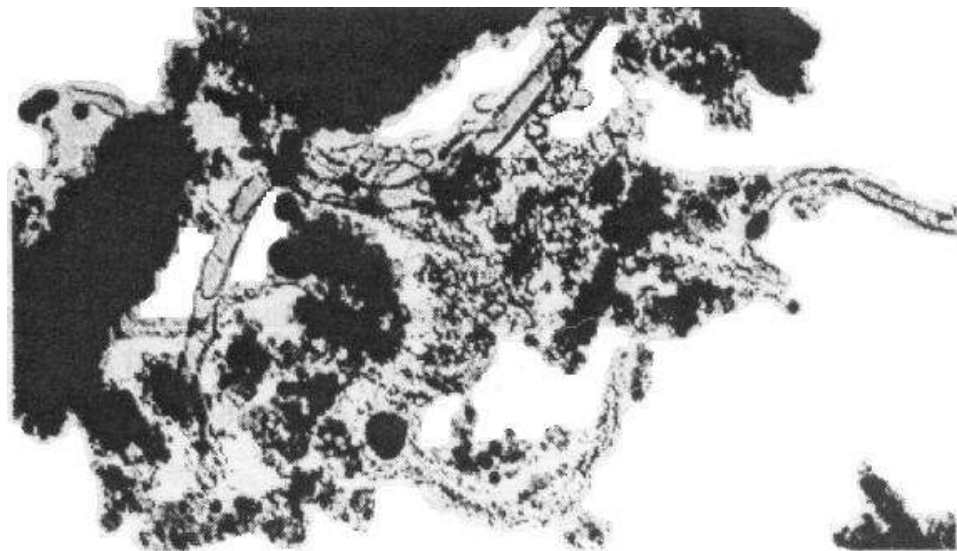


Рис. 7. Микрофотография нитевидного углерода на Ni-Цт-АС Кт после 600 ч. работы на бензине и последующего восстановления в токе водорода при 400 °С в течение 8 ч

На основании проведенных исследований Ni-Цт-АС Кт, отличающихся составом, методом нанесения никеля были сделаны следующие выводы: для Ni-Цт и Ni-АС катализаторов независимо от длительности работы образование нитевидного углерода не обнаружено. После добавления Цт компонента в состав катализатора фиксировался нитевидный углерод. С увеличением содержания Цт в составе катализатора (5,10,20,40,60 и 80 % мас.) резко увеличивается содержание нитевидного углерода. Влияние Цт на образование нитевидного углерода, возможно, связано с изменениями пористой структуры катализатора при введении Цт (увеличение трегичных пор и, следовательно, доли грубодисперсного никеля) и увеличением доли легких углеводородов в составе продуктов гидрокрекинга, благодаря более высокой крекирующей активности Цт.

Дальнейшие работы в области гидрокрекинга на синтезированном эффективном катализаторе развивались преимущественно по следующим направлениям:

- гидрокрекинг тяжелых низкооктановых фракций прямой гонки с целью получения высокооктанового изокомпонента автомобильного бензина АИ-93 и сырья для нефтехимии изобутана и изопентана и бензиновых фракций вторичного происхождения с целью улучшения стабильности и повышения их октановой характеристики;
- легкий гидрокрекинг вакуумных дистиллятов и их смеси с легким газойлем коксования, легким газойлем каталитического крекинга с целью получения экологически чистого летнего дизельного топлива и малосернистого сырья для каталитического крекинга;
- легкий гидрокрекинг тяжелых остаточных фракций нефти, мазута, гудрона (после предварительной деасфальтизации пропаном) в смеси с вакуумным отгоном с целью получения летнего дизельного топлива и малосернистого сырья для каталитического крекинга.

Рост производства высокооктановых перспективных автомобильных бензинов (АИ-93, АИ-98) требует одновременного расширения производства высокооктановых изопарафиновых углеводородов. Так, по данным отечественных и зарубежных материалов перспективные высокооктановые бензины в своем составе должны содержать 20-30 % мас. изопарафиновых углеводородов. Введение в состав бензина изопарафиновых углеводородов повышает октановое число пусковых фракций (40-85 °С) и улучшает равномерность распределения его октановой характеристики по всему фракционному составу.

Как известно из литературных данных, производство изокомпонента существующими методами (путем изомеризации прямогонной фракции НК-62 °С, а также алкилированием бутан-бутиленовой фракции) связано со значительными затратами и ограниченными сырьевыми ресурсами.

Процесс деструктивной гидроизомеризации низкооктановых бензиновых фракций – один из эффективных способов получения легкого высокооктанового компонента автомобильных бензинов и сырья для нефтехимических синтезов [1-3]. Такой процесс разработан в ИНХП НАНА с целью получения легких изопарафиновых углеводородов на синтезированном ЦС Ni-Al-Si катализаторе с высокодисперсным распределением никеля. В качестве сырья взяты низкооктановые прямогонные бензиновые фракции 85-160, 160-195, и 85-195 °С. Разработанные высокоэффективные КТ для процесса гидрокрекинга и деструктивной гидроизомеризации нефтяных фракций защищены авторским свид. СССР, а на процесс получения парафиновых углеводородов C₄ – C₇ изостроения на данном КТ получены патенты ведущих стран: США № 4146462 - 1978 г., Англии № 101568041 - 1980 г., Франции № 2430973 - 1980 г., ФРГ, Канады, Японии.

Таблица 3. Материальный баланс процесса деструктивной гидроизомеризации (Температура 360 °С; давление 6 МПа; объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹)

Показатели	Прямогонная бензиновая фракция		
	85-160 °С	160-195 °С	85-195 °С
Выход газа на сырье, % мас	14	24.2	22.3
С ₁ -С ₂	0	0.2	0.1
С ₃	3.5	6.5	6.0
бутанов	10.5	17.5	16.2
Изокомпонента (С ₅ -С ₆)	16	35.5	26.4
фракции С ₇ -к.к.	70	40.3	51.3
Соотношение изо- : норм. во фракциях			
С ₄	2.1	2.7	2.6
С ₅	8.2	10.0	9.1
С ₆	5.0	7.5	6.8
Отношение изокомпонент : газ	1.14	1.5	1.2
Октановое число изокомпонента (по м.м. в чистом виде)	86	87.5	87

Результаты деструктивной гидроизомеризации бензиновых фракций (табл. 3) свидетельствуют о большом влиянии на процесс фракционного состава сырья. При гидроизоме-

ризации фракции 160-195 °С выход изокомпонента в 2 раза больше, чем из фракции 85-160 °С; отношение изокомпонент : газ снижается с 1.5 до 1.14. Следовательно, для получения изокомпонента деструктивной гидроизомеризации целесообразно подвергать фракцию 160-195 °С. Однако, ресурсы ее ограничены, поэтому, в качестве сырья для деструктивной гидроизомеризации, можно использовать фракцию 85-195 °С, дающую значительный выход изокомпонента.

Данные о влиянии температуры на деструктивную гидроизомеризацию фракции 85-195 °С показывают, что с повышением температуры до 380 °С выход изокомпонента достигает 32.2 % мас., затем несколько снижается; выход газообразных углеводородов растет непрерывно; отношение изо/норм. для углеводородов C₄-C₆ уменьшается.

Благодаря большому содержанию изопарафиновых углеводородов C₅-C₆, октановое число изокомпонента достигает 86-87 (по м.м. без ТЭС). Поэтому он может быть использован как высокооктановый компонент автомобильного бензина АИ-93 без ТЭС. При оптимальных условиях (360 °С, 6 Мпа, 1 ч⁻¹) наряду с изокомпонентом получается значительное количество углеводородов C₁-C₄ (37.4 % мас.), из которых изобутан составляет 16 % мас. Его можно использовать для производства МТБЭ. Фракция > 85°С характеризуется повышенным содержанием нафтеновых углеводородов и, следовательно, является хорошим сырьем каталитического риформинга. Он при более низкой температуре (240 °С) может заменять предварительную гидроочистку бензина риформинга с получением 19.5 % мас. изокомпонента. Этот изокомпонент необходимо добавлять в бензин, получаемый при риформинге тяжелой части бензина гидрокрекинга.

В результате можно получить бензин АИ-93 без ТЭС так же, как по процессу изориформинга.

Разработка процессов гидрокрекинга вакуумных дистиллятов при пониженном давлении (легкий гидрокрекинг) для производства экологически чистого дизельного топлива и средних топливных фракций на действующих установках гидрообессеривания на секции 100 в составе Г-43-100 весьма актуальна в связи с возможностью снижения капиталовложений и энергозатрат.

В качестве исходного сырья взят вакуумный дистиллят смеси малосернистых нефтей (табл. 4). Опыты проводили на гидрирующей установке стационарного типа при 430 °С, давлении 5 МПа, объемной скорости подачи сырья 0.7-2 ч⁻¹, объемном отношении водород : сырье 1000 л/л на ЦС Ni-Al-Si катализаторе. Для предварительной подготовки сырья использован катализатор Al-Co-Mo, загружаемый сверху цеолитсодержащего Ni-Al-Si-катализатора в соотношении 1 : 2. Жидкие продукты разделяли на фракции н.к -160, 160-360 и остаток > 360 °С.

Исследование влияния температуры (380 – 440 °С) и объемной скорости подачи сырья (0.5 – 2.0 ч⁻¹) на показатели легкого гидрокрекинга вакуумного отгона проводилось при давлении 7 МПа, циркуляции водородсодержащего газа 600 л/л сырья.

Повышение температуры и уменьшение объемной скорости подачи сырья приводили к заметному росту степени превращения сырья.

Так, в гидрогенезате процесса легкого гидрокрекинга, осуществляемого при объемной скорости 1.0 ч⁻¹, содержание дизельной фракции (160 – 360 °С) возрастает от 25 при температуре реакции 380 °С до 48 % мас. при температуре 440 °С. Содержание серы также уменьшается по мере повышения температуры и уменьшения объемной скорости подачи сырья.

Таблица 4. Характеристика вакуумных дистиллятов смеси малосернистых нефтей

Показатели	Вакуумный газойль
Плотность при 20 °С, кг/м ³	886
Фракционный состав, °С	
н.к.	320
< 330 °С, % об.	5
< 360 °С, % об.	10
к.к.	500
Температура, °С	
застывания	+5
вспышки	165-180
Коксуемость, % мас.	0.01
Вязкость при 50 °С, мм ² /с	17.8
Сульфидность, % об.	32
Содержание серы, % мас.	0.1
Асфальтены	нет
Углеводородный состав методом адсорбции, % мас.:	
парафин-нафтен	70.7
легкая ароматика	8.1
средняя ароматика	9.5
тяжелая ароматика	10.5
Содержание фактических смолы, % мас.	1.2

Содержание ароматических углеводородов снижается с ростом температуры, достигая минимума при 420 °С. Дальнейшее возрастание температуры приводит к медленному росту ароматических углеводородов, что обусловлено сдвигом равновесия в сторону реакций дегидрирования и гидродеалкилирования.

Оптимальными условиями процесса легкого гидрокрекинга ВО для получения дизельного топлива и сырья для каталитического крекинга являются: температура 420 °С, давление 7 МПа, объёмная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹. При этом выход дизельного топлива составляет 45 % мас. при выходе бензина (фр. н.к.- 160 °С) 1 % мас. и остатка фр. > 360 °С – высококачественного сырья для каталитического крекинга 53.5 % мас.

Бензин характеризуется октановым числом 73-74 по м.м в чистом виде и может вовлекаться в сырьё риформинга (содержание серы – 0.0001 % мас., непредельных – 0 % мас.).

Дизельные фракции процесса легкого гидрокрекинга бакинского ВО при оптимальных условиях отвечают основным требованиям ТУ 38.1011348-99 ДЛЭЧ на экологически чистое летнее дизельное топливо и имеет существенный запас по температуре застывания (-26 против не выше -10 °С по ГОСТ) (табл. 5).

Остаток > 360 °С легкого гидрокрекинга по сравнению с исходным сырьём имеет более низкую коксуемость (0.02 % мас. против 0.09 %), плотность, содержание серы (0.015 % мас. против 0.01 %) и ароматических углеводородов (26 % мас. против 34 %) и, следовательно, является идеальным высококачественным сырьём для каталитического крекинга.

Исследования процесса каталитического крекинга вакуумного отгона и остатка легкого гидрокрекинга вакуумного отгона проводились на микросферическом равновесном цеолитсодержащем катализаторе ДА-250 при весовой скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹, температуре 500 °С (табл. 6).

Таблица 5. Показатели качества дизельной фракции от легкого гидрокрекинга вакуумного отгона из бакинских нефтей

Показатели	Д.ф	Требования ТУ 38.1011348-99 ДЛЭЧ на диз. топливо марки Л
Выход на сырьё, % мас.	45 %	
Плотность, кг/м ³	842	не более 860
Содержание серы, % мас.	0.005	не более 0.035
Содержание сульфидирующихся углеводородов, % об.	22	
Йодное число, г J ₂ /100 г прод.	2.2	не более 6
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	4.4	3.5 – 6.0
Температура, °С		
застывания	-26	не выше - 10
вспышки	72	не ниже 62
Фракционный состав:		
выкипает при температуре, °С		
н.к.	159	
50 %	272	не выше 280
к.к.	359	96 % не выше 360
УФ-спектр. анализ, % мас.		
С бензолн.	13.0	
С нафталиновые	8.5	
С фенантроновые	2.0	
Σ аром.	23.5	
Цетановое число	48.5	не менее 45
Коксуемость, % мас.	0.03	не более 0.2

Таблица 6 Выход продуктов каталитического крекинга на катализаторе ДА-250

Показатели	Сырьё	
	Фракция > 360 °С от вакуумного отгона	Фракция выше 360 °С от легкого гидрокрекинга вакуумного отгона
Температура, °С	500	500
Плотность катализата, кг/м ³	862	829
Выход продуктов, % мас.:		
бензин (фр. С ₅ – 195 °С)	52.5	57.1
легкий газойль (фр. 19– 350 °С)	13.7	17.5
тяжёлый газойль (фр. >360 °С)	8.7	5.4
газ до С ₄ включительно	20.1	17.0
в том числе: сухой газ	3.7	2.4
Кокс	5	3
Степень превращения, %	91.9	95.5
Селективность, %	57.1	59.7

Рассмотрение этих данных показывает, что предварительное гидрооблагораживание сырья приводит к возрастанию выходов бензина на 5 % мас. и позволяет получить достаточно высокий выход бензина – до 57.1 % мас. Увеличивается выход дизельного топлива (фр. 195-350 °С), уменьшается выход углеводородного газа, тяжелого газойля и кокса, увеличивается степень превращения сырья и селективность процесса по выходу бензина.

Предварительное гидрооблагораживание ВО влияет также на физико-химические свойства крекинг-продуктов (табл. 7). Отличительной особенностью продуктов крекинга, полученных при переработке облагороженного остатка, является чрезвычайно низкое содержание серы и, следовательно, они не требуют дополнительного гидрирования. Так, в бензине содержание серы снизилось с 0.01 до 0.001 % мас., и он отвечает перспективным требованиям.

Как видно из данных табл. 6, бензин каталитического крекинга, получаемый на гидрооблагороженной смеси, содержит в 1.3 раза больше ароматических углеводородов и имеет октановое число выше на 1.8 пункта по моторному методу в чистом виде по сравнению с таковым, полученным при крекинге негидрооблагороженного сырья. Содержание непредельных углеводородов в бензине в 1.5 раза ниже, за счёт чего он является более стабильным. Эти данные полностью подтверждаются данными, полученными методом спектроскопии ЯМР. Снижается также плотность легкого и тяжелого крекинг-газойлей.

Таблица 7. Качественная характеристика жидких продуктов, полученных при каталитическом крекинге на катализаторе ДА-250 (температура 500 °С; объемная скорость 1.0 ч⁻¹)

Показатели	Фр. >360 °С от ЛГК ВО			Фр. >360 °С от ВО		
	бензиновая фр-я	легкий газойль	тяжелый газойль	бензиновая фр-я	легкий газойль	тяжелый газойль
Плотность, кг/м ³	753	887	908	742	912	962
Содержание серы, % мас.	0.001	0.002	0.015	0.01	0.02	0.14
Йодное число, г J ₂ /100 г. прод.	30	9	14.5	40	12.7	15
Содержание сульфидующихся углеводородов, % об.	47	57		51	62	
Групповой углеводородный состав, % мас.						
непредельные	11			16		
ароматические	33			26		
нафтено-парафиновые	56			58		
Температура, °С						
застывания	-	-23	+16	-	-22	+18
вспышки	-	66	186	-	72	183
УФ-спектр. анализ:						
С бензолные		17		-	21	
С нафталиновые		35		-	32.5	
С фенантроновые		6		-	8.5	
Σ аром.		58		-	62	
Октановое число по моторному методу в чистом виде	82.8			81		
Вязкость, мм ² /с при:						
20 °С		5.5			6.0	
50 °С			13.2			16.5
Коксуемость, % мас.		0.002	0.4		0.002	0.85

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефедов Б.К., Алексеев Т.В., Горбаткина Н.Е. /Химия и технология топлив и масел. 1993 № 9. С. 14
2. Коновальчиков О.Э., Поезд Дор., Красильников А.Э. и др. Катализаторы и процессы одностадийного гидрокрекинга для получения дистиллятных топлив /Сер. Переработка нефти.- М; ЦНИИТЭНефтехим. 1995. С.48
3. Туровская Л.В., Сурин С.А., Алиев Р.Р. и др./ Кинетика и катализ. 1990. Т.21. №1. С. 252
4. Kimbara N. / Catalysts letters. 1990. 6. №3. P.409
5. Scheffer B., Arnolqu P., Moulum J.A. /Journal of Catalysis. 1998. 112. №2. P.516
6. Лопаткин С.В., Ионс К.Г. /Нефтехимия 2002. Т. 42. №3. С.214
7. Degnan T.F., Kennedy C.R./AIChE J. 1993. V.39. P.607
8. Girgis M.J., Tsao Y.P./Ind. Eng. Chem. Res. 1996.
9. Nix P.S., Weisz P.B. /J.Catalysis. 3. 1964. P. 179
10. Пат. 2098455 РФ. 1997
11. Пат. 2176658 РФ. 2001
12. Пат 2107385 РФ. 1998
13. Пат.2089980 РФ. 1997
14. А. с. № 1715823 СССР. 1990
15. /Catal 1980. 65. № 1. P. 221
16. Абад-заде Х.И./АНХ. 1995. № 9-10. С. 76