

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ В УСЛОВИЯХ КРЕКИНГА МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Научная статья

Докучаев И.С.^{1,*}, Максимов Н.М.², Тыщенко В.А.³¹ORCID : 0000-0001-8715-4106;²ORCID : 0000-0002-5546-9274;³ORCID : 0000-0001-6829-375X;^{1,2,3}Самарский государственный технический университет, Самара, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (e2.71[at]mail.ru)

Аннотация

В данной работе представлены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки. Исследование каталитической активности данного образца проведено с использованием модельных смесей: «н-додекан – толуол», «декалин – толуол», и «н-додекан – изопропилбензол – толуол». Определен состав полученных продуктов, выявлены направления превращений исходных соединений в конечные продукты, рассчитаны константы скорости по направлениям превращений исходных активных компонентов. Сделаны выводы о роли данного типа катализатора в условиях крекинга нефтяного сырья в присутствии доноров водорода. Рассмотрена перспектива использования регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки в процессах переработки тяжелых нефтяных остатков.

Ключевые слова: регенерированный катализатор гидроочистки, переработка нефтяных остатков, крекинг, модельные системы.

INVESTIGATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF REGENERATED SPENT HYDROTREATING CATALYST UNDER CRACKING CONDITIONS OF MODEL SYSTEMS

Research article

Dokuchaev I.S.^{1,*}, Maksimov N.M.², Tishchenko V.A.³¹ORCID : 0000-0001-8715-4106;²ORCID : 0000-0002-5546-9274;³ORCID : 0000-0001-6829-375X;^{1,2,3}Samara State Technical University, Samara, Russian Federation

* Corresponding author (e2.71[at]mail.ru)

Abstract

This paper presents the results of a study of the physicochemical and catalytic properties of a regenerated spent aluminum-cobalt-molybdenum hydrotreating catalyst. The study of the catalytic activity of this sample was carried out using model mixtures: "n-dodecane – toluene", "decalin – toluene", and "n-dodecane – isopropylbenzene – toluene". The composition of the obtained products was determined, the directions of transformations of the starting compounds into final products were identified, and the rate constants were calculated along the directions of transformations of the initial active components. Conclusions are drawn about the role of this type of catalyst under the conditions of cracking of crude oil in the presence of hydrogen donors. The prospect of using a regenerated spent aluminum-cobalt-molybdenum hydrotreating catalyst in the processing of heavy oil residues is considered.

Keywords: regenerated hydrotreating catalyst, oil residue processing, cracking, model systems.

Введение

Нефть является основным источником энергии по всему миру, используемым в качестве топлива из-за большого содержания в природе, а также возможности получения из нефти различных видов топлива, необходимых для эксплуатации технических устройств [1].

Сокращение запасов традиционных легких нефтей все больше подталкивает нефтяную промышленность к переработке более тяжелых нефтей и остатков [2]. Поэтому актуально создание альтернативных дорогостоящим процессам каталитического крекинга и гидрокрекинга технологий по переработке нефтяных остатков. Одним из перспективных направлений переработки тяжелого нефтяного сырья является разработка процессов крекинга с суспендированным слоем катализатора [3]. Данная технология является наиболее эффективной для переработки тяжелых нефтяных остатков за счёт глубокой конверсии полициклических ароматических углеводородов и асфальто-смолистых соединений [4].

Существует достаточное количество разработок, применяющих молибденсодержащие образцы катализатора при переработке тяжелых нефтяных остатков, которые вводятся в чистом виде или в виде прекурсоров катализаторов [5], [6], [7], [8], [9].

Данный тип катализатора способствует межмолекулярному переносу водорода, способствуя получению сырья усредненного фракционного состава, которое более благоприятно для переработки.

Доступным сырьем, имеющим в своем составе соединение молибдена, является отработанные катализаторы гидроочистки, ежегодный мировой прирост которых неизбежно составляет 150000-170000 [10].

Также отработанные катализаторы гидропроцессов нефтепереработки являются опасными отходами производства, которые необходимо утилизировать, затратив материальные средства, что говорит об актуальности поиска решений по альтернативному его использованию [11].

Отработанный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки, ставший непригодным для использования в процессе его прямого назначения, является дешевым, имеет большую сырьевую базу, что делает возможным использование его в качестве катализатора процесса переработки тяжелых нефтяных остатков после регенерации.

Целью исследований является изучение свойств регенерированного отработанного промышленного катализатора гидроочистки и доноров водорода в условиях крекинга модельного нефтяного сырья.

Методы и принципы исследования

В качестве объекта исследования выбран алюмокобальтмолибденовый образец регенерированного отработанного катализатора гидроочистки. Подготовка исходного отработанного катализатора включала в себя стадии окислительной регенерации и диспергирования. Схематично методика подготовки отражена на рисунке 1.



Рисунок 1 - Способ приготовления образца катализатора

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.161.1>

Определение содержания оксидов кобальта и молибдена проведено с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS по согласно методике ASTM D-4249.

Кислотность катализатора определялась количеством десорбируемого аммиака. Данный анализ был проведен методом термопрограммируемой десорбции аммиака на приборе Thermo TPDRO-1100.

Пористая структура катализаторов определена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb – 1.

Расчет удельной площади поверхности образцов проведён по уравнению Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) при относительном давлении $p/p_0 = 0,2$.

В таблице 1 представлены физико-химические свойства исследуемого образца катализатора.

Таблица 1 - Физико-химические свойства образца катализатора

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.161.2>

Показатель	Значение
Удельная площадь поверхности, м ² /г	182,7
Удельный объем пор, см ³ /г	0,597
Эффективный радиус пор, Å	42,89
Кислотность, мкмоль NH ₃ /г	802
Содержание CoO, % масс.	4,31
Содержание MoO ₃ , % масс.	20,52

Образец регенерированного отработанного катализатора имеет пористую структуру со сниженными значениями по площади поверхности и объему пор в сравнении со свежими образцами, что может объясняться термическим воздействием в процессе эксплуатации и регенерации катализатора [12].

Исследование каталитической активности образца катализатора проведено на лабораторной проточной установке. Технологическая схема установки представлена на рисунке 2.

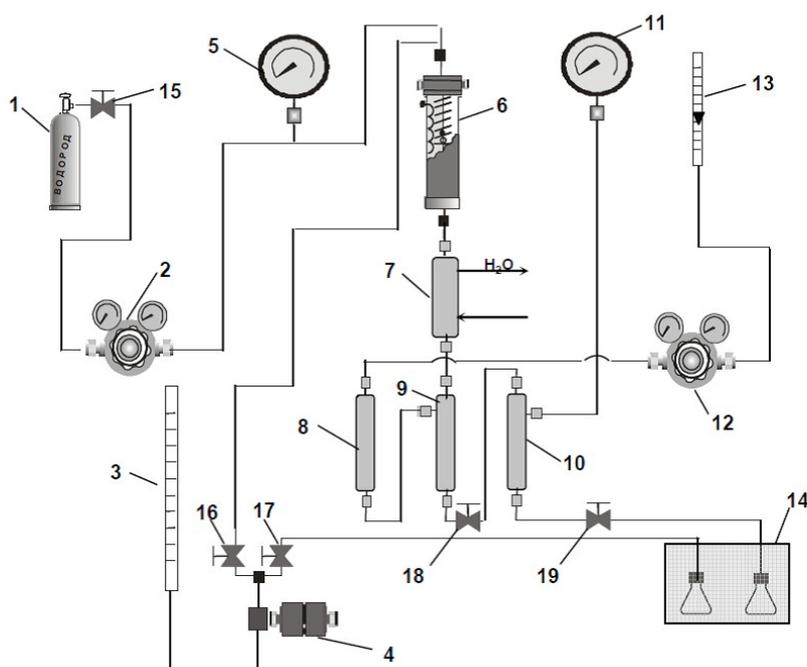


Рисунок 2 - Принципиальная схема лабораторной установки
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.161.3>

Примечание: 1 – баллон с водородом; 2 – редуктор (после себя); 3 – бюретка с сырьем; 4 – насос; 5, 11 – манометры; 6 – реактор; 7 – холодильник; 8 – фильтр; 9, 10 – сепараторы; 12 – редуктор (до себя); 13 – ротаметр; 14 – приемник; 15-19 – вентили регулирования

Образец катализатора в количестве 4 см³ был помещен в изотермическую зону реактора. В эксперименте рассмотрены превращения активных компонентов трех модельных систем «н-додекан – толуол», «н-додекан – изопропилбензол – толуол» и «декалин – толуол». Содержание каждого из активных компонентов систем составляет 1% масс. В таблице 2 приведены технологические параметры проведения эксперимента.

Таблица 2 - Технологические параметры эксперимента

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.161.4>

Система	Давление водорода, МПа	Температура, °С	ОСПС, ч ⁻¹	КЦВ, нм ³ /м ³
н-додекан – толуол	1,6	400-440	1–3	300
н-додекан – изопропилбензол – толуол				
декалин – толуол				

Отобранные пробы катализаторов проанализированы методом газо-жидкостной хроматографии на приборе Кристалл-2000 с использованием колонки ZB-35 компании Zebtron с длиной 30 м и диаметром 0,25 мм.

Методика анализа состоит в прохождении пробы по колонке с газом-носителем гелием и последующим детектированием органических соединений. Используемое для обработки данных программное обеспечение – Хроматэк Аналитик.

Идентификация продуктов реакционных смесей проведена методом ГХ-МС на приборе GCMS-QP2010 Ultra фирмы Shimadzu с использованием колонки DB-PETRO с длиной 100 м и диаметром 0,25 мм, в качестве газа-носителя используется гелий.

По экспериментальным данным рассчитаны константы скорости реакций превращения н-додекана в системах «н-додекан – толуол» и «н-додекан – изопропилбензол – толуол» и декалина в системе «декалин-толуол» по формуле:

$$k = \frac{1}{t} \times \ln \left(\frac{1}{1-a} \right),$$

где:

k – константа скорости реакции;

t – время контакта;
a – конверсия сырья в определенном направлении.

Превращения систем «н-додекан – толуол» и «н-додекан – изопропилбензол – толуол»

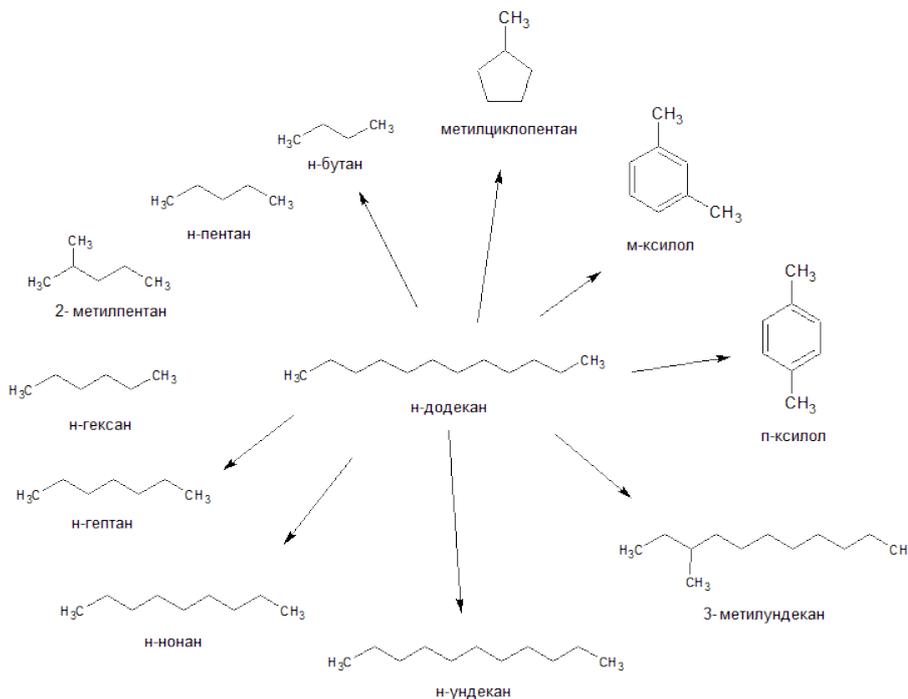


Рисунок 3 - Направления превращений н-додекана
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.161.5>

В результате идентификации продуктов превращения систем «н-додекан – толуол» и «н-додекан – изопропилбензол – толуол» в условиях крекинга на образце исследуемого катализатора определены направления превращения н-додекана, используемого в качестве представителя класса парафиновых углеводородов (см. рис. 3).

Как видно из анализа продуктов превращения активного компонента модельной смеси, для н-додекана в данных условиях характерны реакции крекинга, изомеризации и образования ароматических углеводородов.

Количественно данные направления превращения представлены через расчет констант скорости реакций на рисунках 4 и 5 для систем «н-додекан – толуол» и «н-додекан – изопропилбензол – толуол» соответственно.

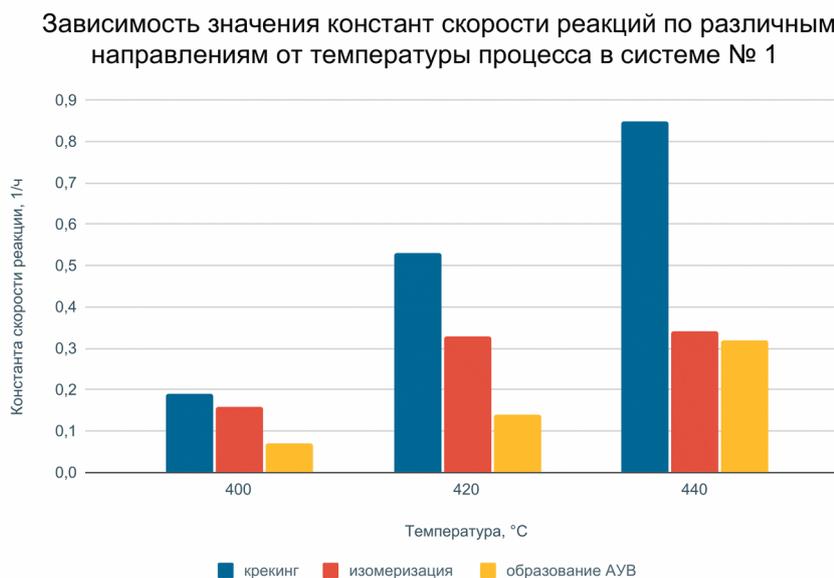


Рисунок 4 - Зависимость констант скорости реакций в разных направлениях от температуры процесса в системе «н-додекан – толуол»

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.161.6>

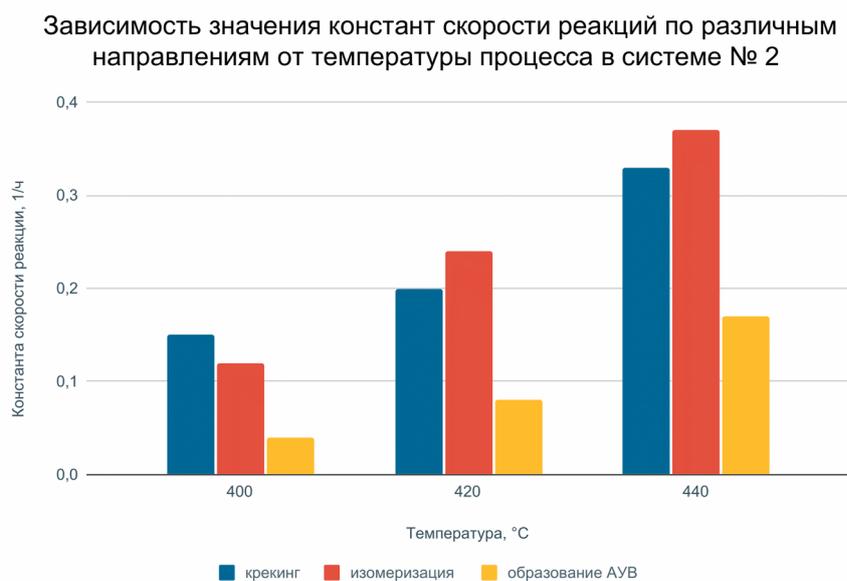


Рисунок 5 - Зависимость констант скорости реакций в разных направлениях от температуры процесса в системе «н-додекан – изопропилбензол – толуол»
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.161.7>

Повышение температуры процесса повышает интенсивность реакций по всем рассматриваемым направлениям: крекинг, изомеризация, образование ароматических углеводородов.

При сравнении констант скоростей реакций превращения н-додекана в присутствии и отсутствии изопропилбензола заметно, что константы скорости ниже с изопропилбензолом, что может быть объяснено адсорбцией ароматических углеводородов на активных центрах катализатора.

В системе «н-додекан – толуол» с ростом температуры процесса активность катализатора в направлении крекинга превалирует над активностью в сторону изомеризации компонентов модельного сырья. Наблюдается тенденция к увеличению выхода продуктов изомеризации относительно продуктов крекинга при вводе в систему «н-додекан – толуол» изопропилбензола.

С ростом температуры процесса увеличивается интенсивность образования ароматических углеводородов.

Превращения системы «декалин – толуол»

Исследование системы «декалин – толуол» показало, что при использовании данного образца катализатора проходят реакции дегидрирования декалина до нафталина и его производных. Схема превращений декалина представлена на рисунке 6.

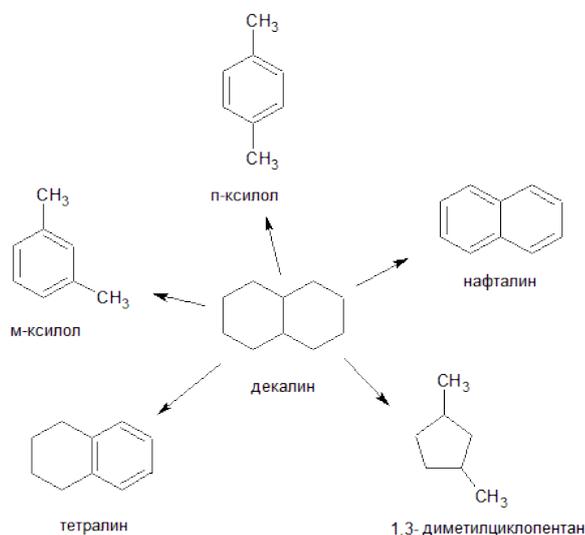


Рисунок 6 - Направления превращения декалина
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.161.8>

Константы скорости реакции образования нафталина в системе «декалин – толуол» представлены на рисунке 7.

Зависимость значения констант скорости образования нафталина от температуры процесса в системе № 3

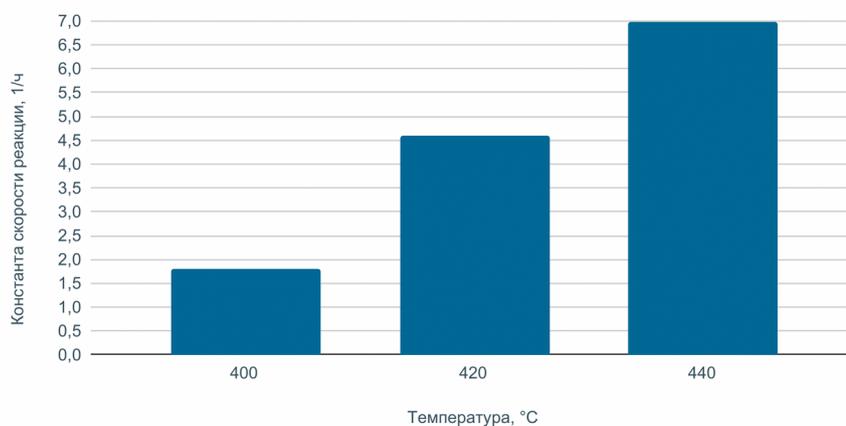


Рисунок 7 - Зависимость констант скорости образования нафталина от температуры процесса в системе «декалин – толуол»

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.161.9>

По данным константам скорости реакции образования нафталина при различных температурах на исследуемом катализаторе была рассчитана энергия активации. Построен график зависимости $\ln k$ от $1/t \times 1000$ для определения расчетных коэффициентов уравнения энергии активации, который представлен на рисунке 8.

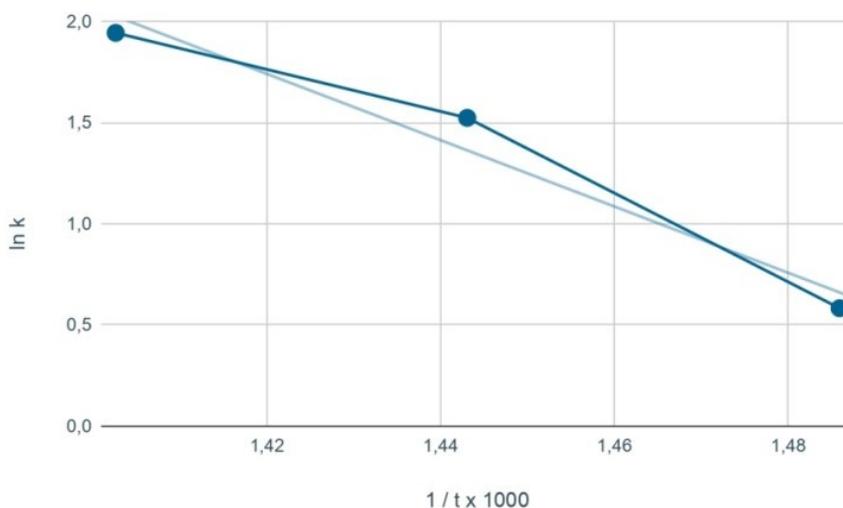


Рисунок 8 - График зависимости $\ln k$ от $1/t \times 1000$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.161.10>

Из данного графика типа $y = bx + a$ был найден коэффициент b с использованием программного обеспечения Microsoft Excel, необходимый для расчёта энергии активации по формуле:

$$E = -b \times R \times 10^3,$$

где:

E – энергия активации;

b – предэкспоненциальный множитель;

R – универсальная газовая постоянная.

Энергия активации для реакции превращения декалина в нафталин составила 136,1 кДж, что согласуется с литературными данными по катализаторам, способствующим реакциям дегидрирования для декалина [13].

Нафтеновые углеводороды могут выступать в роли донора водорода при наличии в системе катализатора, имеющего соответствующие активные центры и быть инициатором перераспределения водорода в системе, что может быть полезно в условиях крекинга тяжелого нефтяного сырья.

Заключение

Исследованы физико-химические свойства образца регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки. Сделаны выводы о незначительно сниженных показателях по объему пор, что вызвано термическим воздействием при технологических циклах работы катализатора.

Исследование каталитической активности образца с использованием модельных смесей в установке проточного типа в условиях крекинга выявило типы реакций, которые характерны для различных классов углеводородов.

Парафиновые углеводороды при данных условиях вступают в реакции крекинга, изомеризации и образования ароматических углеводородов. При увеличении температуры процесса парафиновые углеводороды более склонны к образованию продуктов крекинга, относительно продуктов изомеризации.

Также было отмечено, что наличие в сырье ароматических углеводородов снижает конверсию парафиновых углеводородов, участвующих в процессе, а также при уменьшении времени контакта сырья, реакции крекинга протекают менее интенсивно, чем реакции изомеризации.

Повышение температуры процесса повышает интенсивность реакций по всем рассматриваемым направлениям.

Нафтеновые углеводороды наиболее активно участвуют в реакциях дегидрирования и могут выступать в роли донора водорода, что свидетельствует о возможности осуществления на регенерированном отработанном катализаторе гидроочистки реакций межмолекулярного переноса водорода. Также создание парциального давления водорода в зоне реакций, при наличии серы в сырье термокаталитического процесса, способствует прохождению полезной реакции гидродесульфуризации.

Исследуемый катализатор в процессе крекинга нефтяных остатков способен инициировать реакции переноса водорода в присутствии соединения-донора, что при подборе технологических условий может способствовать гидрированию олефиновых углеводородов, которые являются предшественниками кокса. Полученные данные о физико-химических свойствах и каталитической активности образца регенерированного отработанного катализатора гидроочистки позволяют сделать вывод, что данный образец возможно использовать при переработке тяжелого нефтяного сырья.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Qiang W. The impact of international crude oil price fluctuation on the exchange rate of petroleum-importing countries: a summary of recent studies / W. Qiang, A. Lin, C. Zhao [et al.] // *Nat. Hazards*. — 2019. — P. 227–239. DOI:10.1007/s11069-018-3501-y
2. Dehkissia S. Characterization of Doba–Chad heavy crude oil in relation with the feasibility of pipeline transportation / S. Dehkissia, F. Larachi, E. Chornet // *Fuel*. — 2004. — № 83. — P. 1323–1331. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.06.014
3. Khadzhiev S. N. Nanoheterogeneous catalysis: a new sector of nanotechnologies in chemistry and petroleum chemistry (a review) / S. N. Khadzhiev // *Petroleum chemistry*. — 2011. — № 51. — P. 1–15. DOI: 10.1134/S0965544111010063
4. Abdullahi Y. In-situ upgrading of Omani heavy oil with catalyst and hydrogen donor / Y. Abdullahi, S. Rashid, M. Yahya [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. — 2016. — № 121. — P. 102–112. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.01
5. Kukushkin R. G. Influence of Mo on Catalytic Activity of Ni-Based Catalysts in Hydrodeoxygenation of Esters / R. G. Kukushkin, O. A. Bulavchenko, V. V. Kaichev [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2015. — № 163. — P. 531–538. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.08.001
6. Bellussi G. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives / G. Bellussi, G. Rispoli, A. Landoni [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2013. — № 308. — P. 189–200. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.07.002
7. Alaeia M. Heavy crude oil upgrading using homogenous nanocatalyst / M. Alaeia, M. Bazmia, A. Rashidia [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. — 2017. — № 158. — P. 47–55. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.08.031
8. Castaneda L. C. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils / L. C. Castaneda, J. A. D. Munoz, J. Ancheyta // *Catalysis Today*. — 2014. — № 220-222. — P. 248–273. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.05.016
9. Kadiev K. M. Ex situ synthesis of sulfided molybdenum-containing ultrafine hydroconversion catalysts / K. M. Kadiev, S. N. Khadzhiev, M. K. Kadieva [et al.] // *Petroleum Chemistry*. — 2017. — № 57. — P. 608–617. DOI: 10.1134/S0965544117070039
10. Dufresne P. Regeneration of Spent Catalyst and Impregnation of Catalyst by Supercritical Fluid / P. Dufresne // *Applied Catalysis A-general*. — 2007. — № 322. — P. 67–75. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.01.013

11. Imam D. Recovery of molybdenum from alkaline leach solution of spent hydrotreating catalyst by solvent extraction using methyl tricaprilylammonium hydroxide / D. Imam, Y. El-Nadi // *Hydrometallurgy*. — 2018. — № 180. — P. 172–179. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.07.022
12. Алиев Р. Р. Катализаторы и процессы нефтепереработки / Р. Р. Алиев. — Москва, 2010. — 398 с. — ISBN 978-5-94013-138-0.
13. Соколовский Д. В. Введение в теорию гетерогенного катализа / Д. В. Соколовский, В. А. Друзь. — Москва : Высшая школа, 1981. — 215 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Qiang W. The impact of international crude oil price fluctuation on the exchange rate of petroleum-importing countries: a summary of recent studies / W. Qiang, A. Lin, C. Zhao [et al.] // *Nat. Hazards*. — 2019. — P. 227–239. DOI:10.1007/s11069-018-3501-y
2. Dehkissia S. Characterization of Doba–Chad heavy crude oil in relation with the feasibility of pipeline transportation / S. Dehkissia, F. Larachi, E. Chornet // *Fuel*. — 2004. — № 83. — P. 1323–1331. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.06.014
3. Khadzhev S. N. Nanoheterogeneous catalysis: a new sector of nanotechnologies in chemistry and petroleum chemistry (a review) / S. N. Khadzhev // *Petroleum chemistry*. — 2011. — № 51. — P. 1–15. DOI: 10.1134/S0965544111010063
4. Abdullahi Y. In-situ upgrading of Omani heavy oil with catalyst and hydrogen donor / Y. Abdullahi, S. Rashid, M. Yahya [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. — 2016. — № 121. — P. 102–112. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.01
5. Kukushkin R. G. Influence of Mo on Catalytic Activity of Ni-Based Catalysts in Hydrodeoxygenation of Esters / R. G. Kukushkin, O. A. Bulavchenko, V. V. Kaichev [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2015. — № 163. — P. 531–538. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.08.001
6. Bellussi G. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives / G. Bellussi, G. Rispoli, A. Landoni [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2013. — № 308. — P. 189–200. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.07.002
7. Alaeia M. Heavy crude oil upgrading using homogenous nanocatalyst / M. Alaeia, M. Bazmia, A. Rashidia [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. — 2017. — № 158. — P. 47–55. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.08.031
8. Castaneda L. C. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils / L. C. Castaneda, J. A. D. Munoz, J. Ancheyta // *Catalysis Today*. — 2014. — № 220-222. — P. 248–273. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.05.016
9. Kadiev K. M. Ex situ synthesis of sulfided molybdenum-containing ultrafine hydroconversion catalysts / K. M. Kadiev, S. N. Khadzhev, M. K. Kadieva [et al.] // *Petroleum Chemistry*. — 2017. — № 57. — P. 608–617. DOI: 10.1134/S0965544117070039
10. Dufresne P. Regeneration of Spent Catalyst and Impregnation of Catalyst by Supercritical Fluid / P. Dufresne // *Applied Catalysis A-general*. — 2007. — № 322. — P. 67–75. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.01.013
11. Imam D. Recovery of molybdenum from alkaline leach solution of spent hydrotreating catalyst by solvent extraction using methyl tricaprilylammonium hydroxide / D. Imam, Y. El-Nadi // *Hydrometallurgy*. — 2018. — № 180. — P. 172–179. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.07.022
12. Aliyev R. R. Katalizatory i processy neftepererabotki [Catalysts and oil refining processes] / R. R. Aliyev. — Moscow, 2010. — 398 p. — ISBN 978-5-94013-138-0. [in Russian]
13. Sokolovsky D. V. Vvedenie v teoriyu geterogennogo kataliza [Introduction to the theory of heterogeneous catalysis] / D. V. Sokolovsky, V. A. Druz. — Moscow : Higher School, 1981. — 215 p. [in Russian]