## АУЫР МҰНАЙДЫ ГИДРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЖОЮ

## DEACTIVATION OF HEAVY OIL HYDROPROCESSING CATALYSTS

## **Fundamentals and Modeling**

JORGE ANCHEYTA

WILEY

Барлық құқықтар сақталған. Бұл аударма бірінші баспагер «John Wiley & Sons, Inc.» лицензиясының талаптарына сәйкес жарияланған.

# АУЫР МҰНАЙДЫ ГИДРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЖОЮ

Негіздері және моделдеу

ХОРХЕ АНЧИТА





Нұр-Сұлтан 2020 Copyright © 2016 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved

Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey Published simultaneously in Canada

No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, scanning, or otherwise, except as permitted under Section 107 or 108 of the 1976 United States Copyright Act, without either the prior written permission of the Publisher, or authorization through payment of the appropriate per-copy fee to the Copyright Clearance Center, Inc., 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, (978) 750-8400, fax (978) 750-4470, or on the web at www.copyright.com. Requests to the Publisher for permission should be addressed to the Permissions Department, John Wiley & Sons, Inc., 111 River Street, Hoboken, NJ 07030, (201) 748-6011, fax (201) 748-6008, or online at http://www.wiley.com/go/permissions.

Limit of Liability/Disclaimer of Warranty: While the publisher and author have used their best efforts in preparing this book, they make no representations or warranties with respect to the accuracy or completeness of the contents of this book and specifically disclaim any implied warranties of merchantability or fitness for a particular purpose. No warranty may be created or extended by sales representatives or written sales materials. The advice and strategies contained herein may not be suitable for your situation. You should consult with a professional where appropriate. Neither the publisher nor author shall be liable for any loss of profit or any other commercial damages, including but not limited to special, incidental, consequential, or other damages.

For general information on our other products and services or for technical support, please contact our Customer Care Department within the United States at (800) 762-2974, outside the United States at (317) 572-3993 or fax (317) 572-4002.

Wiley also publishes its books in a variety of electronic formats. Some content that appears in print may not be available in electronic formats. For more information about Wiley products, visit our web site at www.wiley.com.

#### Library of Congress Cataloging-in-Publication Data:

Names:Ancheyta Juárez, Jorge, author.
Title: Deactivation of heavy oil hydroprocessing catalysts : fundamentals and
modeling / Jorge Ancheyta.
Description: Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2016.   Includes
bibliographical references and index.
Identifiers: LCCN 2016019443  ISBN 9781118769843 (cloth)   ISBN 9781118769812
(epub)
Subjects: LCSH: Petroleum–Refining.   Catalyst poisoning.
Classification: LCC TP690.8 .A53 2016   DDC 622/.33827-dc23 LC record available at
https://lccn.loc.gov/2016019443

Cover image courtesy of GettyImages/avdeev007

Typeset in 10/12pt, TimesLTStd by SPi Global, Chennai, India.

Printed in the United States of America

 $10\ 9\ 8\ 7\ 6\ 5\ 4\ 3\ 2\ 1$ 

ӘОЖ 665.6/.7 КБЖ 35.514 А 91

2019 Авторлық құқықтар © 2016 John Wiley & Sons, Іпс компаниясына тиесілі. Барлық құқықтар қорғалған

Нью-Джерси, Хобокен, John Wiley & Sons, Inc. жарияланды Канадада бір мезетте жарияланды

1976 жылғы «Авторлық құқық туралы» Америка Құрама Штаттары Заңының 107 немесе 108-баптарына сәйкес рұқсат етілген жағдайларды қоспағанда, баспагердің алдын ала жазбаша рұқсатынсыз немесе 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, тел.: (978) 750-8400, факс: (978) 750-4470 мекенжайы бойынша немесе Интернетте www.copyright.com. мекенжайы бойынша орналасқан Авторлық құқықтарды тексеру жөніндегі орталық корпорациясына көшіру үшін тиісті баж төлеу жолымен рұқсатсыз, осы жарияланымның ешқандай бөлігі қайта шығаруға, іздестіру жүйесінде сақтауға немесе кез келген нысанда не кез келген тәсілмен, оның ішінде электрондық, механикалық тәсілдермен фотокөшірме жасауға, жазуға немесе сканерлеуге жатпайды. Баспагердің рұқсат беру туралы сұрауларын рұқсаттар бөліміне, John Wiley & Sons, Inc. 111 River Street, Hoboken, NJ 07030, тел.: (201) 748-6011, факс: (201) 748-6008 мекенжайы бойынша (жазбаша сұрау салу үшін) немесе http://www.wiley.com/go/permissions (электрондық сұрау салу үшін) мекенжайы бойынша жіберу керек.

Жауапкершілікті шектеу/кепілдіктен бас тарту: баспагер мен автор осы кітапты дайындау үшін барынша күш салғанына қарамастан, олар кітап мазмұнының дәлдігі мен толықтығына қатысты ешқандай растама немесе кепілдік бермейді, атап айтқанда, коммерциялық құндылықты немесе белгілі бір мақсатқа жарамдылықты көздейтін кез келген кепілдіктен бас тартады. Сауда өкілдері немесе жазбаша сауда материалдары ешқандай кепілдіктерді құрай алмайды немесе ұзарта алмайды. Мұнда қамтылған ұсыныстар мен стратегиялар сіздің жағдайыңызға сәйкес келмеуі мүмкін. Сізге қажет болған жағдайда кәсіпқоймен кеңесу керек. Баспагер де, автор да жіберілген пайда немесе басқа да коммерциялық шығындар үшін, басқалармен қатар, ерекше, кездейсоқ немесе жанама шығындар үшін жауапты болмайды.

#### ISBN 978-601-333-892-7

Біздің басқа өнімдеріміз мен қызметтеріміз туралы жалпы ақпарат алу үшін немесе техникалық қолдау үшін Құрама Штаттардағы Клиенттерге қызмет көрсету бөлімімен (800) 762-2974 телефоны, АҚШ-тан тыс (317) 572-3993 телефоны немесе (317) 572-4002 факсы бойынша хабарласыңыз.

Wiley өз кітаптарын түрлі электрондық форматта жариялайды. Басып шығарылған кейбір контент электрондық форматта қолжетімді болмауы мүмкін. Wiley өнімдері туралы қосымша ақпарат алу үшін біздің веб-сайтқа кіріңіз: www.wiley.com.

ӘОЖ 665.6/.7 КБЖ 35.514

#### АҚШ Конгресі Кітапханасының библиографиялық жазбасы:

Аты-жөні: АНЧИТА Хуарес, ХОРХЕ, автор.

Атауы: Ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларының дезактивациясы: негіздері және моделдеу / Хорхе Анчита. Сипаттамасы: Хобокен, Нью-Джерси: John Wiley & Sons, 2016ж. Библиографиялық сілтемелері мен көрсеткіші бар. Сәйкестендіргіштері: LCCN 2016019443/ISBN 9781118769843 | мата) / ISBN 9781118769812 (электрондық жарияланым)

ISBN 978-601-333-892-7

© John Wiley & Sons, Inc.

© «Delta Consulting Group» ЖШС Қазақ тіліне аударылған, 2020

Тақырыптары: LCSH: Мұнай өңдеу. / Катализаторлардың улануы. Жіктемесі: LCC TP690.8 .A53 2016 | DDC 622/.33827-dc23 LC жазба https://lccn.loc.gov/2016019443 сайтында қолжетімді

Мұқабадағы сурет Gettyimages/avdeev007 берілген

Үндістан, Ченнай 10/12pt, TimesLTStd SPi Global қарпінде терілді.

### МАЗМҰНЫ

АВТОР ТУРАЛЫ	12
АЛҒЫСӨЗ	13
ШАРТТЫ БЕЛГІЛЕР	15
1 АУЫР МҰНАЙЛЫН КАСИЕТТЕРІ	20
1.1 КІРІСПЕ	20
1.2 МҰНАЙ ӨҢДЕУ	22
1.2.1 Тузсыздандыру	22
1.2.2 Атмосфералық немесе бастапқы айдау	22
1.2.3 Вакуумдык немесе кайталама айдау	23
1.2.4 Еріткішпен экстракциялау және депарафиндеу	23
1.2.5 Асфальтенсіздендіру	23
1.2.6 Газ бен сұйықтықты күкіртсіздендіру	24
1.2.7 Кышкыл сулы өндеу	24
1.2.8 Каталитикалык риформинг	24
1.2.9 Изомерлеу	24
1.2.10 Алкилдеу	25
1.2.11 Полимерлеу	25
1.2.12 Каталитикалык гилротазалау	25
1.2.13 Флюил-каталитикалык крекинг (молекулалык ылырау)	25
1.2.14 Газдандыру	26
1.2.15 Кокстау	26
1.2.16 Висбрекинг (туткырлыкты төмендету)	27
1.2.17 Каллык шикізаттын каткрекингі (КШКК)	27
1.2.18 Гилробузылу урлісі	28
1.2.19 Туракты кабаттағы катализаторла гилротазалау	28
1.2.20 Жылжымалы кабаттағы катализаторда гидротазалау	29
1.2.21 Кайнаған қабаттағы қатализаторла гилротазалау	29
1.2.22 Калкыған тұнба қабатындағы гидротазалау	29
1.3 АУЫР МҰНАЙЛЫН КАСИЕТТЕРІ	29
1.3.1 Физикалык және химиялык касиеттері	30
1.3.2 Асфальтенлер	32
1.3.3 Кокс тузілуге бейімлілік	33
1.3.4 Шикі мунай мен коспаларлын туткырлығы	34
1.3.5 Турактылык және үйлесімлілік	37
1.4 МҰНАЙ ТАЛЛАУЫ	40
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР	41
2 АУЫР МҰНАЙЛЫ ГИЛРОТАЗАЛАУҒА АРНАЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРЛЫН КАСИЕТТЕРІ	44
2.1 КІРІСПЕ	44
2.2 ГИЛРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ	46
2.2.1 Катализатор тасымаллағышы	46
2.2.2 Химиялык курам	47
2.2.3 Пішіні және өлшемі	49
2.2.4 Саңылауларды өлшемдері бойынша бөлу	50
2.2.5 Механикалық қасиеттер	51
2.2.6 Белсенді металдар	51
2.3 КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ СИПАТТАМАЛАРЫ	52

2.3.1 Белсенділік	52
2.3.2 Құрылымдық қасиеттер	33 55
2.5.5 Chipikhi kacuerrep 2.4 Αγγιρ ΜΥΠΑΙΠΗΓΗΠΡΟΤΑΣΑΠΑΥΕΑ ΑΡΗΑΠΕΛΗ ΚΑΤΑΠΗΣΑΤΟΡΠΑΡΠΗ ΞΞΙΡΠΕΥΠΗ ΨΑ ΠΙ	ос. ПТЦ
ACTERTITED	57
	59
2.4.1 Тасымалдағыштарды данындау	50
2.4.2 Катализаторларды данындау	60
2.4.3 Катализаторлардың сипаттамалары 2.5 «МАЙД», СУДЫПТЫ ШИКІ МУНАЙЫН ГИПДОТАЗАПАУҒА АДНАПҒАН КАТАПИЗАТОД	62
2.5 «WAID» CTI DIITI DI III INI WETIANDITI I NGI OTASAJAYI A AFTIAJI ATI KATAJIISATOF	62
2.5.1 «маня» сұрынғы шикі мұнандың құрамы 2.5.2 Катаниратарны манатан жана анын ала анын	62
2.5.2 Катализаторды жүктеу және алдын ала өңдеу	63
2.5.5 Шикізаї және сипаттамаларды анықтау әдістері	65
2.5.4 Катализатордың белсенді учаскелері және белсенділігі 2.5.5 Тура айдалған банашман суйылғынған шисізатпан жасалатын эксперименттер	66
2.5.5 Тура андалған оснзинмен сұнылтылған шикізатпен жасалатын эксперименттер	60
2.5.0 дизслымен сұйылғылған шикізатпен жасалатын эксперименттер	71
2.5.7 «маяя» таза шикт мұнанымен жасалатын эксперименттер 2.5.8 Пайнанан инган катанизатарнарыны аңнаттамасы	71
2.5.0 Корултунунун німірлор	70
2.5.7 Қорытынды шкірлер 2.6 КОРЫТЫНЛЫ ЕСКЕРТПЕЛЕР	70 80
2.0 ҚОҒЫТЫНДЫ ЕСКЕГТНЕЛЕГ ПАЙЛАЛАЦЫЛҒАН ЭЛЕЕИЕТТЕР	00 01
ПАНДАЛАНЫЛІ АН ОДЕВИЕТТЕР	01
З ГИЛРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫН БЕЛСЕНЛІЛІГІНІН ЖОЙЫЛУЫ	88
3.1 КІРІСПЕ	88
3.2 АУЫР МҰНАЙЛЫ ГИЛРОТАЗАЛАУ	89
3.2.1 Жалпы аспектілер	89
3.2.2 Гидротазалауға арналған реакторлар	90
3.2.3 Процестін айнымалылары	99
3.2.4 Реакция жағдайларының катализатордың белсенділігінің жойылуына әсері	101
3.3 КАТАЛИЗАТОРЛЫН БЕЛСЕНЛІЛІГІНІН ЖОЙЫЛУЫ МЕХАНИЗМЛЕРІ	102
3.4 АСФАЛЬТЕНДЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫН КАТАЛИЗАТОРДЫН БЕЛСЕНДІЛІГІНІН	
жойылуына әсері	108
3.4.1 Жылу реакциясы	108
3.4.2 Каталитикалык реакция	110
ПАЙЛАЛАНЫЛҒАН ӘЛЕБИЕТТЕР	114
4 ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ГИДРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ СИПАТТАМАСЫ	118
4.1 KIPICITE	118
4.2 СИПАТТАМАЛАРЛЫ АНЫКТАУ ӘЛІСТЕРІ	118
4.2.1 Температуралық-бағдарламаланған тотығу (ТБТ)	119
4.2.2 Ядролык магниттік резонанс	120
4.2.3 Раман спектрометриясы	120
4.2.4 Сканерлеуші электронлык микроскоппен (РЭМ-ЭРС) энергия таратушы рентгенлік таллау	121
4.2.5 Термогравиметриялык талдау (ТГТ)	123
4.3 Енгізілген СоМо катализаторларының ерте дезактивациясы	126
4.3.1 Эксперимент өткізу тәртібі	126
4.3.2 Нәтижелер және талқылау	129
4.3.3 Корытынды	135
4.4 «МАЙЯ» ШИКІ МҰНАЙЫН ГИЛРОТАЗАЛАУ КЕЗІНЛЕ КӨМІРТЕГІ МЕН МЕТАЛЛЫН ШӨГУІ	135
4.4.1 Катализаторды дайындау, бағадау және сипаттамаларын анықтау	135
4.4.2 Катализаторлардын сипаттамалары	136
4.4.3 Нәтижелер және талқылау	137
4.4.4 Қорытынды	145
4.5 АУЫР МҰНАЙҒА АРНАЛҒАН NiMo/SiO_–A1_О_ ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ГИДРОТАЗАЛАУ	-
КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ	145
4.5.1 Пайдаланылған катализаторлардың үлгілері	145

4.5.2 Катализаторлардың сипаттамалары	145
4.5.3 Нәтижелер және талқылау	146
4.5.4 Қорытынды	151
4.6 ҮСТЕЛ РЕАКТОРЫНДАҒЫ ПАИДАЛАНЫЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ СИПАТТАМАСЫ	151
4.6.1 Эксперимент өткізу тәртібі	151
4.6.2 Нәтижелер	153
4.6.3 Талқылау	162
4.6.4 Қорытынды	164
4.7 ПАИДАЛАНЫЛҒАН ГИДРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ ГИДРОКҮКІРТСІЗДЕНДІРУ	
БЕЛСЕНДІЛІГІ	165
4.7.1 Эксперимент өткізу тәртібі	165
4.7.2 Нәтижелер және талқылау	166
4.7.3 Қорытынды	173
ПАИДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР	173
5 КАТАЛИЗАТОРЛЫН БЕЛСЕНЛІЛІГІНІН ЖОЙЫЛУЫН МОЛЕЛЛЕУ	176
5.1 KIPICITE	176
5.2 РЕАКТОР КОНФИГУРАНИЯСЫНЫН ТҰРАКТЫ КАБАТТАҒЫ АУЫР МҰНАЙЛЫ ГИЛРОТАЗАЈ	IAY
ІІИКЛІНІН ҰЗАКТЫҒЫНА ӘСЕРІ	185
5.2.1 Эксперимент өткізу тәртібі	185
5.2.2 Моделдеу тәсілі	186
5.2.3 Нәтижелер және талқылау	190
5.2.4 Қорытынды	197
5.3 ТҮРЛІ АУЫР ФРАКЦИЯЛАРДЫҢ КОММЕРЦИЯЛЫҚ КАТАЛИЗАТОРДЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІНІҢ	
ЖОЙЫЛУЫНА ӘСЕРІ	197
5.3.1 Эксперимент өткізу тәртібі	197
5.3.2 Нәтижелер және талқылау	198
5.3.3 Қорытынды	203
5.4 АУЫР МҰНАЙДЫ ГИДРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЫ МЕТАЛЫН ТҰНДЫРУ АРҚЫЛЫ	
БЕЛСЕНДІЛІК ЖОЮДЫ МОДЕЛДЕУ	203
5.4.1 Модель	203
5.4.2 Эксперимент өткізу тәртібі	207
5.4.3 Нәтижелер және талқылау	207
5.4.4 Қорытынды	212
5.5 КАТАЛИЗАТОРДЫҢ ҚЫСҚА МЕРЗІМДІ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЖОЮДЫ ҚАМТИТЫН, ТҰРАҚТЫ	
АРАЛАСТЫРУМЕН РЕАКТОРДАҒЫ АУЫР МҰНАЙДЫҢ ГИДРОКРЕКИНГІНІҢ КИНЕТИКАЛЫҚ	
МОДЕЛІ	212
5.5.1 Эксперимент өткізу тәртібі	212
5.5.2 Нәтижелер және талқылау	214
5.5.3 Қорытынды	220
5.6 АУЫР МҰНАЙДЫ БІР МЕЗЕТТЕ ЖЫЛУЛЫҚ ЖӘНЕ КАТАЛИЗДІК ГИДРОТАЗАЛАУ	
КИНЕТИКАСЫН МОДЕЛДЕУ	220
5.6.1 Модель	220
5.6.2 Эксперимент өткізу тәртібі	222
5.6.3 Нәтижелер және талқылау	222
5.6.4 Қорытынды	227
5.7 КИНЕТИКАНЫ ҮЗДІКСІЗ ДИСКРЕТТЕУ МОДЕЛІН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП, АТМОСФЕРАЛЫІ	Қ
АЙДАУ МАЗУТЫНЫҢ ГИДРОКРЕКИНГІ КЕЗІНДЕ КАТАЛИЗАТОРДЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЖОЮДЬ	γI
МОДЕЛДЕУ	228
5.7.1 Модель	228
5.7.2 Эксперимент өткізу тәртібі	231
5.7.3 Нәтижелер және талқылау	231
5.7.4 Қорытынды	238

5.8 АУЫР МҰНАЙДЫ ГИДРОТАЗАЛАУ КЕЗІНДЕ КАТАЛИЗАТОР БЕЛСЕНДІЛІГІН ЖОК	ЭДЫ ТОЛЫҚ
КЕЗЕҢІН МОДЕЛДЕУГЕ ҮШ КЕЗЕҢДІ ТӘСІЛДІ ҚОЛДАНУ	238
5.8.1 Белсенділік жою моделі	238
5.8.2 Эксперимент өткізу тәртібі	241
5.8.3 Нәтижелер және талқылау	242
5.8.4 Қорытынды	246
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР	246
КӨРСЕТКІШ	250

#### АВТОР ТУРАЛЫ

Ғылым докторы ХОРХЕ АНЧИТА Мексикадағы ұлттық политехникалық институтының (IPN) түлегі, мұнай-химия машина жасау саласында бакалавр дәрежесі (1989 ж.), химиялық машина жасау саласында магистр дәрежесі (1993 ж.), көмірсутектерді басқару, жоспарлау және экономика саласында магистр дәрежесі (1997ж.) бар. Ол докторлық дәрежесін Мексикадағы елордалық автономиялық университет (UAM) пен Ұлыбританиядағы Лондонның Корольдік колледжі (1998ж.) арасында бөледі. Сондай-ақ, Францияның Лион қаласындағы CPE-CNRS каталитикалық процестерді әзірлеу зертханасындағы ғылыми қызметкер (постдокторант) (1999ж.), Франциядағы Universite de Caen (2008, 2009, 2010 жж.), Ұлыбританиядағы Лондонның Корольдік колледжінің және Ресейдегі Санкт-Петербург Тау университетінің катализ және спектрохимия зертханасындағы шақырылған профессор (2016ж.) болып табылады.

1989 жылдан бастап Мексика мұнай институтында (ІМР) жұмыс істейді, ал қазір шикі мұнайды өңдеуге арналған өнімдер жөніндегі менеджер қызметін атқарады. Ол 1992 жылдан бастап Мексиканың ұлттық политехникалық институтында (ESIQIE-IPN) Химиялық инженерия және өндіру өнеркәсібі мектебінде және 2003 жылдан бастап ІМР аспирантурасында бакалавриат және магистратура профессоры ретінде жұмыс істейді. Жүзден астам бакалавриат, магистратура және ғылым докторы дипломдарының жетекшісі болды. Бірқатар постдокторантура профессорлары мен академиялық демалыстағы профессорлардың ғылыми жетекшісі болды.

Мұнай өңдеу катализаторларын, кинетикалық және реакторлық модельдерді, технологиялық процестерді әзірлеу және қолдану, негізінен каталитикалық крекинг (молекулалық ыдырау), каталитикалық риформинг, орташа дистилляттарды гидротазалау және ауыр мұнайды жақсарту бойынша жұмыс істеді. Бірқатар патенттердің, кітаптардың және 200-ге жуық ғылыми жұмыстардың авторы және бірлескен авторы және Мексика ғылым академиясының мүшесі болып табылады. Сіңірген еңбегі үшін оны Мексика үкіметі үздік ұлттық зерттеуші ретінде (ІІІ деңгей) марапаттады. Ол сондай-ақ «Catalysis Today», «Petroleum Science and Technology», «Industrial Engineering Chemistry Research», «Chemical Engineering Communications» және «Fuel» халықаралық журналдарының шақырылған редакторы болды. Көптеген халықаралық конференцияларды басқарды.

#### АЛҒЫСӨЗ

Реактордан басқа, катализатор химиялық процестің тағы бір маңызды компоненті болып табылады, ал реагенттерді қалаған өнімдерге айналдыру кезінде орын алатын каталитикалық құбылыстарды терең түсіну процесті дамытып, оңтайландыру үшін зор маңызға ие.

Мұнай өңдеу өнеркәсібіне келетін болсақ, қазіргі уақытта ол жеңіл мұнай өндірумен салыстырғанда ауыр мұнай өндірудің жоғары көлеміне ие. Ауыр шикі мұнайды өндіру және өңдеу анағұрлым күрделі, өйткені онда қоспалардың (күкірт, азот, металл және асфальтендер) мөлшері көп, сондай-ақ әдеттегі шикі мұнаймен салыстырғанда кейіннен құнды дистилляттарды (бензин және дизель отыны) өндірумен қалдық шығымы да жоғары, бұл өз кезегінде ауыр мұнайдың бағасына теріс әсер етеді. Бұл ғана емес, сондай-ақ қолданыстағы мұнай өңдеу зауыттары парафинді мұнайды өңдеу үшін құрылған болатын, ал ауыр шикі мұнайды аз пропорцияда ғана араластыруға болады. Мұнай өңдеу зауытына арналған шикізат ретінде ауыр шикі мұнайдың рационын арттыру үшін агрегаттарға елеулі өзгерістер енгізу немесе жаңа жабдықтарды орнату талап етіледі.

Бұл мәселені мұнай өңдеу зауытында ауыр қалдықтарды жақсарту үшін ауыр шикі мұнайды өңдеудің алдында жақсарту немесе конверсиялау процестерін пайдалану арқылы шешуге болады. Бұл жақсарту процестері ауыр мұнайды қоспалардың аз мөлшерімен және екі негізгі қағидат: көміртекті бұру және сутекті қосу бойынша құнды дистилляттардың көп мөлшерімен орташа/жеңіл мұнайға айналдыра алады. Соңғы жағдайда каталитикалық гидротазалау коммерциялық тұрғыда ең көп қолданылатын технология болып табылады.

Ауыр мұнайды гидротазалау реакторларын дұрыс әзірлеу үшін ауыр мұнайды химиялық өңдеу кезінде орын алатын құбылыстарды ұсыну үшін математикалық моделдерден тұратын зертханалық эксперименттерде жиналған ақпаратқа негізделген моделдеу құралдары болуы қажет. Гидротазалау реакторларын моделдеу және жобалау күрделі.

Реакторларда өңделетін ауыр мұнайдың құрамы мен қасиеттеріне қарай реакциялық жүйе әртүрлі фазаларды, катализаторлардың әртүрлі түрлерін, реакторлардың конфигурациясын, реакция шарттарын, катализаторлардың дезактивациясын және т.б. қамтуы мүмкін. Осының бәрі моделді әзірлеуді қиын міндет етеді. Сонымен қатар, ауыр мұнайда әртүрлі реакция жолдарынан өтетін және катализаторлардың белсенді орталықтары үшін бәсекелесетін жүздеген компоненттер бар, бұл кинетиканың қалыптасуын, катализаторлар мен реакторлық моделдердің дезактивациясын қиындатады.

Гидротазалау катализаторының дезактивациясы негізінен көміртек (кокс) және металл шөгінділерінің түзілуімен байланысты, олар пайдаланылмаған каталитикалық белсенді орталықтарды қалдыра отырып, кеуектің аузын бұғаттайды. Бұл ауыр майларды гидротазалау кезіндегі ең маңызды мәселе, себебі катализатордың қызмет ету мерзімі мен процестің барлық үнемділігі осыған байланысты. Сәйкесінше, өнеркәсіптік тұрғыдан катализатордың белсенділігін жоюын моделдеу өте құнды. Белсенділік жойылу құбылысы әдетте үш кезеңге бөлінеді: кокстың шөгуіне байланысты ерте белсенділік жойылуы, құрамында сульфид бар металдармен уланған және жыныстардың бітелуі кезінде учаскелердің жоғалуына байланысты орта сатыдағы белсенділіктің жойылуы және жыныстардың толық бітелуі салдарынан қатты диффузиялық кедергіден толық жоғалуы.

Катализаторлардың кинетикасы мен белсенділігін жоюын моделдеу реактор мен процесті дұрыс жобалау үшін, сондай-ақ жұмыс циклі кезінде катализатордың жоғалған белсенділігінің орнын толтыру үшін қолайлы жұмыс саясатын белгілеу үшін зор маңызға ие.

«Ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларының белсенділігін жою: негіздері және моделдеу» кітабы өзекті және келешектің тақырыбына арналған: ауыр мұнайды гидротазалау кезінде катализатордың белсенділігін жоғалтуы. Кітап бес тараудан тұрады, олардың әрқайсысының жеке сілтемелері бар. Кітапта гидротазалау кезінде катализаторлардың белсенділігін жою негіздері мен моделдеуіне қатысты алдыңғы жарияланған әдебиетті қамтитын 400-ден астам сілтеме келтіріледі және талқыланады.

1-тарау оқырмандарды мұнай өңдеу процестері, асфальтендер, кокстың түзілуіне бейімділік, шикі мұнай мен қоспалардың тұтқырлығы, мұнай тұрақтылығы, үйлесімділігі және талдауы сияқты ауыр мұнайдың қасиеттерімен таныстырады. Кітапта барлық мұнай өңдеу процестеріне қысқаша сипаттама беріледі, сондай-ақ жеңіл, орташа және ауыр шикі мұнайдың толық талдамалық деректері ұсынылады.

2-тарау ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларының қасиеттеріне арналған. Ауыр майларды пайдалана отырып, гидротазалау катализаторларын дайындау, суреттеу және бағалау процестерін сипаттауға ерекше назар аударылды. Сондай-ақ, ауыр фракцияларды өңдеу кезінде ескеру қажет ең маңызды ерекшеліктердің кейбірі талқыланады. 3-тарау гидротазалау катализаторының белсенділік жою сипаттауға және талдауға арналған. Ауыр мұнайды гидротазалау үшін пайдаланылатын реакторларға, процесс айнымалыларына, катализатордың белсенділік жою реакция жағдайларының әсеріне, оның механизмдеріне және оған асфальтеннің тигізетін әсеріне қатысты толық сипаттама берілген.

4-тарау пайдаланылған гидротазалау катализаторларының ерекшеліктерін сипаттауға арналған. Бұл бөлімде сипаттаудың негізгі әдістері бойынша түсініктемелер берілген. Ауыр мұнайды гидротазалау жөніндегі бірнеше зерттеулер егжей-тегжейлі сипатталған, ол шөгінділер мен катализаторлардың синтезін, сондай-ақ гидротазалау катализаторын бағалауды және реакцияның әртүрлі эксперименттік масштабтарында оның белсенділігінің жойылуы туралы ақпаратты қамтиды.

5-тарау катализатордың белсенділігінің жойылуын моделдеуге арналған. Бөлімде реактор конфигурациясының ауыр мұнайдың тұрақты қабатын гидротазалау циклінің ұзақтығына әсері, катализатордың белсенділігінің жойылуына түрлі ауыр шикізат материалдарының әсері, металды тұндыру белсенділігін моделдеу, катализатордың қысқа мерзімді дезактивациясын моделдеу, дезактивациямен қатар термиялық және каталитикалық гидротазалауды моделдеу, үздіксіз кинетикалық жентектеу моделінің көмегімен катализатордың белсенділігін жоюды моделдеу және ауыр мұнайды гидротазалау белсенділігінің жойылуы үшін үш кезеңді тәсілді қолдану сияқты әртүрлі зерттеулерді пайдалану арқылы әртүрлі тәсілдер егжей-тегжейлі сипатталып, талқыланды. Сондай-ақ, бөлімде кинетикалық моделдеу тәсілдерінің сипаттамасы, модель параметрлерінің, реакторлар моделдерінің және катализатордың белсенділігінің жойылу моделдерінің бағасы берілген.

Корреляция мен моделдерді әзірлеу әртүрлі реакция ауқымынан жиналған толығырақ эксперименттік деректердің көмегімен сипатталған. Эксперименттік деректер, модель параметрлерін анықтаудың түсіндірмесі және әртүрлі тақырыптардың сипаттамасы, сондай-ақ моделдерді әзірлеу мен қолданудың қадамдық сипаттамасы осы кітапты реакторлар мен катализаторлардың белсенділігін жою бойынша жұмыс істейтін мамандар үшін таптырмас анықтамалық қана емес, сонымен қатар химиялық реакциялар техникасы бойынша толық курстарға арналған оқулық етеді.

«Ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларының белсенділігін жою: негіздері және моделдеу» кітабы көрнекті әрі айрықша кітап болады деп үміттенеміз, өйткені ол катализаторлардың белсенділігінің жойылу негіздері мен моделдеудің егжей-тегжейлі сипаттамасынан тұрады, моделдерді тексеру үшін зертханалық және коммерциялық деректерді пайдаланады, түрлі жағдайларда моделдеу нәтижелерін толығырақ сипаттайды, сондай-ақ жалпы катализаторлардың белсенділігінің жойылуын моделдеуге қатысты оған дейін шыққан ұқсас оқулықтарға қарағанда анағұрлым практикалық мәселерге назар аударады.

ХОРХЕ АНЧИТА Мехико к., Мексика 2016 ж.



## ШАРТТЫ БЕЛГІЛЕР

$a_0, a_1, S_0$	5.58-теңдеудегі шығымды бөлу функциясының параметрлері
$\dot{A_1}, \dot{B_1}$	Риазидің корреляция параметрлері
A <sub>2</sub>	Гото мен Смиттің корреляция параметрі
A	5.13-теңдеудің келтірілетін параметрі
A <sub>ci</sub>	катализатор жылдамдығының константасына арналған Аррениустың э кспонента алдындағы көбейткіші (h <sup>-1</sup> )
A <sub>di</sub>	дезактивация константасына арналған Аррениустың экспонента алдындағы көбейткіші (h <sup>-1</sup> )
A <sub>H2S</sub>	күкірт сутегінің адсорбциясы константасына арналған Вант-Гоффтің экспонента алдындағы көбейткіші (см³/мол.)
a <sub>L</sub>	газ және сұйық фазалардың байланыс аймағы (см <sup>-1</sup> )
a <sub>MOC</sub>	5.17-теңдеудің өлшемін келісу коэффициенті
A <sub>s</sub>	реактордың көлденең қимасының ауданы (см <sup>-2</sup> )
A <sub>s</sub>	сұйық және қатты фазалардың байланыс аймағы (см <sup>-1</sup> )
A <sub>ri</sub>	термиялық жылдамдық константасына арналған Аррениустың экспонента алдындағы көбейт- кіші (h <sup>-1</sup> )
В	ортогональдық коллокацияға арналған матрица, 5.13-теңдеудің келтірілетін параметрі
С	реагенттердің немесе қосылыстардың концентрациясы
C <sub>A</sub>	А қосылыстары реагенттерінің концентрациясы
C <sub>Asph</sub>	асфальтендердің мөлшері (%масс)
C <sub>A0</sub>	реакторға кірердегі реагенттің концентрациясы
C <sub>BN</sub>	Жүйедегі негіздік азоттың мөлшері (с. / млн.)
C <sub>H2</sub>	сутек концентрациясы (мол./ см <sup>3</sup> )
C <sub>i</sub>	і қосылысының молярлық концентрациясы (см <sup>3</sup> / мол.), реактордан шығардағы і қосылысының мөлшері
$C_{i0}$	реакторға кірердегі і қосылысының өлшері
C(1, -)	болу кезінде k реакциялық қабілеті бар қосылыстардың концентрациясы
$\mathbf{C}_{(\mathbf{k}, \tau)}$	шикізаттағы k реакциялық қабілеті бар қосылыстардың концентрациясы
$C_{\mu\nu}^{(k,0)}$	күкірт сутегінің концентрациясы (мол./ см <sup>3</sup> )
C <sub>NDN</sub>	негіздік емес азоттың мөлшері (с./млн.)
C	никельдін мөлшері(с./млн.)
C	косылыстын молярлык концентрациясы i (см <sup>3</sup> / мол.)
$C^{p}$	кукірттін мөлшері (%масс)
C S	ваналийлін мөлшері (с./млн.)
cwt	жиынтык салмактык үлес
D	колемлік лиффузия
D	катализатор санылауынлағы А тиімлі лиффузиялық кабілеті
D(k)	гидрокрекинг реакциясы ушін косылыстар бойынша бөлү функциясы
D	лиффузияны шектеу коэффициенті
d	катализатор бөлшектерінің лиаметрі
d d	реактордың диаметрі
а <sub>t</sub> D	
D <sub>t</sub> F	катализатор саңылауындагы диффузия көзффициентт
E <sub>aCi</sub>	каталитикалық реакцияларды активтендіру энергиясы (ккал/ мол.)
L <sub>aTi</sub> E	
E <sub>di</sub>	и реакциясының дезактивация энергиясы (ккал / мол.)
LOK	
C	экспоненциалдық функцияның оазист
g	газдың массалық жұмсалымы (1/с)
U <sub>L</sub>	сұиықтық оетінің массалық жылдамдығы (кг/м <sup>2</sup> с)

H <sub>i</sub>	і қосылысына арналған Генри заңының константасы (МПа см <sup>3</sup> /мол.)
H <sub>2</sub> /oil	сутектің майға қатынасы (стнд. м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> )
Ī	көпмүше дәрежесі
I <sub>0</sub>	бірінші түрдегі Бессель функциясы, нөлдік рет
I <sub>1</sub>	бірінші түрдегі Бессель функциясы, біріншілік рет
K	бет алаңының бірлігіне реакция жылдамдығының константасы
k	кез келген қосылыстың гидрокрекингінің реактивтілігі (h <sup>-1</sup> )
k <sub>0</sub>	қалдық гидрокрекинг жылдамдығының жаһандық константасы
ŀ	ВГО-ға дейінгі қалдық гидрокрекингі бойынша екінші ретті жылдамдық константасы (g <sub>т</sub> / (g <sub>i</sub> g <sub>cat</sub>
κ <sub>1</sub>	h))
k	дистиллятқа дейінгі қалдық гидрокрекингі бойынша екінші ретті жылдамдық константасы ( ${ m g}_{ m T}/$
2	$(g_i g_{cat} h))$
k,	бензинге дейінгі қалдық гидрокрекингі бойынша екінші ретті жылдамдық константасы (g <sub>т</sub> / (g
3	$g_{cat}(h))$
k,	газға дейінгі қалдық гидрокрекингі бойынша екінші ретті жылдамдық константасы (g <sub>T</sub> / (g <sub>i</sub> g <sub>cat</sub>
4	h))
k <sub>5</sub>	дистилляттарға деиін ВГО гидрокрекині і обиынша бірінші ретті жылдамдық константасы (g <sub>cat</sub> -
k	$(a^{-1}b^{-1})$
<b>K</b> <sub>6</sub>	газга лейін ВГО гидрокрекингі бойцица бірінші ретті жылдамдық константасы (g <sub>cat</sub> п )
k <sub>7</sub>	$(\alpha^{-1} h^{-1})$
	Сеза по се
k <sub>8</sub>	$(\sigma^{-1} h^{-1})$
	газға лейін листиляттар гилрокрекингі бойынша бірінші ретті жылламлық константасы (g <sup>-1</sup>
k <sub>9</sub>	$h^{-1}$ )
k <sub>10</sub>	газға дейін бензин гидрокрекингі бойынша бірінші ретті жылдамдық константасы $(g_{ret}^{-1} h^{-1})$
k <sup>app</sup>	болжамды жылдамдық коэффициенті
1-	үш және төрт кинетикалық моделдің кинетикалық константалары
к <sub>А,В,,Р</sub>	$(g_i^{1-n}/g_T^{1-n}g_{cat}h)$
k <sub>CAsph</sub>	HDAsph реакциясының каталитикалық кинетикалық константасы (%масс <sup>-0.503</sup> /сағ)
k <sub>CBN</sub>	HDNBN реакциясының каталитикалық кинетикалық константасы (сағ/млн. <sup>-0.792</sup> /сағ.)
k <sub>ci</sub>	і реакциясының каталитикалық кинетикалық константасы
k <sub>cnbn</sub>	HDNNBN реакциясының каталитикалық кинетикалық константы (%масс <sup>-1.154</sup> /сағ)
k <sub>cNi</sub>	HNI реакциясының каталитикалық кинетикалық константасы (сағ./млн. <sup>-1.406</sup> /сағ.)
k <sub>cs</sub>	ГДС реакциясының каталитикалық кинетикалық константасы (%масс-0.503/сағ)
k <sub>cv</sub>	HDV реакциясының каталитикалық кинетикалық константасы (сағ./млн. <sup>0.290</sup> /сағ)
k <sub>d</sub>	дезактивация жылдамдығының константасы $(t^{-1})$
k <sub>di</sub>	і реакциясы дезактивациясының константасы (h <sup>-1</sup> )
k <sub>H2S</sub>	сутек тепе-теңдігінің адсорбциялық константасы (см3/мол.)
k <sup>int</sup>	реакция жылдамдығы коэффициенті
k <sub>Li</sub>	і қосылысына арналған сұйықтыққа газ массасының ауысуы (см/с)
k <sub>si</sub>	і қосылысына арналған қатты затқа сұйықтық массасының ауысуы (см/с)
k <sub>i</sub>	меншікті жылдамдық коэффициенті
k <sub>max</sub>	қоспадағы қайнау температурасы ең жоғары қосылыстар гидрокрекингінің реактивтілігі (h <sup>-1</sup> )
k <sup>p</sup>	бөлшектер жылдамдығы коэффициенті
k <sub>TAsph</sub>	HDAsph реакциясының жылулық кинетикалық константасы (% масс <sup>0.795</sup> /сағ)
$k_{TBN}$	HDNBN реакциясының жылулық кинетикалық константасы (сағ./млн. <sup>0.137</sup> /сағ)
k <sub>ri</sub>	і реакциясының жылулық кинетикалық константасы
k <sub>tnbn</sub>	HDNNBN реакциясының жылулық кинетикалық константасы (сағ./млн. <sup>0.137</sup> /сағ)
k <sub>TNi</sub>	HDNi реакциясының жылулық кинетикалық константасы (сағ./млн <sup>0.350</sup> /сағ.)
k <sub>TV</sub>	HDV реакциясының жылулық кинетикалық константасы (сағ./млн. <sup>0.487</sup> /сағ)
k <sub>TS</sub>	ГДС реакциясының жылулық кинетикалық константасы (% масс <sup>0.062</sup> /сағ)
L	катализатор бөлшектеріне тән өлшемі

LHSV, 1	сұйықтықтың сағаттық көлемді жылдамдығы (h <sup>-1</sup> )
M <sub>ms</sub>	металл сульфиді қосылыстарының молекулалық массасы
MOC	катализатордағы металдардың концентрациясы (%масс)
MOR	циклдің ортасы
m	дезактивация жылдамдығының реті
m <sub>i</sub>	і реакциясы дезактивациясының реті
m <sub>T0</sub>	жалпы массалық шығын
N	реакцияның тәртібі, қоспадағы қосылыстардың жалпы саны, кез келген нақты реакцияға қол-
IN	жетімді учаскелердің жалпы концентрациясы
n	қалдық гидрокрекингі реакциясының тәртібі
n <sub>ci</sub>	і каталитикалық реакция жылдамдығының реакция реті
n <sub>i</sub>	ј реакция реті
n <sub>Ti</sub>	і жылу реакциясы жылдамдығының реакция реті
N <sub>A</sub>	шеңбер арқылы молярлық шығын
N <sub>i</sub>	кез келген белсенді учаскенің кез келген болу уақытындағы концентрациясы, і қосылысының молярлық шығыны (мол./ с)
N <sub>0i</sub>	болу басындағы кез келген белсенді учаскенің концентрациясы
N <sub>1</sub>	I типті учаскелердің концентрациясы
N <sub>2</sub>	II типті учаскелердің концентрациясы
P	жалпы қысым (МПа)
P <sub>i</sub>	і қосылысының парциалды қысымы (МПа)
q	салқындатқыш сұйықтықтың массалық шығыны (г/с)
R <sub>1</sub>	бірінші реактор
R <sub>2</sub>	екінші реактор
R	эмбебап газ тұрақтысы (ккал/мол. К)
r <sub>D</sub>	дистилляттар реакциясының жылдамдығы $(g_i/(g_T g_{cat} h))$
r <sub>G</sub>	газ реакциясының жылдамдығы ( $g_i/(g_T g_{cat} h)$ )
(-r <sub>HDCCR</sub> )	HDCCR реакциясының жылдамдығы (%масс / сағ)
(-r <sub>HDAsph</sub> )	HDAsph реакциясының жылдамдығы (%масс / сағ)
(-r <sub>HDBN</sub> )	HDNB реакциясының жылдамдығы (сағ./ млн./h)
(-r <sub>HDNBN</sub> )	HDNNBN реакциясының жылдамдығы (сағ./ млн.% /сағ)
(-r <sub>HDNi</sub> )	HDNi реакциясының жылдамдығы (сағ./ млн./сағ)
(-r <sub>гдс</sub> )	ГДС реакциясының жылдамдығы (%масс/сағ)
$(-r_{HDV})$	HDV реакциясының жылдамдығы (сағ./млн./сағ.)
r <sub>j</sub>	jth реакция жылдамдығы (мол./см3 с)
r <sub>mol</sub>	металды қосылыстардың молекулалық радиусы
r <sub>N</sub>	бензин реакциясының жылдамдығы $(g_i/(g_Tg_{cat}h))$
r <sub>p</sub>	саңылаулардың лездік радиусы
r <sub>R</sub>	қалдық реакциясының жылдамдығы (g <sub>i</sub> /(g <sub>T</sub> g <sub>cat</sub> h))
r <sup>vgo</sup>	ВГО реакциясының жылдамдығы $(g_i/(g_Tg_{cat}h))$
S	көлденең ағынның ауданы
SOR	циклдің басы
S <sub>p</sub>	бөлшектердің жалпы геометриялық сыртқы ауданы
t	уақыт
t	жұмыс уақыты (сағ)
Т	абсолютті температура
T <sub>0</sub>	бастапқы қоспадағы ең жеңіл қосылыстың қайнау температурасы
TBP	кез келген жалған компоненттің қайнау нүктесі (К)
TBP(h)	қоспадағы кез келген жалған компоненттің ең жоғары қайнау нүктесі (К)
TBP(I)	қоспадағы кез келген жалған компоненттің ең төмен қайнау нүктесі (К)
I mean	орташа абсолютті температура
ЦУ	цикл уақыты

t <sub>∞</sub>	катализатордың қызмет ету мерзімі
u <sub>G</sub>	ағын қимасының бірлігіне шаққандағы газ шығыны (см/с)
u <sub>r.</sub>	ағын қимасының бірлігіне шаққандағы сұйықтық шығыны (см/с)
V <sub>p</sub>	катализатордың жалпы геометриялық көлемі
v	молярлық сұйықтық көлемі
Х	кез келген қосылыстың гидрокрекингінің реактивтілігі (h <sup>-1</sup> ); біріктіру айнымалысы
X <sub>MOC</sub>	катализатордағы металь фракцияларының концентрациясы (МОС)
y <sub>D</sub>	дистилляттар құрамы
У <sub>G</sub>	газ құрамы
y <sub>N</sub>	бензин құрамы
Y <sub>R</sub>	қалдық құрамы
$y_{VGO}$	ВГО құрамы
W <sub>cat</sub>	катализатордың салмағы (г)
ШБОЖ	шикізатты берудің орташа сағаттық жылдамдығы (h <sup>-1</sup> )
wt	қосылыстардың салмақтық үлесі
$\operatorname{wt}_{1,2}(\tau)$	пайдалануда болу ұзақтығының функциясы ретінде қайнау температураларының еркін диапазо-
	ны бар кез келген жалған компоненттің салмақтық үлесіндегі концентрациясы
Z	саңылау ішіндегі жағдай, реактор бойындағы осьтік координата

Жол астындағы индекстер

	1
0	бастапқы
f	шикізат
Asph	асфальтендер
BN	негіздік азот
CCR	кокстенуі Конрадсон бойынша
ГДС	гидродесульфурация
HDNi	гидроденикелизация
HDV	гидродеванадизация
HDAsph	гидроасфальтсыздандыру
HDCCR	кокстенуі Конрадсон бойынша гидроконверсия
ГДМ	гидрометаллизация
HDNNBN	негізгі емес азоттың гидроденитрогенизациясы
HDNBN	негізгі азоттың гидроденитрогенизациясы
i	S, Ni, V, Asph, CCR, NBN, BN
in	шынайы
in	келесі каталитикалық қабатқа кіру
NBN	негізгі емес азот
Ni	никель
out	алдыңғы каталитикалық қабаттан шығу
р	өнім
q	өшіру ағыны
r	шектеуші
S	күкірт
t	лездік
V	ванадий

#### Грек символдары

0	геометриялық параметр, 5.62-теңдеудегі модель параметрі, 5.16 және 5.58-теңдеулердің кел-
u	тірілетін параметрі

- α1 І типті концентрация учаскелеріндегі азаю жылдамдығының константасы
- α2 II типті концентрация учаскелеріндегі азаю жылдамдығының константасы
- β 5.101-теңдеудегі пропорционалды константа, 5.16 және 5.58-теңдеулердің келтірілетін параметрі

Г	гамма-функция
γ	кеуектердің бастапқы радиусына кеуектердің лездік радиусының қатынасы
γ	5.16 және 5.58-теңдеулердің келтірілетін параметрі
$\Delta H_{ade}$	күкірт сутегі адсорбциясының энтальпиясы (ккал/мол.)
$\Delta H_{R}^{aus}$	реакцияның жалпы жылулығы (кДж/кг күкірт)
δ	катализатор бойынша металл сульфидінің қалыңдығы, гидрокрекинг шығымын бөлу функция- сының модельдік параметрі (p (k, K))
E	реагент молекуласына металл сульфидінің молекулалары
$\varepsilon_0$	қабаттың қуыстылығы
$\varepsilon_{\rm L}$	сұйықтықтың динамикалық кідірісі
ζ	өлшемсіз бөлшекішілік жағдай
η	ПӘК
$\eta_{_0}$	бастапқы ПӘК
$\eta_{_{ m t}}$	Диффузиялық кедергі әсер ететін ПӘК
$\eta_{_{ m EF}}$	ПӘК
$\eta_{\mathrm{CE}}^{-}$	Сұйықтықпен қатты заттың түйісуінің ПӘК-і сыртқы катализаторды сулаудың тиімділігі
$\varphi, \phi$	катализатордың белсенділігі
$arphi_{ m A}$	белсенді учаскелердің дезактивация функциясы
$arphi_{ m D}$	шөгінділер есебінен дезактивация функциясы
$\phi_{_{ m i}}$	jth реакциясының дезактивация функциясы
$\phi^{ m Coke}$	кокстау реакцияларының дезактивация функциясы
$\phi^{ ext{Metals}}$	металдардың шөгуін дезактивациялау функциясы
θ	металдардың шөгуін дезактивациялау функциясы
λ	молекула радиусының саңылау радиусына қатынасы
μ	сұйықтықтың динамикалық тұтқырлығы
$ ho_{_{ m G}}$	процесс жағдайындағы газдың тығыздығы (г/см <sup>3</sup> )
$ ho_{ m ms}$	металл сульфидінің тығыздығы
$ ho_{_{ m L}}$	процесс жағдайындағы сұйықтықтың тығыздығы (г/см <sup>3</sup> )
$ ho_{_{ m oil}}$	ауыр мұнайдың тығыздығы
τ	өлшемсіз уақыт
τ	кері кеңістіктік жылдамдық немесе пайдалануда болу уақыты (сағ)
φ	Тиле модулі
X	реагенттің өлшемсіз концентрациясы

# *Жол үстіндегі индекстер* арр болжамды

- app G газ фазасы
- L сұйық фаза
- салқындатқыш сұйықтық қатты фаза Q S

## 1

### АУЫР МҰНАЙДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ

#### 1.1 КІРІСПЕ

Мұнайдың физикалық қасиеттері мен химиялық құрамы оның қайнар көзіне байланысты өзгереді. Мұнай фракциялары, яғни дистилляттар қайнау нүктелеріне сәйкес бір-бірінен фракциялық айдау арқылы бөлінеді. Неғұрлым жеңіл фракциялар, тура айдалған бензин мен дизельді отын қажетті шамада коммерциялық отын, бензин және дизель отынын өндіру үшін пайдаланылады. Алайда, шикі мұнайды айдаудан алынған ауыр қалдықтар одан әрі өңдеуді қажет етеді. Шикі мұнайдың химиялық құрамының мысалы SARA-талдау(SARA-талдау – газсыздандырылған мұнайды шектікөмірсутектерге, хош иісті қосындыларға, шайырларға және асфальтендерге олардың ерігіштігі мен полярлығы бойынша бөлуге негізделген талдау) тұрғысынан 1.1-кестеде келтірілген (шектікөмірсутектер, хош иісті қосылыстар, шайырлы заттар және асфальтендердің мөлшері 5,9%-дан 23,9%-ға дейін ауытқитыны, ауыр мұнайда мөлшері көбірек екені анық көрініп тұр. Гетероатомдар (N және S) мен металдардың асфальтен фракциясына шоғырланатынын да көруге болады. Басқаша айтқанда, шикі мұнайдың осы қоспаларының көпшілігі асфальтен табиғатына ие. Бұл аспектілер мен асфальтендердің күрделі сипаты катализатордың белсенділігін жоюын зерттеуде маңызды фактілер болып саналады.

Нақты жағдайда ауыр шикі мұнайдың әдеттегі және кең таралған анықтамасы бойынша ауыр мұнай оңай ағып кетпейтін шикі мұнайдың кез келген түрі болып табылады. Американдық мұнай институтының (АМИ) градус бойынша тығыздықтары (Америкалық мұнай институты жүйесі бойынша мұнай және мұнай өнімдерінің тығыздығын өлшеу бірлігі - шикі мұнайдың қаншалықты ауыр немесе жеңіл екенін анықтайтын ең көп таралған параметр. АМИ градустарындағы тығыздық келесі теңдеулердің көмегімен үлес салмағымен (sg) немесе тығыздықпен сәйкес келеді:

АМИ градусы = 
$$\frac{141.5}{{}^{50}}_{60}$$
 - 131.5 (1.1)

	% масс.	Мұнай (жалпы %масс.)			Al (345°	AR (345°C+)	
		S	Ν	V	Ni	Ni	V
	Майя	(21° A	МИ)				
Қаныққан көмірсутектер	21.2	0.9	3.3	-	-	-	
Хош иісті қосылыстар	27.1	24.4	8.2	0.4	3.3	2.7	2.7
Шайырлы заттар	30.6	38.7	39.6	17.9	17.7	13.0	12.9
Асфальтендер	21.1	36.0	48.9	81.7	79.0	84.3	84.4
	Керн Рие	вер (13	° АМИ)	)			
Шекті көмірсутектер	23.3	0.2	2.7	-	-	-	-
Хош иісті қосылыстар	30.7	30.7	4.2	7.5	4.5	1.8	2.7
Шайырлы заттар	40.1	60.3	77.3	52.7	63.0	22.8	16.7
Асфальтендер	5.9	8.8	15.8	39.8	32.5	75.4	80.6
1	4рабиялық	ауыр (	27° AM	<i>(И)</i>			
Қаныққан көмірсутектер	0.2	6.7	-	-	-	-	0.2
Хош иісті қосылыстар	29.6	8.4	3.4	10.4	5.2	1.6	29.6
Шайырлы заттар	46.3	43.8	25.2	28.0	14.2	11.8	46.3
Асфальтендер	23.9	41.1	71.4	61.6	80.6	86.6	23.9

#### 1.1-КЕСТЕ. Мұнайдың әртүрлі сұрыптарының химиялық құрамының мысалы

AR, Атмосфералық қалдық

© 2016 John Wiley & Sons, Inc. 2016 жылы John Wiley & Sons, Inc баспасында шығарылды.

Ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларының белсенділігін жою: негіздері және моделдеу, Бірінші басылым. ХОРХЕ АНЧИТА.

$$sg_{60°F}^{60°F} = \frac{141.5}{AMH \, {\rm rpagycu} + 131.5}$$
 (1.2)

Ауыр шикі мұнайдың тығыздығы АМИ-ның тығыздық градустары бойынша алып қарағанда төмен. Осылайша АМИ градустарындағы тығыздық мұнай тығыздығының кері өлшемі болып табылады. Ауыр шикі мұнай, әдетте, АМИ градустарындағы тығыздығы 20°-дан кем болатын үлгі ретінде қарастырылады, ал аса ауыр шикі мұнайдың тығыздығы 10° АМИ-ден аз, екеуінің де қабаттың бастапқы температурасы кезінде 100-ден 10000 сП-ға дейін газсыз тұтқырлығы бар. Ауыр мұнай парафинді мұнаймен салыстырғанда жоғары тұтқырлығымен (яғни ағысқа қарсы) және жоғары тығыздығымен сипатталады.

Жалпы алғанда, ауыр мұнай физикалық қасиеттердің кең спектрін көрсетеді. Тұтқырлық, тығыздық және қайнау температурасы сияқты қасиеттер әрқалай болуы мүмкін, түпкілікті немесе элементтік талдау үлгілердің көп саны үшін тар диапазонда түрленуі мүмкін. Көміртек мөлшері салыстырмалы түрде тұрақты, ал сутек пен гетероатомның мөлшері ауыр мұнайдың әртүрлі түрлеріндегі негізгі айырмашылықтардың себебі болып табылады.

Ауыр мұнай ауыр көмірсутектерден және көбінесе порфирин түріндегі металдың бірнеше түрінен тұрады. Ауыр фракциялар сондай-ақ майлы фракцияда ерітілген, әлсіз физикалық өзара әрекеттесумен бірге ұсталатын шайырлар мен асфальтендердің агрегаттарын қамтиды.

Ауыр шикі мұнайды сақтаудың, тасымалдаудың және өңдеудің түрлі кезеңдеріндегі негізгі проблемаларға мұнай өңдеу зауыттарында өңдеудің төмен қуаты, оның жоғары тұтқырлығынан қабаттағы төмен қозғалыс, сондай-ақ платформадан жерге және мұнай өңдеу зауыттарына күрделі және қымбат тасымалдау жатады.

Тасымалдауға қатысты тұтқырлық пен тығыздық (немесе АМИ градустарындағы тығыздық) - ең маңызды параметрлер. АМИ градустарындағы тығыздығы 16°-дан кем ауыр шикі мұнай оның тұтқырлығын алдын ала төмендетпестан тасымалдана алмайды, өйткені шикі мұнайдың бұл түрі қабаттағы температура жағдаында бірнеше мыңнан миллионға дейінгі сантипуаз (сП) диапазонындағы тұтқырлықпен сүйемелденеді, ал 100° F кезінде 250 сСт құбырдың қалыпты талап етілетін тұтқырлығы болып саналады.

Күллі әлемдегі шикі мұнайдың алуан түрлері көрсететін әртүрлі қасиеттерге байланысты бірнеше жіктеме ұсынылды. Мұнайды жіктеуде физикалық қасиеттер, дистилляттардың қасиеттері, химиялық құрылымы, шығу тегі және т.б. ескеріледі. Мысалы, егер шикі мұнайдағы күкірттің мөлшері жоғары болса, мұнай «күкіртті» деп жіктеледі, ал егер мөлшері төмен болса, мұнай «аз күкіртті» деп аталады. Басқа тұрғыдан, егер АМИ градустарындағы тығыздығы төмен болса, мұнай «ауыр» деп аталады, ал егер АМИ градустарындағы тығыздығы жоғары болса, мұнай «жеңіл» деп жіктеледі. Жалпы алғанда, мұнай келесідей жіктеледі (Анчита және Спейт, 2007.):

- Парафинді мұнай. Ол кәдімгі мұнай деп те аталады, оның АМИ-ның тығыздық градусы бойынша 20°тан кем емес, ал тұтқырлығы 100 сП-тан кем.
- Ауыр шикі мұнай. Бұл химиялық тұрғыда асфальтендердің жоғары мөлшерімен сипатталатын қою және тұтқыр мұнай (өте күрделі және ірі молекулалар). Оның АМИ градустарындағы жоғарғы тығыздығы 20°, ал тұтқырлығы 100 сП құрайды.
- Аса ауыр шикі мұнай. Ол АМИ-ның тығыздық градусы бойынша тығыздығы 10°-тан аз.
- Битум. Оны «битуминозды құмдар» немесе «мұнайлы құмдар» деп те атайды. Ол ауыр мұнайдың қасиеттеріне ұқсас қасиеттерге ие, бірақ оған қарағанда тығыз және тұтқыр. Битум мен ауыр мұнай арасындағы негізгі айырмашылық - битум мүлде ақпайды. Табиғи битум - бұл тұтқырлығы 10000 сП-дан асатын мұнай.

Ауыр шикі мұнайдың АМИ градустарындағы тығыздығы төмен және қоспалардың мөлшері көп. Жалпы, АМИ градустарындағы тығыздық неғұрлым төмен болған сайын, қоспалардың мөлшері соғұрлым жоғары екені белгілі. Мұндай қасиеттер ауыр фракцияларды өңдеуді жеңіл дистилляттар үшін қолданылатыннан өзгеше етеді, сөйтіп металдың шөгуінен туындаған каталитикалық крекинг және гидрокрекинг процестеріндегі катализатордың тұрақты дезактивациясы, негіздік азоттың болуына байланысты қышқыл катализаторлардың уақытша дезактивациясы, Конрадсон бойынша кокс қалдықтарының жоғары көрсеткіші және құрамында күкірт бар асфальтендер мен өнімдердің құрамы.

Ауыр шикі мұнайдың күрделі табиғаты оны тазалауды қиындатады. Сәйкесінше, мұнай фракцияларының жалпы химиялық және физикалық қасиеттерін бағалау өңдеу стратегиясын анықтау үшін міндетті болып табылады. АМИ градустарындағы төмен тығыздығынан (жоғары тығыздық), жоғары тұтқырлығынан және жоғары бастапқы қайнау температурасынан басқа, ауыр мұнай күкірттің, азоттың, металдардың (Ni және V) және жоғары молекулалық материалдың (асфальтендердің) жоғары мөлшерін көрсетеді.

### 1.2 МҰНАЙ ӨҢДЕУ

Мұнай өңдеу зауыты негізінен отын, мысалы, бензин, реактивті отын және дизель отынын өндіруге арналған. Осы мақсатқа жету үшін шикі мұнай бірқатар операциялар мен процестерден өтеді. Қоспалардың (әсіресе күкірттердің) көп болуына байланысты тікелей айдалатын дистилляттарды тікелей отын ретінде пайдалануға болмайды. Сонымен қатар олардың октандық және цетандық саны (бензин және дизель отыны, тиісінше) қозғалтқыштар үшін жарамсыз Оларды отын өндіруге қолайлы материалдарға айналдыру үшін, олар әртүрлі тазалау процестерінде жүргізілетін белгілі бір өңдеуді қажет етеді. Келесі бөлімдерде мұнай өңдеу зауытында қолданылатын негізгі процестердің қысқаша сипаттамасы берілген (Анчита, 2011 және 2013 жыл):

#### 1.2.1 Тұзсыздандыру

Мұнай өңдеу зауытының бастапқы бөлігінде болатын бірінші бөлу процесі тұзсыздандыру болып табылады. Оның негізгі мақсаты - мұнай құрамындағы тұздың мөлшерін айтарлықтай төмендету арқылы кейінгі желілер мен жабдықтардың тоттануына және ластануына жол бермеу. Тұзсыздандыру атмосфералық-вакуумдық айырғыш құбырдың бір бөлігі болып саналады, өйткені атмосфералық айдауда кейбір ағындардағы жылу тұзсыздандыру процесінде шикі мұнайды қыздыру үшін пайдаланылады. Кристалдар түріндегі немесе шикі мұнайда болатын суда иондалған натрий, кальций және магний хлоридтері - шикі мұнайдағы тұздың ең жиі кездесетін түрлері. Шикі мұнайды тазалау кезінде болатын жоғары температура, егер тұз жойылмаса, тұз қышқылын (HCl) қалыптастыра отырып, судың гидролизін тудыруы мүмкін, бұл жабдықтарының тоттануына байланысты елеулі проблемалар туғызады. Жойылмаған тұз құбырлардың, жылу беру жабдықтарының және пештердің ластануына әкелуі мүмкін. Катализаторлардың мысалы, флюид-каталитикалық крекингте (FCC) пайдаланылатын цеолит түріндегі катализаторлардың дезактивациясы тұздан, әсіресе натрий металдарымен күшеюі мүмкін. Атмосфералық-вакуумдық түтікшелерге арналған шикізатта тұздың ең жоғары мөлшері әдетте 50 РТВ (шикі мұнайдың мың барреліне шаққандағы тұз фунты) құрайды.

Тұзсыздандыру бір сатыда (сусыздандыру тиімділігі ~95%) немесе екі сатыда (сусыздандыру тиімділігі ~99%) жүргізілуі мүмкін. Сусыздандыру тиімділігін тұзсыздандыру тиімділігімен салыстыруға болады, өйткені тұздың көп бөлігі тиісінше араластырған кезде органикалық фазадан су фазасына өтеді. Бір немесе екі саты туралы шешім МӨЗ талаптарына байланысты. Әдетте тұзсыздандыру қондырғыларының екі электроды болады, олар эмульсия арасында электр өрісін жасайды, тамшыларды дірілдетуге, орын ауыстыруға, бірбірімен соқтығысуға және біріктіруге мәжбүрлейді.

Тұзды жоюдан бөлек, су және шикі мұнайдағы қалқыған қатты бөлшектер электростатикалық тұзсыздандыру көмегімен де жойылады. Суды жою айдау шығындарын төмендету және алдын ала қыздыру желісі арқылы өту кезінде оның булануын болдырмау үшін маңызды; әйтпесе жоғары қысымға байланысты бұл кедергіге, дірілге және, сайып келгенде, қондырғының тоқтап қалуына әкеп соғады.

#### 1.2.2 Атмосфералық немесе бастапқы айдау

Атмосфералық айдау қондырғысының мақсаты шикі мұнайды қайнау температурасына байланысты әртүрлі дистилляттарға бөлу болып табылады. Ол атмосфералық қысымнан сәл жоғары қысыммен жұмыс істейді. Бөлу көмірсутекті газдар мен сұйықтықтар өзара әрекеттесетін бірнеше табандықтары бар үлкен мұнарада жүзеге асырылады. Қызған тұзсыздандырылған мұнай тұтану аймағы деп аталатын төменгі секциядағы ректификациялық колоннаға түседі. Шикі мұнайдың буланбаған бөлігі колоннаның төменгі бөлігінен буланған колонна секциясы арқылы шығады, ал дистилляттың булары колонна бойымен сұйықтық флегмасының төмен ағысына қарсы жоғары жылжиды.

Ректификациялық колоннаның жоғарғы бөлігін салқындату және конденсациялау келіп түсетін шикі мұнаймен жылумен алмасу арқылы және ішінара ауа немесе су конденсаторының көмегімен қамтамасыз етіледі. Қосымша жылу дистилляциялық колоннадан сорғы жүйесінің көмегімен шығарылады, ол флегманың үздіксіз ағынын қамтамасыз ететін ішкі конденсатор болып табылады. Дистилляциялық колоннадағы жоғарғы айдау дистиллятының фракциясы конденсациялану және жоғарғы барабанда жиналу үшін колоннаның жоғарғы бөлігінен шыға алатын нафта болып табылады. Бұл ағынның бір бөлігі флегма түрінде қайта оралады, ал қалған бөлігі тұрақтандыру және одан әрі айдау үшін басты айдау процестеріне түседі. Колоннаның жоғарғы және төменгі бөліктері арасындағы әртүрлі нүктелерде алынатын басқа да фракцияларға реактивті қозғалтқыштарға арналған тура айдалған отын, керосин, жеңіл дизельді отын және ауыр дизельді отын жатады. Олар бумен тазартылып, келіп түсетін шикі мұнаймен жылу алмасу арқылы салқындатылады да, одан әрі өңдеуге және/ немесе сақтауға жіберіледі. Анағұрлым ауыр материал, яғни атмосфералық айдау мазуты мұнара түбінен алынады. Шикі мұнайды 370-380°С жоғары температураға апармау қажет, өйткені жоғары молекулалық компоненттер термиялық крекингке ұшырап, кокс түзетін болады.

#### 1.2.3 Вакуумдық немесе қайталама айдау

Вакуумды дистилляциялау қондырғысының негізгі міндеті атмосфералық айдау мазутынан қосымша дистилляттарды алу болып табылады. Атмосфералық айдау мазуты жағармай өндіру үшін немесе конверсия қондырғыларына арналған шикізат ретінде пайдаланылатын ауыр дистиллятты ағындарды алу үшін айдалады. Вакуумдық айдаудың негізгі артықшылығы - неғұрлым ауыр материалдарды атмосфералық қысымда талап етілетін температураға қарағанда төмен температураларда айдауға мүмкіндік береді, бұл термиялық крекингті болдырмауға септігін тигізеді. Жылу беруге келетін болсақ, вакуумдық дистилляция көбінесе атмосфералық айдау мазуты атмосфералық қысымда талап етілетін температураға қарағанда төмен температураларда айдауға мүмкіндік береді, бұл термиялық крекингті болдырмауға септігін тигізеді. Жылу беруге келетін болсақ, вакуумдық дистилляция көбінесе атмосфералық айдау мазуты атмосфералық қайдау қоңдырғысы шағын вакууммен жұмыс істейді, бұған көбінесе бу ағынды электорлардың бірнеше сатысын пайдаланған кезде қол жеткізуге болады (абсолюттік қысым 10-40 мм с.б. құрайды). Атмосфералық айдау мазуты жеңіл вакуумдық дизельді отынға, ауыр вакуумдық дизельді отынға және вакуумдық қалдыққа бөлінеді.

#### 1.2.4 Еріткішпен экстракциялау және депарафиндеу

Еріткішпен экстракциялау және депарафиндеу күкірт пен азот сияқты қоспаларды тазартудың аралық сатыларында еріту немесе тұндыру арқылы немесе өнімді сақтауға жіберер алдында тікелей жояды. Жағармайлардан ауыр хош иісті қосылыстарды жоюдың маңызы зор. Жағармайды экстракциялауға арналған қарапайым еріткіштер фенол, фурфурол және крезил қышқылы болып табылады. Еріткішпен депарафиндеу тазарту процесінің кез келген сатысында дистилляттан немесе қалдықтардан парафинді алып тастау үшін пайдаланылады. Әдетте екі еріткіш қолданылады: майды ерітуге арналған толуол және төмен температураларда ағымдылықты ұстап тұруға және аз мөлшерде парафинді ерітуге және тұндырғыш агент ретінде әрекет етуге арналған метилэтилкетон (МЭК). Сонымен қатар, еріткішпен депарафиндеудің баламасы ретінде каталитикалық процесс қолданылады.

#### 1.2.5 Асфальтенсіздендіру

Сольвентті деасфальттау (СДА) – сұйықтықты сұйықтықпен бұзбай экстракциялау процессі (молекулалық масса негізіндегі бөліну процесі), ол қалдықты еріткіштегі(пропан, бутан, пентан немесе гексан сияқты жеңіл көмірсутектер) салыстырмалы ерігіштік негізінде (пропан, бутан, пентан немесе гексан сияқты жеңіл көмірсутектер) бірнеше фракцияларға бөледі, соның нәтижесінде бағалы өнімдерге дейін тазартылуы мүмкін молекулалардың соңғылары вакуумдық қалдықтан шығарылады. Каталитикалық крекинг, гидрокрекинг және гидродесульфурация (ГДС) қондырғылары үшін, сондай-ақ арнайы асфальт өндірісіне арналған шикізат дайындау үшін еріткіш ретінде пропанды пайдалана отырып, вакуумдық қалдықтағы жағармайдан шикізат өндіру үшін СДА процесін қолдану туралы айтылған болатын. Осы өңдеу қондырғыларының көпшілігінде катализатордың өнімділігіне ауыр металдардың болуы және асфальтен молекулаларында шоғырланатын бастапқы шикізаттағы Конрадсон көміртегінің жоғары мөлшері қатты әсер етеді, сондықтан асфальтендерді жою кезінде осы қоспалар да жойылады.

СДА процесі парафин түріндегі молекулаларға бай, аз ластанған алфальтсыздандырылған майды (AM) және құрамында көптеген қоспалар бар хош иісті қосындылар мен асфальттарға бай шайырлы өнімді береді. AM фазасы мен шайыр фазасы экстракторда бөлінеді. Экстрактор екі фазаны тиімді бөлуге және AM фазасында ластаушы заттардың шығымын азайтуға арналған. Еріткіштің тұрақты құрамы мен қысымы жағдайында экстрактордың төмен температурасы AM шығымын арттырады және сапасын төмендетеді. Еріткіштердің арақатынасы ұлғайған кезде AM шығымы тұрақты болып қалады, бұл жекелеген компоненттердің бөліну дәрежесін жақсартады және жоғары сапалы AM-ның алынуына әкеледі. AM шайыры мен десорберлерінен төмен қысыммен алынған еріткіш сұйық түрге айналады да, AM сепараторынан жоғары қысыммен алынатын еріткішпен біріктіріледі, содан кейін бастапқы сатыға қайтарылады. Алынған AM-да өңделмеген майға қарағанда төмен көміртекті қалдық пен металл мөлшері бар; алайда СДА AM-да күкірт немесе азоттың мөлшерін төмендете

үшін айтарлықтай тиімді емес.

СДА мұнай өңдеу зауыттарында көлік отынын өндіру үшін өңделуі мүмкін АМ-ға дейінгі ауыр қалдықтар ағынын жаңғырту үшін де пайдаланылады. Сондай-ақ, процесс мұнай кен орнында мұнай өңдеу зауытына түскенге дейін ауыр шикі мұнайдың құндылығын арттыру үшін пайдаланылуы мүмкін. Осылайша, ЕАС ауыр мұнайды өңдеу бойынша экономикалық тартымды және экологиялық таза процесс болып табылады.

#### 1.2.6 Газ бен сұйықтықты күкіртсіздендіру

Газды күкіртсіздендіру - мұнай өңдеу зауытының газ ағындарынан күкірт сутегін және көмірқышқыл газын жою үшін пайдаланылатын процесс. Газды күкіртсіздендіру газды аминмен өңдеу процесінің көмегімен жүргізіледі, онда МЭА (моноэтаноламин), ДЭА (диэтаноламин) және МДЭА (метилдиэтаноламин) сияқты әртүрлі алканоламиндердің су ерітінділері, ең жиі пайдаланылатын аминдер қолданылады. МЭА қышқыл газдардың жоғары абсорбциясына байланысты коммерциялық тұрғыда ең қолайлы амин болды.

Газды аминмен тазалаудан басқа, қышқыл газды күкіртсіздендіру үшін пайдалануға болатын тағы бір процесс ыстық калий карбонаты (Бенфилд) болып табылады. Сондай-ақ, физикалық еріткіштерді (сульфинол, селелексол, пропиленкарбонат және ректизол) қолдану процестеріне және құрғақ адсорбенттерді (молекулалық елеуіш, белсендірілген көмір, темір губка және мырыш оксиді) пайдалану процестеріне негізделген басқа да балама бар.

Сұйықтықты күкіртсіздендіру тазарту процесінің аралық сатысында немесе түсті, иісті және тотығуға төзімділікті жақсарту мақсатында тікелей сақтауға жіберер алдында шикі мұнайдың сұйық фракцияларынан (бензин, реактивті отын және керосин) күкірттің жағымсыз қосылыстарын (күкірт сутегін, тиофен мен меркаптандарды) жоюға бағытталған. Бұл мақсатқа жету үшін ең көп таралған процесс - Мерокс (меркаптандардың тотығуы). Қышқылдар, еріткіштер, сілтілер, тотықтырғыштар және адсорбенттер сұйықтықты күкіртсіздендіру үшін ең көп қолданылатын материалдар болып табылады.

#### 1.2.7 Қышқыл суды өңдеу

Қышқыл су (күкірт сутегі, аммиак, фенол және цианид бар су) бумен буланған колоннамен өңделеді, нәтижесінде H<sub>2</sub>S және NH<sub>3</sub> буланған колоннаның жоғарғы бөлігінде бөлінеді. Құрамында H<sub>2</sub>S жоқ су сарқынды суларды биологиялық тазарту қондырғысында тазартылады, онда қалған аммиак азоттандырылып, содан кейін азотсыздандырылады. Кәдімгі буландыру колоннасында қышқыл су колоннаның жоғарғы табақшасына беріледі, ал бу төменгі табақшаның астынан беріліп,табақшадан табақшаға масса мен жылу алмасуды қамтамасыз етеді. Қышқыл суды тазарту қондырғысы әрдайым мұнай өңдеу зауытының технологиялық аймағында орналасады және ол флегмасыз жалғыз коллоннадан немесе флегманың жоғарра ағымы бар бір табақшалы колонна болуы мүмкін. Қышқыл суды тазалаудың басқа да процестеріне сілтіні/қышқылдарды бейтараптандыру, сілтіні тотықтыру және майды тұндыру арқылы бөлу жатады.

#### 1.2.8 Каталитикалық риформинг

Каталитикалық риформинг төмен октанды тура айдалатын нафтаны риформат деп аталатын жоғары октанды бензинге айналдыру үшін және мұнай-химия зауыттарына хош иісті қосылыстарды (БТК: бензол, толуол және ксилол) қамтамасыз ету үшін қолданылады. Реформатор хош иісті және циклдік көмірсутектердің жоғары мөлшеріне ие. Каталитикалық риформинг арқылы шикізат қайта құрылымдалады және жалпы әсері шикізатқа қарағанда жоғары октандық сандары бар риформатты алудан тұратын, неғұрлым күрделі молекулалық формадағы көмірсутегі бар өнімді алу үшін крекингке ұшырайды.

Каталитикалық риформинг сондай-ақ каталитикалық реакция кезінде бөлінетін және мұнай өңдеу зауытында басқа процестерде, мысалы, каталитикалық гидротазалауда (ГТ) және гидрокрекингте пайдаланылатын жанама өнім ретінде газ тәрізді сутектің едәуір мөлшерін өндіреді.

#### 1.2.9 Изомерлеу

Изомерлеу жеңіл парафиндерден бензиндерді араластыру компонентін өндіреді. Изомерлеудің мақсаты төмен октанды н-парафиндерді хлоридпен белсендірілетін қозғалмайтын қабаты бар реакторды пайдалана отырып, жоғары октанды изопарафиндерге айналдыру болып табылады. Изомерлеу реакцияларының нәтижесінде бензинге қойылатын қатаң экологиялық талаптарды өздері қанағаттандыра алатын, өте тармақталған, жоғары октанды парафинді компоненттер алынады.

Алайда, бұл изомерат өндірісі төмен деңгейде, және бензинді араластыру үшін әлі де басқа ағындар қажет.

Н-бутанды изомерлеу алкилдеу үшін қажетті изобутан көздерінің бірі болып табылады.

#### 1.2.10 Алкилдеу

Алкилдеудің мақсаты негізгі құрам бөліктері октандық сандары 100-ге тең изопентан және изооктан (2,2,4-триметилпентан) болып табылатын жоғары октанды алкилат-бензин (жоғары тармақталған C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> изопарафиндер) түзе отырып, жеңіл олефиндерді (ең алдымен, пропилен және бутилен қоспалары) изобутанмен реакцияға түсу болып табылады. Алкилдеу - жоғары октанды бензиннің шығымын арттыратын маңызды процесс. Реакция жоғары қышқылды сұйық катализатордың (HF: фторлы сутек қышқылы немесе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: күкірт қышқылы) қатысуымен жүреді. Реакция жоғары қышқылы сұйық катализатордың (HF: фторлы сутек қышқылы немесе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: күкірт қышқылы) қатысуымен жүреді. Осы сұйық катализатордаң (HF: фторлы сутек қышқыл пайдаланумен байланысты тез дезактивация негізгі проблема болып табылады. Қышқыл катализатордың функциясы – олефин шикізатын протондап изобутанды алкилдейтін реакциялық қабілетті карбокатиондарды түзу. Алкилдеу реакциялары олефиннің 100% конверсиясымен жүреді. Төмен октандық саны бар өнімнің пайда болуына әкелуі мүмкін жанама реакциялардың алдын алу үшін изобутеннің олефинге жоғары қатынасын сақтау маңызды. Бұл алкилдеу қондырғыларында изобутанды кәдеге жаратудың жоғары деңгейінің себебі.

#### 1.2.11 Полимерлеу

Полимерлеу қондырғысының мақсаты пропилен мен бутиленді олардың бастапқы молекулалық массасынан екі немесе үш есе асатын молекулаларға біріктіру немесе полимерлеу болып табылады. Бұл процеске арналған шикізат - каталитикалық крекингпен алынған пропан мен бутан. Алынған полимерлік бензиннің октандық саны 90-нан асады және мұнай өңдеу зауытының маңызды бөлігі болып табылады, өйткені полимерлеу процесі дизельді отыннан болуы мүмкін бензиннің шығымын арттырады. Полимерлеу реакциясы көміртек-көміртек байланыстары түзілетін фосфор қышқылы негізіндегі катализаторды қамтитын реактор арқылы олефиндердің жоғары үлесі бар С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub> көмірсутек ағының өткізуден тұрады.

#### 1.2.12 Каталитикалық гидротазалау

Каталитикалық гидротазалау - мұнай өңдеу өнеркәсібіндегі маңызды процестердің бірі. Ол тура айдалатын дистилляттардан вакуумдық қалдықтарға дейін мұнай өңдеудің барлық ағындарын өңдеу үшін қолданылады. Әрбір шикізаттың ГТ процестерінің негізгі айырмашылығы жұмыс жағдайлары, катализатордың типі, реактордың конфигурациясы және реакциялық жүйе болып табылады. Шикізатқа және өңдеудің негізгі мақсатына қарай, процесті күкірт негізгі жағымсыз гетероатом болып табылатын, риформингке арналған шикізат ретінде пайдаланылатын тура айдалатын нафта жағдайында гидродесульфурация; күкіртті жоюға қосымша дизель отынын өндіру үшін хош иісті қанықтыру және азотты алып тастау қажет болғандықтан, тікелей айдалатын дизельді отынға арналған ГТ; тікелей айдалған дизельді отынды гидротазалау (ГТ) дизель отынын өндіру үшін күкіртті жоюмен қатар қосымша ароматтық қанығу және азотты жою қажет болғандықтан жасалады; ауыр мұнайдан ванадий мен никельді жоюға арналған процесс гидродемализация, ал ауыр шикізаттың молекулалық массасын өзгертуге арналған поцесс гидрокрекинг деп аталады.

ГТ кезінде бірқатар реакциялар, яғни С-S, С-N немесе С-С байланысы үзілетін гидрогенолиз және қанықпаған қосылыстарды сутектендіру жүргізіледі. ГТ процесі реакциясының шарттары шикізаттың түріне байланысты өзгереді. Жеңіл майлар оңай күкіртсіздендіріледі, ауыр мұнайдың күкіртсізденуі әлдеқайда қиын. ГТ реакциялары жоғары температура мен қысым кезінде каталитикалық реакторларда, әдетте, кобальт немесе никель және молибден сіңірілген оксидті-алюминий тасымалдағыштағы катализатордың қатысуымен өтеді.

#### 1.2.13 Флюид-каталитикалық крекинг

ФКК үздіксіз процесте көміртекті алып кету есебінен сутек пен көміртек құрамының қатынасы артады және бұл процесс жоғары қайнайтын, жоғары молекулалы көмірсутекті фракцияларды (ауыр тікелей айдалатын дизельді отын, жеңіл вакуумдық дизельді отын және ауыр вакуумдық дизельді отын қоспасы) неғұрлым құнды бензинге, олефинді газға және басқа да өнімге айналдыру үшін пайдаланылады. Процесс екі негізгі ыдыстан : пайдаланылған катализаторды реактордан регенераторға және регенерацияланған катализаторларды регенератордан реакторға өткізуге мүмкіндік беру үшін өзара байланысқан реактор мен регенератор тұрады. Каталитикалық крекинг кезінде шикізат буланады да, ұзын тізбекті молекулалар жоғары температурада және орташа қысымда жалған сұйылтылған ұнтақ катализатормен жанасуы нәтижесінде әлдеқайда қысқа молекулаларға бөлінеді.

Осы механизмге сәйкес катализатор парафинді қосылыстан теріс зарядталған гидрид-ионды бөліп алуға немесе оң зарядталған протонды (H +) олефинді қосылысқа қосуға ықпал етеді, бұл карбоний ионының түзілуіне әкеледі. Карбоний ионы аралық қосылыс ретінде өте қысқа өмір сүретін және көмірсутектер арқылы оң заряд тасымалдайтын, оң зарядталған молекула болып табылады. Карбоний ионы оң зарядының бұлайша тасымалдануы көмірсутекті қосылыстың протонды үздіксіз қосуға немесе гидрид-ионды бөлуге мүмкіндік беретін катализатордың белсенді орталығымен көмірсутекті қосылыс жанасқанша дейін созылады. Бұл көмірсутектердің көптеген молекулаларында көміртек-көміртекті байланыстардың әлсіреуіне және одан әрі ұсақ қосылыстарға бөлінуіне әкеп соғады. Бұл түзілетін иондар басқа молекулалармен әрекеттеседі, изомерленеді және тізбекті үзу үшін катализатормен әрекеттеседі. Каталитикалық крекинг процесінде кокстің түзілетіні сөзсіз, ол поли-хош иісті қосылыстар мен олефиндерді сутексіздендіру және конденсациялау кезінде пайда болуы мүмкін. Кокстың тұну салдарынан катализатордың белсенді саңылауларының бұғатталу есебінен тез дезактивация орын алады. Осы реакциялар кезінде каталитикалық крекингпен алынған бензин хош иісті және тармақталған қосылыстардың көп мөлшерін қамтиды, бұл бензиннің октандық сандары үшін қолайлы.

#### 1.2.14 Газдандыру

Бұл процесс қалдықтардың, оның ішінде асфальтендердің, газ тәрізді өнімдердің толық крекингін қамтиды. Қалдықты газдандыру жоғары температурада (>1000°С)негізгі өнімдер ретінде синтез-газ (негізінен сутегіден, көміртегі оксидінен, көміртегі диоксиді мен судан тұратын), техникалық көміртек және күлді түзе отырып, жүргізіледі. Синтез-газ сутекке айналуы мүмкін немесе мұнай өңдеу зауыттарына арзан энергия мен бу өндіру үшін когенерациялық қондырғылармен пайдаланылуы ықтимал.

Біріктірілген СДА-газдандыру қондырғысы ауыр мұнайды өңдеу үшін тартымды балама болып табылады. Төменде асфальтсыздандыру мен газдандыруды біріктіру нәтижесінде алынған артықшылықтардың кейбірі келтірілген: ауыр мұнайды экономикалық тұрғыда жаңғыртуға, екі процестің күрделі және эксплуатациялық шығындарын төмендетуге, АМ шығымын арттыруға, шығарындыны азайтуға және МӨЗ пайдасының мөлшерін арттыруға болады.

#### 1.2.15 Кокстау

Кокстаудың үш негізгі процесі бар:

1.2.15.1 Баяу кокстау. Баяу кокстау кокс жаңғағын (отын коксының түрі), саңылаулы кокс (анод коксын өндіру үшін немесе отын коксы ретінде қолданылады) немесе инелі кокс өндіре алады. Қазіргі уақытта өндірілетін кокстың көп бөлігі осы процеске тиесілі. Баяу кокстау - бұл мұнай өңдеу зауыттарында өзінен кейін концентрацияланған қатты көміртекті материалды, құндылығы күкірт және металдар сияқты құрамдық бөлігіне байланысты болатын мұнай коксын түзе отырып, шикі мұнайды атмосфералық және вакуумдық айдаудың текше қалдықтарын сұйық және газтәріздес өнімдерағынында түрлендіріп, жаңғырту үшін пайдаланылатын термиялық крекингтің жартылай үздіксіз процесі. Баяу кокстау өнімдеріне ылғалды газ, нафта, жеңіл және ауыр дизельді отын мен кокс жатады. Баяу кокстау қондырғысында түзілетін кокс іс жүзінде таза көміртек болып табылады және отын ретінде немесе оның сапасына байланысты анодтар мен электродтар өндірісінде қолданылады.

Баяу кокстау қондырғысында шикізат ректификациялық колоннаның төменгі бөлігіне түседі, онда ол кокс барабанының ағындарынан сұйытылған қайта айналатын сұйықтықпен араласады. Содан кейін оны кокске дейін крекингке арналған пеш арқылы, содан кейін екі кокс барабанының біріне тиек клапаны арқылы сорады. Нақты қолдануға қажетті кокс барабандарының жалпы саны шикізаттың сапасы мен мөлшеріне және қажетті кокстау цикліне байланысты. Жұмысқа кем дегенде екі барабан қажет, бұл ретте бір барабан пеш ағынын қабылдайды, ал екіншісі - кокссыздандырылады.

Баяу кокстау құрылғысы, көбінесе, сұйық өнімнің шығымын барынша арттыру және ылғалды газ бен кокстың шығымын барынша азайту мақсатында жобаланады.Түрлендіру бастапқы материалды жоғары температураға дейін қыздырып үлкен барабанға енгізіп және оны үш негізгі реакция(жартылай булану және шикізаттың жұмсақ крекингі (тұтқырлықты төмендету), термиялық крекинг және полимерлеу) аяқталғанға дейін ұстау жүзеге асырылады.

Баяу кокстауды көптеген мұнай өңдеушілер кез келген қалдық түрін өңдеу үшін икемділік процесіне тән ауыр қалдықтарды жақсартуға арналған қолайлы нұсқа ретінде таңдайды. Процесс сұйық өнімдерге (нафта және дизельді отын) ішінара айналдыру кезінде металдар мен көміртекті іс жүзінде толық жоюды қамтамасыз етеді. Процесте өнімнің селективтілігі жұмыс жағдайларына, негізінен қысым мен температураға байланысты болады. Бұл процесс СДА-ға қарағанда қымбат, бірақ басқа термопроцестерге қарағанда арзан. Осы процестіңкемшіліктеріне өте жоғары кокс түзушілігі және сұйық өнімдердің шығымының төмен болуы жатады. Бұл кемшіліктеріне қарамастан, баяу кокстау барлық мұнай өңдеушілер үшін қалдықтарды өңдеу бойынша ең қолайлы процесс болып табылады. Баяу кокстаудағы жетістіктер (төмен қысым, майдың төмен рециркуляциясы) жеңіл өнімдер өндірісін ұлғайтып, кокс өндірісін қысқартады.

1.2.15.2 Флюидизацияланған кокстау. Флюидизацияланған кокстау отын коксы ретінде пайдаланылатын сұйық коксты шығарады. Бұл қалдық шикізатты құнды өнімдерге түрлендіру үшін жалған сұйылтылған қатты бөлшектер әдісі қолданылатын үздіксіз процесс. Кокстауға арналған қыздырылған шикізат (мұнай қалдықтары) 20-40 фунт ш.дюйм қысым мен 500°С температурадағы кокстың ыстық жұқа дисперсті бөлшектерінің жалғансұйылтылған қабатына бүркіледі. Қайнайтын қабатты пайдалану кокстау реакцияларын жоғары температураларда және баяу кокстау кезіндегі контактіге қарағанда қысқа уақытпен жүргізуге мүмкіндік береді. Бұл жағдайлар кокстың төмен шығымына және сұйық өнімдердің жоғары шығымына алып келеді. Флюидизацияланған кокстау екі ыдысты, атап айтқанда, реакторды және жанарғыны пайдаланады. Кокс бөлшектері реакторға жылу беру үшін осы ыдыстар арасында айналады. Бұл жылу кокстың бір бөлігін жағу арқылы пайда болады. Реакторда түбіне бу енгізу арқылы араласатын кокс бөлшектерінің псевдосұйылтылған қабаты бал. Қайалық шикізат тікелей реакторға жіберіледі де, кокс бөлшектерінің беті бойынша біркелкі бөлінеді, онда ол крекингке және булануға ұшырайды. Шикізат булары кокс бөлшектерінде сұйық үлдір жасай отырып, крекинг әсеріне ұшырайды. Бөлшектер қабат-қабатпен өседі, олар жойылмайды және улағыш кокстың жаңа бөлшектері қосылмайды. Кокс - процестің өнімі және жылу тасымалдағышы.

**1.2.15.3** Флексикокинг. Флексикокинг БЕТ коэффициенті төмен синтез-газ алу мақсатында газдандырылатын сұйық кокс өндіру үшін қолданылады. Бұл флюидизацияланған кокстау процесінде алынған коксты газдандыруды қамтитын флюидизацияланған кокстаудың кеңеюі және ол синтез-газ өндіреді, бірақ пайдаланылатын температура (1000°С) барлық коксты жағу үшін жеткіліксіз.

Флюидизацияланған кокстау және флексикокинг ФКК технологиясы бойынша әзірленген псевдосұйылтылған қабаттағы процестер болып табылады. Екі процесте де айналмалы кокс жылуды жанарғыдан реакторға кері ауыстырады, мұнда кокс қалдықтарды неғұрлым жеңіл өнімдерге крекингілеу үшін реакциялық учаскелер рөлін атқарады. Флюидизацияланған кокстау баяу кокстауге қарағанда сұйықтықтың үлкен шығымына ие. Қысқа болу уақыты сұйықтықтың көп мөлшеріне және кокстың аз мөлшеріне әкелуі мүмкін, бірақ өнімдердің сапасы төмен болуы ықтимал. Флюидизацияланған кокстау баяу кокстауға қарағанда жақсы процесс, өйткені сұйықтық шығымының жақсарумен өзгешеленеді, сондай-ақ баяу кокстау көп энергия мен отынды жұмсайды.

#### 1.2.16 Висбрекинг (тұтқырлықты төмендету)

Висбрекинг (тұтқырлықты төмендету) - бұл атмосфералық және вакуумдық қалдықтарға және тіпті жұмсақ термиялық ыдыраудың арқасында тұтқырлықты жақсартатын еріткіштің асфальтенсіздендіру шайырына қолдануға болатын жетік процесс. Қалдықты термиялық конверсиялауға арнайы әзірленген пеште жоғары температураларда қыздыру жолымен қол жеткізіледі. Мұнда негізгі қызмет қосымша жеңіл дистилляттарды өндіру кезінде мазут шығынын азайту үшін термиялық крекингпен біріктіріп қалдықтарды жоюдан тұрады.

Висбрекинг - бұл қалдықтар ағыны пеште (450-500°С) қыздырылатын, содан кейін қысымның және қалыпты температураның белгілі бір жағдайларында ұстау аймағында кокстау реакцияларын болдырмау үшін болудың шағын үлестік уақыты ішінде крекингке ұшырайтын процесс. Крекинг өнімі қалаулы конверсияға жеткеннен кейін қажу аймағынан кетіп, содан кейін реакцияны тоқтатып, кокстауды болдырмау үшін дизельді отынмен сөндіріледі. Пештің болу уақыты, температурасы мен қысымы қажетті өнімдерді алу мақсатында еркін радикалдардың термиялық крекингін оңтайландыру үшін бақыланады. Жалпы алғанда, висбрекинг мұнай өңдеу зауыты дистиллятының таза шығымын арттыру үшін қолданылады.

Висбрекингтің негізгі міндеттері бастапқы материал ағынының тұтқырлығын және мұнай өңдеу зауытында өндірілетін қалдық мазут мөлшерін азайту, сондай-ақ мұнай өңдеу зауытының орташа дистилляттарының үлесін арттыру болып табылады.

#### 1.2.17 Қалдық шикізаттың каткрекингі (ҚШКК)

Қалдық шикізаттың каткрекингі (ҚШКК) 1980 жылдың басында әзірленген, шығарылатын бензиннің көлемін арттыратын және гидротазалау мен термиялық процестермен салыстырғанда газ көлемін қысқартатын

ШКК дәстүрлі технологиясының жалғасы болып табылады. ҚШКК процесінде катализатор 480-540°С температурада псевдосұйылтылған қабатта орналасқан және Конрадсон көміртегінің салмағы бойынша 4% асатын бастапқы қалдық материалдарға есептелген ШКК процесіне ұқсас реакторлық технология пайдаланылады. ҚШКК үшін сапасы жақсы шикізаттың талап етілуі (мысалы, сутек пен көміртек құрамының жоғары қатынасы, металл мен асфальтендердің төмен болуы) осы процесті гидротазалауға қарағанда ықтималдығы төмен процесс етеді. Шикізаттың жақсы сапасының қажеттілігі кокстың негізсіз жоғары шығымын, катализатордың жоғары шығынын және қондырғының төмен жұмыс істеу қабілетін болдырмаудан тұрады. Алайда мұндай шикізаттың бағасы жоғары, ал оның мұнай өңдеу зауыттарындағы саны шектеулі.

Жылу теңгерімін бақылауға және бу өндіру үшін жылуды ішінара қалпына келтіруге арналған ҚШКК технологиялық процесі екі сатылы регенерацияны, қоспаның температурасын бақылауды және катализаторды салқындатқышты қамтиды. Катализатордың қасиеттері металл мөлшері мен көміртегінің шөгуіне қарсы тұруда маңызды рөл атқарады. Бұл ретте катализатор саңылауларының құрылымы каталитикалық учаскелердегі қалдық диффузиясын шектейді. ҚШКК үшін пайдаланылатын катализатордың қажетті физика-химиялық қасиеттерін көрсететін органикалық емес матрицадағы кристалды алюмосиликатты цеолит сияқты қышқыл матрицасы бар.

#### 1.2.18 Гидробұзылу үрдісі

**1.2.18.1** *НҰСАR*. Бұл висбрекингке негізделген және жұмсақ жағдайларда сутекпен өңдеуді қамтитын каталитикалық емес процестердің бір түрі. Бұл процесс үш реакторда өтеді: (1) висбрекинг, тікелей висбрекинг көмегімен алынған өнімдерге қарағанда неғұрлым тұрақты өнімдерге әкелетін сутектің қатысуымен қалыпты термиялық крекинг процесі; (2) келесі реакторға жіберер алдында қоспаларды, атап айтқанда металдарды алып тастайтын гидрокрекинг; және (3) күкіртсіздендіру және денитрогенизациямен болатын бірге болатын гидрокрекинг.

**1.2.18.2** *Акваконверсия.* Бұл суспензия режимінде шикізатқа қосылатын судан сутегін катализатормен белсендірген тасымалдау қолданылатын каталитикалық процесс. Гомогенді катализатор будың қатысуымен қосылады, бұл висбрекинг процесі үшін пайдаланылатын «иректүтікті-реакциялық камера» жүйесінде байланыста болған кезде сутекті судан ауыр мұнайға тасымалдауға мүмкіндік береді. Кокстың түзілуіне әкелетін реакциялар басылады да, асфальтен түріндегі материалдың бөлінуі жүзеге аспайды.

Майда еритін катализатордың және судың болуы кокстың түзілуін және тұнбаның жиналуын болдырмайды, бұл висбрекинг кезінде жиі орын алатын жағдай. Бұл процесте катализатор тасымалдағыш ретінде пайдаланылуы немесе бастапқы шикізатпен тікелей араласуы мүмкін. Гидробұзылу үшін пайдаланылатын металдар (металл тұздары) калий немесе натрий сияқты сілтілі металдар болып табылады. Катализатордың рөлі кейіннен гидротазалауда қолданылатын сутек иондарының (H+) бөлінуімен Н<sub>2</sub>О диссоциациясын күшейтуден тұрады.

#### 1.2.19 Тұрақты қабаттағы катализаторда гидротазалау

Козғалмайтын қабаты бар реактордағы (ҚнҚР) қалдықтарды гидротазалау жақсы белгілі және әдебиеттерде жиі кездеседі. Гидротазалаудың жалпы сипаттамасы сутекпен өзара әрекеттесу арқылы сульфидті катализатордың қатысуымен көмірсутек шикізатын бір мезгілде немесе бірізді сутектендіру болып табылады. Катализатордың қозғалмайтын қабатының негізгі мәселесі біраз уақыт өткеннен кейін дезактивациялаудан тұрады, ол келесі реакторлардағы металдың шөгуін азайту үшін қорғаныс қабаты бар реактормен барынша азайтылуы мумкін. Өндеу кезінде өндеудің екі немесе уш кезенін пайдалана отырып, бірнеше комбинациялар іске асырылуы мүмкін. Қорғаныс қабаты бар реактордағы катализатор металды ұстап тұру қабілеті жоғары HDM катализаторы немесе ірі саңылаулы катализатор болып табылады. Соңғы онжылдықта, цикл ұзақтығы, конверсия және өнім сапасы сияқты, тұрақты қабатты гидротазалау тиімділігін арттыру бойынша түрлі жақсартулар жүзеге асырылды. Осы жақсартулардың кейбіреулері бүнкерді, қанықтыратын реакторларды, қорғаныс қабаты бар реакторларды пайдалану, саңылаулар мен бөлшектерді сұрыптауды және ағындағы катализаторды ауыстыруды коса алғанда, кокс пен металды дезактивацияға төзімді шикізатты, катализаторларды бөлу сияқты механикалық жобалаудан көрініс тапты. Барлық кемшіліктерге, соның ішінде катализатор қызметінің қысқа мерзіміне қарамастан, қалдықты гидротазалау қондырғыларының көбінде ЖнҚР бар. Тұрақты қабатты гидротазалау технологияларына RDS/VRDS, Hyvahl-F және Hyvahl-S, IFP гидрокрекинг процесі, изокрекинг, жумсақ гидрокрекинг, MRH процесі, юникрекинг процесі (юникрекинг, APCU: жартылай өңделген терең юникрекинг, «HyCycle» юникрекинг технологиясы) және HIDRO-IMP жатады.

#### 1.2.20 Жылжымалы қабаттағы катализаторда гидротазалау

Катализатордың жылжымалы қабаттарымен гидротазалау реакторларының бірнеше түрі бар, оларда катализатор гравитациялық күштердің әсерімен реактор арқылы төменгі ағынға түседі. Әдетте, катализаторды ауыстыру аптасына бір немесе екі рет орындалатын мерзімді операция болып табылады. Жаңа катализатор реактордың жоғарғы бөлігіне түседі, дезактивацияланған катализатор реактордың төменгі бөлігіне түседі, ал көмірсутек реактор арқылы қарсы ағынға немесе тура ағынға өтеді. Жылжымалы қабаты бар осы реакторда (ЖыҚР) катализаторды үздіксіз немесе мерзімді режимде ауыстыруға болады. Катализаторды беру ең маңызды бөлігі болып табылады. Қарсы ағын режимі ең жақсы конфигурация болып табылады, өйткені пайдаланылған катализатор ЖыҚР төменгі бөлігіндегі жаңа шикізатпен байланыста болады, ал жаңа катализатор ЖыҚР жоғарғы бөлігіндегі гидродеметализацияланған шикізатпен әрекет етеді, бұл катализатор шығындарының төмендеуіне алып келеді. Жылжымалы қабатты гидротазалау технологиясы - бұл НҮСОN процесі, ОСR (қолданыстағы катализаторды ауыстыру) және Нуvahl-т процесі.

#### 1.2.21 Қайнаған қабаттағы катализаторда гидротазалау

Қайнайтын қабатты гидротазалау кезінде реактор ішіндегі катализатор бекітілмейді. Мұндай процесте көмірсутек шикізатының ағыны реактордың төменгі бөлігіне келіп түседі де, сұйықтық беру қысымымен өлшенген күйде ұстап тұратын катализатор арқылы жоғары өтеді. Көмірсутек шикізаты мен сутекті катализатор қабаты арқылы ағынмен жоғары береді, бұл ретте қабатты кері бағытта қабатты кеңейтіп және араластыра отырып, қабаттың бітелуін және  $\Delta P$  азайтады. Майды реактордың жоғарғы бөлігінде катализатордан бөліп алады да, жаңа шикізатпен араластыру үшін қабаттың түбіне қабаттың түбіне қайта айналдырады. Екінші жағынан, жаңа катализаторды реактордың жоғарғы бөлігіне қосады, ал пайдаланылған катализаторды реактордың төрдың төрменгі бөлігінен бұрады.

Қайнайтын қабаттың реакторлары (ҚҚР) атмосфералық қалдық, вакуумдық қалдық сияқты ең күрделі бастапқы материалдарды және асфальтендер, металдар мен күкірт мөлшері жоғары ауыр мұнай шикізатының барлық басқа да түрлерін өңдеуге қабілетті. Қайнайтын қабаттың реакторлары ГТ және HCR функцияларын орындай алады. Сондықтан бұл реакторлар қосарлы мақсаттағы реакторлар деп аталады. Қайнайтын қабаттың катализаторлары реакторда сұйық фазамен өлшеуді жеңілдету үшін мөлшері 1 мм кем түйіршіктерден немесе түйірлерден дайындалады.

Қайнайтын қабатпен байланысты үш негізгі процесс бар, олар тұжырымдамасы бойынша ұқсас, бірақ механикалық аспектілері бойынша ерекшеленеді: H-Oil, T-Star және LC-тазалау.

#### 1.2.22 Қалқыған тұнба қабатындағы гидротазалау

Олшенген тұнба қабаты бар реактор (ӨТҚР) бір реакторды пайдалана отырып, қайнау температурасы төмен өнімдерді алу мақсатында құрамында металы өте жоғары шикізатты гидротазалау үшін пайдаланылуы мүмкін. ӨТҚР негізіндегі технологиялар сутекті қосу процестеріне тән икемділік пен жоғары өнімділік тұрғысынан көміртекті жою технологиясының артықшылықтарын біріктіреді. ӨТҚР мұнай мен катализатордың тығыз байланысына жетеді және ҚҚР-ға қарағанда кері араласудың аз деңгейімен жұмыс істей алады. ЖнҚР мен ҚҚР-ға қарағанда, ӨТҚР-да өте майдаланған ұнтақтың аз мөлшері қолданылады, ол қоспа немесе катализатор (немесе катализатордың ізашарлары) болуы мүмкін. Катализаторды шикізатпен (ауыр мұнаймен) араластырады және екеуін де бос реактор арқылы сутекпен жоғары береді. Мұнай мен катализатор бір мезгілде өтетіндіктен, әсер піспектік ағын режиміне ұқсас болады. ӨТҚР-да жаңа катализатор ауыр мұнаймен бірге реакторға келіп түскенше жіберіледі және реакция аяқталғанда, пайдаланылған катализатор ӨТҚР-дан ауыр фракциямен бірге кетеді те, қатерсіз формада конверсияланған қалдықта қалады. Өлшенген тұнба қабатының гидрокрекинг технологиялары САNMЕТ, Місгосаt-RС, MRH, Вебтің аралас крекингі (ВАК), ГДГ (гидрокрекинг-дистилляциягидротазалау) және Эни суспензиялық технологиясы (ЭСТ) болып табылады.

### 1.3 АУЫР МҰНАЙДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ

Осы бөлімде ауыр шикі мұнайдың катализаторлардың белсенділігін жоюына әсер ететін аса маңызды қасиеттері сипатталған.

#### 1.3.1 Физикалық және химиялық қасиеттері

Ауыр шикі мұнай - өте құнды мұнай өнімдерін өндіру үшін өңдеу қымбатқа соғатын, қиын өңделетін, қою және жабысқақ қара түсті сұйықтық. Ауыр мұнай - бұл шикі мұнайдың өте тұтқыр түрі, бұл оның оңай ағып кетпейтінін білдіреді. Ауыр мұнайдың жалпы қасиеттеріне жоғары үлес салмағы (АМИ градустарындағы төмен тығыздығы), сутек пен көміртектің төмен арақатынасы, көміртек қалдығының жоғары деңгейі, асфальтендердің, ауыр металдардың (негізінен V және Ni), күкірт пен азоттың жоғары мөлшері жатады.

Кәдімгі шикі мұнаймен салыстырғанда, ауыр мұнайда сутек жетіспейтіндіктен, оны кәдімгі мұнай өңдеу зауытына арналған пайдалы шикізат ету үшін сутекті молекулаларға қосу қажет немесе көміртекті бөліп алу қажет.

Ауыр шикі мұнайдың физикалық және химиялық қасиеттері, сондай-ақ нақты химиялық құрамы көзге байланысты өзгереді. Шикі мұнайда, әсіресе ауыр шикі мұнайда, асфальтендер (жоғары молекулалы полярлық компоненттер) мөлшері жоғары. Шикі мұнайдың басқа компоненттері шайырлар, май қышқылдары, мысалы, нафтендік қышқылдар, порфириндер мен парафин кристалдары болып табылады, олар асфальтенмен байланысуы және майдың тұрақтылығына әсер етуі мүмкін. Шикі мұнайда кремний диоксиді, саз және темір оксиді сияқты бөлшектер болуы мүмкін.

1.2-кестеде ауыр шикі мұнайдың бірнеше түрлерінің қасиеттері келтірілген. Ауыр шикі мұнай көптеген физикалық және химиялық қасиеттерге ие. Тұтқырлық, тығыздық, қайнау температурасы мен түс сияқты қасиеттері кең аралықта өзгеруі мүмкін, ал элементтік құрамы тар аралықта өзгереді. Көміртек құрамы салыстырмалы түрде тұрақты, ал сутек пен гетероатом мөлшері негізгі айырмашылықтардың себебі болып табылады. Азот, оттек және күкірт негізінен көмірсутектерден тұратын кейбір ауыр мұнай майларында аз мөлшерде ғана болуы мүмкін.

Гетероэлементтер өңдеу өнімдерін таратуға елеулі әсер етуі мүмкін. Мұнай өңдеу зауытының процестері нәтижесінде шикізат компоненттеріне енгізілетін өзгерістермен бірге, ауыр шикізатты өңдеудің қомақты жұмыс болып табылатыны таңқаларлық жайт емес. Бұл бастапқы шикізатты бастапқы тексеруді (әдеттегі физикалық қасиеттерін тексеру) орындау қажет дегенді білдіреді. Осыдан ең қисынды тазалау тәсілдері туралы қорытынды жасауға болады. Шын мәнінде, кез келген нақты шикі мұнай үшін тазалаудың қандай ретпен орындалатынына байланысты шикі мұнайды физикалық қасиеттері бойынша бағалау мұнай өңдеуге арналған шикізат ретінде пайдаланылатын кез келген материалды бастапқы тексерудің басым бөлігі болып табылады.

Ауыр шикі мұнайдың химиялық құрамы қайта өңдеу мүмкіндігінің анағұрлым дәйекті көрсеткіші болып табылады. Оның қосылыс түрлері бойынша немесе қосылыстардың жалпы кластары түрінде берілгеніне қарамастан, химиялық құрам мұнай өңдеушіге реакциялардың сипатын айқындауға мүмкіндік береді. Демек, химиялық құрам мұнай өңдеу процестерінің нәтижесінде пайда болатын өнімдердің сипатын айқындауда маңызды рөл атқара алады. Ол нақты шикізатты өңдейтін құралдарды айқындауда да маңызды рөл ойнауы мүмкін.

Жоғарыда айтылғанға байланысты, бастапқы шикізаттың табиғатын бастапқы тексеру тазалаудың немесе әртүрлі қасиеттерді конструкция түрлерімен, сәйкесінше, мұнайды жіктеу әрекетімен сәйкестендірудің ең қисынды тәсілдеріне қатысты қорытындыларды ұсынады. Әлбетте, физикалық қасиеттер туралы деректердің негізінде мұқият бағалау өңделетін кез келген шикізатты бастапқы зерттеудің негізгі бөлігі болып табылады. Шикі мұнайды тексеру кезінде алынған деректерді дұрыс түсіндіру олардың маңыздылығын түсінуді талап етеді.

Ел	AKIII	Вене-суэла	AKIII	AKIII	Кувейт	AKIII	Канада	AKIII	Канада
Шикі мұнай	Калифорния 11	Боскан	Калифорния 15	Бета	Эоценовая	Хондо	Хеврон	Карпинтерия	Аткинсон
АНИ градустарындағы тығыздығы	10.3	10.9	13.2	13.7	18.6	19.6	20.1	22.9	23.7
Күкірттің жалпы мөлшері, % масс.	3.3	5.5	5.5	3.78	4.55	4.3		1.88	0.86
Тұтқырлығы кезінде, сП									
0°C	220,000	8,826,000	31,000	90,210		3,507		790	65
15°C	34,000	485,500	6,400	13,380		735	680	164	
30°C							185		
SARA талдауы, % масс .									
Қаныққан көмірсутектер		25	19			33		44	47
Хош иісті қосылыстар		35	35			31		30	36
Шайырлы заттар		22	23			24		17	14
Асфальтендер	16	18	23			12		6	З
Металдар, ч/млн.									
Ni	1,606	117	111	112		75	9	49	2
Λ	245	1,320	266	146		196	1	112	6
Судың мөлшері, % масс.	8.6		0.1	1.7		1.5		0.1	
Рейд бойынша қаныққан булардың қысымы, кПа					8				9
Аққыштық температурасы, °С	0	21	6-	з	-29	-15	4	-21	-46

idi	
қасиетте	
IHBIH	
ыптары	
i cyp	
irdYrde	
үнайдың	
IKİ M	
III	
KECTE.	
1.2-	

#### 1.3.2 Асфальтендер

Шикі мұнайды екі негізгі компонентке бөлуге болады: асфальтендер мен мальтендер. Мұнайдың ауыр дистилляттары асфальтендер мен шайырлар сияқты полярлық және ауыр қосылыстарда бөлінген, қайнаудың жоғары нүктелері бар, 25-тен астам көміртек атомы бар молекулалар ретінде айқындалуы мүмкін, (Мердриньяк және Эспина, 2007ж.). Асфальтендер ауыр шикі мұнайдың негізгі құрамдас бөлігі, ал олардың құрылымы мен құрамы мұнайдың барлық құрамына тікелей әсер ететіндіктен, олар ерекше назар аударуға лайық. 1.1-суретте шикі мұнайдың әртүрлі түрлерінен тұндырылған асфальтендердің физикалық қасиеттері көрсетілген. Бұл, шынында, анық болмаса да, ауыр шикі мұнайдағы асфальтендер парафинді мұнайға қарағанда қара болып келеді, бұл ауыр шикі мұнайдың өте күрделілігін көрсетеді.



1.1-сурет. Шикі мұнайдың әртүрлі түрлерінен тұндырылған асфальттендер: (а) 13°АМИ, (b) 21°АМИ және (с) 33°АМИ.

Асфальтендердің ең кең тараған және жалпы қабылданған анықтамасы олардың ерігіштігіне негізделген (Анчита және бірл. авт., 2010 ж.):

«Асфальтендер *н*-пентан, *н*-гексан, *н*-гептан сияқты немесе одан жоғары алкандарда ерімейді, бірақ хош иісті еріткіштерде (яғни бензолда, толуолда) ериді».

Асфальтендердің мөлшері негізінен *н*-гептанда ерімейтін қоспалар ретінде көрсетіледі; алайда, олар *н*-гептанда ерімейтін қоспалардың массалық пайыздық құрамы мен толуолда ерімейтін қоспалардың массалық пайыздық құрамы арасындағы айырмашылық ретінде есептелуі тиіс.

Асфальтендер әдетте мұнайдан *н*-гептанды қосу арқылы тұндырылады, өйткені олардың қасиеттері *н*-гептанды немесе көміртекті саны жоғары алкандарды пайдалану кезінде елеулі өзгерістерді көрсетпейді (Андерсен, 1994 ж.).

Асфальтендер - лайдың немесе тұнбалардың негізгі прекурсорлары. Бұл 500°С жоғары қайнау температурасы бар, поли-хош иісті кешенді қосылыстар. Олардың құрамында мына компоненттер бар: С30 дейін алкильді тізбектерді қамтитын хош иісті сақиналар; бензотиофен сақиналарындағы күкірт және пиррол мен пиридинде болатын азот; кетондар, фенолдар, карбон қышқылдары; порфиринді сақиналардағы пиррол азот атомдары бар никель және ванадий кешені.

Шикі мұнайдың тағы бір компоненті болып саналатын мальтендердің мынадай құрауыштары бар: асфальтен сияқты құрылымдар болып табылатын, бірақ молекулалық массасы төмен шайырлар; оттек, азот және күкірт

хош иісті құрылымдарда әркез бола бермейді; нафтендер және тікелей немесе тармақталған тізбектер сияқты басқа да қаныққан көмірсутектер.

Ауыр майлардың күрделілігі құрамды талдауды өте күрделі етеді және бөлу жекелеген қосылыстардың орнына қосылыстар түрлері үшін жүргізіледі. Егер ерімейтін қоспалар (асфальтендер) жойылса, еритін фракция (мальтендер) сутекпен қанығады. Күкірт, азот және еритін фракциялардың оттегі ерімейтін заттардың көп мөлшерінің жойылуына қарай азаяды. Әдетте, ерімейтін фракцияда молекулаға шаққанда 7-21, ал еритін фракцияда - 0,8–1,7 гетероатом бар (Шарма және бірл. авт., 2007ж.).

Асфальтендерді екі түрлі жолмен моделдеуге болады:

- Асфальтен ядролары орналасқан периконденсацияланған құрылымдар жеті хош иісті сақинадан тұратын континенттік тип.
- Асфальтендер басқа ядролармен көпірлі алкандар арқылы байланысатын шағын хош иісті ядролармен, яғни алкильді және күкірт байланыстарымен байланысатын, шағын хош иісті ядролардың шағын топтарымен ұсынылған архипелагтық тип.

Осы екі типті асфальтендердің гипотетикалық құрылымы 1.2 суретте ұсынылған (Чжао және бірл. авт., 2001 ж.). Асфальтендердің екі типі біріктірілетін тәсіл әртүрлі. Архипелагтық типтегі асфальтендер асфальтен ерітінділерінде жалпақ агрегаттарды құрайды, ал континенттік типтегі асфальтендер бағаналарды құрайды (Мургич және бірл. авт., 1996 ж.).

#### 1.3.3 Кокс түзілуге бейімділік

Шикі мұнайдың коксталуға бейімділігі, әдетте, екі талдаудың көмегімен өлшенеді: Рамсботтом бойынша коксталу және кокстенуі Конрадсон бойынша. Мацусита және бірл. авт. (2004 ж.) сондай-ақ, асфальтендердің ерігіштігі және олардың мұнай өңдеу кезінде кокстың түзілуіне ықпалы туралы белгілі бір ақпарат беретін, асфальтендер мен мальтендердегі сутек пен көміртек мөлшерінің атомдық қатынасын ескеретін келесі арақатынасты айқындады:



1.2-сурет. Асфальтендердің гипотетикалық құрылымы: (а) Континенттік тип және (b) Архипелагтық тип.

Салыстырмалы ерігіштік коэффициенті (СЕК) = <u>Салыс. Асфальтендердің О/К</u> (1.3) Салыс. Мальтендердің О/К

Алынған ақпаратқа сәйкес, біз салыстырмалы ерігіштік коэффициенті жоғары болған сайын, кокстың түзілуі соғұрлым төмен болатынын және СЕК төмен болған кезде, сутек пен көміртек мөлшерінің арақатынасы

аз (хош иісті кокс көп) болатын кокстың көп түзілетінін білеміз. Осы көрсеткіштің негізінде асфальтендер мен мальтендер шикі мұнайдың үш түрінен тұндырылды және элементтік талдаумен сипатталып, салыстырмалы ерігіштік коэффициенті есептелді. Нәтижелер 1.3-суретте көрсетілген. Өңдеу кезінде ауыр шикі мұнайдың кокс түзуге бейімділігі жоғары болады деп күтуге болады.

#### 1.3.4 Шикі мұнай мен қоспалардың тұтқырлығы

Ауыр шикі мұнайдың тұтқырлығын анықтау айтарлықтай қиындық тудырмайды, өйткені көп жағдайда вискозиметр зертханада әрдайым болатын заттардың бірі. Алайда, кейде шикі мұнайдың немесе шикі мұнай қоспаларының тұтқырлығын есептеу қажет болады.



1.3-сурет Шикі мұнайдың кокс түзуге бейімділігі.

Шикі мұнай мен мұнай өнімдерінің әртүрлі түрлерінің тұтқырлығын эксперимент жүзінде анықтауға арналған әртүрлі стандартталған әдістер бар. Көбінесе ASTM D88, ASTM D445, ASTM D2170, ASTM D7042, ASTM D7483 және ASTM E102 стандарттары қолданылады. Олардың арасындағы негізгі айырмашылық үлгілердің түрі мен қажетті саны, эксперименттік қондырғы, талдауға арналған уақыт, жабдықтың жұмыс шарттары және құрылғы пайдаланылуы мүмкін тұтқырлық диапазондары болып табылады. Іс жүзінде AMИ градустарында тығыздығы төмен шикі мұнайдың тұтқырлығын өлшеу олардың өзіндік табиғаты мен өңдеу күрделілігіне байланысты қиынға соғады. Сондықтан талдау сенімді нәтижелер алу үшін көп уақыт пен көп үлгілерді талап етеді.

1.3.4.1 Шикі мұнайдың тұтқырлығы. Тұтқырлық - шикі мұнайдың тасымалдауға жарамдылығын анықтау үшін қолданылатын ең маңызды қасиет. Жалпы алғанда, ауыр шикі мұнай (АМИ градустарындағы тығыздығы төмен) жоғары тұтқырлыққа ие. Жоғарыда айтылғандай, шикі мұнайды тасымалдауға қойылатын жалпы талаптарға 250 сСт аспайтын тұтқырлық, 100°F температура және АМИ градустарында 16° төмен емес тығыздық жатады (Хедрик және бірл. авт., 2006 ж.).

Шикі мұнайдың тұтқырлығын корреляция арқылы болжауға болады. Пайдаланылған майдың тұтқырлығын болжау үшін ( $\mu_{od}$ ), тұтқырлықты қанықтыру ( $\mu_{ob}$ ) және толық қанықтырмау ( $\mu_{o}$ ) арқылы өлшеу жөніндегі бірнеше әдістер ұсынылды. Корреляция санатына байланысты АМИ градустарындағы тығыздық, температура, қату нүктесі, қысым, қанығу қысымы, газ/сұйықтық арақатынасы және молекулалық салмақ сияқты параметрлер мен қасиеттер пайдаланылады. Осыған сәйкес әдебиетте шикі мұнайдың тұтқырлығын болжауға арналған корреляцияның екі түрі сипатталады: (1) температура, қысым және үлес салмағы сияқты шарттар мен қасиеттерге негізделген және (2) шикі мұнайдың құрамына, қалыпты қайнау температурасы мен қату температурасына негізделген.

Барлық авторлар тұтқырлықты корреляцияларымен бірге болжаудың жоғары дәлдігі туралы айтады. Алайда олар эксперименттік деректердің белгілі бір жиынтығының негізінде әзірленіп, сыналған, ал басқа деректерге сүйену болжамдардың дәлдігін өзгертіп жіберуі мүмкін.

Санчез және бірл. авт. (2014 ж.) шикі мұнайдың динамикалық тұтқырлығын болжау үшін әзірленген корреляцияларды АМИ және температура градустарындағы тығыздық функциясы ретінде салыстырды. Ең жиі қолданылатын корреляцияларды Билом, Беггсом, Гласо, Эгбогой, Картоатмоджо, Эль Шаркави, Насери,

Хоссейном, Аломаиром және Петроски әзірледі (Санчез және бірл. авт., 2014 ж.). Кейбір теңдеулер енгізілген параметрлердің саны (мысалы, Эгбога және Эль Шаркави) немесе Беггс пен Эгбога сияқты математикалық құрылымы (Беггс ұсынған қатынаста қосымша параметрмен) бойынша ұқсас болып келеді. Бұдан басқа, Глассо мен Картоатмоджоның екеуі де температураға байланысты көрсеткіш дәрежесіне қарай АМИ градустарындағы тығыздық мәнін пайдаланады. Алайда, Картоатмоджо, Хоссейн және Аломаир ұсынған теңдеулер тұтқырлықтың жоғары мәніне жетеді, сондықтан ауыр шикі мұнайға қолданылады.

Корреляция авторлары өздері ұсынған теңдеулердің көмегімен нақты болжамдарды алуға болатынын мәлімдесе де, корреляция әдетте АМИ градустарындағы тығыздықпен және оны әзірлеу үшін пайдаланылғандардан өзгеше температуралық диапазонмен шикі мұнайға қатысты жұмыс істемейді.

Авторлар корреляцияларды салыстыру үшін АМИ (12.4–43°) градустарындағы тығыздықтың кең диапазонымен шикі мұнайдың 12 түрін пайдаланған. Ауыр мұнай үлгілерінде тұтқырлық мәндері ұлғайған кезде барлық корреляциялардың жаңылысу үрдісі анықталды, сондықтан ауыр шикі мұнайдың тұтқырлығын есептеу үшін нақты корреляция қажет. Осылайша, АМИ градустарындағы тығыздық функциялары болып табылатын екі коэффициентті қамтитын жаңа корреляция ұсынылды. Жаңа корреляция басқалардан өзгеше тұтқырлық мәндерін пайдалана отырып тексерілді. Жарияланымдардың ақпаратын және жеке деректер жинағын пайдалана отырып тексерілді. Жарияланымдардың ақпаратын және жеке деректер жинағын пайдалана отырып нәтижелерді салыстыру бұрын тіркелген басқа корреляциялармен салыстырғанда ең жақсы болжамдылықты көрсетті. Алынған корреляция қарастырылатын АМИ (12.4–43.0°) градустарындағы тығыздық 21,1°-ден төмен, тіпті басқа жарияланған корреляцияларға қарағанда жоғары болған кезде байқалады. Сондықтан ауыр және аса ауыр мұнайдың тұтқырлығын болжау үшін мынадай корреляция ұсынылады (Санчез және бірл. авт. 2014 ж.):

$$\mu = a \exp(b/T^3)$$
(1.4)  
$$\alpha = 2.0 \times 10^{-5} \text{ AMH}^3 - 4.0 \times 10^{-3} \text{ AMH}^2 + 0.1226 \text{ AMH} - 0.7626$$
(1.5)

$$a = 3.9 \times 10^{-5} \text{ AM} \text{M}^{-3} - 4.0 \times 10^{-5} \text{ AM} \text{M}^{-2} + 0.1226 \text{ AM} \text{M} - 0.7626$$
(1.5)

$$b = 9.1638 \times 10^9 \text{ AMH}^{-1.3257} \tag{1.6}$$

мұнда динамикалық тұтқырлық сантипуазбен берілген, *Т* - Кельвин градустарындағы абсолютті температура, ал *а* және *b*-АМИ градустарындағы тығыздыққа байланысты коэффициенттер.

**1.3.4.2 Шикі мұнай қоспаларының тұтқырлығы.** Шикі мұнайды араластыру мөлшері анағұрлым аз шикі мұнайдың сату бағасын немесе қайта өңделуін арттыру мақсатында жиі қолданылады. Шикі мұнай ең аз шығынмен талаптарға жауап беретін аралас шикі мұнай өндіру мақсатында сапалы және қымбат мұнаймен араластырылады.

Мұнай өңдеу кәсіпорындары әдетте шикі мұнайдың қандай түрлерін араластыру керектігін және тұтқырлықтың немесе басқа да қасиеттердің қажетті мәніне жету үшін қандай көлемдік қатынаста болу керектігін алдын ала білгісі келеді. Осылайша, шикі мұнай қоспаларының тұтқырлығын болжау эксперименттік емес, математикалық мәселе болып табылады. Бұл араластыру қағидаларының көмегімен орындалады.

Әдебиетте араластырудың барлығы 26 қағидасы туралы айтылады (Сентено және бірл. авт.) (2011 ж.), оларды тұтқырлықты есептеу үшін пайдаланылатын параметрлердің саны мен типі бойынша, сондай-ақ қажетті эксперименттік ақпарат бойынша жіктеуге болады.

- • *Таза араластыру қағидалары*. Таза араластыру қағидаларын қолдану оңай, өйткені олар компоненттердің эксперименттік тұтқырлығын және Аррениус, логарифм, Бингам, Кендалл және Монро, сызықтық, Краго, Рейд және Кирино сияқты көлем бірліктеріндегі немесе салмақтық үлес бірліктеріндегі қоспалардың құрамын ғана талап етеді.
- Коспаның тұтқырлығы көрсеткішімен араластыру қағидалары. Бұл қағидалар бензиннен вакуумдағы қалдыққа дейінгі барлық мұнай компоненттерінің тұтқырлығын болжау үшін әзірленген. Осы жіктемеге әрбір компоненттің Рефутас индексін (ПВС<sub>i</sub>: қоспаның тұтқырлығының көрсеткіші немесе қоспаның тұтқырлығының саны) және қоспаның Рефутас индексін (ПВСβ) пайдаланатын Рефутас индексі әдісі жатады. Шеврон теңдеуі - ПВСβ есебін қамтитын араластыру қағидасының тағы бір мысалы.
- Косымша параметрлермен араластыру қағидалары. Араластыру қағидаларының бұл түрі, әдетте, математикалық әдістермен алынатын қосымша параметрлерді есептеуді қамтиды. Бұл қағидалардың қатарына Вальтер, Латур, Ледерер, Шу, Исикава ұсынған қағидалар, төбе, дәреже заңы, Барруфет және Сетиадарма, ASTM D341 әдісі, Туу және Буллс, Панченков, Рейк және Лима оңтайландырған қағидалар кіреді.

- Екілік өзара әрекеттесу параметрімен араластыру қағидалары. Екілік өзара әрекеттесу параметрін қамтитын тұтқырлықты бағалауға арналған өрнектерді Ван дер Вик, Грюнберг және Ниссан, сондай-ақ Тамура мен Курат сияқты бірнеше авторлар ұсынды. Макаллистер қоспа тұтқырлығының белгілі мәндері бойынша есептелетін өзара әрекеттесудің екі параметрін қамтитын әдісті ұсынды. Бұл әдіске сәйкес, өзара әрекеттесу параметрлері кері температурамен сызықтық негізде өзгертіледі. Осылайша, егер осы шамалардың мәндері екі температура кезінде белгілі болса, тиісті кестелерден басқа температуралардағы мәндерді есептеу мүмкіндігі болуы тиіс.
- Артық функциямен араластыру қағидалары. Рэтклифф және Хан қоспаның тұтқырлығын компоненттердің абсолютті тұтқырлығы негізінде есептеді; мінсіздіктен ауытқуларды есептеу үшін артық функцияны қосу қажет. Ведлейк және Рэтклифф құрылымдық константаның, молекулалық түрлердегі топтар санының және қоспадағы әрбір топтың жекелеген топтарының үлесі негізінде есептелетін артық санға негізделген модель туралы мәлімдейді.

Араластыру қағидалары таза эмпирикалық қағидалардан нақты эксперименттік ақпаратты және күрделі математикалық функцияларға қатысты шешімдерді талап ететін қағидаларға дейін өзгереді. Таза араластыру қағидалары ең қарапайым қағидалар болып табылады. Олар өзінің қарапайымдылығы мен қажетті эксперименттік ақпараттың аз мөлшеріне (тек қоспа компоненттерінің тұтқырлығы мен пропорциясы туралы деректер) байланысты кеңінен қолданылды. Араластыру қағидаларының бұл түрі есепті жеңілдететін негізгі математикалық құрылымнан тұрады (мысалы, сызықтық, логарифмдік, кері, дәреже заңы), сондықтан олардың ауыр мұнайдың тұтқырлығын болжаудағы табыстылығын кездейсоқ деуге болады. Қосымша параметрлермен араластыру қағидалары мәндері эксперименттік деректер негізінде есептелген және оларды анықтау үшін пайдаланылатын шарттар диапазоны шегінде ғана жарамды корреляция параметрлері болып табылатын константаларды қосу арқылы таза араластыру қағидаларының қарапайымдылығына ұқсауға тырысады. Осы қағидалардың авторлары таза араластыру қағидаларына қарағанда нақты нәтижелерді береді, сондықтан параметрлер санының артуымен байланысты корреляцияның деректерге көбірек сәйкестігі күтіледі.

Тұтқырлық сызықтық негізде араласпайтыны, ал тұтқырлық функциясы, қоспа тұтқырлығының көрсеткіші араласатыны белгілі. Сызықтық араластыру қоспа тұтқырлығының мәні қоспадағы компоненттер саны бойынша өлшенген компоненттер үшін тұтқырлықтың орташа арифметикалық мәнін білдіреді. ПВС-ға негізделген араластыру қағидалары (Рефутас және Шеврон), негізінен, тұтқырлықты жақсы болжауы тиіс. Бұл шынымен де солай, бірақ тұтқырлығы төмен үлгілер үшін ғана орындалады . Осындай жеткіліксіз сапаның себебі - тұтқырлық өзін массадағы сияқты ұстамайтын аддитивті емес қасиет болып табылады, мысалы қоспалардың мөлшері мен тығыздықты айтуға болады.

Екілік өзара әрекеттесу параметрімен немесе артық функциямен араластыру қағидалары термодинамикалық тұжырымдамалармен сақталады және басқаларға қарағанда жақсы өнімділікке жетуі мүмкін. Кез келген жағдайда параметрлер осы араластыру қағидаларын параметрлердің мәндерін алу үшін пайдаланылатындардан ерекшеленетін басқа үлгілерге қолдануға болатындай эксперименттік деректер мен қоспалардың кең ауқымы бойынша бағалануы тиіс.

Мұнай, әдетте, ньютондық сұйықтықтарға жақын екенін айта кету керек; бірақ бұл мұнай құрамына байланысты болады. Төмен температураларда мұнай тұтқыр болатыны соншалық, Рейнольдс саны күрт төмендейді (логарифмдік тәуелділікке байланысты). Тұтқырлықтың өзгергіштігі тығыздыққа/температураға қарағанда құраммен көбірек байланысты. Осының салдарынан тұтқырлық - теңдеулер бойынша айқындалатын ең сенімсіз қасиеттердің бірі. Процестің коммерциялық симуляторлары бірнеше корреляцияны ұсынады, бірақ олар ауыр мұнайға қатысты нақты емес.

Сентено және бірл. авт. (2011 ж.) таза араластыру қағидалары шикі мұнайдың тұтқырлығын жоғары жүйелі қателікпен бағалайды деген қорытындыға келді. Ең танымал және жиі қолданылатын Рефутас пен Шевронның араластыру қағидалары эксперименттік тұтқырлықтың жалпы қайта бағалауын көрсетеді, ал Вальтер, Эйнштейн және дәреже заңы сияқты қосымша параметрді қамтитын қағидалар тұтқырлықты салыстырмалы түрде төмен қателікпен болжайды. Қағидалардың ешқайсысы шикі мұнайдың барлық түрлеріне арналған тұтқырлықты нақты бағалау мүмкіндігін көрсетпейді, өйткені бағалау және эксперименттік мәндердің арасындағы айырмашылық АМИ азайған сайын өседі. Жеңіл мұнай дистилляттарының қоспаларын талдау әрбір араластыру қағидасының тұтқырлықты болжау қабілеті үлгінің ауыр болуына қарай азаятынын растайды. Нәтижелер ауыр шикі мұнай мен қоспалардың тұтқырлығын болжау дұрыс тәсілді талап ететін күрделі міндет болып табылатынын көрсетеді.

Жақында, Сент және бірл. авт. (2015 ж.) әдеби деректерді пайдалана отырып, шикі мұнай қоспаларының тұтқырлығын есептеу үші Рэтклифф пен Хан әзірлеген әдісті зерттеді. Осы әдісті қолдану үшін келесі теңдеу

арқылы мінсіздіктен ауытқуды есептеу үшін артық функцияны қосу қажет:

$$(\ln \nu)_{\text{real}} = \sum x_i \ln \nu_i \pm (\ln \nu)^E$$
(1.7)

мұнда артық функция былай анықталады:

$$(\ln v)^E = a_{\rm AB} w_{\rm A} w_{\rm B} \tag{1.8}$$

Мысалы, үштік қоспалар үшін екілік қоспаларға арналған үш ықтимал комбинация бар, яғни бағалау қажет үш параметр бар: а<sub>12</sub>, а<sub>13</sub> және а<sub>23</sub>. Осы жүйеге 1.8-теңдеуді қолдану мынаған әкеледі:

$$(\ln v)_1^E = a_{12}x_1^1x_2^1 + a_{13}x_1^1x_3^1 + a_{23}x_2^1x_3^1$$
(1.9)

$$(\ln \nu)_2^E = a_{12}x_1^2x_2^2 + a_{13}x_1^2x_3^2 + a_{23}x_2^2x_3^2$$
(1.10)

$$(\ln v)_3^E = a_{12}x_1^3x_2^3 + a_{13}x_1^3x_3^3 + a_{23}x_2^3x_3^3$$
(1.11)

Бұл теңдеулер жүйесін шешу үшін қоспадағы мұнайдың әрбір түрінің құрамын  $(x_i^j)$  және артық функцияны  $(\ln v)^E$  білу қажет.  $(x_i^j)$  эксперименттік қоспалармен анықталады, ал  $(\ln v)^E$  эксперименттік ақпарат пен 1.7-теңдеуді пайдалана отырып есептеуге болады. Авторлар барлық жағдайда ең жақсы болжамға екілік өзара әрекеттесу параметрін қолдану әдісі арқылы қол жеткізіледі деген қорытындыға келді. Сонымен қатар, параметрлердің алынған мәндері температураға кері тәуелділікке ие, сондықтан температурамен әрбір параметр арасында корреляцияны орнатуға болады және әртүрлі температурадағы қоспалардың тұтқырлығын оңай есептеуге болады.

**1.3.4.3 Басқа қасиеттер.** Қоспалардың тұтқырлығы үшін сипатталған әдісті басшылыққа ала отырып, басқа қасиеттерді есептеу үшін келесі тәсілдер қолданылуы мүмкін:

1. *Аддитивті қасиеттер*. АМИ градустарындағы тығыздық және қоспалардың (күкірт, металдар, азот) мөлшері сияқты массаға тәуелді қасиеттер, олар мынадай сызықтық араластыру қағидасын пайдаланады:

$$\beta_{\rm b} = \sum_{i=1}^{N} y_i \beta_i \tag{1.12}$$

мұнда  $\beta_b$  - бұл қоспаның қасиеті,  $\beta_i$  - бұл «*i*» компонентінің қасиеті, ал *yi* - қоспадағы «*i*» компонентінің көлемдік немесе массалық үлесі.

2. *Аддитивті емес қасиеттер*. Мұндай Рейдтің бу қысымы және тұтану температурасы сияқты массаға тәуелді емес. Аддитивті емес қасиеттерді есептеу үшін, келесі теңдеудің көмегімен мұндай қасиеттің мінез-құлқын сызықты етуге мүмкіндік беретін қасиеттерді араластыру индексі болуы қажет:

$$BI_{b} = \sum_{i=1}^{N} y_{i} BI_{i}$$
(1.13)

мұнда BI<sub>i</sub> - «*i*» компонентін араластыру индексі.

Әдебиетте әртүрлі қасиеттерге арналған араластыру индекстері бар:

Рейд бойынша бу қысымы (РБҚ):  $BI_{RVP} = (RVP)^{1.25}$  (1.14)

Тұтану температурасы (TT): 
$$\log_{10} BI_{FP} = -6.1188 + \frac{2414}{FP - 42.6}$$
 (1.15)

Қату температурасы (ҚТ): 
$$BI_{PP} = PP^{1/0.08}$$
 (1.16)

Анилинді нүкте (AH): 
$$BI_{AT} = 1.124[exp(0.00657 * AT)]$$
 (1.17)

#### 1.3.5 Тұрақтылық және үйлесімділік

Тұрақтылықты/тұрақсыздықты және үйлесімділікті/үйлесімсіздікті анықтау:

- Тұрақтылық. Майдың өзгеріс тудыруы мүмкін жағдайларға қарамастан, өзгермейтін күйде қалу қабілеті, ал тұрақсыздық - бұл шикі мұнайдың уақытқа және/немесе температураға байланысты асфальт шөгінділерін өндіру үрдісі.
- Үйлесімділік. Асфальтендердің флокуляциясын (шөгуін) немесе парафиннің шөгуін тудырмай, әртүрлі

текті шикі мұнайдың екі немесе одан да көп түрін араластыруға болатын дәреже. Әдетте, бір түрдегі шикі мұнай әрқашан үйлесімді болады. Алайда, шикі мұнайдың бір тобы немесе бір типі шегінде де үйлесімсіздік болуы мүмкін. Мұндай жағдайларда үйлесімсіздік проблемаларын болжау елеулі эксперименттік жұмысты талап етеді.

Шөгуден кейін асфальтендерді тез еріту қиын. Сонымен қатар, шөгінді асфальтендер тұрақты сумұнай эмульсияларын, көлік магистральдарының бітелуін, жылу алмастырғыштардың ластануын және дистилляциялық пеш құбырларының апатты коксталуын тудыруы мүмкін.

Тұрақты және үйлесімді болу үшін шикі мұнайдың әртүрлі түрлерінің қоспасының мынадай сипаттамалары болуы тиіс:

- Дайындалғаннан кейін бірден біртекті болуы тиіс
- Қалыпты сақталған жағдайда біртекті болып қалуы тиіс
- Едәуір ауқымда лай өндірмеуі тиіс немесе өндіру үрдісі болмауы тиіс.

Асфальтендер шикі мұнайдың тұтқыр қасиетін және сақтау мен тасымалдау кезіндегі тұрақтылық пен үйлесімділікті бақылауда маңызды рөл атқарады. Бұл әдебиетте әртүрлі көздердегі шикі мұнайды пайдалана отырып, реологиялық зерттеулер негізінде әдебиетте егжей-тегжейлі түсіндірілген. Шикі мұнай әдетте ньютондық сұйықтық болып саналса да, көп мөлшердегі және күрделі асфальтенді молекулалары бар шикі мұнай айқын псевдопластикалық, ньютондық емес мінез-құлық көрсететін болады.

Асфальтендер мұнайдағы мицелла түрінде бар деп есептеледі. Төмен молекулалық асфальтендер ретінде қарастыруға болатын шайырлар мальтендер ретінде де белгілі және басқа құрамдастар үшін еріткіш ретінде әрекет етеді. Осылайша, ауыр мұнай мальтендердің (шайыр) және мицелла түріндегі сұйық көмірсутектердің жоғары молекулалық компоненттерімен бірге асфальтендердің дисперсиялық фазасын қамтиды деп есептеледі. Бұл жағдайда тепе-тең күй бар және мицеллалар пептидтелген (яғни коллоидты диспергацияланған) деп есептеледі. Алайда, егер көміртектің уыт сутегіне қатынасы төмендесе, асфальтендерге сіңірілген шайырлар ішінара кері сіңіріледі. Бұл өзгерістің салдарынан тепе-теңдік өзгереді, мұның өзі асфальтенді бөлшектердің шайырмен толық қоршалмауына және өзара тартылуына әкеледі. Бұл лай сияқты асфальтендердің шөгуімен аяқталады.

Шикі мұнай мен шикі мұнай қоспаларының тұрақтылығын/үйлесімділігін бағалаудың кең таралған әдістері тікелей және жанама ретінде былайша жіктеледі (Спейт, 2001 ж.):

#### 1.3.5.1 Тікелей сынау әдістері

- Дақ әдісімен сынау. Мұнай тұрақтылығын көзбен анықтауға мүмкіндік береді және, сәйкесінше, нәтижелер сәл субъективті болып табылады.
- *Ыстық күйдегі сүзгіштікке сынау*. Майдағы тұнбаның жалпы мөлшері туралы мәлімет береді, бірақ майдың тұрақтылығы туралы ақпарат бермейді.
- *Ксиленді эквивалентке сынау*. Көрсетілген үлгінің тең санымен араластыру кезінде хроматографиялық қағазда біртекті дақты алу үшін изооктанмен қоспадағы ксилолдың қажетті пропорциясын анықтайды. Ксилолдың үлесі төмен болса, үлгінің үйлесімділігі жақсы болады.
- *Үлкен бөтелкемен сынау*. Бұл тест гравиметриялық сипатқа ие, оңай орындалады және тұзды судың шикі мұнаймен сәйкестігін сынауға арналған дәстүрлі стандартты әдіс болып табылады.
- Шайырдың тұрақтылығы. Сақтау кезінде шайырдың түзілуіне бейімділіктің болжамды өлшемі.
- Су, жауын-шашын және тұз мөлшері. Су түбіндегі шөгінділер мен судың мөлшері жоғары болған сайын, тұнбалар мен шөгінділердің түзілу жылдамдығы соғұрлым жоғары болады.

#### 1.3.5.2 Жанама сынау әдістері

- Соңғы немесе элементтік талдау (С, Н, О, N, S, металдар мен күлдің мөлшері). Шикі мұнайдағы азот пен күкірт мөлшері жоғары болған сайын, шөгіндінің түзілуіне бейімділік соғұрлым жоғары болады.
- *Үлес салмағы/ АМИ градустарындағы тығыздығы*. АМИ градустарында тығыздығы төмен шикі мұнай (ауыр мұнай) полярлық/асфальтендік құрамдастар мөлшерінің жоғары болуына байланысты шөгіндінің түзілуіне бейім.
- Тұтқырлық. Шикі мұнайдың тұтқырлығы әдетте процестердің тұрақсыздығы немесе үйлесімділігі өнімдерінің болуына байланысты артады.
- *Қату нүктесі*. Жоғары қату температурасы бар шикі мұнай парафинистік болып табылады және шөгіндінің түзілуін күшейтетін балауыз тәрізді материалдарды түзу үрдісіне ие.
- Асфальтендер. Асфальтендердің мөлшері жоғары болған сайын, әсіресе басқа үйлеспейтін қорлармен араластыру кезінде шикі мұнайдың тұнба түзуге бейімділігі соғұрлым жоғары болады.
- *Жалпы қышқылдық (қышқылдық сан)*. Қышқылдығы жоғары шикі мұнай тұрақсыздық үрдісін көрсетуі мүмкін.
- *Сипаттамалық фактор*. Егер сипаттамалық фактор 12-ден (парафинді) жоғары болса, онда шикі мұнай парафинді шөгінділер түзеді деп күтіледі.

## 1.3.5.3 SARA талдауы негізіндегі әдістер

 Коллоидалды тұрақсыздық индексі (СП). Бұл индекс SARA фракциясына қайта есептегенде асфальтендердің тұрақтылығын білдіреді (қаныққан көмірсутектер, хош иісті қосылыстар, шайырлы заттар, асфальтендер) және асфальтендердің мөлшері мен олардың мұнайдағы тұрақтылығының қолайсыз компоненттері, яғни олардың флокулянттары (қаныққан көмірсутектері) мен пептизациялайтын агенттердің (хош иісті қосылыстар, шайырлы заттар) арасындағы массалық арақатынас ретінде анықталады, олар нақты мұнай түрінде болатын асфальтендердің тұрақтылығына қолайлы компоненттер болып табылады (Асоманинг, 2003 ж.):

> CII = <u>Асфальтендер, % + қаныққан көмірсутектер, %</u> Шайырлы затттар, % + хош иісті қосылыстар, %

КТИ графикте (шайырлы заттар + хош иісті қосылыстар) қарсы (асфальтендер + қаныққан көмірсутектер) ұсынылуы мүмкін. КТИ мәні төмен болған сайын, мұнайдағы асфальтендердің тұрақтылығы соғұрлым жоғары болады. КТИ мұнайдың басқалармен салыстырғанда анағұрлым жоғары немесе төмен тұрақты екенін бағалаудың салыстырмалы әдісін береді. Егер КТИ ≥ 0,9 болса, асфальтендер мұнайда тұрақсыз. Егер КТИ <0,7 болса, асфальтендер мұнайға төзімді. 0,7-ден 0,9-ға дейінгі мәндер үшін тұрақтылыққа қатысты белгісіздік бар.

- *Станкевич графигі (Станкевич және бірл. авт., 2002 ж.).* Екі арақатынастың жиынтық графигі қолданылады: (қаныққан көмірсутектер/ хош иісті қосылыстар) және (асфальтендер/шайырлы заттар). Графиктің бұл түрі тұрақты және тұрақсыз учаскені бөлу арқылы асфальтен қатерін жылдам сәйкестендіруге мүмкіндік береді.
- *Тұрақтылықтың жиынтық графиг (Сепульведа және бірл. авт., 2010 ж.).* Мұнайдың кез келген түріне арналған асфальтендердің тұрақтылығын анықтау үшін төрт график қолданылады:

1. (Шайырлы заттар / Асфальтендер) / (Қаныққан көмірсутектер / Хош иісті қосылыстар) қарсы (Хош иісті қосылыстар / Асфальтендер)

2. (Шайырлы заттар / Асфальтендер) / (Қаныққан көмірсутектер / Хош иісті қосылыстар) қарсы (Шайырлы заттар / Асфальтендер)

3. (Қаныққан көмірсутектер / Хош иісті қосылыстар) қарсы (Шайырлы заттар / Асфальтендер)

4. (Шайырлы заттар / Асфальтендер) / (Қаныққан көмірсутектер / Хош иісті қосылыстар) қарсы (Хош иісті қосылыстар / Қаныққан көмірсутектер / Асфальтендер).

Басқа әдістермен салыстырғанда ТЖГ әдісінің анағұрлым жоғары дәйектілігі белгіленді (КТИ: 72%, Станкевич: 86%).

# 1.3.5.4 Өзге әдістер

- *Де Бур графигі* (де Бур және бірл. авт., 1995 ж.). *Қабаттық жағдайлардағы* мұнай тығыздығының толық қанықпау қысымына қарсы тәуелділік графигі пайдаланылады. Жеңіл мұнай жағдайында жоғары қысым кезінде жоғары тәуекелдер байқалады.
- Хайтаустың титрлеу әдісі (пептизация деңгейі). Мұнай тұрақсыз болғанға дейін қосуға болатын н-гептанның жалпы санын береді. Хайтаустың титрлеууі мұнайдың толуол еритін компоненттерімен ғана жүргізіледі. Әртүрлі концентрациядағы толуолдың үш ерітіндісі изооктан сияқты әлсіз еріткішпен титрленеді. Мұнай салмағы (W<sub>a</sub>), толуол көлемі (V<sub>s</sub>) және изооктан титрантының көлемі (V<sub>t</sub>) флокуляция нүктесінде тіркеледі, онда асфальтендер тек әрбір ерітінді үшін шөгіле бастайды. Флокуляция коэффициенті (ФК) және сұйылту концентрациясы (С) былай есептеледі (Хайтаус, 1962 ж.):

$$\Phi \mathbf{K} = \frac{V_{\mathrm{s}}}{V_{\mathrm{s}} + V_{\mathrm{t}}} \tag{1.19}$$

$$C = \frac{W_{\rm a}}{V_{\rm s} + V_{\rm t}} \tag{1.20}$$

ФК-ның С-ға тәуелділік графигі құрылды және қиылысу нүктелері анықталды (ФК<sub>макс</sub> және С<sub>мин</sub>). Хайтаус параметрлері былай анықталды:

Асфальтендердің пептизациялануы:  $p_a = 1 - \Phi K_{\text{макс}}$  (1.21)

Мальтендердің еритін күші: 
$$p_0 = K\Phi_{\text{макс}}(1/C_{\text{мин}} + 1)$$
 (1.22)

Қалдықтың жалпы үйлесімділігі:  $P = p_0/(1 - p_a) = 1/C_{\text{мин}} + 1$  (1.23)

*p*<sub>a</sub>-ның жоғары мәндері пептизацияланған асфальтендерге сілтейді, ал *P*-ның жоғары мәндері жалпы үйлесімді жүйені көрсетеді. *p*<sub>o</sub>-ның жоғары мәні аралас интерпретацияға ұшырайды. *P* < *l* бар мұнай тұрақсыз мұнай болып саналады.

- Ішкі тұрақтылық (S-мәні). Онда оптикалық құрылғыны пайдалана отырып, мұнай матрицасындағы асфальтендердің ішкі тұрақтылығын сандық бағалау рәсімі сипатталған. Р-мәні әдісіне ұқсас үш параметр анықталады:
- S: Мұнайдағы асфальттендердің пептизациялану жай-күйін анықтайды және үлгінің жаһандық тұрақтылығын сипаттайды. S мәні төмен мұнай асфальтендердің флокуляциясына ұшырауы мүмкін. S мәні жоғары мұнай асфальтендерді пептизацияланған күйде ұстап, араластыру кезінде асфальтендердің флокуляциясына әкелмеуі мүмкін.
- S<sub>a</sub>: Пептизацияланған асфальттендердің ерігіштігіне қойылатын талаптарды ұсынады және асфальттендердің хош иістігін сипаттайды. Басқаша айтқанда, бұл параметр асфальтендердің коллоидты дисперсияда қалу қабілетін айқындайды. S<sub>a</sub> мәні төмен болған сайын, хош иістілігі соғұрлым жоғары болады.
- S<sub>o</sub>: Мұнай пептизациясының күшін анықтайды және шайырлы заттардың хош иістілігі мен олардың ерітіндідегі асфальтендерді ұстау қабілетін сипаттайды. S<sub>o</sub> мәні жоғары болған сайын, хош иістілігі соғұрлым жоғары болады.

# 1.4 МҰНАЙ ТАЛДАУЫ

Шикі мұнайдың талдауы нақты шикі мұнайды сипаттайтын зертханалық (физикалық және химиялық қасиеттері) және эксперименттік деректердің (өнімді дистилляциялау және фракциялау) жиынтығы болып табылады. Тұтас шикі мұнайдың сынамасын талдау атмосфералық және вакуумдық айдау қондырғыларын біріктіру жолымен орындалады, олар қайнаудың шынайы нүктелерін (ҚШН) анықтау үшін қоспаның айдалуын қамтамасыз етеді. Дистилденген фракцияларды айдау аралықтарының мәндері қайта өңдеу өнімдерінің жіктелуіне байланысты анықталады. Шикі мұнайды халықаралық талдауда пайдаланылатын ең көп таралған айдау аралықтары мынадай:

- Тікелей айдалатын бензин фракциясы (ТБФ): ҚБН–71°С
- Орташа тікелей айдалатын нафта (ОТН): 71–177°С
- Ауыр тікелей айдалатын нафта (АТН): 177–204°С
- Реактивті отын (РО): 204–274°С
- Керосин (К): 274–316°С
- Тікелей айдалатын дизельді отын: 316–343°С
- Жеңіл вакуумдық дизельді отын (ЖВДО): 343–454°С
- Ауыр вакуумдық дизельді отын (АВДО): 454–538°С
- Вакуумдық қалдық: 538 +С +

Кейде атмосфералық айдау мазутын (343°С+, ЖВДО, АВДО және вакуумдық қалдық қоспасы) алады және сипаттайды. Сондай-ақ, пайдаланылған мұнай газының көмірсутегіне егжей-тегжейлі талдау жүргізіледі. Мұнай өңдеу өнеркәсібінің әртүрлі салаларында мұнай талдауын көп қолданатын салалар:

• Нақты мұнай өңдеу зауытына арналған шикі мұнайдың сыйымдылығын белгілеу үшін мұнай өңдеу за-

уыттарына егжей-тегжейлі эксперименттік деректерді ұсыну.

- Шикі мұнайдың өнімнің қажетті шығымына, сапасына және өндірісіне сәйкестігін болжау.
- Шикі мұнайды өңдеу кезінде экологиялық және өзге де мәселелердің туындау мүмкіндігін анықтау.
- Қайта өңдеушілерге зауыт жұмысындағы өзгерістер туралы шешім қабылдауға, өнім шығару кестесін әзірлеуге, қайта өңдеу процесін оңтайландыруға және болашақ қайта өңдеу кәсіпорындарын тексеруге көмек көрсету.
- Мұнай өңдеу зауыттарының технологиялық жобасын және жұмыс жобасын дайындау үшін шикі мұнайдың егжей-тегжейлі талдауын инжинирингтік компанияларға жеткізу.
- Компаниялардың мұнай бағасының белгіленуіне ықпал ету және қоспалардың мөлшеріне және басқа да жағымсыз қасиеттерге байланысты ықтимал айыппұлдарды келісу.

Талдау шикі мұнайдың түріне және оның түпкілікті пайдаланылуына байланысты тереңдігі мен күрделілігіне қарай түрленеді. Сынама алу мақсаты тексеру немесе кешенді талдау болуы мүмкін. Белгілі бір эксперименттік ақпарат саны бойынша айтарлықтай ерекшеленетін талдаулардың әртүрлі түрлері бар:

- Каталитикалық риформинг (бензин) және каталитикалық крекинг (дизельді отын) үшін шикізат ретінде пайдаланылатын ағындардың шығымдары мен қасиеттерін қамтитын сынамалар
- Жағармайды және/немесе асфальтты ықтимал өндіру бойынша толығырақ мәліметтер беретін талдаулар
- Дистиляция қисығы (әдетте ҚШН дистилляциясы, шынайы қайнау нүктесі), шикі мұнай және салыстырмалы салмақ қисығы сияқты ең аз ақпаратты қамтитын талдаулар
- Толық болып табылатын және барлық шикі мұнай мен қайнау диапазонының әртүрлі фракцияларының эксперименттік сипаттамаларын, ҚШН қисықтарын, күкірттің үлес салмағы мен мөлшерін қамтитын талдаулар.

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

Ancheyta, J. 2011. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey

Ancheyta, J. 2013. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum, CRC Press – Taylor & Francis, New York.

Ancheyta, J., and Speight, J.G. 2007. Hydroprocessing of heavy oil and residua, CRC Press – Taylor & Francis, New York.

Ancheyta, J., Trejo, F., and Rana, M.S. 2010. Asphaltenes: chemical transformations during hydroprocessing of heavy oils, CRC Press – Taylor & Francis, New York.

Andersen, S.I. 1994. Dissolution of solid Boscan asphaltenes in mixed solvents. Fuel Sci. Tech- nol. Int. 12(11-12):1551–1577.

Asomaning, S. 2003. Test method for determining asphaltene stability in crude oils. Pet. Sci. Technol. 21:581–590.

de Boer, R.B., Leeriooyer, K., Eigner, M.R.P., and van Bergen, A.R.D. 1995. Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors. SPE Prod. Facil. 10(1):55–61.

Centeno, G., Sánchez-Reyna, G., Ancheyta, J., Muñoz, J.A.D., and Cardona, N. 2011. Testing various mixing rules for calculation of viscosity of petroleum blends. Fuel 90:3561–3570. Centeno, G., Sánchez-Reyna, G., and Ancheyta, J. 2015. Calculating the viscosity of crude oil blend by binary interaction parameters using literature data. Pet. Sci. Technol.

33(8):893-900

Hedrick, B.W., Seibert, K.D., and Crewe, C. 2006. A new approach to heavy oil and bitumen upgrading, UOP LLC, Meta Petroleum.

Heithaus, J.J. 1962. Measurement and significance of asphaltene peptization. J. Inst. Pet.

48:45-53.

Matsushita, K., Marafi, A., Hauser, A., and Stanislaus, A. 2004. Relation between relative solubility of asphaltenes in the product oil and coke deposition in residue hydroprocessing. Fuel 83(11–12):1669–1674.

Merdrignac, I., and Espinat, D. 2007. Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art. Oil Gas Sci. Technol. 62(1):7–32.

Murgich, J., Rodríguez, J., and Aray, Y. 1996. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. Energy Fuels 10(1):68–76.

Sánchez, F., Sánchez, G., Ancheyta, J., and Marroquín, G. 2014. Comparison of correlations based on API gravity for predicting viscosity of crude oils. Fuel 138:193–199.

Sepulveda, J.A., Bonilla, J.P., and Medina, Y. 2010. Stability prediction for asphaltenes using SARA analysis for pure petroleum. Rev. Ing. Region 7:103–110.

Sharma, B.K., Sharma, C.D., Bhagat, S.D., and Erhan, S.Z. 2007. Maltenes and asphaltenes of petroleum vacuum residues: physico-chemical characterization. Pet. Sci. Technol. 25(1–2):93–104.

Speight, J.G. 2001. Handbook of petroleum analysis, John Wiley & Sons, New York. Stankiewicz, A.B., Flannery, M.D., Fuex, N.Q., Broze, G., Couch, J.L., Dubey, S.T., and Iyer,

S.D., 2002. Prediction of asphaltene deposition risk in E&P operations, Proceedings of 3rd International Symposium on Mechanisms and Mitigation of Fouling in Petroleum and Natural Gas Production, AIChE 2002 Spring National Meeting, New Orleans, USA, March 10–14, paper 47C, pp. 410–416.

Zhao, S., Kotlyar, L.S., Woods, J.R., Sparks, B.D., Hardacre, K., and Chung, K.H. 2001. Molecular transformation of Athabasca bitumen end-cuts during coking and hydrocracking. Fuel 80(8):1155–1163.

# 2

# АУЫР МҰНАЙДЫ ГИДРОТАЗАЛАУҒА АРНАЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ

# **2.1 КІРІСПЕ**

Эртүрлі мұнай кен орындарында өндірілетін шикі мұнай тұтқырлығы, АМИ градустарындағы тығыздығы, қоспалардың құрамы және дистилляттардың шығымы сияқты қасиеттерімен айтарлықтай ерекшеленеді. Тұтқырлығы жоғары және құрамында күкірт бар шикізат «аса ауыр» немесе «жоғары күкіртті» деп аталады, ал құрамында күкірт аз шикізат «аз күкіртті» деп аталады. Дәстүрлі мұнай өңдеу зауыттарының көпшілігі ауыр немесе жоғары күкіртті мұнайды оның күрделі табиғатына байланысты қайта өңдей алмайды. Екінші жағынан, бүкіл әлемде табиғат қорғау жөніндегі қатаң заңнама енгізілді немесе оны қабылдау жоспарланып отыр. Бұл қатаңдатылған стандарттар тіпті шикізаттың сапасы төмендемесе де, мұнай барреліне шаққандағы бензин мен дизель отынының шығымын төмендетеді. Шикізат сапасы, қайта өңдеу процестерінің конфигурациясы мен күрделілігі айтарлықтай ерекшеленуі мүмкін болғандықтан, әрбір зауыттың отынның ерекшелігіне қатысты жаңа мақсаттарға қол жеткізу жөніндегі жеке стратегиясы болады. Әрбір елде өнімнің жаңа техникалық сипаттамалары әзірленеді, бірақ оларды енгізу уақыты отын майларының өңіріне және шығу тегіне байланысты өзгеріп отырады. Бірнеше қоспалардан басқа, шикі мұнай мен мұнай өндіретін және мұнай өңдейтін кәсіпорындардың төмен құранысты қанағаттандыруға қабілетсіз мұнай өндіретін және мұнай өңдейтін кәсіпорындардың төмен құатымен байланысты.

Гидротазалауды көптеген мұнай өңдеу зауыттары жақсартылған мұнай мен жоғары сапалы отын өндіру арқылы мақсатқа жетуге болатын қолайлы технология ретінде таңдалды. Бұл технологиялық бағытта пайдаланылатын реактордың түріне байланысты оны коммерциялық қолданудың бірнеше нұсқасы бар.

Қозғалмайтын қабаты бар реактор өзінің қарапайымдылығымен тиімді және катализаторлардың бірнеше қабатын пайдаланған кезде катализатордың қолайлы қызмет ету мерзіміне қол жеткізуге болады. Катализатордың дезактивациясы жылдам болатын, құрамында металдар мен асфальтендер бар бастапқы материалдар үшін басқа баламаларға жылжымалы қабаты, қайнайтын қабаты немесе өлшенген тұнба қабаты бар реакторлар жатады. Соңғы екі реакторда катализатор сұйықтық пен газдың жоғары ағысы арқылы псевдосұйық күйде болады. Тұрақты қабатты гидротазалауды қолдану құрамында қоспалары көп және АМИ градустарындағы тығыздығы төмен шикізатты қамту мақсатында кеңейтілді. Мұндай кеңейту шөгінділердің түзілуін азайту үшін орташа конверсия режимінде жұмыс істейтін жақсартылған тұрақты катализаторлар комбинациясымен мүмкін болды (Анчита және бірл. авт 2010 ж.).

Жылжымалы қабатты реакторларда катализатор ауырлық күшінің әсерінен реактор арқылы төмен қозғалады. Жаңа катализатор реактордың жоғарғы бөлігіне түседі, белсенділігі жойылған катализатор реактордың төменгі бөлігіне түседі, ал көмірсутек реактор арқылы қарсы ағынға немесе тура ағынға өтеді. Бұл жүйенің көмегімен жылжымалы қабатты катализаторды үздіксіз немесе мезгіл-мезгіл ауыстыруға болады.

Қайнайтын қабаты бар реакторда катализаторды қосу және жою қалыпты жұмыс жағдайында орындалуы мүмкін. Демек, осы реакторда катализатордың қызмет ету мерзімі проблема тудырмайды. Алайда реактор ішіндегі гидродинамикаға байланысты сұйықтықтың рециркуляциясы елеулі болып табылады, сәйкесінше, реактор тұрақты араластыратын сыйымдылыққа жақын жұмыс істейді, бұл қозғалмайтын қабатты реакторға қарағанда реакцияның неғұрлым төмен жылдамдығына әкеледі. Реактордың бұл түрінің басқа кемшілігі - қатты заттардың кері араласуынан катализатор реактордан шығарылған сайын жаңа және пайдаланылған катализатор деактордан шығарылған сайын жаңа және пайдаланылған катализатордаң қатализатордаң сайын жаңа және пайдаланылған катализатордаң қатализатордаң шығарылған сайын жаңа және пайдаланылған катализатордаң қатализатордаң қаталатардың қарақтардың қақа қаталады.

Өлшенген тұнба қабаты бар реактор мұнай мен катализатордың тығыз байланысына жетеді және қайнайтын қабаты бар реакторға қарағанда кері араласудың аз дәрежесімен жұмыс істей алады. Мұндай реактор үшін өте майда ұнтақтың аз мөлшері қолданылады (әдетте массаның 0,1-ден 3,0%-на дейін ), ол қоспа немесе катализатордың ізашарлары) болуы мүмкін. Катализаторды шикізатпен (ауыр мұнаймен)

Ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларының дезактивациясы: негіздері және моделдеу, Бірінші басылым. ХОРХЕ АНЧИТА.

 $<sup>{\</sup>ensuremath{\mathbb C}}$  2016 John Wiley & Sons, Inc. 2016 жылы John Wiley & Sons, Inc баспасында шығарылды.

араластырады және екеуін де бос реактор арқылы сутекпен жоғары береді. Өлшенген тұнба қабаты бар реакторда ішкі жабдық болмайды және үш фазалы режимде жұмыс істейді. Қатты қоспаның бөлшектері бастапқы сұйық көміртекті фазаға жіберіледі, ол арқылы сутек пен газ тәрізді өнімдер көпіршіктер түрінде тез ағып кетеді. Мұнай мен катализатор бір мезгілде өтетіндіктен, әсер піспектік ағын режиміне ұқсас болады. Жаңа катализатор ауыр мұнаймен реакторға келіп түскенше жіберіледі және реакция аяқталғанда, пайдаланылған катализатор реакторды ауыр фракциямен бірге кетеді де, конверсияланбаған қалдықта қалады.

Әдетте, қозғалмайтын қабаты бар реактор катализатордың тұрақтылығы орташа дистиллятты гидротазалау жағдайында бір жылдан асқан кезде қолайлы. Күтілетін тұрақтылығы бір жылдан кем ауыр мұнайды өңдеу үшін жылжымалы қабаты немесе қайнайтын қабаты бар реакторды пайдаланған абзал. Дегенмен, процесті таңдау шикізаттың құрамына және талап етілетін конверсияға байланысты.

Қайнайтын қабатты реакторлар атмосфералық айдау мазуты, вакуумдық қалдықтар және ауыр майлар (олардың барлығында асфальтендердің, металдардың, күкірттердің және тұнбалардың ізашарларының мөлшері жоғары) сияқты аса күрделі бастапқы материалдарды жеңіл және құнды өнімдерге айналдыра алады. Бұдан басқа, осы типтегі реакторлар гидротазалау, сондай-ақ гидрокрекинг функцияларын орындай алады; осылайша олар қосарлы мақсаттағы реакторлар деп аталады. Қайнайтын қабатты реактордың сипаттамаларын болжау кезіндегі проблемалардың бірі шикізат құрамы және катализатордың қасиеттері туралы деректерден басқа, қарқынды жұмыс температурасы мен қысым жағдайындағы қабаттың гидродинамикалық сипаттамаларын (псевдосұйылту жылдамдығы, қабаттың кеңеюі және ағынның көпіршікті режимі) білу қажет. Бұл қасиеттер қоршаған орта жағдайында мұқият зерттелген болса да, жоғары температура мен қысым жүйелері туралы деректер көп жоқ (Руиз және бірл. авт., 2004 ж., 2005 ж.).

Қайнайтын қабатты катализаторлар реактордағы сұйық фазамен суспензиялауды жеңілдету мақсатында көлемі 1 мм-ден кіші түйіршіктерден жасайды (Коляр және Уисдом, 1997 ж; Корти және бірл. авт., 1999 ж.). Катализатор бөлшектерінің механикалық беріктігі, көлемі мен пішіні қатаң талаптарға сәйкес болуы тиіс екендігін қоспағанда, жылжымалы қабатты және қайнайтын қабатты катализаторлар қозғалмайтын қабатты реакторда пайдаланылатын катализаторларға химиялық тұрғыдан өте ұқсас.

Өлшенген тұнба қабаты бар реакторлар катализаторды өнімдерден бөлуді талап етеді, бұл қосымша технологияларды қажет етеді.

Әдетте, егер бастапқы шикізат жеңіл мұнай (орташа дистиллят) болып табылса, қозғалмайтын қабатты реактордағы гидротазалау катализаторының қызмет ету мерзімі бірнеше жылды құрайды. Алайда, ауыр мұнайды гидроөңдеуге арналған катализатордың тұрақтылығы көбірек пайдаланылған сайын төмендей береді (ЦУ). Дезактивация уақытының шамамен алғандағы шкаласы және технологиялық реактордың типі арасындағы арақатынас 2.1-кестеде келтірілген (Мулейн және бірл. авт., 2001 ж.).

Қозғалмайтын қабаты бар ауыр мұнайды гидротазалау катализаторы үшін негізгі проблема оның белсенділігі болып табылады, ол ЦУ бар катализатордың белсенділігін төмендетеді, мұның өзі ақша мен уақыт шығынын білдіреді. Күтілетін дезактивация катализатордың бетіндегі металдар (негізінен Ni, V) мен кокс шөгінділерінен туындайды (Абси Халаби және бірл. авт., 1991 ж.; Муегдж және Массот, 1991 ж.; Фуримски және Массот, 1993 ж.; Кіт және Массот, 1993 ж.; Анчита және Рана, 2005 ж.), бұл катализатордың белсенділігін жоюдың орнын толтырып, конверсияны қалаған деңгейде ұстап тұру мақсатында реактордың қарқындылығын арттыру (яғни реактор температурасының жоғарылауы), ақырында жұмысты тоқтату және катализаторды ауыстыру кажеттілігін туындатады. Осылайша, катализатордың дезактивациясы немесе катализатор белсенділігінің уақыт өте келе жоғалуы ауыр мұнайды гидротазалау кезіндегі тұрақты проблема болып табылады. Әдетте, дезактивация кокспен немесе белсенді учаскелерде және/немесе саңылау аузында металл шөгумен жүреді. Көміртек тұнуына алып келетін дезактивация көмірсутекті өңдеу кезінде катализатор бетіне жинақталатын және жабысатын көміртек шөгінділерінің әртүрлі типтерінен орын алуы мүмкін. Екінші жағынан, металл сульфидтерінің дезактивациясы беттік белсенді учаскелерді бітеу немесе саңылауларды бітеу арқылы жүргізіледі деп саналады. Кокс та, металл сульфидтері де белсенділіктің жоғалуына, немесе каталитикалық учаскелердің бітелуіне, немесе диффузиялық шектеулердің туындауына ықпал етеді. Сондықтан дезактивация жылдамдығы мен механизмдерін анықтау үшін кокс пен металдарды тұндыру үшін пайдаланылған катализаторларды сипаттау қажет.

Белсенділігін жою	Реактор түрі	Регенерация түрі	Бастапқы шикізат	
ұзақтығы				
жылдар	ҚнҚР	Регенерациясыз	Орташа дистиллят	
айлар	ҚнҚР	Ажырату кезінде	Ауыр мұнай	
апталар	ҚнҚР-АР, ЖыҚР	Баламалы	Ауыр мұнай	
минут-тәулік	ПСҚР, ӨТҚР	Үздіксіз	Ауыр мұнай	
секунд	ААР (оқпан)	Үздіксіз	Ауыр мұнай	

2.1-кесте. Белсенділігін жою уақытының шамамен алғандағы шкаласы және реактордың түрі

ҚнҚР, қозғалмайтын қабаты бар реактор; АР, аралық режим; ЖыҚР, жылжымалы қабаты бар реактор; ПСҚР, псевдосұйылтылған қабаты бар реактор; ӨТҚР, өлшенген тұнба қабаты бар реактор; ААР, ауыспалы ағыны бар реактор. *Дереккөз*: Мулейн және бірлескен авторлар материалдары бойынша (2001 ж.).

Белсенділігін жою каталитикалық учаскелердегі органикалық бөлшектердің бәсекелі адсорбциясынан да болуы мүмкін. Сондай-ақ, пайдаланылған катализаторлардың құрамында қатты адсорбцияланатын азот қосылыстарының едәуір мөлшері бар екені белгілі (Цойтен және бірл. авт. 1991 ж.). Осылайша, катализатордың дезактивациясы бір мезгілде үш механизм бойынша жүреді: кокстау, металды тұндыру және субстраттың өзара әрекеттесуі. Әрбір механизм мен әрбір процесс үшін дезактивацияның нақты жылдамдығы катализатордың қасиеттеріне, сутектің парциалды қысымына, бастапқы шикізаттың қасиеттеріне және процесс жағдайларына байланысты.

# 2.2 ГИДРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

# 2.2.1 Катализатор тасымалдағышы

Металдар мен асфальтендердің жоғары мөлшеріне байланысты, ауыр шикі мұнайды қайта өңдеу мақсатында катализаторлардың каталитикалық учаскелерге осындай ірі молекулалардың кірігуіне мүмкіндік беру үшін кең саңылаулары болуы тиіс. Алайда, кеуек санының көбеюі бет ауданының азайып, меншікті белсенділіктің төмендеуіне әкеледі. Ауыр шикізат материалдары үшін дұрыс саңылау саны маңызды болып табылады, себебі катализатордың қызмет ету мерзімін ұзарту мақсатында металды ұстап тұру қабілеті жоғары болу қажет, ол өз кезегінде, металдың коксталу және шөгу салдарынан тез төмендейді. Демек, катализатордың құрылымдық қасиеттері беттің ауданы мен химиялық құрамына қарағанда маңызды болуы мүмкін.

Ауыр шикізатты гидротазалау және гидрокрекинг үшін катализатор тасымалдауыштары маңызды рөл атқарады. Осыған байланысты толығымен шөгілген белсенді фазаны пайдалану үшін шикізат молекулаларының тиісті диффузиясын қамтамасыз ететін, беттің тиісті құрамына және құрылымдық қасиеттері қасиеттерге әкелетін дайындаудың қолайлы тәсілдерінің көмегімен тасымалдағыштың жақсартылған композицияларын әзірлеу бойынша күш салынады. Мысалы, Лак (1991 ж.) су тазалауға арналған таптырмас катализатор бола алатын, түрлі техникалық және экономикалық өлшемдерге жауап беретін тасымалдағыштың ішкі қасиеттері туралы мәлімдеді:

- Белсенді емес қосылыстардың түзілуімен өзара әрекеттесусіз жоғары дисперсті немесе микрокристалды фазаларда VI және VIII топтағы оксидтерді тұрақтандыру
- Жоғары дисперсті фазаларда тиісті сульфидтерді тұрақтандыру
- Жоғары тазалық немесе, кем дегенде, кездейсоқ қоспалардың белсенді фазаға қандай да бір теріс әсерінің болмауы.
- Өңделетін шикізатпен тасымалдағыштың жанама реакцияларының болмауы
- Катализатор жұмысына тасымалдағыштың белсенді учаскелерінің оң үлесі
- Саңылаулардың жеңіл реттелетін құрылымы және беттің меншікті ауданы (БМА)
- Реакция және регенерация жағдайындағы термотөзімділік
- Жақсы механикалық беріктікке ие қолайлы пішінді (түйіршіктер, экструдаттар және т. б.) оңай қалыптастыру мүмкіндігі
- Төмен құны
- Пайдаланылған катализаторлардан металдарды алудың жанама әсерлерінің болмауы.

Гидротазалау катализаторлары үшін, алюминий тотығы ең жиі қолданылатын тасымалдағыш болып табылады, өйткені ол жоғарыда аталған барлық сипаттамаларды қамтиды. Алюминий тотығының алуан түрі бар; γ-алюминий оксиді - әмбебап және кең қолданылатын каталитикалық тасымалдағыш болып табылатын алюминий тотығы гиббситтің, бемиттің термиялық ыдырауы немесе коллоидты гельдердің шөгуі арқылы алуға болады (Лак, 1991 ж.). Алюминийдің гамма тотығының беткі ауданы үлкен, су тазалауда қолданылатын температура жағдайында тұрақты, сфераларда немесе экструдаттарда оңай түзіледі және арзан болып келеді. Саңылаулардың аз санын, беткі ауданын, саңылауларды бөлу және алюминий тотығының саңылаулар көлемін оксигидроксидті кристалдардың физикалық параметрлері арқылы нақты реттеуге болады. Беткі ауданы - алюминий тотығын жабатын саңылаулар көлемінің аймағы 2.1-суретте анық көрсетілген. Алюминий тотығының қышқылдық-негізгі сипаты белсенді фазаның ізашарын сіңдіруде маңызды рөл атқарады. Алюминий тотығының қышқылдық қасиеттері алюминий катиондарымен толық үйлестірілмеген (Льюистің қышқылдық орталықтары).

Алюминий тотығын тасымалдағыш зертханада оңай дайындалуы мүмкін немесе коммерциялық компаниялардан көп мөлшерде сатып алынуы мүмкін. Әдетте, зертханада алюминий тотығын дайындау алюминий нитратының көмегімен жүзеге асырылады (Рана және бірл. авт. 2004 ж.). Алюминий сульфаты да бірнеше зерттеу үшін пайдаланылды, бірақ сульфат-ионның болуына байланысты үстіңгі бетінде жоғары қышқылдық пайда болады, бұл кокстың пайда болуына және катализатор тұрақтылығының нашарлауына әкеп соғады. Әдетте, зертханада алюминий тотығын дайындау үшін келесі қадамдар орындалады:

- 1. Тұндыру
- 2. Гидротермалды түрлендіру (тозу)



**2.1-сурет** Коммерциялық алюминий тотығын тасымалдауышлар бетінің ауданына қатысты саңылау көлемі (Лак материалдары бойынша (1991ж.).

- 1. Центрифугалау және сүзу
- 2. Шаю
- 3. Кептіру
- 4. Тасымалдағышты қалыптастыру (ұсақтау, уату, экструдаттар және т. б.)
- 5. Кептіру
- 6. Күйдіру.

Жоғарыда аталған қадамдардың әрқайсысы түпкі тасымалдағыштың қасиеттеріне ерекше әсер етеді; мысалы, құрылымдық қасиеттерге тұндырушы ортаның pH өзгерісі әсер етеді (1999 ж., Перего және Вилла), тозу кезеңі мен гидротермалдық жағдайлар да соңғы қатты заттың қасиеттеріне ықпал етеді (Мулейн мен бірл. авт. 1993 ж.).

#### 2.2.2 Химиялық құрамы

Егер қоспаларды жоюдың жоғары деңгейі талап етілсе, катализатордың химиялық құрамы мен физикалық

қасиеттері (Фуримски, 1998ж.) шешуші мәнге ие. Ауыр фракцияларды гидротазалау кезінде катализатордың конструкциясы үшін асфальтендер мен металдар санының маңызы зор. Саңылау катализатордың белсенділігі мен қызмет мерзімін анықтайды. Сонымен қатар, катализатордың гидркрекинг жүргізуге жеткілікті қышқылдығы болуы тиіс, бірақ шамадан тыс кокстау үшін емес. Ауыр фракциялар шығу тегіне байланысты ерекшеленеді, оларды гидротазалауға арналған ортақ катализатордың оңтайлы сипаттамаларына жету үшін тасымалдағыштың қышқылдығы мен саңылауын мұқият жобалау қажет.

Гидротазалау катализаторының тасымалдағышы катализатордың белсенділігімен пайдалы немесе зиянды өзара іс-қимылдарға экеліп, белсенді компонентпен өзара әрекеттеседі, яғни сульфидті катализаторларды гидротазалау реакцияларының жылдамдығы мен селективтілігіне тасымалдағыштың сипаты әсер етеді (Скотт және бірл. авт. 1987 ж.). Тасымалдағыш мен белсенді фаза-прекурсорлар арасындағы осындай өзара іс-қимыл тұз-прекурсорлар ерітінділерінің химиялық құрамы, белсенді фазаларды тұндыру әдісі, тасымалдағыштың изоэлектрлік нүктесі, pH сіңдіруі және қыздыру температурасы сияқты бірнеше факторға тәуелді болады (Принс, 1992 ж.; Вакс және бірл. авт. 1993 ж.; Кабе және бірл. авт., 1999 ж.). Мысалы, Рамирес пен бірлескен авторлар (2004 ж.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> тасымалдағыштағы Ti әлектрондық жылжу әсерінің нәтижесінде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> аралас оксидтеріне салынған NiMo және NiW катализаторларының гидродесульфурациясы мен сутектендіру жылдамдығын арттыратының көрсетті. Осылайша, тасымалдағыш мен белсенді компонент арасындағы электрондық өзара іс-қимыл катализаторлардың белсенділігі мен селективтілігін өзгерте алады. Тасымалдағыш белсенді компонентке де әсер ете алады, басқалармен салыстырғанда бір кристаллографиялық жазықтықтарды экспонаттауға ықпал етеді. Тасымалдағыштың белсенді фазасының морфологиялық өзгерістері де белсенді металл тасымалдағыштың өзара әрекеттесуін өзгерту мүмкін.

Әдебиетте гидротазалау катализаторларына арналған тасымалдағыштар көп болса да, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ке енгізілген СоМо және NiMo катализаторлары экономикалық себептер бойынша, гидротазалау процестері мұнай өңдеу зауыттарымен қолданыла бастаған уақыттан бастап маңызды рөл ойнайды. Әртүрлі аморфты және кристалды материалдар гидротазалау катализаторларына арналған тасымалдағыш ретінде ұсынылды. Олардың арасында, жоғарыда айтылғандай, аралас оксидтер текстуралық қасиеттердің қызықты ауқымын және белсенді фазалармен әртүрлі өзара әрекеттесуді ұсынады.

Тасымалдағыштың әсері бойынша жұмыстың көп бөлігі модельдік молекулаларды қолдану арқылы жүргізілсе де, көмірден алынған шикі мұнай мен сұйықтықтарды гидротазалауда тасымалдағыштардың әртүрлі жүйелері аз сыналды. Олардың арасында мыналардың қызықты ерекшеліктері байқалды:

• TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Нисидзима және бірл. авт., 1986; Райо және бірл. авт., 2004; Рамирез және бірл. авт., 2005; Рана және бірл. авт., 2005а; Майти және бірл. авт., 2003а)

- SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Майти және бірл. авт., 2003b)
- $MgO-Al_2O_3$  (Калош және бірл. авт., 2004)
- ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рана және бірл. авт., 2005b).

Гидротазалауда аралас оксидтер негізіндегі катализаторларды пайдалану жаңалық емес. SiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> (Хансфорд, 1964 ж.) және Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> (Джаффе, 1968 ж.) сияқты бастапқы аралас оксидтер қышқыл табиғатына байланысты гидрокрекингте қолдану үшін әзірленді. Бұл тасымалдағыштар әдетте Al және Ti тиістi тұздарын тұндыру арқылы дайындалып, артынан шайылып, кептiрiлiп, қыздырылған. Кейiнiрек гидрокрекингте цеолиттi тасымалдағыштар бақылаудың күрделi емес тәсiлi немесе қышқылдықтың өзгеруi (қышқыл учаскелерiнiң саны мен күшi) салдарынан басым болды. FAU, ZSM-5, эрионит және морденит пайдаланылды. Олардың арасында Y-цеолит көбiрек қолданылады, өйткенi оның кең саңылаулары бар (ван Вен, 2002 ж.), әйтсе де ZSM-5, эрионит және морденит саңылаулардың кiшi диаметрiне байланысты ауыр мұнайды қайта өңдеуде шектелген. Дегенмен, алюминий тотығына цеолиттiң аз мөлшерiн енгiзу өнiмнiң селективтiлiгiне және конверсиясына елеулi әсер етуi мүмкiн.

Соңғы уақытта MCM-41 және SBA-15 сияқты кремний диоксидінің негізіндегі мезосаңылаулы материалдар қызықты құрылымдық қасиеттеріне байланысты (бетінің ауданы 1000 м<sup>2</sup>/г және саңылаулардың диаметрі 3,0-10 нм) назар аударды. Әйтсе де, олардың гидротермиялық тұрақтылығының нашар болуына байланысты ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларына арналған тасымалдағыш ретінде коммерциялық пайда әкелуі екіталай.

## 2.2.3 Пішіні және өлшемі

Тасымалдағыштардың және катализаторлардың пішіні мен мөлшері коммерциялық гидротазалау катализаторын дайындау кезіндегі маңызды параметрлер болып табылады. Катализатордың жақсы сипаттамаларына қол жеткізу үшін қатализатордың өлшемі мен пішінін шикізаттың қасиеттерімен, реактордың технологиясымен және түрімен үйлестіру қажет. Ауыр фракциялар жағдайында осы бастапқы материалдардағы ірі молекулаларды гидротазалау кезінде пайда болатын диффузия проблемаларына байланысты катализатордың пішіні мен өлшеміне ерекше назар аудару керек. Диффузиямен бақыланатын реакцияларда диффузия жылдамдығы реакция жылдамдығына қарағанда аз екені белгілі. Сәйкесінше, реагенттердің радиалды концентрациясының тік профилі түйіршіктер радиусының бойымен белгіленеді және катализатордың ірі бөлшектерін пайдалану катализатор бөлшектерінің орталық бөлігінің пайдаланылмауына әкелуі мүмкін, өйткені реагенттер катализатор бөлшектерінің орталығына жеткенше химиялық түрлену нәтижесінде таусылады. Кей жағдайда молекулалардың диффузия жолын азайтып, катализатордың тиімділік көэффициентін арттыра отырып, бұл проблеманың алдын алуға болады. Іс жүзінде бұған бөлшектердің диаметрін кішірейту арқылы қол жеткізуге болады. Алайда бөлшектердің өлшемін кішірейтуге арналған шектеу бар, содан кейін барып бөлшектер ыдырайды. Бұл шекке бөлшек диаметрі 0,8 мм-ге (1/32 дюйм) жеткен кезде қол жеткізіледі. Әйтсе де, катализатордың мұндай ұсақ бөлшектері қозғалмайтын қабаты бар реактордағы қысымның барынша ауытқуын туындататынын ескеру қажет.

Сыртқы бетінен катализатор бөлшектерінің ортасына дейінгі реагенттердің ұзақ диффузиялық жолының проблемасы әртүрлі пішіндегі катализаторды (сұрыптау) пайдалану арқылы ішінара жойылуы мүмкін.

Бөлшектердің өлшемін анықтау және бағалау әртүрлі пішіндегі катализатор бөлшектерінің салыстырмалы белсенділігін салыстыру үшін пайдалы. Бұл өте ауыр шикізатты өңдеу кезінде өте маңызды. Бұл жағдайда процестің неғұрлым қатаң талаптары қажет, сондай-ақ көптеген қолданыстағы гидротазартқыштар катализатор қорына қатысты жеткілікті әзірленбеген. Бұл ретте реактордың сол көлемінде катализатордың көп белсенділігін алу қажет. Белсенді катализаторларды енгізу шешіммен ұсынылады. Алайда, ауыр фракциялар жағдайында гидротазалау реакциялары диффузиямен шектелгендіктен, қабаттың көлеміне неғұрлым жоғары белсенділігі алу үшін катализатор пішінін жақсарту қажет. Көптеген мұнай өңдеу зауыттары үшін мұның шешімі цилиндрлік пішіннен көп қабатты катализаторларға көшу болды. Катализаторға әртүрлі пішінді беру үшін әртүрлі әдістер қолданылады (Стайлз, 1983ж.; Ричардсон, 1989 ж.; Ле Пейдж және бірл. авт. 1987 ж.; Мулейн және бірл. авт., 1993 ж.). Әдетте, үлкен саңылаулардан, бөлшектердің кіші диаметрінен және үлкен сыртқы ауданнан тұратын катализатордың көп қабатты түрлері қолайлы болып табылады (Купер және бірл. авт. 1986 ж.Бартольди және Купер, 1993 ж.).

Купер мен бірлескен авторлар (1986ж.) ауыр арабтық ВГО-ны гидротазалау кезінде катализатордың түрлі пішіндерінің салыстырмалы гидродесульфурациялық белсенділігін салыстырды. Олар көлемнің бетке қатынасы бірдей катализаторлар ( $V_p/S_p$ ) тиімділіктің бірдей факторларына ие, сондай-ақ катализаторлардың физикалық және химиялық қасиеттері бірдей болған жағдайда катализатордың фунтына шаққанда бірдей белсенділікке ие деген қорытындыға келді. Салыстырмалы көлемді белсенділікке (СКБ) келетін болсақ, катализатордың цилиндрлік емес пішіндері қуыстардың жоғары үлесін көрсетеді, демек, осындай  $V_p/S_p$ , қатынасы бар цилиндрлік катализаторларға қарағанда қабаттың төмен көлемді белсенділігін көрсетеді. Алайда, каталитикалық қабатта қысымның төмендеуі өнеркәсіптік қолданыс үшін де маңызды. 3 келтелі катализатор қабатының фуынта қысымның төмен ауытқуын береді. Кей жағдайда бұл қысымның бірдей түсуін беретін бөлшектердің бірлескен қызметі үшін маңызды.  $V_p/S_p$ -ға қарсы қысымның төмендеуі негізінде катализатордың төраңда қысымның төмендеуі қолданыс үшін де катализатор қабатының бірдей түсуін беретін бөлшектердің бірлескен қызметі үшін маңызды.  $V_p/S_p$ -ға қарсы қысымның төмендеу графиктерімен  $V_p/S_p$ -ға сҚБ тәуелділігінің графиктерін зерттей отырып, қысымның бірдей төмендеуі негізінде катализатордың әртүрлі пішінін біріктіруге болады.

2.2-кестедегі нәтижелер төмен диффузиялық шектеулер болған кезде бөлшектердің тиімді мөлшерінің азаюы белсенділіктің ұлғаюына аз әсер ететінін көрсетеді (Купер және бірл. авт. 1986 ж.). Осылайша, бұл жағдайда реакторды неғұрлым көп катализатормен толтырған абзал. Бұл тығыз жүктеме және қабаның саңылаулары аз цилиндрлік катализаторлар қолайлы дегенді білдіреді. Керісінше, күрделі диффузиялық шектеулер болған кезде, жоғары сыртқы беті бар шағын бөлшектер қысымның осы төмендеуі үшін ең жақсы сипаттамаларды береді. Басқа жағдайда цилиндрге қарағанда жоғары белсенділік катализаторды қолмен жүктеу кезінде алынды. Жалпы алғанда, қалыпталған катализаторлар бөлшектердің өлшемін азайта отырып, тиімділік коэффициентінің айтарлықтай өсуіне қол жеткізу мүмкін болған кезде, цилиндрлерге қатысты жақсартылған жұмыс сипаттамаларын береді.

2.2-КЕСТЕ. Гидрокүкіртсіздендіргіш белсенділікке бөлшектердің өлшемі мен пішінінің әсері

Пішіні	Цилиндр	Цилиндр	Цилиндр	Сақина	Эллипс	3-кел- телі	Ұсақтал- ған
НД <sup>а</sup> , мм	0.83	1.2	1.55	1.62	1.9	1.0	0.25-0.45
ВД⁵, мм	-	-	-	0.64	1.0		
Ұзындығы, мм	3.7	5.0	5.0	4.8	5.0	5.0	
$V_{\rm p}/S_{\rm p}$ , мм	0.189	0.268	0.345	0.233	0.262	0.295	~0.04
Белсенділігі <sup>с</sup>	9.7	7.9	5.7	8.7	8.4	8.2	14.

<sup>а</sup>Сыртқы диаметрі

<sup>ь</sup> Ішкі диаметрі

<sup>с</sup> Катализатордың салмағы негізінде (ауыр шикі мұнай, 622 К, 7 МПа)

Дереккөз: Купер және бірл. авт. материалдары бойынша (1986 ж.)

#### 2.2.4 Саңылауларды өлшемдері бойынша бөлу

Қатты диффузиялық шектеулерде катализатордың өнімділігі де катализатордың саңылауларының мөлшерін арттыру арқылы жақсаруы мүмкін екенін есте сақтау қажет. Шағын молекулалардың қатысуымен ГДС реакциялары үшін саңылаулардың оңтайлы орташа диаметрі (СОД) шамамен 10 нм құрайды, ал гидркрекингтің асфальтендері және ванадийді жою үшін оңтайлы СОД 15-тен 20 нм дейінгі диапазонда болады. Алайда, бұл шикізат түріне қарай өзгеретінін ескеру керек. 2.2-суретте ГДС катализаторлары мен гидродеметализацияға (ГДМ) қажет өшемдер бойынша саңылауларды бөлу мысалы көрсетілген. Қарапайым шешім жоқ сияқты, себебі катализатордың ұсақ бөлшектері диффузия жолдарын азайтады, бірақ олар қабатта қысымның едәуір төмендеуіне әкеледі. Екінші жағынан, кең саңылаулары бар катализаторлар диффузиялық шектеулерге аз ұшырайды, бірақ олардың бетінің ауданы міндетті түрде кіші болады. Сондықтан нақты гидротазалау операциясында қандай нұсқаны пайдалану керектігін анықтау үшін, катализатордың өлшемін, пішінін, саңылаулардың мөлшерін және жүктемесін ескеретін кешенді тәсілді ескеру қажет (Купер және бірл. авт. 1986 ж.). Ауыр фракцияларды гидротазалауға арналған катализатордың тұрақтылығы катализатордың бастапқы белсенділігі сияқты маңызды.

Қысымның едәуір төмендеуімен және каталитикалық қабаттың ластануымен байланысты проблемалар қабатты тиімді өлшемдеу және реактордың ластанған шикізатынан қатты бөлшектерді ұстау үшін реактордың жоғарғы бөлігінде қорғаныш қабаттарын пайдалану арқылы ішінара шешілуі мүмкін. Осылайша, жұмыс кезінде қысымның төмендеуін азайтуға және ағын бойынша төмен орналасқан катализатор қабатын неғұрлым тиімді пайдалануға болады. Белсендірілген боксит немесе алюминий тотығы сияқты саңылаулы қатты заттар қорғаныш қабаттарында пайдаланылады (Волк және Ровести, 1974 ж.; Волк және бірл. авт., 1975 ж.; Хауэлл және Уилсон, 1987г.; Гильберт және бірл. авт., 1996 ж.). Сондай-ақ, магний силикаты сияқты басқа да арзан қатты заттар ұсынылды (Широта және бірл. авт. 1979 ж.).



**2.2-сурет** ГДС және ГДМ катализаторларына арналған өлшем бойынша саңылауларды үлгілік бөлу (Перьес және бірл. авт материалдары бойынша (1986 ж.).

## 2.2.5 Механикалық қасиеттер

Катализатордың механикалық қасиеттері өнеркәсіптік маңызға ие. Катализатор бөлшектерінің катализатор қабатының салмағын ұстап, тиісті жұмысты қамтамасыз ету үшін жеткілікті механикалық беріктігі болуы тиіс. Бұл тұрғыда ауыр фракцияларды гидротазалауға арналған катализаторлар жеңіл шикізатты гидротазалау үшін пайдаланылатын катализаторларға қарағанда көп зардап шегеді, өйткені үлкен саңылаулы түйіршіктің механикалық беріктігі ұсақ саңылауларға қарағанда аз. Қозғалмайтын қабаты бар реактордағы катализатор бөлшектерінің бұзылуы қысымның неғұрлым жоғары ауытқуы, ағынның дұрыс бөлінбеуі және катализатор қабатының бұзылуынан жұмыстың тоқтауы сияқты күрделі проблемаларды тудыруы мүмкін. Уатылуға қанағаттанғысыз тұрақтылық қозғалмайтын қабаттарда ұқсас проблемаларды және қайнайтын қабаттарда катализатордың айтарлықтай жоғалуын тудыруы мүмкін. Сүзгілердің бітелуі катализатордың үйкелуге төмен тұрақтылығының салдары болып табылады. Қайнайтын қабаттар үшін сфералық бөлшектердың уатылуға төзімділігі жоғары және қысымның төмен ауытқуын қамтамасыз етеді.

Негізінен тасымалдағышпен қамтамасыз етілетін катализатордың механикалық және құрылымдық қасиеттерін дайындау сатысында бақылауға болады. Тасымалдағыштың және катализатордың механикалық қасиеттеріне әсер етуі мүмкін факторлар (Оно және бірл. авт., 1983; Снел, 1984а, 1984b, 1984c; Тримм және Станислаус, 1986) мынадай:

- Тұнбаның тозуы
- pH
- рН айналу циклдерінің саны
- Байланыстырушының түрі
- Қыздыру температурасы мен уақыты
- Белсенді компоненттерді тасымалдағышқа қосу әдісі.

Гидротазалау катализаторлары тасымалдағыштың саңылауларының құрамында белсендірілген металдар мен тұздардың ізашарлары бар негізгі немесе қышқыл ерітіндісімен толтыру арқылы дайындалады. Таңдалған pH сіңдіргіш ерітіндіде белсенді металдың қажетті бөлшектерінің түзілуін тудыруы үшін жеткілікті болса да, саңылаулардың қабырғалары ішінара еріп, соңғы катализатордың механикалық беріктігі төмендеуі мүмкін.

#### 2.2.6 Белсенді металдар

Ауыр металдар мен асфальтендердің мөлшері көп ауыр фракциялар үшін катализатордың физикалық қасиеттері (өлшемі, пішіні, саңылау саны және т.б.) химиялық құрамға қарағанда аса маңызды болуы мүмкін, өйткені бұл жағдайда мезо және макро саңылаулардың болуы катализаторды толық пайдалануға қол жеткізуде шешуші мәнге ие. Дегенмен, ГДМ катализаторының функциясын жақсарту үшін химиялық құрамды біраз түрлендіру қажет болуы мүмкін.

Әдебиетте Ni және V сияқты шикізатқа металдардың жоғары концентрациясының зиянды әсері туралы жақсы сипатталған. Осыған орай, металдың жоғары концентрациясына төтеп бере алатын катализаторларды эзірлеу ушін белсенділікке және қызмет ету мерзіміне аз әсер ететін, металлды ұстап тұру қабілетін қамтамасыз ете отырып, айтарлықтай күш салынуы тиіс (Дюкрок, 1997 ж.). Металдарды жою үшін ГДМ катализаторы көптеген металдар бар шайырлы заттар мен асфальтендерді трансформациялауы тиіс. Ұсақ саңылаулы катализатор үшін металдың шөгуі катализатор түйіршігінің сыртқы бетіне жақын жерде жүзеге асады, бұл санылаулардың улануына әкеледі. Екінші жағынан, саңылаулары көп катализаторлар немесе кең саңылаулары бар мультимодальды катализаторлар диффузия және бітелу проблемаларынан қашқақтайды және ГДМ үшін қолайлы. Қызғылт құлау типтес саңылаулары бар тасымалдағыштар қабырғалардың ішкі қабырғаларының болу проблемасынан аулақ, бұл жаңа катализатордың массасына қатысты 100 пайыздық салмақты ұстап тұратын қабілеті бар катализатордың бетінде металдардың біркелкі таралуын қамтамасыз етеді (Морель және бірл. авт., 1997 ж.; Крессманн және бірл. авт., 1998 ж.; Тулуа және бірл. авт., 1990 ж.). Саңылауларының көлемі үлкен және саңылауларының өлшемі бойынша сәйкес бөлінетін катализаторлар асфальтендер мен шайырлы заттарды санылауға диффузиялауға және оларды катализатор учаскелерінде адсорбциялауға мүмкіндік береді. Алайда ГДМ катализаторларында жоғары металл ұстағыш қабілетін алу үшін NiMo белсенді фазасымен қамтамасыз етілетін белсенділікті реттеу қажет. Егер белсенділігі тым жоғары болса, шайырлы заттар мен асфальтендердің диффузиясы жылдамдықты бақылайды да, металл шөгіндісі түйіршіктің сыртқы бетіне жақын металдың едәуір шөгіндісімен біркелкі болады. Дегенмен, қатализатор бетінде көміртектің шөгінділерің азайтып, ГДМ белсенділігін жақсарту мақсатындаін сутектендірудің жеткілікті белсенділігі кажет. Сондықтан белсенділік

пен саңылаулылық катализаторды барынша пайдалануға, қолайлы белсенділік пен қызмет ету мерзіміне қол жеткізу үшін тиісті түрде біріктірілуі тиіс.

Белсенді фазаның құрамына келетін болсақ, жалпы СоМо катализаторлары ГДС үшін тиімдірек, ал NiMo құрамдары сутектендіруге (ГИД) және гидроденитрогендеуге (ГДН) қатысты жақсы белсенділікке ие.

Әдетте, ауыр фракцияларды гидротазалау катализатордың аралас немесе бірнеше қабаттарын пайдалануды талап етеді. Катализатордың құрамы оның каталитикалық қабат жүйесіндегі орнына байланысты болады. Фуримски пен Массот (1999 ж.) аралас және көп қабатты жүктемелерді, көп қабатты және көп сатылы жүйелерді пайдалану жөніндегі әдебиеттерді қарастырды. Екі немесе одан да көп катализатордан тұратын аралас қабатты пайдалану жөніндегі бірнеше жұмыс жарияланды. Бір қабаттағы екі катализатор бөлшектерінің қоспасы, біреуінің жоғары ГДС және ГТН бар, ал екіншісі жоғары гидрокрекинг белсенділігі бар сұйық өнімдерге қатысты жақсы селективтілікті және төмен дезактивацияны қамтамасыз етеді (Хабиб және бірл. авт., 1995 ж., 1997 ж.). Магний тұздарымен сіңірілген алюминий тотығы бөлшектерінің қабатын қосу катализатор қабатының үстіне алюминий тотығы қабатына жақсы сипаттамалар береді (Гарднер және Кукес, 1989 ж.).

Бірнеше қабаттары бар жүйелер үшін бірінші қабат немесе катализатор қабаты әрдайым жоғары ГДМбелсенділікті қамтамасыз етуге арналған, екінші қабат аз ГДМ-ге, бірақ елеулі ГДС-ға арналған, ал үшіншісі гидрокрекинг үшін, сондай-ақ ГДС және ГДМ үшін жауап береді (Фуримски, 1998 ж.) Бірінші қабат үлкен саңылаулары бар катализатордан тұрады, ал екінші және үшінші қабаттар аз саңылау пен үлкен бет көлемін талап етеді. Жер бетінің жеткілікті ауданы 120 Å-дан астам мезосаңылаулармен қамтамасыз етілуі тиіс, бұл ауыр фракцияларға жауап беруге мүмкіндік береді, ал 80-ден 120 Å-ға дейінгі саңылаулардан тұратын беттің үлкен бөлігі бастапқы шикізаттың жеңіл фракциялары үшін жеңіл қолжетімді болады, бірақ қалдық асфальтендер үшін әлдеқайда аз (Дюкрок, 1997). Әрбір қабаттың құрамы шикізаттың құрамын және катализатор белсенділігінің жойылуының әрбір қабат үшін күтілетін әртүрлі деңгейлерін назарға алуы тиіс.

Әртүрлі құрамдары бар бірнеше қабаттан тұратын жоғарғы сараланған жүктеме қабаттарының катализатор жүйелерін пайдалану бойынша бірқатар жұмыстар жарияланды. Қабаттар бір реакторда болғанда, олар бірдей температура мен қысымда жұмыс істейді (Фуримски және Массот, 1999ж.). Ауыр фракциялар үшін кейде үш қабат қажет (Хенсли және Куик, 1984 ж.; Гарднер және бірл. авт. 1987 ж.).

Әртүрлі реакторларда орналасқан бірнеше қабаттарды пайдалану әмбебап, бірақ қымбат болып табылады. Бұл жағдайда әр қабаттың жұмыс жағдайлары (қысым және температура) өңделетін шикізатқа сәйкес өзгеруі мүмкін. Осы сызбанұсқасының артықшылықтарының бірі - бір реактордан шыққан ағындардың бір бөлігі қалған шикізатты келесі реакторға берер алдында алынуы мүмкін. Мысалы, осы сызбанұсқасының көмегімен бірінші сатыдағы ағын сулардан жеңіл фракцияларды алып тастауға болады, осылайша екінші реакторға берудің парафинді сипатын азайтады; бұл екінші реакторда асфальтендер сияқты ауыр компоненттерді тұндыру мүмкіндігін азайтуы мүмкін.

Кейде ауыр фракциялар проблема тудыратыны соншалық, тіпті оларды қозғалмайтын қабаты бар реакторларда өңдеу мүмкін болмайды. Осы проблеманы шешу үшін қайнайтын қабаттың реакторларын бірізді (Маунс, 1974 ж.) немесе қозғалмайтын қабаты бар реакторларда қайнайтын қабаттың реакторларымен бірге пайдалануға бірнеше патенттер ашылды (Хаммер және Клем, 1975 ж.; Кунеш, 1982ж.). Бірнеше реакторлық жүйелерді пайдалану шикізаттың сутекпен және катализатормен тиімді байланысын қамтамасыз ететін өңдеу сызбанұсқасын белгілей отырып, шикізатты гидротазалауды жақсартуға мүмкіндік береді. Мысалы, Харрисон мен бірлескен авторлар (1994ж.) сипаттаған көп қабатты реакторда қоректендіргіш сутек екінші қабатқа беріледі, ал екінші қабаттан шығатын Н2 газы бірінші қабатқа беріледі. Бірінші қабаттан түсетін газ үрленіп, үшінші қабатқа беріледі.

# 2.3 КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ СИПАТТАМАЛАРЫ

Катализатордың нақты құрамының сипаттамасын түсіну үшін жаңа және пайдаланылған катализаторларды толығырақ сипаттау қажет. Ауыр мұнайды гидротазалау үшін пайдаланылатын катализаторлар негізінен  $\gamma$  алюминий тотығына салынған Со немесе Ni қозғалатын Мо және W сульфидтерi болып табылады, сондай-ақ цеолиттер, кремний диоксидi және кремний диоксидi-алюминий тотығы сияқты кейбiр басқа да тасымалдағыштар қолданылады. Кей жағдайда Ti, P, B немесе басқа металдар сияқты модификаторлар беткi қасиеттердi реттеу үшін қосылады.

## 2.3.1 Белсенділік

Катализатордың ең маңызды қасиеті - оның қолайлы өнеркәсіптік жылдамдықпен реагенттердің қалаулы

түрленуіне жету қабілеті болып табылады. Сонымен қатар, бұл түрлендіру ұзақ уақыт бойы тұрақты жұмысын сақтап, жұмыс циклінің соңында катализаторды регенерациялау мүмкіндігімен талап етілетін селективтілікпен жүзеге асырылуы қажет. Төменде сипаттамаларды анықтау әдістері негізінде катализатордың өнімділігін бағалау үшін нақты түсіну қажет маңызды тұжырымдамалар келтірілген:

- Белсенділік. Жалпы жылдамдық константасының шамасымен немесе адсорбция коэффициентіне көбейтілген меншікті жылдамдық константасының өнімімен сипатталады. Жылдамдықтың теңдеуі белгісіз болғандықтан, белсенділікті концентрацияның, қысымның, моль санының немесе молекулалардың реактордың нақты түріне арналған жұмыс шарттарының берілген жиынтығында уақыт бірлігінде өзгеруі ретінде бағалауға болады.
- Селективтілік. Тізбекті және параллель реакциялар үшін селективтілік белсенділіктер арақатынасынан бағалануы мүмкін немесе негізгі реагенттің тіркелген конверсиясы кезінде шығым ретінде көрсетілуі мүмкін.
- Тұрақтылық. Катализатордың қызмет ету мерзімі оның тұрақтылығы мен регенерациясына байланысты. Катализатордың тұрақтылығы, әдетте, катализатордың осы жүктемесіне және шикізатты беруге арналған екі регенерация арасындағы уақыт ретінде көрінеді.
- Регенерациялану. Бұл қолайсыз белсенділік деңгейлерін жоғалтпастан немесе дәйекті регенерация арасындағы циклдар ішінде тым төмен жұмыс уақытына жетпестен, катализатор өтуі мүмкін регенерация саны.

Жоғарыда аталған барлық факторлар реакторлардың әртүрлі түрлерінде, негізінен мерзімді, тұрақты араластырғыш және түтікшелі үздіксіз жұмыс істейтін сыйымдылықтармен бағаланады. Белсенділікті, селективтілікті, салмақ ауыстыру шектеулерін және т.б. бағалауға қатысты маңызды аспектілерді Вейнгаарден мен бірлескен авторлар қарастырды (1998ж.).

Өнеркәсіпте қолдану үшін каталитикалық қабаттың өлшемдерін бағалау мақсатында түйіршіктердің морфологиялық сипаттамаларын анықтау өте маңызды. Катализатор түйіршіктерінің морфологиялық сипаттамаларының арасында пішіні, түйіршіктелген құрамы, қаңқа тығыздығы және қабаттың тығыздығы бағалануы тиіс. Сонымен қатар, жаншу, тозу және үйкелу кедергісі сияқты механикалық қасиеттерді белгілеу қажет. Бұл қасиеттерді зертханада ASTM түрлі әдістерін пайдалана отырып оңай өлшеуге болады (ле Пейдж және бірл. авт. 1987 ж.).

# 2.3.2 Құрылымдық қасиеттер

Катализатордың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу тасымалдағыш мен катализатордың құрылымы (жаңа және пайдаланылған), химиялық элементтердің құрамы, каталитикалық химиялық бөлшектердің сипаты мен құрылымы, сондай-ақ белсенді фазалардың жай-күйі мен дисперсиясы туралы білімді талап етеді. 2.2-кестеде катализаторлардың сипаттамаларын анықтау үшін жиі қолданылатын кейбір әдістер көрсетілген (Монтарнал және Ле Пейдж, 1967ж.).

<b>A 1</b>		TA	1		•		
		Κ οπο πμροπορ πο	NULTER CHINESE	VIINALIST THE TRA TA	OUTOTTONIII	TO THOM AT	OTODI
4		NATA.INSATUD.IA	плын шизика-	алымиялык к	асиеттерин		сер
	1100100		Property which which we have a second				· • • • • • • • •

Қасиеттері	Әдістері
Химиялық элементтердің	Стандартты химиялық талдау
құрамы	Рентген флуоресценциясы
	Эмиссиялық спектрометрия
	Атомдық абсорбция
	Жалын спектрометриясы
	Нейтрондық активация
	ЭДС
Каталитикалық химиялық	Рентген сәулелерінің дифракциясы
қосылыстардың сипаты мен	Электрондардың дифракциясы
құрылымы	ядролық магниттік резонанс (ЯМР)
	Электрондық парамагнитті резонанс (ЭПР)
	Спектр аймағындағы ИК-да Раман шашырау спектроскопиясы
	Ультракүлгін және көрінетін аймақтардағы спектроскопия
	Магниттік әдістер
	Термогравиметриялық талдау (11 1)
	Дифференциалдық-термиялық талдау (Д11)
	Мессоауэр спектроскопиясы
10	Рентиендик фотоэлектронды спектроскопия (др5)
Құрылымдық қасиеттер	БЭТ әдістері
	Порометрия
Шашыраңқы белсенді	Хемосорбция
заттардың жай-күйі	Рентген сәулелерінің дифракциясы
	Электрондық микроскопия
	Магниттік әдістер
	Химиялық әдістер
Б	Электрондық микросхемалар талдауышы
Белсенді беттің сапасы	Хемосороциялық кинетика
	Флэш-десороция
	Адсороция жылулығы
	түрлт-түстт қоспалау ЭПР
	ИК-спектроскопия
Электрондық қасиеттер	ЭПР
· · ·	Өткізгіштігі, жартылай өткізгіштігі
	Электрондарды алу жөніндегі функциялар

Дереккөз: Монтарнал және ле Пейдж материалдары бойынша (1967 ж.).

Ауыр шикізат порфириндер немесе қысқаш тәрізді қосылыстар түрінде болатын Ni, V, Fe сияқты және т.б. бірнеше металдан тұрады. Гидротазалау процесінде бұл металдар сульфидтерге (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>S<sub>2</sub> және V<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) айналады және катализатордың бетінде мөлшері 2-30 нм кристаллдар түрінде тұнады. Өтпелі металдардың бұл шөгінді сульфидтері каталитикалық орталықтардың санын азайтады, реактивті молекулалардың катализатордың ішкі бетіне тасымалдануына кедергі жасайды және, сайып келгенде, катализатор кеуектерінің толық бітелуін тудырады. Осы себепті ауыр мұнайды гидротазалау жағдайында катализатордың құрылымдық қасиеттерінің сипаттамаларын анықтау өңдеуге жататын үлкен молекулаларды ескере отырып, зор маңызға ие. Катализаторлардың құрылымдық қасиеттері инертті газдардың, әдетте сұйық азот температурасы жағдайындағы азоттың физикалық адсорбциясы бойынша белгіленеді. Саңылаулардың жалпы көлемі мен саңылаулардың өлшемі бойынша таралуы азот адсорбциясы-десорбциясының физикалық изотермасы бойынша есептеледі. Алайда, ауыр мұнай катализаторларының құрылымдық қасиеттерін бағалау үшін физикалық адсорбция әдістерін пайдалану мүмкін емес, өйткені олар макросаңылаудың үлкен үлесін қамтиды, бұл физикалық адсорбция бойынша саңылауларды өлшемдері бойынша бөлуді сынапты порозиметриянмен өлшеу қажет(Грегг және Синг, 1982ж.; Леофанти және бірл. авт. 1994 ж.).

Сынапты порозиметрия саңылаулардың 7,5–1,5 × 10<sup>4</sup> нм (2000 атм) диапазонындағы өлшемдер бойынша таралуын алу үшін қолданылады. Осы техникамен жұмыс істегенде саңылаулардың көлемі 3,0 см<sup>3</sup>/г-дан жоғары кремний диоксиді сияқты кейбір материалдарда саңылау қабырғалары біраз бұзылуы болуы мүмкін (Риттер және Дрейк, 1945 ж.; Лоуэлл, 1980 ж.)..

Бастапқы ылғалдау әдісі катализатор кеуектерінің көлемін бағалауға арналған қарапайым және сенімді әдістердің бірі. Қатты зат ерімейтін сұйықтықтың, әдетте саңылауларды толтыру үшін жеткілікті судың немесе көмірсутектердің көлемін сіңіреді. Бұл әдіс басқа әдістер жұмыс қолданылмайтын жоғары саңылауды кремнеземге пайдаланылуы мүмкін (МакДэниэл және Хоттови, 1980 ж.).

#### 2.3.3 Сыртқы қасиеттер

Химиялық реакция катализатордың бетінде орын алса да, барлық беті белсенді емес, себебі беттің жалпы ауданының бөлігі белсенді фазамен қамтылады. Іс жүзінде, тіпті белсенді фазалардың барлық беті белсенді емес, себебі реакция белсенді фазаның белгілі бір бетінде болады. Қышқыл катализаторлар жағдайында қышқыл орталықтары беттің аз бөлігін алып қана қоймай, сонымен қатар беріктігі мен сипатына қарай ерекшеленуі мүмкін (Льюс немесе Брендтед).

Катализатордың жұмысын түсіну үшін белсенді учаскелер мен олардың сипатын білу қажет. Жалпы алғанда, атомдық немесе молекулалық деңгейде катализатор бетінің сипаттамалары туралы ақпарат бере алатын әдістерді екі топқа бөлуге болады:

- 1. Молекулалық зондтарды қолдану әдістері
- 2. Катализатордың бетін тікелей зерттеу әдістері.

Көлемді, гравиметриялық, статикалық және динамикалық хемосорбция, адсорбциялық калориметрия, адсорбцияланған молекулалардың спектроскопиясы, температуралық-бағдарламаланатын адсорбция (ТБА) және температуралық-бағдарламаланатын десорбция (ТБД) әдістері бірінші топқа жатады. 2.4-кестеде әрбір әдістеме бойынша алынған қалған ақпарат және сандық талдау мүмкіндігі келтірілген.

Әдіс	Деректер	Сандық талдау
Көлемді адсорбция	Қысым функциясы ретінде адсорбаттың саны	Иә (жоғары дәлдікті)
Гравиметриялық адсорбция	Салмақ функциясы ретінде адсорбаттың саны	Иә (жоғары дәлдікті)
Динамикалық адсорбция	Қайтымсыз адсорбаттың саны	Иэ
Калориметрия	Жабу функциясы ретіде абсорбция жылулығы	Иә (жоғары дәлдікті)
Фурье-түрлендірумен ИК-спектроскопия	Беттік және адсорбаттық функционалдық топтар	Мүмкін
Раман спектроскопиясы	Беттік және адсорбаттық функционалдық топтар	Мүмкін
Көрінетін және инфрақызыл аймақтағы спектроскопия	Адсорбция қоздырған беткі топтардың жергілікті ортасы	Мүмкін
ТБА, ТБД	Температураға байланысты адсорбцияланған (ТБА) немесе десорбцияланған (ТБД) қосылыстардың саны	Иә
ТБД-МС	Температураға байланысты десорбцияланған қосылыстардың саны мен құрамы	Иә
ТБД-ИК	Температура функциясы ретінде беттік түрлердің құрамы	Иә

**2.4-КЕСТЕ.** Молекулалық зондтарды пайдалана отырып, беттің сипаттамаларын анықтаудың негізгі әдістері

Дереккөз: Леофанти және бірл. авт. материалдары бойынша (1994 ж.).

FTIR (Фурье-түрлендірумен ИК-спектроскопия) сияқты жоғарыда аталған әдістердің бір бөлігі реакция жағдайында бетті тікелей бақылау үшін жергілікті жерде зерттеу мақсатында пайдаланылуы мүмкін (Топсе, 2006ж.).

Жалпы алғанда, екінші топтың әдістемесі қымбат және мамандандырылған. Бұл әдістер сәулеленуге ұшыраған кезде қатты дененің реакциясын өлшеуден тұрады. Жаңғырық сәулеленудің шашырауы немесе жұтылуы немесе сәулеленудің басқа түрін шығарумен ілесе жүретін жұтылуы болуы мүмкін. 2.5-кестеде осы әдістердің кейбір сипаттамалары берілген.

Сондай-ақ, төменгі энергия электрондарының дифракциясы (ТЭЭД), тұнықтығы жоғары электрондардың энергия шығынының спектроскопиясы (ТЖЭЭШС) және рентген сәулесінің жұтылуын зерттеуге арналған ұзын жұқа құрылым (РСЖЗҰЖҚ) сияқты басқа да әдістер қолданылады. Құламалы сәуле және реакция бойынша осы әдістердің жіктемесі мен сипаттамасын Деланне берді (1984 ж.).

Беттік спектроскопия әдістерінің арасында рентгендік фотоэлектронды спектроскопия (РФС) кеңінен қолданылады, өйткені ол беттегі түрлі атомдардың саны және олардың тотығу дәрежесі туралы маңызды

ақпарат бере алады.

Соңғы жылдары электрондық микроскопияның дамуы каталитикалық және басқа да зерттеушілерге бөлшектердің пішінін, мөлшері бойынша таралуын, құрылымдық ерекшеліктері мен белсенді фазаның қолданылатын түрлері туралы химиялық ақпаратты бақылауға және талдауға мүмкіндік берді. Қатты беті бар жоғары энергетикалық электрондық шоғырдың өзара әрекеттесуі қатты үлгінің табиғатын зерттеу үшін пайдаланылатын растрлық электрондық микроскопия (РЭМ) төмен энергияның электрондық шоғырын (әдетте 20-30 кэВ) пайдаланады және үлкей үлкейтілген үлгінің суретін алу үшін қолданылады. Жарық түсіретін электрондық шоғырымен сәулеленеді. Дифракцияланған электрондар үшін жеткілікті жоғары энергияның электрондық шоғырымен сәулеленеді. Дифракцияланған электрондар үлгінің дифракциялық суретін алу үшін және материалдың құрылымы туралы ақпарат алу үшін қолданылады. Өткізілген электрондар қатты дененің атомдық құрылымы және қатты үлгіде болатын ақаулар туралы ақпарат алу мақсатында талданатын бейнелерді қалыптастыру үшін пайдаланылады. Катализаторлардың сульфидтелген және басқа да түрлерін талдау үшін пайдаланылатын осы және басқа да беттік әдістер туралы қосымша ақпаратты аңықтамалық оқулықтардан алуға болады (Деланне, 1984 ж.; Вакс, 1992 ж.; Топс және бірл. авт., 1996ж.).

		<u>^</u>	-	•
Әдіс	РФС	ОЭС	ҚИМС	ИШС
Қоздыру	Фотондар	Электрондар	Иондар	Иондар
Жауап қайтару	Электрондар	Электрондар	Иондар	Иондар
Ақпарат	Беттің атомдық құрамы Атомдардың табиғаты мен байланысы	Беттің атомдық құрамы	Беттің атомдық құрамы Жақын тәртібі	Беттің атомдық құрамы
Іріктелген моноқабаттар	2-20	2-20	1-3	1
Сандық талдау	Юэ	Мүмкін	Мүмкін	Жоқ

				•
	νοονοπμαπον γγγμο άσττι	u punattama nanliu aulik <sup>,</sup>	гауман аан паншеты	I ATICTON
$\mathbf{Z}$	υσεκυπηλιαύ πομε σει π	η υπιαι ι ανιαπαυρία απρικ	ιανμική υαμπαπρικί β	адистси
	1 1	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	•	/ <b>`</b>

РФС, рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия; ЭЫҰ, Оже-электронды спектроскопия; МСВИ, қайталама иондардың масс-спектрометриясы; ИШС, иондық шашырау спектроскопиясы.

Қиын

Жок

Жок

Дереккөз: Леофанти және бірл. авт. материалдары бойынша (1994 ж.).

Киын

Осы әдістердің көбісі сульфидті гидротазалау катализаторларының сипаттамаларын анықтау үшін пайдаланылды; сульфидті катализаторлардың құрылымдық сипаттамалары ЖТЭМ (Деланне, 1985 ж.; Хенсен және бірл. авт., 2001г.; Эйсбутс және бірл. авт., 2005 ж.), РФС (Принс және бірл. авт., 1989 ж.), ДТСРСП (Будар және бірл. авт., 1983 ж.), РЖЭМ пайдалану арқылы алынды (Лоритсен және бірл. авт., 2004г.; Карлсон және бірл. авт., 2004 ж.).

Сульфидті катализаторлардағы үйлестіріліп-қанықпаған учаскелердің (ҮҚУ) саны мен дисперсиясы сульфидтердің (ТЗВ-С) температуралық-бағдарламаланған қалпына келтіруді және оттек, NO және CO сияқты зонды молекулалардың адсорбциясын пайдалану арқылы анықталды (Массот және Муралидхар, 1982 ж.; Портела және бірл. авт., 1995 ж.; Травер және бірл. авт., 2001 ж.; Эдуар және бірл. авт., 2003 ж.; Рамирез және Гутиэррэз-Алехандре, 1998 ж.; Ояма және бірл. авт., 2004 ж.; Чой және бірл. авт., 2004 ж.). Кей жағдайда ГДС катализаторының белсенділігі бар молибденмен немесе промоторлармен байланысты ҮҚУ саны арасындағы корреляция алынды. Ауыр мұнайды гидротазалағыш жаңа катализаторлардың сипаттамаларын химиялық және/немесе спектроскопиялық жолмен анықтау басқа гидротазалау катализаторларына өте ұқсас (Топс және бірл. авт., 1996 ж.).

Катализатор бетіндегі кокс сульфидтері мен металдардың шөгуі туралы ақпарат алу үшін ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларының пайдаланылған сипаттамалары айқындалды. Рентгендік дифракция (РД) және ТЗВ майя мұнайын гидротазалау кезінде пайдаланылатын өнделген катализаторлар үшін металл сульфидтерінің бар екендігін растады (Рана және бірл. авт., 2004а, 2005с). Металдар сульфидтерін Смит пен Вэй (1991а) белсенділігі жойылған катализатордағы модельдік молекулалар ГДМ-на арналған ЖЭМ, ЭРС (РЭЭМ және РФС) қолдану арқылы сипаттады (1985ж.), сондай-ақ Такеучи мен бірлескен авторлар V<sub>2</sub>S<sub>3</sub> фазасы ұзындығы 100 нм ине тәрізді немесе өзек тәрізді кристалдарда байқалған ауыр мұнай ГДМ-да пайдаланылатын катализаторларда РД, ЭСР (электронды спиндік резонанс) және РЭМ көмегімен сипаттады. Тулуа мен бірлескен авторлар (1987ж.) никель ванадиймен [Ni (V<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)] әрдайым байланысты екенін, ал оның

Газ

атмосферасы

кристаллдары тасымалдағыштың бетіне перпендикуляр өсетінін хабарлады. Осы металдардан басқа, СА, Mg және Fe сульфидтері катализатордың сыртқы бетінде тұнады (Госселинк, 1998ж.) және катализатор саңылауларын бітеуде маңызды рөл атқара алады.

Пайдаланылған катализаторлардың белсенділігі белсенді учаскелердің жұмысында тұнған металдардың рөлін анықтау мақсатында гидротазалау катализаторлары пайдаланылған модельді молекулалардың реакцияларының көмегімен сипатталған (Митчелл және Валеро, 1982 ж.; Моралес және Гальяссо, 1982 ж.; Вейткамп және бірл. авт., 1984 ж.; Уэйр және Вэй, 1985г.; Митчелл жәнее бірл. авт., 1985 ж.; Дэжон және бірл. авт., 1984 ж.; Уэйр және Вэй, 1985г.; Митчелл жәнее бірл. авт., 1985 ж.; Дэжон және бірл. авт., 1990 ж.). Дэжон мен бірлескен авторлар (1990ж.) шөгілген ванадийдің бір бөлігі таза алюминий тотығына шөгілген ванадий арқылы толуолды сутектендіруге қабілетті екенін растады. РФС шөгілетін элементтердің дисперсиялық және химиялық жағдайын бағалау үшін пайдаланылды. Леду мен бірлескен авторлар (1987ж.) NiMo коммерциялық катализаторына салынған ванадий бойынша ГДС мен ГТМ белсенділігі туралы хабарлады. Басқа жұмыста ЭСР және ЯМР (ядролық магнитті резонанс) көмегімен расталды, ванадий және никель порфириндерінің аз мөлшері кәдімгі NiMo--катализаторының тиофенді ГДС-белсенділігіне қатты әсер етеді (Леду және Хантзер, 1990 ж.).

Вейссман және Эдвардс (1996ж.) әртүрлі бензин және дизельді отын ағындарын пайдалана отырып, реакция ұзындығының және ауырлық дәрежесінің әртүрлі әсеріне ұшыраған алюминоксидті тасымалдағыштардағы гидротазалағыш никель-молибденді және кобальт-молибденді катализаторлардың бірқатар өнеркәсіптік сипаттамаларын айкындалы. Жана және пайдаланылған қатализаторлардың сипаттамалары шикізат ретінде дизельді отынды пайдалана отырып ГДС мен ГТН белсенділігіне, шөгінділердің химиялық талдауына, порозиметрияға және тұнықтығы жоғары жарықтандыратын электрондық микроскопияға (ТЖЖЭМ) негізделген. Сонымен қатар, катализатордағы шөгіндінің сипаттамалары <sup>13</sup>С ЯМР-ға негізделген. Белсенділігінің жойылуы негізінен көміртек шөгінділері есебінен жүргізілгені анықталды. МоS, фазасының құрылымындағы ЖЭМ бақылауындағы өзгерістер белсенділіктің өзгеруіне ықпал еткен жоқ. Көміртектің екі түрі пайдаланылатын шикізатқа байланысты. Шикізат ретінде дизельді отынды пайдалану шағын көміртек шөгінділерінің түзілуіне алып келді, бұл ГТН белсенділігінің едәуір жоғалуына, бірақ ГДС белсенділігінің аз ғана жоғалуына алып келді. Жеңіл шикізатпен (нафтамен) өңдеу аса тығыз емес көміртектің шөгуіне әкелді, бұл азот пен күкірттің көміртектің жүктемесіне пропорционалды түрде жойылуын азайтады. Кейбір басқа да соңғы зерттеулер ауыр мунайды және нақты шикізаттың басқа да түрлерін гидротазалауға арналған қатализаторлардың өнімділігі мен сипаттамаларына жүргізілді (Галаррага және Рамирез де Агудело, 1992 ж.; Калош және бірл. авт. 2004 ж.; Майти және бірл. авт., 2004 ж.; Рана және бірл. авт., 2004а, 2005b, с, d; Рамирез және бірл. авт., 2005 ж.).

# 2.4 АУЫР МҰНАЙДЫ ГИДРОТАЗАЛАУҒА АРНАЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ ӘЗІРЛЕУДІҢ ЖАЛПЫ АСПЕКТІЛЕРІ

Катализатордың құрамы ауыр мұнай шикізатының қасиеттеріне, мысалы, металдың төмен жүктемесіне және саңылаулардың үлкен диаметріне сүйене отырып анықталады. Алайда тасымалдағыштың табиғатын (қышқылдық немесе негізгі) таңдау ЦУ-мен катализатордың селективтілігіне және тұрақтылығына негізделген. Катализатордың негізгі қасиеттеріне қосымша сыртқы морфологиясы (пішіні мен өлшемі) және механикалық касиеттері маңызды. Бұл қасиеттерден басқа өнеркәсіптік масштабтың техникалық және экономикалық аспектілері зор маңызға ие. Осылайша, өнеркәсіптік катализаторларды әзірлеу зертханада дайындалған бірнеше құрамның көмегімен ғана алуға болмайтың ақпараттың елеулі көлемін талап ететін эволюциялық процесс болып табылады. Әртүрлі журналдарда тұрақты жарияланатын негізгі зерттеулерге арналған көптеген жұмыстар бар, бірақ олардың көбісі осы катализаторлардың коммерциялық қолданысын түсіндірмейді, яғни, бұл катализаторлар өнеркәсіптік процеске мүлде қолданылмайды немесе катализаторлардың құны тым жоғары. Сондықтан өнеркәсіптік катализаторларды дайындау шеберлікті қажет ететін салалардың бірі болып табылады. Катализатордың құрамы туралы көптеген негізгі ақпарат тасымалдағышты дайындау, белсенді металмен сіндіру, оны кептіру және қыздыру негізінде жатыр. Катализатор қасиеттерінің көбісі тәуелсіз емес. Осылайша, егер олардың біреуі жақсарту мақсатында өзгертілсе, басқа қасиеттер де өзгертілуі мүмкін, бірақ міндетті түрде бірдей әсермен өзгертілмейді. Егер шикізат орташа дистилляттар диапазонында болса, гидротазалауда катализатордың тұрақтылығы аса маңызды емес, бірақ ауыр шикі мұнайды пайдалану кезінде катализатордың тұрақтылығы жұмыс кезіндегі көміртек пен металл шөгінділерінің белсенділігінің жойылуына байланысты киындык тулырады. Сәйкесінше, тасымалдағыш маңызды рөл атқарады, өйткені ол қатализатордың құрылымдық қасиеттерін және белсенді металдардың шашырауына арналған бетті қамтамасыз етеді.

#### 2.4.1 Тасымалдағыштарды дайындау

Катализатордың каталитикалық тиімділігі тасымалдағыш және белсенді металл сияқты оның әртүрлі компоненттеріне байланысты. Әдетте белсенді фазаның мінез-құлқына тасымалдағыш материалының типі әсер етеді. Сондықтан белсенді фазалармен, қышқылдық-негізгі қасиеттермен, құрылымдық қасиеттермен, тұрақтылықпен, экструзия қасиеттерімен және өнеркәсіптік масштабтағы құнмен өзара әрекеттесу критерийлеріне сәйкес тасымалдағыштың оңтайлы материалын таңдау қажеттілігі туындайды. Бұл қасиеттер катализатор ауыр мұнайды гидротазалау үшін пайдаланылатын кезде күрделене түседі. Сондықтан, ауыр мұнайды гидротазалау үшін сөң көп қолданылатын тасымалдағыш барлық қасиеттерді назарға ала отырып, алюминий тотығы болды. Алюминий тотығы TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> және MgO сияқты басқа оксидтердің аз мөлшерімен (5-10% масс) бірге де катализатордың тасымалдағышы ретінде қолданылады. Бұл тасымалдағыштардың негізгі компоненті көрнекті механикалық қасиеттерімен, белсенді фазалармен (Мо, W, Co, Ni) өзара әрекеттесу сипатымен және ерекшеленетін *ү*-алюминий тотығы болып табылады. Орташа дистилляттарды немесе модельді молекулаларды гидротазалау катализаторларына қарағанда, ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларынаң белсенді фазаларға ғана емес, сонымен қатар қатты заттың құрылымдық қасиеттеріне де байланысты.

Катализатор бөлшектерінің көлемі, саңылаулардың диаметрі және саңылаулардың өлшемі бойынша таралуы ауыр мұнайды гидротазалауға арналған қолайлы катализаторды әзірлеу кезіндегі негізгі проблемалар болып табылады. Катализатордың бұл сипаттамалары тасымалдағыштың материалдарынан алынды. Катализатордың кажетті текстуралық қасиеттерін, саңылау көлемі мен бетінің ауданын алюминий көзін (алюминийдің кәдімгі нитраты) және тұндырғыш агенттерді араластырған кезде алюминий-оксидті тасымалдағышты дайындау кезінде бақылауға болады. Құрылымдық қасиеттерді қоспалар, тозу, шаю, кептіру және қыздыру арқылы да бақылауға болады. Бұл тұрғыдан, қоздырудың, рН өзгеруінің және әртүрлі тұндырғыш агенттердің әсері туралы да хабарланады. Жалпы алғанда, алюминий-оксидті тасымалдағыштар pH шамамен pprox 8 кезінде саңылаулардың орташа көлемі мен саңылаулардың унимодалдық диаметрі бар псевдобемитті алу үшін тұндырады, ал рН > 10 кезіндегі преципитация жағдайында саңылаулардың өлшемі бойынша бимодальды таралатын барит түзіледі. Тасымалдағыштың бимодальды түрі, сондай-ақ бемиттің экструзиясы кезінде қоспаларды немесе жанғыш талшықтарды пайдалана отырып, бу түзүші агенттердің алюминий тотықтырғыш экструдатының текстурасына әсері зерделенгенін назарға ала отырып дайындалуы мүмкін (Абси Халаби және бірл. авт., 1993 ж.; Валендзиевски және басқ. Травченски, 1993 ж., 1994г ж.). Тасымалдағыштарды дайындаудың бұл әдістері зертханалық жағдайларда байқалды, ал интеграцияланған шағын пилоттық қондырғыны пайдалана отырып, өнеркәсіптік жағдайлардағы бақылаулар өте аз тіркелді (Калойдас және бірл. авт. 2000 ж.). Прекурсордағы ластанулар тасымалдағыш сағылауларының құрылымына, сондай-ақ белсенді металдың дисперсиясына және демек, белсенділіктің қатализаторы үшің жауап беретің изоэлектрлік нүкте (ИЭН) сияқты химиялық қасиеттерге әсер етуі мүмкін. Алюминий-оксидті тұндырғыш агенттің көзі де назар аударуды қажет етеді, өйткені Na және SO, иондарының іздері шаю кезінде жойылады.

Алюминийдің бимодальды тотығы pH-тi қышқылдан негiзгiге немесе керiсiнше өзгерту арқылы алынады. Бұл әдiс бойынша алюминий сульфатының тұздары мен алюминий оксидi тиiсiнше қышқылдар мен сiлтiлер ерiтiндiлерiн дайындау үшiн қолданылады. PH қоспасын қышқылдан негiзгiге өзгерту үшiн негiзгi тұз ерiтiндiсiне қосады, содан кейiн қоспаны бiрнеше минутқа ұстайды. Осылайша, қоспаның pH-i бiрнеше peт өзгерiп, тұнбаның соңында негiзгi ортада ұсталады. Осы әдiспен алынған қыздырылған тасымалдағыштың өлшемдерi бойынша саңылаулардың жалпы таралуы 2.3-суретте көрсетiлген. Алайда, несепнәр қоспаға тұндырудың басында қосылған кезде, бимодальды алюминий оксидiнiң орнына алюминий тотығы саңылауларының кең диапазоны байқалады (Майти және бiрл. авт., 2005 ж.).

Аммиак, аммоний карбонаты және несепнәр сияқты гидролиздеуші агенттердің алюминий тотығын дайындауға ықпалы зерттелді (Рана және бірл. авт., 2004а). Алюминий тотығын дайындау кезінде гидролиздеу агентінің өзгеруі алюминий-оксидті тасымалдағыштардағы СоМо катализаторларының саңылау құрылымындағы өзгерістерді тудырды (2.4-сурет), бұл аммоний карбонатымен дайындалған алюминий тотығының басқа гидролиздеу агенттерімен салыстырғанда саңылаулардың жеткілікті құрылымы бар екендігін көрсетеді. Нәтижесінде алынған саңылау диаметрлерінің кең ауқымы алюминий оксигидроксиді арасында қамтылған аммоний карбонатынан немесе несепнәрден келіп түсетін СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> иондарының болуымен түсіндіріледі (Рана және бірл. авт., 2004а). Бұл қамтылған карбонат иондары қыздыру кезінде алюминий тотығының кең саңылауларының пайда болуына әкеледі.



**2.3-сурет.** Тасымалдағышты дайындау үшін тербелмелі pH әдісін қолдану арқылы CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> өлшемі бойынша саңылауларды бимодальды бөлу.



**2.4-сурет.** Эталондық катализатор CoMo. (♦) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-u, (▲) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-acs, (■) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-am, (○) негізіндегі катализаторлардың мөлшері бойынша саңылауларды бөлуге әртүрлі гидролиздеуші агенттердің әсері.

Аралас оксидтердің арасында алюминий-оксидті-тинаноксидті тасымалдағыш гидротазалау катализаторын дайындау үшін қолайлы қышқылдық-негізгі қасиеттерінің арқасында кеңінен қолданылады. Әдебиетте осы екілік оксидті алу үшін қолданылатын әртүрлі рәсімдер бар (Рана және бірл. авт., 2005b; Майти және бірл. авт., 2006 ж.). Бұл әдістерде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> аралас оксидтерінен тасымалдағыштар әртүрлі тұндыру агенттерін, несепнәр мен аммиакты пайдалана отырып тұндыру әдісімен дайындалады. Натрий алюминаты мен титан хлоридінің тұздарынан алынған Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> тасымалдағыштарының басқа әдістермен алынған сол тасымалдағышпен салыстырғанда өлшемі үлкен саңылауларды және диаметрі үлкен қатты бөлшектері бар. Әртүрлі тасымалдағыштардың жеңілдетілген технологиялық сызбанұсқасы және оларды дайындау тәсілдері 2.5-суретте көрсетілген.



2.5-сурет Аралас оксидті тасымалдағыштарды дайындау үшін пайдаланылатын әдістер

Тасымалдағышты дайындаудың екінші кезеңі тасымалдағыштың механикалық және саңылаулық текстурасына әсер ететін пішінді беру және өлшемдерді анықтау болып табылады. Осылайша, араластыру кезеңінде қолайлы экструдаттардың түзілуі үшін біртекті пастаны алу мақсатында ізашарды, қоспаларды, пептизаторды (HNO<sub>3</sub>) және оның концентрациясын тең пайдалану қажет. Бұдан басқа, экструдаттарды кептіру және қыздыру қолайлы текстуралық және механикалық қасиеттерді (мысалы, жаншу мен тозуға беріктігі) жасауда маңызды рөл атқарады, олар суды, қоспаларды және пептизаторды алып тастау кезінде әсер етеді.

#### 2.4.2 Катализаторларды дайындау

Гидротазалау катализаторы тасымалдағыштан және сульфидтелген күйдегі кобальт (никель) және молибден (вольфрам) сиякты белсенді металдардан тұрады. Катализатор бетінің морфологиясына немесе құрылымына сіңдіру рәсімі, сіңдіру реті және дайындау кезінде қоспалардың болуы сияқты әртүрлі параметрлер қатты эсер етеді. Осылайша, сульфидтелген жұмыс катализаторының (CoMoS немесе NiMoS) каталитикалық сипаттамалары катализаторды дайындау және оны активтендіру жағдайларына аса тәуелді. Молибден аммоний гептамолибдаты түрінде енгізіледі, ал кобальт пен никель нитраттары кәдімгі тұздар - промоторлардың ізашары болып табылады. Әдетте СоМо катализаторы ГДС үшін, ал NiMo ГДН үшін белсенді. Кымбат NiW катализаторы жоғары қанығу және күкірт мөлшері төмен бастапқы шикізаттың орташа крекингі бар жерде қолданылады. Басқа да өтпелі және асыл металдар гидротазалау үшін зертханалық жағдайларда сыналды (Ru, V, Fe, Mn, Cr, Pt, Rh және Pd), бірақ өнеркәсіптік масштабтарда пайдаланылмайды. Осы немесе басқа да белсенді ізашарлар санының әртүрлі тасымалдағыштарға оңтайлы шоғырлануы (моноқабаттың пайда болуы) басқа авторлардың еңбектерінде келтірілген (Пекораро және Чианелли, 1981 ж.; Топс және бірл. авт., 1996ж.). Белсенді металл (CoMo немесе NiMo) және тасымалдағыш түрін таңдау шикізат құрамына байланысты болуы мүмкін. Металды жүктеу тәсілі жоғары каталитикалық белсенділікті алу үшін металл дисперсиясына катысты ең маңызды параметрлердің бірі болып табылады. Әдетте, белсенді металды сіндіру артық немесе аз ылғалдылық әдісімен тасымалдағышты суландыру арқылы жүзеге асырылады. Катализаторды алдымен Мо (W), содан кейін Со немесе Ni промотор атомдарын енгізу арқылы алады. Алайда, сіңдіру әдісі Р, несепнәр, хелат түзуші агенттер сияқты және т. б. қоспа пайдаланылған кезде қолданылуы мүмкін. Қоспалардың аз мөлшері алюминий-оксидті тасымалдағышты тұрақтандыру және никель мен кобальттың тасымалдағышқа диффузиясын болдырмау мақсатында гидротазалау катализаторында жиі қолданылады. Ауыр шикі мұнайды гидротазалау катализаторын дайындау үшін бірізді және бірге сіңдіру әдістері пайдаланылады.

#### 2.4.3 Катализаторлардың сипаттамалары

Гидротазалау катализаторларының сипаттамалары әртүрлі әдістермен анықталады. Сипаттамаларының көп бөлігі физика-химиялық, сондай-ақ белсенді учаскелердің беті болып табылады. Бұдан басқа, ауыр мұнайды гидротазалау катализаторлары бастапқы шикізаттың күрделі табиғатына немесе реактор бойындағы қысымның төмендеуіне байланысты тамаша механикалық, сондай-ақ морфологиялық қасиеттерге ие болуы тиіс. Тозу және үйкелу проблемалары қиындық келтіреді және катализатордың коммерциялық рецептурасының ноухау бөлігі болып табылатын катализаторлардың талап етілетін сипаттамаларын пайдалану арқылы жойылуы мүмкін. Әдетте, саңылаулардың диаметрі сияқты қасиеттер есепке алынады, мысалы, саңылаулардың диаметрі көп болса, тозу шығыны көп және жаншу беріктігі төмен болады.

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тасымалдағышты дайындаудың әртүрлі тәсілдері саңылау көлемін өзгерту және саңылауларды мөлшері бойынша бөлу үшін пайдаланылды, бұл тұрақтылықта, сондай-ақ металл катализаторды ұстап тұру қабілетінде маңызды рөл атқарады. Француз мұнай институты каштан мен қышқыл емес материалдың тікенек түріндегі ұсақ кристалдық түрі туралы хабарлады. Бұл катализатор үлкен көлемге және катализатордың таблеткасына шайырлы заттар мен асфальтендердің диффузиясын және белсенді учаскелерде олардың адсорбциясын қамтамасыз ететін, саңылаулардың мөлшері бойынша тиісті бөлінісіне ие. Осы катализатор ГДС дәстүрлі катализаторларына қарағанда металды ұстап тұруға және асфальтенді алып тастауға қабілетті. Катализатордың ине тәрізді алюминий-оксидті пластинкалары болған кезде металдың дисперсиясы жоғары, саңылауларының көлемі үлкен болады және саңылаулар өлшеміне қарай тиісінше бөлінеді, бұл саңылаулар желісінің бітелуін болдырмайды және жаңа катализатор ретінде оның массасына қатысты металдың 100%-ға дейін жоғары ұсталуын қамтамасыз етеді. (Крессманн және бірл. авт., 1998ж.).

Реакцияға дейінгі және одан кейінгі катализаторлардың сипаттамалары рметалдардың шөгуіндегі құрылымдық қасиеттердің рөлі туралы маңызды ақпарат береді. Бұдан басқа, ГДМ катализаторының мінезқұлқын катализатордың текстуралық қасиеттеріне байланысты екі жолмен бақылауға болады:

- Шағын саңылаулы катализаторлар мен қысқа қашықтықтағы мезосаңылаулы катализаторлар саңылаулардың бітелуінен және күрделі молекулалардың диффузиялық шектеулерінен белсенділікті тез төмендетеді.
- Құрамында метал сульфидтері (V және Ni) тұнған макросаңылауларды қамтитын катализаторлар өзін каталитикалық учаскелер сияқты ұстайды, сондай-ақ ЦУ-мен салыстырмалы үлкен тұрақтылықты көрсетті.

Құрылымдық қасиеттерден басқа, бірнеше спектроскопиялық әдістердің көмегімен табиғатты және қолдаушы қосылыстардың санын, олардың құрылымы мен өлшемін, элементтердің химиялық жағдайын, олардың тасымалдауыштағы дисперсиясын және молибденді түзілімдер мен тасымалдағышпен немесе промотормен арасындағы өзара әрекеттесуді сипаттауға болады.



**2.6-сурет** (а) NiMo негізіндегі әртүрлі катализаторлардағы NO адсорбциясы және (В) тасымалдағыштың әртүрлі құрамы бар сульфидті катализаторлардың Льюис бойынша қышқылдығы (Рана және бірл. авт. материалдары бойынша (2005а) және Рамиреза және бірл. авт. (2005).

Ауыр мұнайды гидротазалауда аралас оксиді бар тасымалдағыштағы катализаторды пайдалану металл тасымалдағыштың өзара әрекеттесуін өзгертеді және белсенді фазалардың сульфидтелуін жеңілдетеді, сәйкесінше катализатордың жоғары белсенділігіне пропорционалды каталитикалық орталықтардың (яғни ҰҚУ немесе аниондық бос орындар) санын арттырады. Ауыр шикі мұнайды гидротазалау үшін пайдаланылатын әртүрлі катализаторларда сульфидтелген фазаның дисперсиясының жай-күйін талдау үшін, NO адсорбциясы сульфидтелген үлгілерде жүргізіледі. NO күкірттің бос учаскелерінің немесе гидротазалау белсенділігімен байланысты үйлестірілген қанықпаған учаскелердің титрін айқындайды. 2.6-суретте катализатор бетінің шаршы метріне нормаланған NiMo тасымалдағышындағы әртүрлі катализаторларда NO адсорбция нәтижелері

көрсетілген (Рамирез және бірл. авт., 2005 ж.). Бұл үрдістің катализатордың белсенділігі сияқты болғаны таңқаларлық емес. Ті-ді катализаторға қосу белсенді учаскелерге байланысты күкірттің бос орындар санын арттыратын сияқты. Бұл сондай-ақ сульфидті фазаның жоғары дисперсиясының белгісі болуы мүмкін. Алынған ақпаратқа сәйкес, NO хемосорбциясы  $O_2$  адсорбциясына қарағанда катализатордың белсенділігімен жақсы байланысады (Агудо және бірл. авт., 1984 ж.; Змерчак және бірл. авт., 1982 ж.; Редей және бірл. авт., 1988 ж.), себебі NO хемосорбциясы  $O_2$ -ге қарағанда анағұрлым таңдаулы. Сонымен қатар, аралас оксидтер негізіндегі катализаторлар алюминий тотығынан жоғары қышқылдыққа ие. 2.6-суретте келтірілген екі катализатор ( $Al_2O_3$  және  $Al_2O_3 - TiO_2$ ) арасындағы айырмашылықтар салыстырмалы түрде көп емес, бірақ олар катализаторлардың мінез-құлқын түсіндіру үшін жеткілікті. Дегенмен, сульфидирленген катализаторлар пиридиннің 200°С десорбциясынан кейін 1541 см<sup>-1</sup> кезіндегі Бренстед қышқылдығының аз мөлшерін көрсетті, ал Льюс бойынша қышқылдық учаскелерінің жеткілікті саны 400°С дейін температураны қолдайды. 1598 және 1445 см<sup>-1</sup> кезіндегі ИК-жолақтар пиридиннің қышқылдық учаскелерімен Льюс бойынша өзара әрекеттесуіне тән және осы жолақтардың сандық бағасы 2.6-суретте көрсетілген. (Рана және бірл. авт., 2005а).

# 2.5 «МАЙЯ» СҰРЫПТЫ ШИКІ МҰНАЙЫН ГИДРОТАЗАЛАУҒА АРНАЛҒАН КАТАЛИЗАТОР

Бұл бөлім ауыр мұнайды, әсіресе Майя сұрыпты шикі мұнай үшін гидротазалауға арналған катализаторды жасаудың әртүрлі кезеңдерін сипаттайды. Ең алдымен, шикізат қасиеттерінің егжей-тегжейі, катализаторды реакторға тиеу және алдын ала өңдеу, яғни жандандыру туралы мәліметтер келтіріледі. Содан кейін сипаттамаларды анықтау әдістері келтіріледі, одан соң ауыр мұнайды гидротазалау үшін қажетті катализатордың белсенді учаскелері мен белсенділігі талқыланады. Бұдан әрі шикізаттың әртүрлі түрлерімен, мысалы бензинмен және дизель отынымен сұйылтылған Майя шикі мұнайымен, сондай-ақ Майя таза шикі мұнайымен жүргізілген эксперименттердің нәтижелері талқыланады.

## 2.5.1 «Майя» сұрыпты шикі мұнайдың құрамы

Шикі мұнайдың құрамы негізінен шығу тегіне байланысты, мысалы, Боскан мұнайы (10.1°АМИ), «Керн Ривер» кен орнының мұнайы (13.6°АМИ) және Майя мұнайы 21°АМИ) Мұнайдың бұл түрлері парафинді, нафтенді немесе алифатты сипатқа ие. Боскан мұнайы - алифатты, «Керн Ривер» кен орнының мұнайы - нафтенді, ал Майя мұнайы - аралық. Жақсарту кезіндегі негізгі проблема болып табылатын Майя шикі мұнайынағы металдар мен гетеротомдардың құрамы оның атмосфералық қалдығы мен вакуумдық қалдығының қасиеттерімен бірге 2.6-кестеде ұсынылған.

Қасиеттері	Майя шикі мұнайы	Майя мұнайының атмосфералық қалдығы, °F. 651+	Майя мұнайының вакуумдық қалдығы, °F. 651+
АМИ градустарындағы тығыздығы	21.31	7.14	1.43
Тығыздығы 20/4°С	0.9232	1.0177	1.0615
Күкірт, % масс.	3.52	4.60	6591
Азот, с./млн.	3200	5086	125.2
Никель, с./млн.	49.5	79.3	649.4
Ванадий, с./млн.	273.0	407.7	26.3
Ерімейтін қоспалар <i>n</i> -С <sub>7</sub> , % масс.	12.7	17.74	26.21
Рамскарбон, % масс.	10.87	17.66	
Айдау, °С	ИТК	ASTM D-1160	
ҚБН/көлемнің 5%-ы	19	340	
Көлемнің 10%-ы	131	410	
Көлемнің 20%-ы	201	454	
Көлемнің 30%-ы	273	497	
Көлемнің 40%-ы	352		
Көлемнің 50%-ы	430		
Көлемнің 60%-ы	509		
Көлемнің 70%-ы	586		

2.6-кесте. Майя шикі мұнайының және оның қалдықтарының физикалық қасиеттері

Мұнай өңдеудің басты проблемасы оның күрделі табиғатына байланысты асфальтен болып табылады. Әдетте, асфальт молекулаларын өңдеу киын, себебі олар өте үлкен, полярлы, кристалды емес, көп деңгейлі кұрылымы бар, сондай-ақ жұмыс кезінде гидротазалау катализаторларын оңай белсенділігі жойылатын алатын гетероатомдардың саны көп. Бұдан басқа, асфальтен химиясы толық зерттелмеген және оның молекулалары ең күрделі органикалық шөгінділердің және тұнбаның пайда болуының алғышарттары болып табылады. Органикалық шөгінділер немесе қатты тұнбалар асфальтендер флокуляциясының және кездейсоқ агрегаттардың түзілу нәтижесі болып табылады (Мансури, 1997ж.), олар шайырлы заттар мен парафиндердің қатысуымен стерильді коллоидтерді түзуі мүмкін (Бранко және бірл. авт., 2001ж.). Бұл коллоидтер мен үлпектердің агрегаттары гидротазалау жағдайында басқа да өнімдерге айналуы мүмкін. Бұдан бөлек, бұл агрегаттар каталитикалық учаскелерде, сондай-ақ саңылау аузына жақын жерде шөгеді, бұл диффузияның шектелуіне алып келеді. Асфальтендердің молекулалары жиектері бойынша алифатты және нафтенді тізбектермен байланысқан, сұйылтылған хош иісті сақиналардың жалпақ қабаттарынан табанға салынған ядродан тұрады. Сұйылтылған хош иісті сақиналар біртекті емес жалпақ табақ түрінде болады. Мұнайдың биогенді шығу тегіне байланысты металдардың көпшілігі хлорофилл түріндегі металлпорфирин құрылымымен байланысты және осы кешендердің тұрақтылығы келесі тәртіпте өзгереді: V> Ni> Mg (Фолк, 1964 ж.).

Асфальтендердің молекулаларын гидротазалау кезінде катализатордың тесігіне диффузиялауға мүмкіндік береді, ал олардың металл атомдары (V және Ni) сақиналы құрылымдардан шығарылады. Асфальтендердің молекулалары реакция жағдайларына байланысты катализатордың беті бойынша ішінара сутектендірілуі немесе крекингі болуы мүмкін, сондай-ақ мальтендер деп аталатын салыстырмалы түрде шағын өлшемді молекулалар өндіруі мүмкін, бірақ бұл молекулалар термиялық ыдырауға және кокс ізашарларына дейін жартылай сұйылтылуы мүмкін. Бұл тұрақсыздыққа, ақырында, катализатор тұрақтылығының кез келген түрі үшін өлі нүкте болып табылатын құрғақ тұнбаға әкеп соғады. Асфальтендердің құрылымы бірнеше зерттеу нысаны болды, енді ол әртүрлі алкильді бүйір тізбектерімен ауыстырылған полициклді хош иісті кластерлерден тұрады деп саналады. Композиция гетеротомдардың (O, S, N) және металл органикалық құрамдастардың (Ni, V, Fe) үлкен пайызын құрайтын атмосфералық және вакуумдық қалдықтар сияқты ауыр қалдықтарда аса күрделі болып келеді. Қалдық майларда, әдетте, парафиннің салыстырмалы түрде төмен пайызы және металдардың, күкірттің, азоттың және асфальтеннің жоғары пайызы бар.

#### 2.5.2 Катализаторды жүктеу және алдын ала өңдеу

Әдетте, СоМо және NiMo сияқты гидротазалау катализаторлары белсендiлiкке тексерердiң алдында реактордың орнында немесе шегiнен тыс сульфидтейтiн тотықты күйде реакторға жүктеледi. Жүргiзiлген эксперименттерде оксидтi катализаторды сұйылтқыштың (SiC) тең көлемiмен жүктейдi, 120°С және атмосфералық қысымда кептiредi, содан кейiн тiкелей айдалатын дизельдi отынмен сiңдiруге қалдырады. Күкiрттiң жалпы салмағы 2,7% дизельдi отынмен диметилдисульфид (DMDS) қоспасы сульфидтеу агентi суланғаннан кейiн енгiзiледi. Сульфидтеу кезiнде температураның жоғарылауы 1,5°С/мин құрады, сульфидтеудiң бiрiншi сатысы 260°С кезiнде 3 сағат бойы және одан кейiн 320°С кезiнде 5 сағат бойы жүргiзiлдi. Төмен және жоғары температуралы сульфидтеу 28 кг/см2 қысымда жүргiзiледi. Майя ауыр мұнайын гидротазалау кезiнде катализатордың белсендiлiгiн тестiлеу үшiн катализаторды жандандырудың толық рәсiмi Маррокин мен бiрлескен авторлардың (2004 ж.) еңбектерiнде хабарланады. Әдетте, сульфидтеу дәрежесi жоғары болған сайын, катализатордың белсендiлiгi де жоғары болады. Сульфидтеуден кейiн ағын тиiстi шикiзатқа айналды, (2.7-кесте) ал жұмыс жағдайлары 2.8-кестеде көрсетiлгендей реттелдi.

## 2.5.3 Шикізат және сипаттамаларды анықтау әдістері

Әртүрлі каталитикалық құрамдар сұйылтылған және таза шикізаттық Майя материалдарын пайдалана отырып, оңтайлы катализаторды анықтау үшін сынақтардан өтті, олардың қасиеттері 2.7-кестеде көрсетілген. Майя ауыр мұнайын сұйылту Майя шикі мұнайының жоғары тұтқырлығынан микрореактормен өңдеу кезінде туындайтын эксперименттік проблемаларды азайту үшін пайдаланылды.

Касиеттері	арналған шикізат		арналған і	арналған шикізат		
, I	Майя	Майя ГТ <sup>а</sup>	ГДМ <sup>ь</sup>	ГДС°	ГДС <sup>d</sup>	
20/4°С кезіндегі тығыздығы	0.925	0.877	0.88	0.865	0.8401	
АМИ тығыздығы	21.31	31.14	29.29	32.10		
Қату температурасы, °С	-30		-15	-24		
Рамскарбон, % масс.	10.87	8.0	5.45	5.54		
Тұтқырлығы, г/(с	см/с)					
50°С кезінде			3.08	2.63		
100°С кезінде			9.45	8.29		
Элементтік тал	дау, % масс .					
С	86.9	85.5	84.2	83.2		
Н	5.3	7.2	8.8	9.5		
Ν	0.32	0.1852	0.184	0.118	0.0873	
S	3.52	1.217	2.21	0.648	0.437	
Металдар, с/млн						
С	49.5	36.76	26.21	18.9	14.93	
Н	273.0	107.98	124.78	81.66	61.59	
N	12.7	6.87	8.43	-	4.35	

	n •		•					•		
77_КНСТН	HITTUNTI	COLOR	UMOUTTIL	LOUTIN	nflingn	ra an	полгон	IIIIII/129TTLIII	VOCUOTTON	4
$\mathbf{L}$		JACHUD		NUHADI	JIDIJIAD	ra av	палгап	шикізаттып	<b>NACHUIIU</b>	4
	- F - I F -			1- 11				1	1	

3.6

<sup>а</sup>Ішінара гидротазартылған Майя шикізаты.

C

<sup>ь</sup>ГДМ шикізаты (Майя + дизель, 50/50, мас./ мас.).

°ГДС шикізаты (ГТ Майя + дизель, 50/50, мас./мас.).

<sup>d</sup>ГДС шикізаты (ГТ Майя + бензин, 50/50, мас./мас.).

2.8-КЕСТЕ. К	озғалмайтын	кабаты бар	) интег	ралды	реакто	рларға	a aj	оналған	реакция	шар	тта	ры
												4 T

Шарттар	Микроағынды реактор	Стендтік реактор
Температура, °С	380	400
Қысым, МПа	5.4	7.0
Сутек шығыны, л/сағ	4.6	90
Майя мұнай шығыны, мл/сағ	10	100
ССКЖ, сағ <sup>-1</sup>	1.0	1.0
Сутек/мұнай қатынасы, м3/м3	356	891.0
Жұмыс тәртібі	Ағын бойынша жоғары	Ағын бойынша төмен
Цикл уақыты, сағ	120	200
Саңылау көлемі, мл/г	10 (≈8.5)	100 (≈85.0)
Катализатордың пішіні	Цилиндрлік экструдат	Цилиндрлік экструдат
Катализатордың өлшемі, дюйм	1/16	1/16
Шикізат құрамы		
Майя таза мұнайы	-	$\checkmark$
ГТ Майя	-	$\checkmark$
ГДМ шикізаты	$\checkmark$	-
ГДС шикізаты	$\checkmark$	-

Шикізат пен өнімдерді талдау ASTM-ның әртүрлі әдістемелерімен жүргізілді: металдар жалынды атомдықабсорбциялық спектрометрия (ASTM D 5863-00a) әдісімен талданды, күкірттің жалпы құрамы HORIBA жабдықтарында SLFA-2100/2800 моделі XRF (рентгендік флюоресценция) энергодисперсті рентген сәулесін пайдалану арқылы анықталды, азоттың жалпы құрамы тотықтырғыш жану және хемилюминесценциямен (ASTM D 4629-02) өлшенді, ал асфальтен Н-гептандағы ерімейтін фракция ретінде анықталды.

## 2.5.4 Катализатордың белсенді учаскелері және белсенділігі

Сульфидтелген катализаторлардың кешенді каталитикалық зерттеулері әртүрлі сұйылтқыштарды пайдалана отырып, Майя ауыр шикі мұнайымен, сондай-ақ ГДС, ГДН, ГДМ және ГДА белсенділігін анықтау үшін таза шикі мұнаймен жүргізілді. Әдетте, бұл реакциялар сульфидтелген катализаторда, күкіртті, жұпталмаған электрондар арқылы азоттың органикалық молекулаларын, мысалы, ГДМ жағдайында металл хелаттарының порфиринін адсорбциялайтын электрондық дефициті бар күкірт иондарының бос орындарында жүзеге асады. Екінші жағынан, органикалық молекуланың адсорбциясы сол учаске үшін H<sub>2</sub>S немесе H<sub>2</sub> (HS-; H +; H-) диссоциация формаларының болуы үшін де бәсекелеседі. Диссоциацияланған түрлердің адсорбциясы ҮКУды Бренстед қышқыл орталықтарының бөлігі болып табылатын қаныққан учаскелерге (яғни сульфгидрильді топқа) айналдырады. (Топс және бірл. авт. 1993 ж.; Рана және бірл. авт., 2000, 2004b, с; Брессе және бірл. авт., 2002ж.). Осылайша, бұл қаныққан учаскелер H<sub>2</sub>S (Р<sub>н28</sub>) парциалды қысымына тәуелді, сондықтан H<sub>2</sub>S оңтайлы шоғырлануы ҮҚУ санын сақтауға арналған сыни параметр болып табылады. Ауыр мұнайды гидротазалау ушін сульфгидрильді (-SH) топтардың рөлі расталып, сутекті реагентке тасымалдауға негізделген гидротазалау реакциялары үшін сутек көзі болып табылады (Брессе және бірл.авт., 2002 ж.). Ауыр мұнай шикізаты азотқа бай болғандықтан, белсенді учаскелердің улануы да бәсекелестік адсорбция жолымен жүреді. Екінші жағынан, Н<sub>2</sub>S ГДМ-ді күшейтеді (Ранкель, 1981; Уэйр және Вэй, 1985; Бонне және бірл. авт., 2001ж.). Бонне мен бірлескен авторлардың айтуынша (2001ж.), Н<sub>2</sub>S өтпелі металдың орталық атомын (Ni немесе V) үйлестіріп, байланысын элсіретеді, ал Рана мен бірлескен авторлар (2007а) сульфгидрильді топтар металл азот байланысын тұрақсыздандыруға жауапты деп болжайды. Сондай-ақ, SH тобының жоғары болуы асфальтен немесе ГДА молекуласының крекингін күшейтеді деп күтіледі. Демек, ҮҚУ маңында кокс пен металл кен орындары пайда болады деп болжанады. Ауыр фракцияларды гидротазалау кезінде катализатор белсенділігінің жоғалуы негізінен кокспен және металдармен байланысты болады (Фуримски және Массот, 1999ж.).

Гетерометалл атомдарынан баска, Майя ауыр шикі мұнайын гидротазалаудың негізгі проблемасы конверсияға әсер ететін және олардың күрделі табиғатына байланысты сипаттамаларды анықтау процесін қиындататын асфальтендердің жоғары мөлшері болып табылады. Жақында Майя шикі мұнайы асфальтендерінің нейтрондық аз бұрышты шашырауының сипаттамасы 2.7-суретте көрсетілгендей, температурамен және оның фракталды желісімен молекулалық өзгерістердің кең ауқымы орын алатынын көрсетті (Танака және бірл. авт., 2003 ж.). Осылайша, одан кейінгі зерттеулердің тақырыбы бойынша асфальтеннің айналуы каталитикалық айналудың немесе термиялық крекингтің механизмдерінен кейін болады. Майя мұнайын ирандық жеңіл мұнай және араб ауыр мұнайы (Хафджи) сияқты басқа да шикі асфальтендермен салыстыру, Майя асфальтені өзінің табиғаты бойынша баяу балқитынын көрсетті. Декалинмен тұнған Майя асфальтені тіпті 350°С кезінде де фрактальды желіні көрсетті. Сәйкесінше, осы температураларда термиялық крекинг басталады, бұл қосымша май асфальтенінде кокстың жоғары түзілу үрдісін көрсетеді. Майя шикі мұнайындағы асфальтендердің мөлшері радиуста шамамен 2 нм-ді құрайды. Бұдан басқа, асфальтенді фракциядағы металдар мицелла турінде байланысқан металл органикалық қосылыстар түрінде болады деп есептеледі. Шикі мұнайдағы металл хелаттарының молекулалары негізінен этиопорфирин түрінде болады, олар мұқият сипатталды, ал олардың диаметрі шамамен 1,6 нм-ді құрайды (Флейшер, 1963ж.). Демек, катализатор саңылауларының қажетті диаметрі осы молекулалардың каталитикалық учаскелерге диффузиясын қамтамасыз ету үшін міндетті түрде 2 нм-нен аспауы тиіс.



**2.7-сурет** Температураның Майя асфальтендерінің пішіні мен мөлшеріне әсері (Танаки және бірл. авт материалдары бойынша, 2003ж.)

#### 2.5.5 Тура айдалған бензинмен жасалатын эксперименттер

Майти мен бірлескен авторлардың (2003а; b; c) және Райо мен бірлескен авторлардың (2004 ж.) зерттеуінше, тура айдалған бензинмен сұйылтылған Майя тазартылмаған шикізаты катализатордың белсенділігін бағалауға арналған бастапқы шикізат ретінде қолданылды. Төрт түрлі катализатордың ГДС, ГДН, ГДМ және ГДА белсенділіктері 2.8-суретте салыстырылады. 2.8-суреттегі салыстырмалы катализаторлардың қасиеттері 2.9-кестеде көрсетілген.



**2.8-сурет** Катализатор құрамының Майя шикізатына + гидродесульфатталған бензинге әсері. (А) СоМо/ AT-1, (В) СоМо/АТ-2, (С) СоМо/Аl<sub>2</sub>O3 – TiO<sub>2</sub>, (D) РСоМо/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub>(Майти және бірл. авт. материалдары бойынша (2003b).

ГДМ және ГДА белсенділігі жоғары СОД бар катализатор үшін жоғары екені байқалады. Сондықтан үлкен диаметрі бар катализатордың ішкі белсенді беті металл және асфальтен молекулалары үшін қолжетімді. Екінші жағынан, ГДС мен ГТН белсенділігінің саңылаулардың диаметрімен тікелей байланысы жоқ. ГДС мен ГТН белсенділігінің саңылаулардың диаметрімен байланысының болмауы көлемі бойынша едәуір өзгешеленетін күкірт пен азот қосылыстарының болуымен байланысты. Күкірт қосылыстарының бір түрі мөлшері жағынан көп және олар асфальтен құрылымымен байланысты. Бензотиофен және дибензотиофен сияқты күкірттің басқа қосылыстары (Горбати және бірл. авт. 1990 ж., Келемен және бірл. авт., 1990 ж.; Муллинс, 1995 ж.). Сәйкесінше, күкірт қосылыстарын қайта өндеу саңылауларының диаметріне ғана емес, сонымен қатар катализатордың белсенді орталығына да тәуелді болуы мүмкін.

Фосфордың Майя шикі мұнайын гидротазалау катализаторларына әсерін Майти мен бірлескен авторлар (2003а) зерттеді. С және D катализаторларының (2.9 кестенің соңғы бағанын қараңыз) екеуі де  $Al_2O_3 - TiO_2$  бір тасымалдауышында сақталады, бірақ соңғысында P-дың 0,8% массасы бар. Р бар катализатор жоғары бастапқы белсенділікті көрсеткенімен, ЦУ кезінде жылдам төмендеу байқалды. Мұндай нәтижелер алюминий тотығына салынған катализаторлар үшін де алынды. (Майти және бірл. авт., 2003с). Р катализатордың қышқылдығын және оның бастапқы белсенділігін арттырады деп болжанады. Катализатор қышқылдығының жоғарылауы кокстың түзілуін арттырады, демек, катализатордың белсенділігі ЦУ-мен тез азаяды. Қышқылдықты төмендету үшін катализаторға литий сілтілі металл енгізілді. Алайда, Li-дi қосу катализатордың тұрақтылығын жақсартпады. Фосфордың синергетикалық әсері әрқашан бірдей емес, тасымалдағыш мен дайындау әдісіне байланысты болуы мүмкін. P  $Al_2O_3$ - и  $Al_2O_3$  – TiO<sub>2</sub> тасымалдауышындағы катализаторлардың белсенділігін едәуір арттырса да (Тайти және бірл. авт., 2003а, b), ол  $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> тасымалдауышындағы катализаторға синергетикалық әсер көрсетпейді. Бұл катализатор үшін өнеркәсіптік промоторлардың (Со немесе Ni) Майя мұнайын гидротазалау белсенділігін әсері 2.9-суретте салыстырылады. Со жылжытатын F катализаторы Ni ынталандыратын G катализаторымен салыстырғанда ГДМ мен ГДС-ның жоғары белсенділігін көрсетеді.

H

Гасымал- дағыш	Даиындау әдісі	Катализаторлардың текстуралық қасиеттері			Катализаторлардың құрамы % масс.			
		БМА, м2/г	СЖК, мл/г	СОД, нм	Mo (W)	Co (Ni)	Р	Катали заторды атауы
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5/95, w/w)	AlSul-TiCl-NH <sub>3</sub>	236	0.24	3.6	6.7	2.36		A
	AlSul-Ti-iso-NH <sub>3</sub>	216	0.25	4.4	6.7	2.36		В
	AlSul-Ti-iso-urea (несеп нәрі)	258	0.62	9.6	6.7	2.36		С
	AlSul-Ti-iso-urea (несеп нәрі)	250	0.67	10.4	6.7	2.36	0.8	D
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5/95, w/w)	AlSul-NaSi-urea (несеп нәрі)	216	0.30	5.4	6.7	2.36		Е
	AlSul-NaSi-urea (несеп нәрі)	154	0.31	7.9	6.7	2.36	0.8	F
	AlSul-NaSi-urea (несеп нәрі)	167	0.31	7.4	6.7	(3.36)	0.8	G
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlNO <sub>3</sub> -NaAl-pH	244	0.78	12.2	10	3.44		
	-	240	0.78	12.3	10	(3.44)		
		213	0.70	12.8	(15.8)	3.14		
		225	0.73	12.5	(15.8)	(3.14)		
		243	0.82	12.9	6.7	2.36	0.8	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Коммерциялық Аl <sub>2</sub> O3	223	0.64	11.4	6.7	2.36		
	AlNO <sub>3</sub> -NaAl-pH	262	0.49	7.3	6.7	2.36		
	AlNO <sub>3</sub> -NaAl-pH	257	0.49	7.4	6.7	(2.36)		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 –	241	0.75	12.0	6.7	2.36		
Al,O,-SiO,		218	0.30	5.6	6.7	2.36		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>		257	0.62	9.6	6.7	2.36		

2.9-КЕСТЕ Тасымалдағыш мен катализаторды дайындаудың құрылымдық қасиеттеріне әсері

AlSul, алюминий сульфаты; TiCl, титан хлориді; Ti-iso, титан изобутоксиді; NaSi, натрий силикаты; ALNO3, алюминий нитраты; NaAl, натрий алюминий тотығы; БМА, беттің меншікті ауданы; КЖК, кеуектердің жалпы көлемі; КОД, кеуектердің орташа диаметрі.

Дереккөз: Майти және бірл. авт. материалдары бойынша (2003a, b, c).



**2.9-сурет** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> тасымалдағышты дайындау және катализатор құрамының Майя шикі мұнайының белсенділігіне әсері (Майти және бірл. авт. материалдары бойынша (2003а).

Ауыр мұнайды гидротазалау кезінде ЦУ-мен катализатор белсенділігінің өзгеруі, ең алдымен, саңылау аузына жақын жерде катализатордың қатты белсенділігін жоюын орын алып отырғанын көрсетті. Бұл нәтижелер өңделген катализаторда металл мен кокстың шөгуін талдау кезінде байқалды. Әдебиетте фосфор катализаторда кокстың түзілуіне кедергі келтіретін күшті қышқыл учаскелерінің мөлшерін азайтатыны хабарланған (Станислаус және бірд. авт., 1988). Осылайша, бұл Р катализатордарда кокстың түзілуін тежеуге себеп болуы мүмкін. Кушияма және бірд. авт. (1990ж.) фосфор катализатордың белсенділігінің жойылуын болдырмай, ауыр шикізатта ванадиймен өзара әрекеттесуі мүмкін деп мәлімдеді.

Майя шикі мұнайын аралас оксидтердің негізіндегі катализаторлармен гидротазалау белсенділігі бойынша жоғарыда келтірілген нәтижелер бастапқы жоғары белсенділікті, бірақ уақыт өте жылдам белсенділігінің жойылуы көрсетті. Жылдам деактивация себебін мынадай екі жолмен түсіндіруге болады:

- Жоғары қышқылдығы бар тасымалдағышты, әсіресе, алюминий сульфатымен дайындалған тасымалдағыштарды дайындау тәсілі. Сульфат-иондар қатты күйде қалады кезде, олар өте жоғары конверсия деңгейі болуы мүмкін сульфаттау кезінде немесе одан кейін, әсіресе бастапқы сатысында асфальтендірілген суперактивті қышқыл учаскелерін түзе алады. Алайда уақыт өте келе қышқыл тұстарының белсенділігі жойылады, бұл конверсия деңгейінің төмендеуіне әкеледі.
- Катализатор бетінен асфальтендердің шөгуін тудыратын парафиндердің едәуір мөлшерін қамтитын, пайдаланылатын сұйылтқыш (яғни бензин) катализатор белсенділігінің үздіксіз төмендеуіне әкеледі. Осыған байланысты сұйылтқыштың (ГДС дизель отыны және ГДС дизель отыны) Майя мұнайын гидротазалауға әсерін егжей-тегжейлі зерттеу сұйылтқыштың 2.10-суретте көрсетілгендей, NiMo/ TiO2–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тасымалдағыштағы катализаторға ГДС және ГДА айналуында маңызды рөл атқаратынын көрсетті. Өз нәтижелерінен авторлар бензин сұйылтқышы бензинде асфальтеннің ерімеуінен туындаған көміртекті тұндыру арқылы катализатор бетінің улануының артуына алып келеді деген қорытындыға келді. (Райо және бірл. авт., 2004ж.).

Бұл нәтижелер сұйылтқыштың түріне және ауыр шикі мұнайды гидротазалауды зерттеу кезінде пайдаланылатын шикізат түріне жіті назар аудару қажет екендігін көрсетеді. Бұл жағдайда гидродесульфатталған дизель отынымен Майя шикі мұнайын араластыру ерімеушілік проблемасының алдын алуға мүмкіндік берді. Осылайша, бұл дилемма ауыр көмірсутекті сұйылту, яғни Майя шикі мұнайын гидродесульфатталған дизель отынымен сұйылту туралы ойға әкеледі.



**2.10-сурет** Майя шикі мұнайының (а) ГДС және (b) ГДА-на сұйылтқыштың әсері. (▲) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ГТ Майя+бензин), (♦) NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (ГО Майя+бензин), (♦) NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (ГТ Майя+дизель), (•) NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (Райо және бірл. авт. материалдары бойынша (2004 ж.)

#### 2.5.6 Дизельмен сұйылтылған шикізатпен жасалатын эксперименттер

Бұған дейін тасымалдағыштың қасиеттері катализаторлардың қажетті саңылаулығын анықтау үшін шешуші мәнгеиеекендігікөрсетілді. Гидротазалау үшінаралас оксидті тасымалдағыштарды пайдаланудың артықшылығы олардың қышқылдық-негізгі қасиеттерінде. Бұл өз кезегінде асфальтендер мен шайырлы заттарды дистиллятты фракцияларға қажетті конверсиялауға қол жеткізу үшін қажет гидрокрекинг белсенділігін жақсартады. Сонымен қатар, қышқыл тасымалдағыштар катализатордың басқа функционалдық мүмкіндіктеріне теріс әсер етеді. Сәйкесінше, ауыр фракцияларды гидротазалау катализатордың басқа функционалдық мүмкіндіктеріне теріс әсер етеді. Сәйкесінше, ауыр фракцияларды гидротазалау катализаторларының белсенділігі ГДМ, ГДС және ГТНнің айтарлықтай белсенділігімен гидрокрекингтің қажетті деңгейіне қол жеткізу үшін оңтайландырылуы тиіс. Осыған байланысты әдеби есептерде катализатордың функционалдық мүмкіндіктері әртүрлі қосу әдістерін пайдалана отырып, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ке аз мөлшерде TiO<sub>2</sub> қосу жолымен модификациялануы мүмкін. (Райо және бірл. авт., 2004 ж.; Рана және бірл. авт., 2005b; Майти және бірл. авт., 2005ж., 2006ж.; Рамирез және бірл. авт., 2005 ж.). Көміртек сияқты бейтарап тасымалдағыштар жағдайында СоМо катализаторы N-негіздермен улануға төмен сезімталдықты және алюминий тотығымен салыстырғанда кокс немесе шөгінділердің түзілуін шектеудің ең жақсы қабілетін көрсетті. (Фукуяма және бірд. авт., 2004 ж.) Алайда, олардың гидрокрекингінің белсенділігі төмен, бұл көміртектің бірегей модификациясымен байланысты.

Әртүрлі тасымалдағыштарды (қышқыл немесе негізгі) пайдалана отырып, Майя шикі мұнайы бар катализатордың белсенділігі 2.11-суретте көрсетілген. Бастапқыда ТіО<sub>2</sub>-Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub> тасымалдауышындағы катализатор оның жоғары қышқылдығына байланысты белсенді болды. Алайда негізгі тасымалдауыштардағы СоМо катализаторлары (мысалы, MgO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тасымалдауышындағы катализаторға қарағанда ГДМ-ға қатысты біршама тұрақты және неғұрлым селективті болды. (Калош және бірл. авт., 2004 ж., Рана және бір. авт., 2005 с). Белсенділіктегі айырмашылықтар ү-Аl2O3-ке енгізілген MgO, ZrO, және TiO, (тиісінше 7,2, 9,2 және 9,0% масса) аз мөлшерімен түсіндіріледі. Екінші жағынан, негізгі тасымалдағыштарға салынған катализаторларды пайдалану ауыр фракцияларды гидротазалау мен гидрокрекингтің төмен белсенділігіне байланысты шектеулі болуы мүмкін. ТіО,-Аl,О, және алюминий тотығы негізіндегі СоМо катализаторларында 120 сағ ЦУ кезінде ГДС мен ГДМ салыстыру 2.12-суретте көрсетілген (Рана және бірл. авт., 2005b). Барлық жағдайда бастапқы конверсия алюминий тотығын тасымалдағыштағы катализаторға қарағанда TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тасымалдағышындағы катализаторлар үшін жоғары болды, бірақ бастапқы конверсия нәтижелері ауыр мұнайды өңдеу үшін ақталмаған. ТіО, бар катализатор ТіО, құрылымдық ынталандыру эсерінің арқасында жоғары ГДС-белсенділікті көрсетті, ал ГДМ конверсиясы алюминий тотығы сияқты қалады, немесе одан сәл аз болады, бұл СОД немесе катализаторлардың тұрақтылығы әсері болып табылады. TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> тасымалдағышындағы катализаторлардың 4-7 нм диапазонындағы СОД бар, ал алюминий тотығы тасымалдағышындағыы катализатордың 10 нм бар, бұл катализатордың тұрақтылығына тиісінше әсер етуі мүмкін.



**2.11-сурет** Катализатор тасымалдағышының ГДМ-ға әсері (Калоша және бірл. авт. (2004ж.) және Рана және бірл. авт. (2005b) материалдары бойынша.



**2.12-сурет** 120 с ЦУ кезіндегі ТіО2 (10% масс) ТіО<sub>2</sub> (10% масс) (ТіСl4 = АТ-1, АТ-2 және изопропоксид Ті = АТ-3, АТ-4, АТ-5 және Т-6) ізашары функциясы ретінде  $Al_2O_3$  және  $TiO_2 - Al_2O_3$  (АТ) СоМо катализаторы үшін ГДС мен ГДМ-ді салыстыру және оны алюминийге қосу тәсілі (Рана және бірл. авт. материалдары бойынша (2005b).

Майя шикі мұнайын гидротазалау катализаторларына саңылаулар диаметрінің әсерін зерттеу үшін әртүрлі дайындау әдістерін пайдалана отырып, әртүрлі алюминий тотықтары әзірленді. Осы катализаторлардың құрамы мен құрылымдық қасиеттері, сондай-ақ тасымалдағышты дайындау тәсілі 2.10-кестеде келтірілген (Рана және бірл. авт., 2004а). Осы катализаторлар үшін стационарлық конверсияларды салыстыру 2.13-суретте келтірілген. 22,2 нм саңылау диаметрі бар CoMo/-Al, O<sub>3</sub>-22.2 катализаторының нәтижелері саңылау диаметрі жалғыз фактор болып табылмайтынын көрсетеді, өйткені бетінің төменгі ауданы (pprox 60 м2/г) болатын катализаторда каталитикалық учаскелердің болмауына байланысты осы катализатордың белсенділігі аз тесігі бар басқа катализаторларға қарағанда төмен болуы мүмкін. Барлық катализаторлардың құрамы бірдей болғандықтан, бұл нәтижелер асфальтеннің конверсиясына металл функция (Со-Мо белсенді учаскелері) аз әсер ететінін көрсетеді, ал катализатор саңылауларының диаметрі едәуір әсер етеді. ГДМ мен ГДС арасындағы салыстыру ГДМ катализаторы табиғатынан макросаңылаулы болуы тиіс екеніне сілтейтін қарама-қарсы үрдістерді көрсетеді. ГДМ мен ГДА катализатор саңылауларының құрылымына айтарлықтай тәуелді екені байқалады, ал ГДС белсенділігі белсенді металдың дисперсиясына байланысты болуы мүмкін. 2.13-суреттегі нәтиже ГДС белсенділігінің ГДМ мен ГДА-дан айтарлықтай айырмашылығы бар екенін көрсетеді. Ең алдымен, ГДС белсенділігі бет ауданы мен белсенді учаскелердің санына байланысты. CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-6,5 (6,5 нм) катализаторы ГДМ мен ГДА-ның ең төмен белсенділігін көрсетеді, ал ГДС-да жоғары белсенділік байқалады. Осылайша, диаметрі 10 нм-нен кем катализатор үшін металлоид пен асфальтеннің күрделі молекулаларының диффузиялық шектеулеріне байланысты ГДМ мен ГДА конверсиясы шектелген. Сөйтіп, ГДМ, ГДС және ГДА сияқты түрлі функционалдық мүмкіндіктерге қатысты ауыр мұнайды гидротазалау өнімділігі катализатордың

саңылаулығымен және ауыр шикі мұнайдың табиғатымен нақты байланысты. Демек, тасымалдағышты дайындаудың саңылау мөлшері және СОД бойынша бөлуге әсері белсенді фазалардағы металл дисперсиясымен қатар каталитикалық белсенділікті бақылайды.

	Дайындау әдісі	Текстур	алық қас	Құрамы, % масс.		
Тасымалдағыш		БМА, м2/г	СЖК, мл/г	СОД, нм	Мо	Co (Ni)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ат (6.4 нм)	) Аммиак	164	0.27	6.4	7.8	(2.4)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -am (6.5 нм)	) Аммиак	169	0.27	6.5	7.5	2.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -и (12.9 нм)	Несепнәр	136	0.39	12.9	7.5	2.5
$Al_2O_3$ -ac (6.0 HM)	Аммоний карбонаты	183	0.37	6.0	7.3	2.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -acs (17.3 нм)	Аммоний карбонаты- айырмашылық рН	160	0.47	17.3	6.8	2.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -22.2	Catapal-200	60.0	0.48	22.2	7.2	2.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -u-ac	Несепнэр- аммоний карбамиді	184	0.48	10.0	5.93	2.1
Ti- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti/Catapal-1	176	0.40		6.56	(4.1)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	Аммиак	169	0.31	7.4	7.9	2.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Аммиак	193	0.33	6.2	7.2	3.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	Аммиак	163	0.320	6.3	7.5	2.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Аммиак	48.0	0.34	24.7	7.1	2.2

2.10-КЕСТЕ. Катализаторлардың құрылымдық қасиеттері мен құрамы

КОД, кеуектердің орташа диаметрі; БМА, беттің меншікті ауданы; КЖК, кеуектердің жалпы көлемі. Дереккөз: Рана және бірл. авт. материалдары бойынша (2004а, 2005а, 2005с).



**2.13-сурет** Катализатор саңылауларының орташа диаметрінің 60 сағ ЦУ кезіндегі Майя шикі мұнайын гидротазалауға әсері (шикізат: Майя+дизель ГДС, микрореактор) (Рана және бірл. авт материалдары бойынша (2004а, 2007b).

#### 2.5.7 «Майя» таза шикі мұнайымен жасалатын эксперименттер

Алдыңғы нәтижелер аралас оксидтер негізіндегі катализаторлар ауыр мұнайды гидротазалау үшін үлкен қызығушылық тудыратынын көрсетті. Бұл құрылымдық қасиеттермен және түрлендірілген қышқыл-негізгі учаскелермен байланысты болуы мүмкін. Майя шикі мұнайын гидротазалау үшін қолайлы катализаторды

әзірлеудің келесі кезеңі Майя шикі мұнайын пайдалана отырып, ұзақ уақыт бойы ЦУ-мен катализатордың тұрақтылығын зерттеу болып табылады. Осы мақсатта стендтік реактор (100 мл катализатор) пайдаланылды. Алдыңғы бөлімдерде катализатордың белсенділігі Майя сұйылтылған (бензин немесе дизель) мұнайында зерттелді және катализаторларды бөліп алуға баса назар аударылды.

Бұдан басқа, ұзақ температурада және ЦУ жағдайында құрғақ шөгіндінің түзілуін немесе асфальтендер мен мальтендердің үйлесімділігін болдырмау үшін (Такацука және бірл. авт., 1988 ж.; Иноуэ және бірл. авт., 1998 ж.), асфальтендерді бақыланатын сутектендіру міндетті болып табылады. Бұл жағдайда екі реактордың комбинациясы нақты шикізатты өңдеу үшін тиімді пайдаланылуы мүмкін қозғалмайтын қабаты бар екі сатылы реакторды пайдалану жақсы идея болмақ. (Анчита және бірл. авт., 2010 ж.).

Бұл тұрғыда алюминий-оксидті тасымалдағыш бірінші реакторға арналған несепнәр гидролизін (СоМо, ГДМ, катализатор) пайдалана отырып дайындалды, ал Саtараl С1 және TiO<sub>2</sub> (сіңірілген 5% масс.) екінші реактордың катализаторы (NiMo, ГДС катализаторы) болып саналды (Райо және бірл. авт., 2011). Осы катализаторлардың құрамы мен құрылымдық қасиеттері 2.10-кестеде келтірілген. Осылайша, мақсат Майя мұнайын гидротазалау катализаторлардыңың мінез-құлқын үстелдегі реактордағы ЦУ-мен барабар тұрақтылықпен салыстыру болып табылады. Салыстыру жоғары саңылаулылығы бар СоМо катализаторын (ГДМ үшін) және NiMo катализаторын ескере отырып жүргізіледі, ол 2.14 суретте көрсетілгендей, тасымалдағыш ретінде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пайдалана отырып, терең ГДС мен сутектендіруге бейім. Осылайша, ГДМ катализаторы (бірінші реактор) жоғары саңылаулығын ауданымен жобаланған, ал ГДС катализаторы (екінші реактор) үстіңгі бетінің неғұрлым жоғары ауданымен және саңылаулардың өлшемдері бойынша орташа бөлінуімен сипатталады.



**2.14-сурет** Ауыр шикі мұнайды гидротазалағыш екі сатылы реактордың оңайлатылған сызбанұсқасы (Анчита және бірл. авт материалдары бойынша (2010ж.).

ЦУ-ге қарсы әртүрлі белсенділіктің нәтижелері 2.15-суретте көрсетілген (СоМо және NiMo катализаторлары үшін). Қызметтің барлық түрлері ЦУ-мен азаятыны көрсетілген. Күтілгендей, СоМо катализаторы ГДМмен және ГДС-мен салыстырғанда асфальтендерді сутектендірудің анағұрлым аз белсенділігін көрсетеді. Дегенмен, үш реакция үшін ЦУ белсенділігінің төмендеуі каталитикалық учаскелердің барлық каталитикалық белсенділіктер үшін уақыт бойынша тұрақты немесе бірдей өзгеретінін көрсетеді. Бірақ белсенділігінің жойылуы осыған ұқсас үрдісі микроағынды және үстелге арналған реакторларда байқалғаны, ал шикізат құрамы әртүрлі болғаны таңқаларлық жайт (Рана және бірл. авт., 2005а). ЦУ белсенділігінің мұндай сәйкестігі ауыр мұнайды гидротазалау катализаторлардың тұрақтылығына тікелей пропорционалды катализатордың саңылаулығымен байланысты болуы мүмкін (Рана және бірл. авт. 2004а). Екінші жағынан, NiMo катализаторының тұрақтылығы барлық функциялар үшін бірдей емес; мысалы, ГДС мен ГДМ-ге қарағанда ГДА тезірек азаяды. Бұл жағдайда ГДА белсенділігі ГДС мен ГДМ-ге қарағанда жоғары екені анық, бұл NiMo катализаторы асфальтендерді сутектендіруді күшейтетінін көрсетеді. NiMo/TiO,-Al,O, жағдайында ГДА үшін ерекше белсенділіктің жойылуы осы катализатор жағдайында жоғары катализатордың қышқылдық рөлін көрсетеді. Осылайша, тез белсенділік жойылу ТіО, және Аl, О, араластыру нәтижесінде пайда болатын қышқыл учаскелердің бар-жоғы бойынша түсінуге болады, бұл асфальтен молекулаларының крекингіне және кейіннен кокстың түзілуімен белсенділіктің жойылуына ықпал етеді. Бұл тұрғыда тағы бір шынайы түсінік ЦУ-мен ГДС және ГДМ белсенділігінің тұрақтылығы болып табылады, ол гидротазалау катализаторындағы металл учаскелердің тасымалдағыштың немесе белсенді фазалардың (SH топтары) қышқыл учаскелеріне қарағанда анағұрлым тұрақты екенін көрсетеді. Алайда, ауыр мұнайды өңдеу кезінде катализатордың белсенділігінің жойылуы көміртек шөгінділерінен ғана болмайды, сонымен қатар, металл учаскелер (Со-Мо-S) ГДМ кезінде Ni және V шөгiндiсiмен уланып, қышқылдық учаскелер кокс шөгiндiсiмен белсендiлiгiнiң жойылуы мүмкiн.

Металдың немесе көміртектің шөгуі саңылауға кіре берісте болуы мүмкін, бұл саңылау аузын бітейді немесе ұсақ, күрделі асфальт молекулаларының саңылаулығы диффузиясын шектейді (Тулуа және бірл. авт., 1990ж.).



2.15-сурет Үстелдегі реакторда Майя шикі мұнайын гидротазалау кезіндегі ((♦) ГДС; (■) ГДМ; (Δ) ГДА) катализаторлардың каталитикалық белсенділігі (а) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және (b) NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рана және бірл. авт. материалдары бойынша (2005а).

#### 2.5.8 Пайдаланылған катализаторлардың сипаттамасы

2.5.8.1 Металдардың шөгуі. Пайдаланылған катализатордың сипаттамаларын анықтау көміртек катализатордағы кокс түрінде 7-16% масса көлемінде жинақталатынын көрсетеді. 2.11-кестеде көрсетілгендей, металдардың шөгуі шикізат құрамына байланысты, яғни Ni шамамен 0,3% массаны, ал V-200 сағ ЦУ бойы шамамен 1,4% массаны құрайтыны анықталды. Бұл нәтижелер толуолмен шайылатын және 200°С-та кептірілетін пайдаланылған катализатор бойынша анықталады. Шаю әсері болмашы болды, себебі ол көміртек пен S/Mo қатынасын сәл азайтады, бұл жұмсақ коксты жоғалтумен және S атомдарының оттекпен алмасуымен байланысты болуы мүмкін. (Рана және бірл. авт., 2005b). Қозғалмайтын қабаты бар реакторда катализатордағы металл мен көміртектің шөгіндісіне реактор қабатының ұзындығы әсер етеді; тұтастай алғанда, Ni және V барынша шөгуі 15-20%-ға жуық қабат тереңдігінде жүреді, ал көміртектің шөгу профилі салыстырмалы түрде біркелкі болып табылады немесе реактордың тереңдігі бойынша сәл ұлғаяды (Фляйш және бірл. авт. 1984 ж.). Пайдаланылған катализаторда кокс пен металдардың шөгуі катализаторға, сондай-ақ реактордың ауқымы мен түріне байланысты (Тхакур және Томас, 1985 ж.).

		% масс.						
Катализаторлар	Мо	Ni	V	С	S	Fe, c./	мол./	
						МЛН.	мол.	
ГДС шикізаты								
CoMo/y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ac	4.9	0.05	0.19	11.3	5.19		3.1	
$CoMo/\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -am	5.4	2.01	0.13	11.0	4.64		2.5	
NiMo/TiO,-Al,O,	4.8	3.86	0.06	7.10	4.42		2.72	
ГДМ шикізаты								
CoMo/y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -u	5.3	0.11	0.69	13.9	5.03		2.8	
$CoMo/\gamma - Al_2O_3 - acs$	4.7	0.11	0.65	16.1	6.23		3.9	
$CoMo/\gamma - Al_2O_3 - am$	5.4	0.08	0.43	10.5	4.45		2.4	
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.7	0.140	0.558	8.66	5.10	201.5	3.25	
ГДТ Майя шикізаты								
NiMo/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8	3.8	0.171	7.53	4.30	320.1	3.34	
Майя шикізаты								
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.301	0.302	1.393	13.3	3.81	804.5	2.66	

2.11-КЕСТЕ. Пайдаланылған катализаторлардың сипаттамасы

Дереккөз: Рана және бірл. авт. материалдары бойынша (2004а, 2005а)

ГДМ мен ГДА белсенділігі саңылаулардың диаметріне байланысты екені анықталды, ал ГДС белсенділігі айтарлықтай ерекшеленеді және ол ең алдымен металдың дисперсиясына байланысты. Катализатор саңылауларының диаметрі ұлғайған сайын каталитикалық белсенділік ғана емес, сонымен қатар металды ұстап тұру қабілеті де артады. Шөгінді ластаушы катализатордың құрылымдық қасиеттерін айтарлықтай өзгертеді, мысалы, беттің ауданы мен саңылаулардың көлемі тиісінше 30-50% және 40-70%-ға азаяды, бұл азаю шикізаттың құрамына және циклдің жалпы уақытына байланысты. Бет ауданы мен саңылаулар көлемінің азаюы микро- және анағұрлым төмен мезосаңылаулардың кішірею салдарынан болады, ал диаметрі 25 нм-нен жоғары саңылаулар 2.16-суретте көрсетілгендей, 200 сағ ЦУ-дан кейін өзгеріссіз қалады. Алайда, көміртектің шөгуі 2.17-суретте көрсетілгендей жаңа катализатордың СОД ұлғаюымен артады (Мали және бірл. авт., 2003а). Депозиттелген түрлерді құрылымдық қасиеттердің сипаттамалары бойынша ажырату қиын, бірақ түрлі зерттеушілер белсенділіктің бастапқы төмендеуі кокстың түзілуіне байланысты екенін растайды (Йошимура және бірл. авт. 1991.; Тхакур және Томас, 1984 ж., 1985 ж.).



**2.16-сурет** - СоМо/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> үшін десорбция-адсорбция изотермасы және өлшемі бойынша саңылауларды бөлу. ( • ) Жаңа катализатор, ( • ) пайдаланылған катализатор.



**2.17-сурет** Майя мұнайын идротазалау кезінде 60 сағ ЦУ кезіндегі кокс түзілуге қарсы жаңа катализаторлар саңылауларының орташа диаметрі (Майти және бірл.авт. материалдары бойынша (2003а).

Кокстың шөгуінен басқа, V, Ni және Fe сияқты металдар шөгіп, катализатордың (CoMoS) бетін модификациялады. 2.18-суретте шөгілген Ni және V металдарының болуы тиісінше 7,47 және 4,95 кэВ кезіндегі олардың К-рентген сәулелену сызығымен расталды (Рана және бірл. авт., 2005а). Шөгінді металдар V<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> сульфидтері түрінде болады, бұл 2.18-суретте көрсетілгендей, пайдаланылған катализатордың РД-ын пайдалану арқылы расталады (Рана және бірл. авт., 2004а). РД нәтижесі шөгілген металлсульфидті фазалар кристалдарының өлшемі 4 нм-ден асқанын көрсетеді. Ni сульфидті фазаның шөгуі катализатордың ішкі және сыртқы беттері бойынша біркелкі бөлінген. РД-ның көрінбеуі кристалдардың шағын өлшемімен (<4 нм) байланысты болуы мүмкін. Керісінше, V сульфидтері негізінен экструдаттың сыртқы бетінде бөлінді. Бұл РД табылған ірі кристалдардың түзілуімен байланысты болуы мүмкін. Мұндай нәтижелерді басқа зерттеушілер
де байқады (Кавада және бірл. авт. 1975ж.; Такеучи және бірл. авт. 1985 ж.; Тулуа және бірл. авт. 1987 ж., 1990 ж.; Эйсбутс, 1999 ж.). Олар ванадий сульфиді кристалдарының мөлшері 5-тен 30 нм-ге дейін түрленгенін, ал кристаллдар тасымалдағыштың бетіне перпендикуляр өскендігін хабарлады. Смит пен Вэй (1991а, 1991b, 1991c) никель этиопорфирині мен ванадилэтиопорфирин сияқты модельдік молекулалар үшін ЭЭМ, ЭРС, РЖЭМ және РФС пайдалана отырып, спектроскопиямен пайдаланылған катализатордың сипаттамаларын анықтау бойынша егжей-тегжейлі зерттеулер жүргізіп, ГДМ катализаторында тұнған никель мен ванадий сульфидтері салыстырмалы түрде кең таралған кристалдар түрінде болды деген тұжырымға келді. Ni және V шөгіндісінің арасындағы айырмашылық 2.19-суретте көрсетілгендей V молекуласымен салыстырғанда Ni молекуласының қиын балқитын табиғатымен байланысты болуы мүмкін. (Майти және бірл. авт., 2003а). Металлпорфириндердің көбісі асфальтен молекулаларымен байланысты болғандықтан, кейбір асфальтен молекулалары катализатор тесігіне кірмейді. Сәйкесінше, олар саңылаулар диффузиясының шектелуіне байланысты саңылау аузына кіре берісте түрленді. Бұдан басқа, бұл нәтижелер 2.20-суретте көрсетілгендей, катализатор бөлшектерінің сыртқы бетінде V және көміртектің байытылуын көрсететін экструдат таралуының радиалды аймағының функциялары ретінде V металдың сандық талдауымен расталады (Анчита және бірл. авт., 2002ж., 2003ж.).



**2.18-сурет** (а) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>пайдаланылған катализатордың РЭМ-ЭДРА микроталдауы және (b) тасымалдағыштардың, CoMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> жаңа және пайдаланылған катализаторлардың дифрактограммасы. Шөгілген Ni және V сульфидтерінің қарқындылығы JCPDS-ASTM деректерімен салыстырылады: ( $\Delta$ ) V<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, ( $\circ$ ) V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ( $\in$ ) Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Рана және бірл. авт. материалдары бойынша (2005а).



**2.19-сурет** СоМо/ТіО<sub>2</sub>–Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторының никелін және тура айдалған бензинмен сұйылтылған Майя шикі мұнайын және ванадийді алып тастауды салыстыру (Майти және бірл. авт материалдары бойынша (2003а).



**2.20 сурет** Пайдаланылған өнеркәсіптік катализатордағы (а және b) ванадий профильдерінің және тұнған ванадий мен цилиндрлік экструдаттың көміртектің (c) радиалды профильдерінің РЭМ-ЭДРА-талдауы (Анчита және бірл. авт материалдары бойынша). (2002ж., 2003 ж.)

2.5.8.2 Катализаторлардың тұрақтылығы. Катализатордың тұрақтылығы катализатордың дамуына үлкен әсер ететін маңызды фактор болып табылады және ЦУ функциясы ретінде конверсияның өзгеруімен анықталады. Ауыр мұнайды гидротазалау катализаторлары не катализатордың қабатындағы қысым түскен кезде, не жұмыс температурасы өзінің қаныққан мәніне жеткен кезде жұмысын аяқтайды. Әдетте тұрақтылыққа катализатордың диаметрі әсер етеді. Ауыр фракциялар жағдайында катализатордың тұрақтылығы саңылаулардың жалпы көлеміне және саңылаулардың орташа радиусына тікелей пропорционалды (Номура және бірл. авт. 1980 ж.). Саңылаулардың диаметрі неғұрлым аз болса, катализатордың қызмет ету мерзімі соғұрлым қысқа болады. Осылайша, катализатордың тұрақтылығы мына теңдеуді пайдалана отырып алынуы мүмкін:

$$s = a_1 V r + b_1 \left( c c / H M / \Gamma \right) \tag{2.1}$$

мұнда s - катализатордың тұрақтылығы, V-саңылаулардың жалпы көлемі, r - саңылаудың радиусы, A1 және b1 - константалар. Катализатордың тұрақтылығы арасындағы бұл тепе-теңдік саңылаулардың көлемі мен радиусының моделделуімен расталды. Тұрақтылық феномені саңылаулары мен көлемі үлкен катализаторлар органикалық емес металдар мен асфальтен молекулалары үшін жеңіл қолжетімділікті және жоғары сыйымдылықты қамтамасыз ететінін көрсетеді. Катализатордың қызмет ету мерзімі шикізаттағы металдың құрамына, катализатордың пайдалану шарттары мен текстуралық қасиеттеріне байланысты, өйткені кішкентай саңылаулар, пайдалану температурасының сыни мәндері және төмен қысым неғұрлым күшті белсенділіктің жойылуын тудырады. Бастапқы металл деңгейінің қалдықты гидротазалау циклінің ұзақтығына әсері 2.21-суретте көрсетілген (Хауэлл және бірл. авт. 1985 ж.). Майя атмосфералық қалдықтарында арабтық ауыр мұнай сияқты күкірт бар, бірақ біріншісінің құрамында металл төрт есе жоғары болады. Металдың неғұрлым жоғары мөлшері катализатор саңылауларының бітелуінен цикл ұзақтығын 4 есе қысқартады, бұл реакцияға қабілетті молекулалардың каталитикалық учаскелерге енуінің алдын алады. Тұрақтылық үшін тағы бір маңызды параметр реактордың температурасы болып табылады. Төмен температураларда белсенділіктің жойылуы баяу жүреді; температураның көтерілуі тұнбаның пайда болуына әкеледі, бұл катализатордың қызмет ету мерзіміне кері әсер етеді. Осылайша, барабар конверсия үшін катализатордың құрылымдық қасиеттері, пішіні мен өлшемі химиялық құрамға қарағанда аса маңызды болып табылады. Катализатордың тұрақтылығы, сондай-ақ, аралас оксидтер негізіндегі катализаторлар үшін жоғары болып табылатын катализатордың қышқыл функциясына сезімтал.



**2.21-сурет** Ауыр шикізат түрінің катализатор циклінің ұзақтығына әсері (Хауэлл және бірл. авт материалдары бойынша (1985 ж.).

ГДМ конверсиясы 40%-ға жуық болатын катализатордың белсенділігі уақыт өте келе азаймайды (2.15-сурет), бұл металдардың шөгінді сульфидтері (NixSy және/немесе VxSy) каталитикалық учаскелерде, яғни автокатализде белгілі бір рөл атқара алатынын көрсетеді. Әдетте, ауыр мұнайды гидротазалау катализаторына металдың жүктемесі төмен және тасымалдағыш бетінің кейбір бөліктері белсенді металдармен (Mo, Co немесе Ni) жабылмаған. ГДМ жағдайында бастапқы шикізаттан келіп түсетін металл сульфидтері MoS<sub>2</sub> бойында моноқабат түрінде тасымалдағыштың жалаңаштанған бетіне шөгеді. Регенерацияланған катализаторлар жағдайында никель сульфидтері мен ванадий ГДМ реакциясын тежейді, бұл ретте ГДМ белсенділігі ұлғаяды (Крессманн және бірл. авт., 1998ж.). Осыған байланысты, H<sub>2</sub>S парциалды қысымының жоғарылауымен ГДМ белсенділігінің жоғарылауы (Рана және бірл. авт., 2007b), сондай-ақ сульфгидрильді топтардың концентрациясын арттыра отырып, шөгінді металл сульфидтеріне жатқызуға болады, бұл қосымша порфиринді сақиналардың немесе ГДМ-ның жоғары сутектендірілуін көрсетеді. Осыған ұқсас, пайдаланылған катализаторлардағы күкірттің мөлшері СОД-мен шамалы артады; алайда S/Мо молярлық қатынасы СОД неғұрлым көп болса, S/ Мо қатынасы соғұрлым көп екенін көрсетеді, бұл тағы да үлкен тұрақтылық пен металды ұстап тұру қабілетіне неғұрлым жоғары СОД-де қол жеткізілетінін көрсетеді.

2.5.8.3 Саңылаулардың бітелуі (саңылаулардың белсенділігінің жойылуының жартылай сандық талдау). Жаңа және пайдаланылған катализаторлардағы азоттың адсорбция-десорбция изотермалары 2.16 және 2.22-суретте көрсетілген. Пайдаланылған катализаторлардың гистерезис ілмегінің ұлғаюы белсенділік жойылуы саңылау аузында болғанын көрсетеді. Шын мәнінде, жаңа катализаторлардың саңылаулары цилиндрлік пішінге ие. Алайда металл мен көміртектің саңылауларына байланысты бұл цилиндрлік санылаулар пайдаланылған катализаторда сияға арналған көпіршік түріндегі саңылауларға айналады. Саңылау аузындағы дезактивация сондай-ақ БМА-ның және саңылаулардың жалпы көлемінің азаюын толықтырады. Катализатордың бұл белсенділігі жойылған изотермалары гистерезистің едәуір ұлғаюын көрсетеді. Изотерманың абсолюттік аудандары 2.12-кестеде көрсетілген, олар трапеция тәрізді қағидаларды біріктіру эдісін пайдалана отырып есептелген. Изотерма ілмегінің ұлғаюы және саңылаулардың жалпы көлемінің азаюы санылаудың аузын кокстау арқылы дезактивация үшін репрезентативті болып саналды. Бұл эксперименттік нәтижелер деметалды диффузиялық-бақыланатын реакциямен расталады. Саңылаулардың диаметрі неғұрлым жоғары болса, цилиндрлік катализаторларда металдарды (V және Ni) біркелкі бөлу жағдайында металды ұстап тұру қабілеті соғұрлым жоғары болады (Тамм және бірл. авт. 1981 ж.). Сондай-ақ, үлкен саңылаулары бар катализаторларда аз саңылаулары бар катализаторларға қарағанда (Грин және Бродерик, 1981 ж.) металдар біркелкі таралған.



**2.22-сурет** - NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> катализаторларының N<sub>2</sub> адсорбциясы-десорбциясы изотермалары (■) Жаңа катализатор (♦), (құрылғы) пайдаланылған катализатор (микроағынды реактор, 120 сағ ВЦ); (Δ) (үстел реакторы, 200 сағ ВЦ) (Рана және бірл. авт. материалдары бойынша) (2005а).

Саңылаудың аузындағы тұнбаға байланысты сияға арналған көпіршік түріндегі саңылаулардың басқа түсіндірмесін табу үшін, БДХ (Баррет-Джойнер – Халенда) адсорбция және десорбция бетінің ауданы есептелді. 2.12-кестеде жаңа және пайдаланылған катализаторлардың құрылымдық қасиеттерінің адсорбциядесорбция ауданы келтірілген. Адсорбция деректері саңылау аузының дезактивациясы ықпал ететін өлшемдер бойынша саңылауларды шынайы бөлуді өлшейді (Фляйш және бірл. авт. 1984 ж.). Тұрақты арақатынас жаңа катализаторлар үшін барлық саңылаулар цилиндрлік пішінге ие екенін көрсетті. Екінші жағынан, пайдаланылған катализаторлардың десорбция/БЭТ (Брунауэр-Эммет-Теллер)-БМА ауданының қатынасы саңылаулар бітелуінің ұлғаюымен артады. Сондықтан, мынадай тұжырым жасауға болады:

- Бірлікке жақын D/A үшін саңылаулар цилиндрлік сипатқа ие.
- Бірліктен жоғары D/БЭТ үшін саңылаудың аузындағы дезактивация жоғары деңгейде болады.
- А/БЭТ арақатынасына саңылаулардың бітелуі және катализатордың дезактивациясы әсер етпеуі тиіс.

Сондықтан да БДХ десорбция аймағына саңылаулардың геометриясы әсер етеді, ал адсорбция ауданына саңылаулардың геометриясы және катализатордың дезактивациясы әсер етпейді. Регенерацияланған катализатор дезактивацияның сол принципін ұстанады және саңылаулардың бітелуінің 60%-ға жуығы регенерацияның пайдаланылған жағдайларында қалпына келтірілуі мүмкін екендігін көрсетеді (Рана және бірл. авт., 2005b).

Шынында да, сияға арналған көпіршік түріндегі саңылаулар салыстырмалы қысым айтарлықтай төмен болғанша десорбцияға қиындық келтіреді деп күтілуде. Мұндай түрдегі адсорбцияланған азот салыстырмалы түрде десорбциялау қиын сұйықтық түрінде болуы мүмкін және нәтижесінде булану процесі кенеттен емес, біртіндеп жүреді. Мұндай әсер үлгілер төмен байланысқан түтікшелі құрылымдар үшін болжанғанын атап өткен жөн (Рохас және бірл. авт., 2002 ж.). Сәйкесінше, десорбция/адсорбцияның (БЭТ-D/БЭТ-А) үлкен ауданы пайдаланылған катализаторлар жағдайында байқалуы мүмкін және бұл СоМо/Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6,5 жағдайында анық, онда СОД 6,5 нм құрайды. Адсорбция-десорбция бетінің ауданындағы айырмашылық саңылау аузының бітелуін растайтын тағы бір себеп болып табылады. Бұл нәтижелер, сондай-ақ, саңылаулардың өлшемі бойынша шынайы таралуын адсорбция деректерін пайдалана отырып есептеу керек екенін көрсетеді; алайда саңылаулар өлшемі бойынша тиімді бөлінген жағдайда десорбция туралы деректер неғұрлым сенімді болып саналады.

#### 2.5.9 Қорытынды пікірлер

Мұнай өңдеу өнеркәсібі соңғы бірнеше жылда маңызды өзгерістермен елеулі дәуірге қадам басты. Шикі мұнайдың әлемдік сценарийі күн сайын шикі мұнайдың бағасы мен оның шығу тегіне қарай өзгеріп отырады. Әлемдік мұнай қорларының көбісі ауыр немесе аса ауыр қорларға айналуда. Сонымен қатар, көлік отынына сұраныстың артуына қарай, жеңіл өнімдер мен орташа дистилляттарға деген сұраныс ұдайы өсуде. Ауыр шикі мұнайды гидротазалаудың негізгі мақсаты - құрамында қоспасы төмен байытылған мұнай дайындау. Процестер ауыр фракцияны орташа дистилляттарға немесе одан да жеңіл фракцияларға айналдыруға арналған негізгі процестер болып табылатын флюид-каталитикалық крекинг және гидрокрекинг процестері үшін неғұрлым жоғары сапалы шикізаттың қосымша мөлшерін қамтамасыз ете отырып, ауыр мұнайда болатын қоспалар деңгейін төмендетеді. Екінші мақсаты - қатаң экологиялық нормаларға жауап беретін және ЦУ-мен жеткілікті тұрақтылыққа ие катализаторды табу.

%	I												I	
Ұлғаю, <sup>с</sup>				19.8	15.7	6.2	11.6	12.1	12.9	13.1	12.5	19.8	15.7	
Пайдала-нылған катализатор	0.101	0.139	0.164	0.338		0.3173	0.2765	0.1809	0.2227	0.2358	0.2502	0.2558	0.2509	
Жаңа катали- затор	0.0865		0.0685				0.1191			0.1067	0.1144	0.1202	0.1248	
Катализаторлар	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MIIP	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HP	NiMo/Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - MIIP	NiMo/Ti/Al2O2-HP										
A/BЭT	1.1	0.9	0.9	1.0	1.1	1.58	1.23	1.07	1.31	1.27	1.20	1.24	1.03	
D/ БЭТ	1.1	1.2	1.5	1.1	1.9	4.11	2.96	1.4	1.78	1.69	1.70	1.52	1.39	
D/A	1.0	1.3	1.6	1.1	1.6	2.60	2.41	1.30	1.37	1.33	1.35	1.23	1.35	
изотерма (Абсолюттік мәні)	0.0274		0.0990	0.0564	0.4262									
Катализаторлар	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -acs	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -acs- BU	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -acs-U	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -am	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -am-U	AT-1-WW	AT-1	AT-1-R	AT-2	AT-3	AT-4	AT-5	AT-6	

ауданы; АТ, АІ<sub>2</sub>О<sub>3</sub>-ТЮ<sub>2</sub>; U - пайдаланылған қатализатор (қозғалмайтың қабаты, 60 сағ. ЦУ); БУ, пайдаланылған қатализатор (қезендік реактор, 6 сағ ВЦ); АТ-1-WW (шайылмайтың қатализатор); АТ-1-R (регенерацияланған қатализатор) пайдаланылған қатализатор (120 сағ ЦУ), АТ, АІ<sub>2</sub>О<sub>3</sub> – ТЮ<sub>2</sub>; МАР, микро ағынды реактор; ҮР, үстел А - БДХ адсорбция деректері бойынша есептелген саңылаулардың ауданы; D - десорбция деректері бойынша есептелген саңылаулардың ауданы; БЭТ, жалпы бетінің реакторы, AT-1-WW (шайылмайтын катализатор); AT-1-R (регенерацияланған катализатор). *Цереккөз:* Рана және бірл. авт. материалдары бойынша (2004а, 2005b, 2005d).

2.12-КЕСТЕ. Саңылау аузы бітелуінің N, адсорбция-десорбциясын өлшеу және N, адсорбция- десорбция гистерезис ілмегінің ауданын талдау

Катализатордың функциясы осы процестер үшін шешуші мәнге ие болғандықтан, көп перспективалы катализатордың қасиеттерін оңтайландыру үшін күкірттің, металдардың, асфальтеннің және т.б. үлкен молекулаларына арнайы арналған саңылаулы құрылымды (бимодальды саңылаулылық), сондай-ақ каталитикалық учаскелердің оңтайлы санын талап етеді. Тасымалдағыштардың түрлі каталитикалық белсенділікке әсері ауыр мұнайды гидротазалау саласындағы қызықты тақырып болып табылады. Гидротазалау катализі (модельдік және/немесе орта дистиллят) туралы терең зерттеу біліміне қарамастан, шешілмеген бірнеше мәселелер бар. Бұл ішінара бастапқы шикізаттың күрделілігімен және тасымалдағыштардың әртүрлі табиғатымен, сондай-ақ МО, СоМо және NiMo тасымалдағыштар жүйелерімен индукцияланатын әртүрлі қызмет түрлеріндегі (гидрогенолиз, сутектендіру және гидрокрекинг) металдар мен асфальтендердің рөлін түсіну үшін қолданылатын әдістердің шектеулігімен түсіндіріледі. Көптеген металдар шоғырланатын асфальтендер катализатор саңылауларының диаметріне және олардың белсенді учаскелерге диффузиясына қатысты үлкен назар аударуды талап етеді. Катализатордың белсенділігі каталитикалық учаскелердің санына тәуелді, бірақ бұл учаскелерге қол жеткізу реагенттердің күрделі молекулаларының диффузиясына және олардың каталитикалық учаскедегі адсорбциясына байланысты. Демек, динамикалық жағдайдағы белсенді учаскелердің нақты сипаттамасы қажет.

Пайдаланылған катализаторлардағы белсенді учаскелердің табиғатын білу тасымалдағыштың рөлін білуге көмектесіп қана қоймай, сонымен қатар жақсартылған катализаторларды дайындауға кеңестер береді. Тіқұрамды тасымалдағыш мен промо-әсерлердің рөлі байқалады, бірақ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларының негізгі тасымалдағышы болып қала береді. Белсенділіктің жойылу тәртібін немесе катализатордың тұрақтылығын түсіну үшін пайдаланылған катализаторлардың толық сипаттамасы қажет.

### 2.6 ҚОРЫТЫНДЫ ЕСКЕРТПЕЛЕР

Дистилляттарға қажеттіліктің артуына және құрамында күкірттің, азоттың, металдардың, хош иісті қосылыстар мен асфальтендердің жоғары мөлшері бар ауыр фракцияларды қайта өңдеу қажеттілігінің артуына байланысты катализаторларды әзірлеу және ауыр фракцияларды гидротазалау процестері ерекше назар аударуды талап етеді.

Ауыр фракцияларды бағалы өнімдерге айналдыру шикізатты, катализатордың қасиеттерін, реактордың түрін және пайдалану шарттарын дұрыс таңдау жолымен барынша ұлғайтылуы тиіс. Мұндай бастапқы материалдарды өңдеу кезінде катализаторлар мен каталитикалық реакторлардың жұмысын жақсы болжау мақсатында ауыр фракциялардың сипаттамаларын анықтаудың анағұрлым жетілдірілген талдамалық әдістерін әзірлеу қажет.

Жақсартылған катализаторлардың жобасы қажет. Металлды және үстіңгі беттің барынша үлкен ауданын ұстап тұру қабілетін қамтамасыз ете отырып (механикалық қасиеттерге нұқсан келтірмей), үлкен молекулалардың саңылаулардың ішкі бөлігіне диффузиялық шектеулерін азайтатын өлшемдер бойынша саңылауларды барабар бөлетін тасымалдағыштар қажет. Ауыр фракцияларды гидротазалауға арналған катализатордың қызмет ету мерзімі теңдестірілген құрылымдық қасиеттерді қолдану арқылы қосымша ұзартылуы мүмкін (саңылаулардың үлкен көлемі және бетінің жеткілікті ауданы). Бұдан басқа, тасымалдағыштың химиялық құрамы ірі молекулалардың гидрокрекингін жүргізуге жеткілікті қышқылдықты қамтамасыз етуі болуы тиіс, бірақ кокстың шамадан тыс түзілуіне әкелмеуі керек. Катализатордың белсенділігінің жойылуын азайтуға, ауыр фракцияларды қайта өңдеу кезінде катализатордың қызмет ету мерзімін және тұрақтылығын арттыруға бағытталған жаңа каталитикалық құрамдарды зерттеу қажет.

Катализатордың белсенді фазасының химиялық құрамы өңдеу сызбанұсқасына байланысты. Катализатордың құрамы каталитикалық қабат жүйесінің құрылымына (бір немесе бірнеше қабатпен) байланысты болады. Бірнеше қабатты реакторлар үшін катализатордың бірінші қабаты металды ұстап тұру қабілеті жоғары ГДМ-ның жоғары белсенділігін қамтамасыз етуі тиіс. Екінші қабат жоғары ГДС және біраз ГДМ мөлшерін қамтамасыз етеді, ал үшінші қабатта тиісті гидрокрекинг, ГДС және ГТМ белсенділігі болуы тиіс. Құрылымдық қасиеттер катализатордың әрбір қабаты орындайтын жүктемеге бейімделуі тиіс. Катализатор бөлшектерінің пішіні мен мөлшері катализатордың әрбір қабаты орындайтын құқтемеге бейімделуі тиіс. Катализатор бөлшектерінің пішіні мен мөлшері катализатордың әрбір қабаты орындайтын құқтемеге бейімделуі тиіс. Катализатор бөлшектерінің пішіні мен мөлшері катализатордың әрбір қабаты орындайтын жүктемеге бейімделуі тиіс. Катализатор бөлшектерінің пішіні мен мөлшері катализатордың әрбір қабатының үздіксіз жұмыс істеуін қамтамасыз ету мақсатында жақсы жобалануы тиіс. Р ұлғаю проблемасын барынша азайту үшін қажетті катализатордың өңтейландырылған градиентті қабаттарын пайдалануға назар аудару қажет. Ауыр фракцияларды тазалау кезінде құрғақ тұнбаның түзілуі барынша жоғары конверсияға жетуге қабілетті теңдестірілген каталитикалық құрамдарды әзірлеу қажет. Осылайша, құрғақ тұнба түзілуінің химиялық және физика-химиялық ерекшеліктері және гидротазалау кезіндегі асфальтен құрылымының өзгеруі құрғақ тұнба түзілетін жағдайларды болжауға мүмкіндік беретін

математикалық модельдерді құрастыру мақсатында мұқият зерттелуі тиіс.

Модельді молекулалар мен жеңіл фракцияларды зерттеу кезінде алынған білім біріктіріліп, ауыр фракцияларды өңдеу үшін қолданылуы тиіс. Дегенмен, катализатордың конструкциясын немесе жандандыру әдіснамасын өзгерту немесе жетілдіру оны мұнай өңдеу зауытында өнеркәсіптік ауқымда қолдану мүмкіндігін ескеруі тиіс. Катализатордың тұрақтылығы мен қызмет ету мерзімін арттырудың маңызы зор. Қозғалмайтын қабаты бар қондырғыларда айдау кезінде катализатордың белсенділігінің жойылуы металлургиялық шектеулермен немесе өнім сапасымен байланысты қабаттың температурасының белгілі бір мәнге дейін біртіндеп ұлғаюымен өтеледі. Катализаторды алып, ауыстыра отырып, жылжымалы немесе қайнайтын қабаты бар реакторлар катализатор тұрақтылығының проблемаларын білдірмейді, бірақ катализаторды кәдеге жаратумен байланысты қауіпсіздік және қоршаған орта проблемаларын тудырады. Әйтсе де, металды ұстап тұру қабілеті жоғары қолайлы катализаторлар пайдаланылатын жылжымалы немесе қайнайтын қабаты бар процестер мұнай қалдықтары мен басқа да ауыр фракцияларды өңдеудің ең тиімді тәсілі болып табылады. Осы реакторларда пайдаланылатын катализатор бөлшектері реактордағы катализаторды тиісті пайдалану үшін қажетті механикалық және басқа қасиеттерге нұқсан келтірмей, катализатордың ішкі бөлігіне молекулалардың диффузиялық жолын азайту үшін айтарлықтай шағын болуы тиіс.

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., and Trimm, D.L. 1991. Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils. Appl. Catal. 72:193–215.
- Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., and Al-Zaid, H. 1993. Effect of acidic and basic vapors on pore size distribution of alumina under hydrothermal conditions. Appl. Catal., A 101:117–128. Agudo, A.L., Llambias, F.J.G., Tascon, J.H.D., and Fierro, J.L.G. 1984. Characterization of sulfided NiMo/γ-Al2O3 catalysts by O2 and NO chemisorption: influence of the method of
- preparation. Bull. Soc. Chim. Belg. 93:719-726.
- Ancheyta, J., and Rana, M.S. 2005. Hydroprocessing of heavy oil fractions. Catal. Today 109:1-3.
- Ancheyta, J., Betancourt, G., Centeno, G., Marroquín, G., Alonso, F., and Garciafigueroa, E. 2002. Catalyst deactivation during hydroprocessing of Maya heavy crude oil. I. Evaluation at constant operating conditions. Energy Fuels 16:1438–1443.
- Ancheyta, J., Betancourt, G., Centeno, G., and Marroquín, G. 2003. Catalyst deactivation during hydroprocessing of Maya heavy crude oil. II. Effect of temperature during time-on-stream. Energy Fuels 17:462–467.
- Ancheyta, J., Betancourt, G., Marroquín, G., Centeno, G., Alonso, F., and Muñoz, J.A. 2010. Process for the catalytic hydrotreatment of heavy hydrocarbons of petroleum. US Patent 7,651,604 B2.
- Bartholdy, J., and Cooper, B.H. 1993. Metal and coke deactivation of resid hydroprocessing catalysts. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 38:386–390.
- Bonné, R.L.C., van Steenderen, P., and Moulijn, J.A. 2001. Hydrogenation of nickel and vanadyl tetraphenylporphyrin in absence of a catalyst: a kinetic study. Appl. Catal., A 206:171–181.
- Boudart, M., Arrieta, J.S., and Dalla, B. 1983. Correlation between thiophene hydrodesulfur- ization activity and the number of first sulfur neighbors as determined by EXAFS in sulfided CoMo/γ-Al2O3. J. Am. Chem. Soc. 105:6501–6502.
- Branco, V.A.M., Mansoori, G.A., de Almeida Xavier, L.C., Park, J.S., and Manafi, H. 2001.
- Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. J. Pet. Sci. Eng. 32:217-230.
- Breysse, M., Furimsky, E., Kasztelan, S., Lacroix, M., and Perot, G. 2002. Hydrogen activation by transition metal sulfides. Catal. Rev.: Sci. Eng. 44:651–735.
- Caloch, B., Rana, M.S., and Ancheyta, J. 2004. Improved hydrogenolysis (C–S, C–M) function with basic supported hydrodesulfurization catalysts. Catal. Today 98:91–98.
- Carlsson, A., Brorson, M., and Topsøe, H. 2004. Morphology of WS2 nanoclusters in WS2/C hydrodesulfurization catalysts revealed by high-angle annular dark-field scanning transmis- sion electron microscopy (HAADF-STEM) imaging. J. Catal. 227:530–536.
- Choi, J., Maugé, F., Pichon, C., Olivier-Fourcade, J., Jumas, J., Petit-Clair, C., and Uzio,
- D. 2004. Alumina-supported cobalt-molybdenum sulfide modified by tin via surface organometallic chemistry: application to the simultaneous hydrodesulfurization of thiophenic compounds and the hydrogenation of olefins. Appl. Catal., A 267:203–216.
- Colyar, J.J., and Wisdom, L.I. 1997. The H-oil process: a worldwide leader in vacuum residue processing, Proceedings of National Petroleum Refiners Association Annual Meeting, San Antonio, TX.

- Cooper, B.H., Donnis, B.B.L., and Moyse, B.M. 1986. Technology: hydroprocessing condi- tions affect catalyst shape selection. Oil Gas J. 8:39–44.
- Courty, Ph., Chamette, R., and Raimbault, C. 1999. Synthetic or reformulated fuels: a challenge for catalysis. Oil Gas Sci. Technol. 54(3):357–363.
- Decroocq, D. 1997. Major scientific challenges about development of new processes in refining and petrochemistry. Rev. Inst. Fr. Pet. 52(5):469–489.
- Dejonghe, S., Hubaut, R., Grimblot, J., Bonnelle, J.P., Des Courieres, T., and Faure, D. 1990. Hydrodemetallization of a vanadylporphyrin over sulfided NiMo/Al2O3, Mo/Al2O3, and Al2O3 catalysts effect of the vanadium deposit on the toluene hydrogenation. Catal. Today
- 7(4):569–585.
- Delannay, F. 1984. Characterization of heterogeneous catalysts, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Delannay, F. 1985. High resolution electron microscopy of hydrodesulfurization catalysts: a review. Appl. Catal. 16(2):i-ii.
- Eijsbouts, S. 1999. Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management.

Stud. Surf. Sci. Catal. 127:21–36.

- Eijsbouts, S., van den Oetelaar, L.C.A., and van Puijenbroek, R.R. 2005. MoS2 morphol- ogy and promoter segregation in commercial Type 2 Ni–Mo/Al2O3 and Co–Mo/Al2O3 hydroprocessing catalysts. J. Catal. 229:352–364.
- Falk, J.F. 1964. Porphyrin and metalloporphyrins, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, p. 18.
- Fleisch, T.H., Meyers, B.L., Hall, J.B., and Ott, G.L. 1984. Multitechnique analysis of a deac- tivated resid demetallation catalyst. J. Catal. 86:147–157.
- Fleischer, E.B. 1963. The structure of Ni etioporphyrin: I. J. Am. Chem. Soc. 85:146–148.
- Fukuyama, H., Terai, S., Uchida, M., Cano, J.L., and Ancheyta, J. 2004. Active carbon catalyst for heavy oil upgrading. Catal. Today 98:207–215.
- Furimsky, E. 1998. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing, Appl. Catal., A 171:177–206.
- Furimsky, E., and Massoth, F.E. 1993. Regeneration of hydroprocessing catalysts. Catal. Today 17:537-659.
- Furimsky, E., and Massoth, F.E. 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. Catal. Today 52:381–495.
- Galarraga, C., and Ramírez de Agudelo, M.M. 1992. A stable catalyst for heavy oil processing.
- II. Preparation and characterization. J. Catal. 134(1):98–106.
- Gardner, L.E., and Kukes S.G. 1989. Hydrofining employing a support material for fixed beds.
- US Patent 4,828,683, 9 May.
- Gardner, L.E., Hogan, R.J., Sughrue, E.L., and Myers, J.W. 1987. Hydrotreating process employing a three stage catalyst system wherein a titanium compound is employed in the second stage. US Patent 4,657,663, 14 April.
- Gorbaty, M.L., George, G.N., and Kelemen, S.R. 1990. Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals: 2. The sulphur K edge X-ray absorption spectroscopy approach. Fuel 69(8):945–949.
- Gosselink, J.W. 1998. Sulfide catalysts in refineries. CATTECH 2(2):127–144.
- Green, D.C., and Broderick, D.H. 1981. Residuum hydroprocessing in the 80s. Chem. Eng.

Prog. 77(12):33–39.

Gregg, S.J., and Sing, K.S.W. 1982. Adsorption, surface area and porosity (2nd edition), Aca- demic Press, New York.

Habib, M.M., Winslow, P.L., and Moore, R.O. 1995. Catalyst system for combined hydrotreat- ing and hydrocracking and a process for upgrading hydrocarbonaceous feedstocks. US patents 5439,860, 8 August.

- Habib, M.M., Winslow, P.L., and Moore, R.O. 1997. Catalyst system for combined hydrotreat- ing and hydrocracking and a process for upgrading hydrocarbonaceous feedstocks. US patents 5,593,570, 14 January.
- Hammer, G.P., and Clem, K.R. 1975. Ebullating bed process for hydrotreatment of heavy crudes and residua. US Patent 3,887,455, 3 June.
- Hansford, R C. 1964. Silica-zirconia-titania hydrocracking catalyst. US Patent 3,159,588.
- Harrison, G.E., McKinley, D.H., and Dennis, A.J. 1994. Multi-step hydrodesulphurizations process. US Patent 5,292,428, 8 March.
- Hédoire, C., Louis, C., Davidson, A., Breysse, M., Maugé, F., and Vrinat, M. 2003. Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide sup- ported zeolites of various acidities. J. Catal. 220:433–441.
- Hensen, E.J.M., Kooyman, P.J., van der Meer, Y., van der Kraan, A.M., de Beer, H.J., van Veen, J.A.R., and van Santen, R.A. 2001. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS2 particles. J. Catal. 199:224–235.
- Hensley, Jr A.L., and Quick, L.M. 1984. Three-catalyst process for the hydrotreating of heavy
- hydrocarbon streams. US Patent 4,431,525.
- Hilbert, T.T., Mazzone, N.D., and Sarli, M.S. 1996. Gasoline upgrading process. US patent 5,510,016, 23 April.
- Howell, J.A., and Wilson, M.E. 1987. Multi-stage hydrofining process. US patent 4,659,452.

- Howell, R.L., Hung, C., Gibson, K.R., and Chen, H.C. 1985. Catalyst selection important for residuum hydroprocessing. Oil Gas J. 29:121–128.
- Inoue, S., Asaoka, S., and Nakamura, M. 1998. Recent trends of industrial catalysts for resid hydroprocessing in Japan. Catal. Surv. Jpn. 2:87–97.
- Jaffe, J. 1968. Coprecipitation method for making multi-component catalysts. US Patent 3,401,125.
- Kabe, T., Ishihara, A., and Qian, W. 1999. Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation: chemistry and engineering, Wiley-VCH, New York.
- Kaloidas, V., Thanos, A.M., Tsamatsoulis, D.C., and Papayannakos, N.G. 2000. Preparation of Al2O3 carriers in an integrated mini pilot unit. Chem. Eng. Process. 39:407–416.
- Kawada, I., Onoda, M.N., Ishii, M., and Nakahira, M. 1975. Crystal structures of V3S4 and
- V5S8. J. Solid State Chem. 15:246-252.
- Kelemen, S.R., George, G.N., and Gorbaty, M.L. 1990. Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals: 1. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) approach. Fuel 69(8):939–944.
- Kim, C.-S., and Massoth, F.E. 1993. Deactivation of a Ni/Mo hydrotreating catalyst by vana- dium deposits. Fuel Process. Technol. 35:289–302.
- Kressmann, S., Morel, F., Harlé, V., and Kasztelan, S. 1998. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading. Catal. Today 43:203–215.
- Kunesh, J.G. 1982. Hydrocracking and hydrotreating shale oil in multiple catalytic reactors.
- US Patent 4,344,840, 17 August.
- Kushiyama, S., Aizawa, R., Kobayashi, S., Koinuma, Y., and Uemasu, I. 1990. Effect of addition of sulphur and phosphorus on heavy oil hydrotreatment with dispersed molybdenum-based catalysts. Appl. Catal. 63:279–292.
- Lauritsen, J.V., Bollinger, M., Lægsgaard, V.E., Jacobsen, K.W., Nørskov, J.K., Clausen, B.S., Topsøe, H., and Besenbacher, F. 2004. Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS2 nanoclusters in hydrotreating catalysts. J. Catal. 221:510–522.
- Le Page, J.-F., Cosyns, J., Courty, P., Freund, E., Franck, J.-P., Jscquin, Y.J., Marcilly, B.C.,
- Martino, G., Miquel, J., Montarnal, R., Sugier, A., and Landeghem van H. 1987. Applied heterogeneous catalysis, design, manufacture, use of solid catalysts, Eds. Technip, Paris.
- Ledoux, M.J., and Hantzer, S. 1990. Hydrotreatment catalyst poisoning by vanadium and nickel porphyrin: ESR and NMR. Catal. Today 7(4):479–496.
- Ledoux, M.J., Mchaux, O., Hantzer, P., Panissod, P., Patit, P., André, J.J., and Callot, H.J. 1987. Hydrodesulfurization (HDS) poisoning by vanadium compounds: EPR and metal solid NMR analysis. J. Catal. 106:525–537.
- Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., and Zecchina, A. 1994. Cat- alyst characterization. in: D. Sanfilipo (Ed.) The catalytic process from laboratory to the industrial plant, Italian Chemical Society, Rimini.
- Lowell, S. 1980. Continuous scan mercury porosimetry and the pore potential as a factor in porosimetry hysteresis. Powder Technol. 25(1):37–43.
- Luck, F. 1991. A review of support effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts. Bull. Soc. Chim. Belg. 100(11–12):781–800.
- Maity, S.K., Ancheyta, J., Soberanis, L. Alonso, F., and Llanos, M.E. 2003a. Alumina-titania binary mixed oxide used as support of catalysts for hydrotreating of Maya heavy crude. Appl. Catal., A 244:141–153.
- Maity, S.K., Ancheyta, J., Soberanis, L., and Alonso, F. 2003b. Alumina–silica binary mixed oxide used as support of catalysts for hydrotreating of Maya heavy crude. Appl. Catal., A 250:231–238.
- Maity, S.K., Ancheyta, J., Soberanis, L., and Alonso, F. 2003c. Catalysts for hydroprocessing of Maya heavy crude. Appl. Catal., A 253:125–134.
- Maity, S.K., Ancheyta, J., Alonso, F., and Rana, M.S. 2004. Preparation, characterization and evaluation of Maya crude hydroprocessing catalysts. Catal. Today 98:193–199.
- Maity, S.K., Ancheyta, J., and Rana, M.S. 2005. Support effects on hydroprocessing of Maya heavy crude. Energy Fuels 19:343–347.
- Maity, S.K., Ancheyta, J., Rana, M.S., and Rayo, P. 2006. Alumina-titania mixed oxide used as support for hydrotreating catalysts of Maya heavy crudes: effect of support preparation methods. Energy Fuels 20:427-431.

Mansoori, G.A. 1997. Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions. J. Pet. Sci.

- Eng. 17:101-111.
- Marroquín, G., Ancheyta, J., and Díaz, J.A.I. 2004. On the effect of reaction conditions on liquid phase sulfiding of a NiMo HDS catalyst. Catal. Today 98:75–81.
- Massoth, F.E., and Muralidhar, G. 1982. Hydrodesulfurization catalysis, in: Proc. 4th Int. Conf. On Chemistry and uses of Molybdenum (H.F. Barry and P.C.H. Mitchell Eds), Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, Michigan, 343–351.
- McDaniel, M.P., and Hottovy, T.D. 1980. Total porosity of high pore-volume silicas by liquid adsorption. J. Colloid Interface Sci. 78:31–36.

- Mitchell, P.C.H., and Valero, J.A. 1982. Hydrodemetallization and promoter effect of vanadium compounds on a Co-Mo/Al2O3 hydrodesulfurization. React. Kinet. Catal. Lett. 20:219–225.
- Mitchell, P.C.H., Scott, C.S., Bonnelle, J.P., and Grimblot, J. 1985. Binding and decom- position of oxovanadium(IV) phthalocyanine, tetraphenylporphyrin and etioporphyrin on hydrotreating catalysts studied by X-ray photoelectron and ultraviolet–visible spectroscopies. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 81:1047–1056.
- Montarnal, R., and Le Page, J.F. 1967. La catalyse au laboratoire et dans l'industrie, Mason, Paris.
- Morales, A., and Galiasso, R. 1982. Adsorption mechanism of Boscan porphyrins on MoO3–Co3O4 and CoMo/ Al2O3. Fuel 61:13–17.
- Morel, F., Kressmann, S., Harlè, V., and Kasztelan, S. 1997. Process and catalyst for hydroc-
- racking of heavy oil and residue. Stud. Surf. Sci. Catal. 106:1-16.
- Moulijn, J.A., van Leeuwen, P.V.N.M., and van Santen, R.A. 1993. An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis, Elsevier, New York.
- Moulijn, J.A., van Diepen, A.E., and Kapteijn, F. 2001. Catalyst deactivation: is it predictable?
- What to do? Appl. Catal., A 212:3–16.

Mounce, W. 1974. Hydrocracking and hydrodesulfurization process. US Patent 3,830,728, 20 August.

- Muegge, B.D., and Massoth, F.E. 1991. Basic studies of deactivation of hydrotreating catalysts with anthracene. Fuel Process. Technol. 29:19–30.
- Mullins, O.L. 1995. Sulfur and nitrogen molecular structures in asphaltenes and related mate- rials quantified by XANES spectroscopy, in: Asphaltenes: fundamentals and applications (E.Y. Sheu and O.C. Mullins, Eds) Plenum Press, New York, Chapter II:53–96.
- Nishijima, A., Shimada, H., Sato, T., Yoshimura, Y., and Hiraishi, J. 1986. Support effects on hydrocracking and hydrogenation activities of molybdenum catalysts used for upgrading coal-derived liquids. Polyhedron 5(1–2):243–247.
- Nomura, H., Sekido, Y., and Oguchi, Y. 1980. Hydrodesulfurization reactions of residual oils (Part 3) Effects of various factors on catalyst life. Sekiyu Gakkaishi 23(5):321–327.
- Ono, T., Ohguchi, Y., and Togari, O. 1983. Preparation of catalyst III (G. Poncelet, P. Grange and P. Jacob Eds), Elsevier, Amsterdam.
- Oyama, S.T., Wang, X., Lee, Y.K., and Chun, W.J. 2004. Active phase of Ni2P/SiO2 in hydroprocessing reactions. J. Catal. 221:263–273.
- Pecoraro, T.A., and Chianelli, R.R. 1981. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. J. Catal. 67:430–445.
- Perego, C., and Villa, P. 1994. Catalyst preparation methods, in: The catalytic process from laboratory to the industrial plant (D. Sanfilipo Ed.) Italian Chemical Society, Rimini.
- Peries, J.P., Billon, A., Hennico, A., Morrison, E., and Morel, F. 1986. Inst. Fr. du Petr. Rapport IFP No. 34297, June.
- Portela, L., Grange, P., and Delmon, B. 1995. The adsorption of nitric oxide on supported Co–Mo hydrodesulfurization catalysts: a review. Catal. Rev.: Sci. Eng. 37(4):699–731.
- Prins, R. 1992. Characterization of catalytic materials (I.E. Wachs and L.E. Fitzpatrick Eds), Chapter 6, Butterworth-Heinemann, USA.
- Prins, R., de Beer, V.H.J., and Somorjai, G.A. 1989. Structure and function of the catalyst and the promoter in Co–Mo hydrodesulfurization catalyst. Catal. Rev.: Sci. Eng. 31:1–41.
- Ramírez, J., and Gutiérrez-Alejandre, A. 1998. Relationship between hydrodesulfurization activity and morphological and structural changes in NiW hydrotreating catalysts supported on Al2O3–TiO2 mixed oxides. Catal. Today 43:123–133.
- Ramírez, J., Macías, G., and Cedeño, L., Gutiérrez-Alejandre, A., Cuevas, R., and Castillo,
- P. 2004. The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences. Catal. Today 98:19–30.
- Ramírez, J., Rayo, P., Gutierrez–Alejandre, A., Ancheyta, J., and Rana, M.S. 2005. Analy- sis of the hydrotreatment of heavy Maya petroleum with NiMo catalysts supported on
- TiO2-Al2O3 binary oxides. Effect of the incorporation method of Ti, Ni and Mo. Catal. Today 109:54-60.
- Rana, M.S., Srinivas, B.N., Maity, S.K., Murali Dhar, G., and Prasada Rao, T.S.P.R. 2000. Origin of cracking functionality of sulfided (Ni) CoMo/SiO2–ZrO2 catalysts. J. Catal. 195:31–37.
- Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., and Maity, S.K. 2004a. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude. Catal. Today 98:151–160.
- Rana, M.S., Navarro, R., and Leglise, J. 2004b. Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating CoMo/Al2O3 catalysts: a batch reactor study. Catal. Today 98:67–74.
- Rana, M.S., Maity, S.K., Ancheyta, J., Murali Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R. 2004c. Cumene cracking functionalities on sulfided Co(Ni)Mo/TiO2–SiO2 catalysts. Appl. Catal., A 258:215–225.

- Rana, M.S., Ancheyta, J., and Rayo, P. 2005a. A comparative study for heavy oil hydropro- cessing catalysts at microflow and bench-scale reactors. Catal. Today 109:24–32.
- Rana, M.S., Ancheyta, J., Maity, S.K., and Rayo, P. 2005b. Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts: an effect of TiO2 incorporation in Al2O3. Catal. Today 109:61–68.
- Rana, M.S., Huidobro, M.L., Ancheyta, J., and Gómez, M.T. 2005c. Effect of support compo- sition on hydrogenolysis of thiophene and Maya crude. Catal. Today 107–108:346–354.
- Rana, M.S. Ancheyta, J., Maity, S.K., and Rayo, P. 2005d. Characteristics of Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts. Catal. Today 104:86–93.
- Rana, M.S. Ancheyta, J., Rayo, P., and Maity, S.K. 2007a. Heavy oil hydroprocessing over sup- ported NiMo sulfided catalyst: an inhibition effect by added H2S. Fuel 86 (9): 1263–1269. Rana, M.S. Ancheyta, J., Maity, S.K., and Rayo, P. 2007b. Hydrotreating of Maya crude oil:
- I. Effect of support composition and its pore-diameter on asphaltene conversion. Pet. Sci. Technol. 25:187–199.
- Rankel, L.A. 1981. Reactions of metalloporphyrins and petroporphyrins with H2S and H2.
- Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 26:689-698.
- Rayo, P. Ancheyta, J. Ramírez, J., and Gutierrez-Alejandre, A. 2004. Hydrotreating of diluted Maya crude with NiMo/ Al2O3-TiO2 catalysts: effect of diluent composition. Catal. Today 98:171–179.
- Rayo P., Ancheyta, J., Ramírez, J., Maity, S.K., Rana, M.S., and Martínez, F.A. 2011. Catalyst, its preparation and use for hydrodesulfurization of residua and heavy crudes. US patent 7,968,069 B2.
- Redey, A., Goldwasser, J., and Hall, W.K. 1988. The surface chemistry of molybdena-alumina catalysts reduced in H2 at elevated temperatures. J. Catal. 113:82–95.
- Richardson, J.T. 1989. Principles of catalyst development, Plenum Press, New York.
- Ritter, H.L., and Drake, L.C. 1945. Pore-size distribution in porous materials. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distribution. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17:782–786.
- Rojas, F., Kornhauser, I., Felipe, C., Esparza, J.M., Cordero, S., Domínguez, A., and Ricardo,
- J.L. 2002. Capillary condensation in heterogeneous mesoporous networks consisting of variable connectivity and poresize correlation. Phys. Chem. Chem. Phys. 4:2346–2355.
- Ruiz, R.S., Alonso, F., and Ancheyta, J. 2004. Minimum fluidization velocity and bed expansion characteristics of hydrotreating catalysts in ebullated-bed systems. Energy Fuels 18(4):1149–1155.
- Ruiz, R.S., Alonso, F., and Ancheyta, J. 2005. Pressure and temperature effects on the hydro- dynamic characteristics of ebullated-bed systems. Catal. Today 109:205–213.
- Scherzer, J. 1990. Octane-enhancing zeolite FCC catalysts, scientific and technical aspects, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel.
- Scott, A., Stevenson-Dumesic, J.A., and Baker, R.T.K. 1987. Metal support interaction in catal- ysis, sintering and redispersion, (E. Ruckenstein Ed.), Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- Shirota, Y., Fukui, Y., Ando, M., and Homma, Y. 1979. Two-step hydrodesulfurization of heavy hydrocarbon oil. US Patent 4,166,026, 28 August.
- Smith, B.J., and Wei, J. 1991a. Deactivation in catalytic hydrodemetallation: I. Model com- pound kinetic studies. J. Catal. 132:1–20.
- Smith, B.J., and Wei, J. 1991b. Deactivation in catalytic hydrodemetallation: II. Catalyst char- acterization. J. Catal. 132:21–40.
- Smith, B.J., and Wei, J. 1991c. Deactivation in catalytic hydrodemetallation: III. Random-spheres catalyst models. J. Catal. 132:41–57.
- Snel, R. 1984a. Control of the porous structure of amorphous silica–alumina: I. The effects of sodium ions and syneresis. Appl. Catal. 11:271–280.
- Snel, R. 1984b. Control of the porous structure of amorphous silica-alumina: II. The effects of pH and reactant concentration. Appl. Catal. 12:189–200.
- Snel, R. 1984c. Control of the porous structure of amorphous silica-alumina: III. The influence of pore regulating agents. Appl. Catal. 12:347–357.
- Stanislaus, A., Abasi-Halabi, M., and Al-Dolama, K. 1988. Effect of phosphorus on the acid- ity of  $\gamma$ -alumina and on the thermal stability of  $\gamma$ -alumina supported nickel–molybdenum hydrotreating catalysts. Appl. Catal. 39:239–253.
- Stiles, A.B. 1983. Catalyst manufacturer, Marcel Dekker, New York.
- Takatsuka, T., Wada, Y., Hirohama, S., and Komatsu, S. 1988. More insights into the in situ liquid phase equilibrium in the ABC processes. AIChE Annual Meeting, Washington DC, Nov. 27–Dec. 2, 1988.
- Takeuchi, C., Asaoka, S., Nakata, S.-i., and Shiroto, Y. 1985. Characteristics of residue hydrodemetallation catalyst. Prepr. – Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 30(1):96–107.
- Tamm, P.W., Harnsberger, H.F., and Bridge, A.G. 1981. Effects of feed metals on catalyst aging in hydroprocessing residuum. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20:262–273.

- Tanaka, R., Hunt, J.E., Winans, R.E., Thiyagarajan, P., Sato, S., and Takanohashi, T. 2003. Aggregates structure analysis of petroleum asphaltenes with small-angle neutron scattering. Energy Fuels 17:127–134.
- Thakur, D.S., and Thomas, M.G. 1984. Catalyst deactivation during direct coal liquefaction: a review. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23:349–360.
- Thakur, D.S., and Thomas, M.G. 1985. Catalyst deactivation in heavy petroleum and synthetic crude processing: a review. Appl. Catal. 15:197–225.
- Topsøe, N.-Y. 2006. In situ FTIR: a versatile tool for the study of industrial catalysts. Catal.

- Topsøe, N.-Y., and Topsøe, H. 1993. FTIR studies of Mo/Al2O3-based catalysts: II. Evidence for the presence of SH groups and their role in acidity and activity. J. Catal. 139:641–651. Topsøe, H.; Clausen, S., and Massoth, F.E. 1996. Hydrotreating catalysis science and technol-
- ogy, Springer-Verlag, New York.
- Toulhoat, H., Plumail, J.C., Houpert, C., Szymanski, R., Bourseau, P., and Muratet, G. 1987. Modelling RDM catalyst deactivation by metal sulfides deposit: an original approach sup- ported by HRTEM investigation and pilot test results. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 32(2):463.
- Toulhoat, H., Szymanski, R., and Plumail, J.C. 1990. Interrelations between initial pore struc- ture, morphology and distribution of accumulated deposits, and lifetimes of hydrodemet- allisation catalysts. Catal. Today 7:531–568.
- Travert, A., Dujardin, C., Maugé, F., Cristol, S., Paul, J.F., Payen, E., and Bougeard, D. 2001. Parallel between infrared characterisation and ab initio calculations of CO adsorption on sulphided Mo catalysts. Catal. Today 70:255–269.
- Trimm, D.L., and Stanislaus, A. 1986. The control of pore size in alumina catalyst supports: a review. Appl. Catal. 21:215–238.
- van Veen, J.A.R. 2002. Hydrocracking, in: Zeolites for cleaner technologies, (M. Guisnet and J.-P. Gilson Eds), Imperial College Press, London.
- Wachs, I.E. (Ed.). 1992. Characterization of catalytic materials, Butterworth-Heinemann, USA.
- Wachs, I.E., Deo, G., Kim, D.S., Vuurman, M.A., and Hu, H. 1993. Molecular design of sup- ported metal oxide catalysts, in: New frontiers in catalysis, Proc. 10th Int. Cong. on Catal. (L. Guczi, F. Solymosi, P. Tetenyi, Eds) Akademia Kiado, Budapest.
- Walendziewski, J., and Trawczynski, J. 1993. Preparation of large pore alumina supports for hydrodesulfurization catalysts. Appl. Catal., A 96:163–174.
- Walendziewski, J. and Trawczynski, J. 1994. Influence of the forming method on the pore structure of alumina supports. Appl. Catal., A 119:45–58.
- Ware, R.A., and Wei, J. 1985. Catalytic hydrodemetallation of nickel porphyrins: II. Effects of pyridine and of sulfiding. J. Catal. 93:122–134.
- Weissman, J.G., and Edwards, J.C. 1996. Characterization and aging of hydrotreating catalysts exposed to industrial processing conditions. Appl. Catal., A 142:289.
- Weitkamp, J., Gerhardt, W., and Scholl, D. 1984. Hydrodemetalation of nickel porphyrins over sulfided and reduced CoO–MoO3/γ-Al2O3. 8th Int. Cong. Catal., Berlin, II269–II280.
- Wijngaarden, R.J., Kronberg, A., and Westerterp, K.R. 1998. Industrial catalysis, Wiley-VCH, New York.
- Wolk, R.H., and Rovesti, W.C. 1974. Low sulfur fuel oil from high metals containing petroleum residuum. US patent 3,819509, 25 June.
- Wolk, R.H., Nogbri, G., and Rovesti, W.C. 1975. Multi-zone method for demetallization and desulfurizing crude oil or atmospheric residual oil. US patent 3,901,792, 26 August.
- Yoshimura, Y., Endo, S., Yoshitomi, S., Sato, T., Shimada, H., Matsubayashi, N., and Nishi-jima, A. 1991. Deactivation of hydrotreating molybdate catalysts by metal deposition. Fuel 70:733–739.
- Zeuthen, P., Blom, P., and Massoth, F.E. 1991. Characterization of nitrogen on aged hydropro- cessing catalysts by temperature-programmed oxidation. Appl. Catal. 78:265–276.
- Zmierczak, W., Murali Dhar, G., and Massoth, F.E. 1982. Studies on molybdena catalysts: XI. Oxygen chemisorption on sulfided catalysts. J. Catal. 77:432–438.

Today 113:58-64.

# 3

# ГИДРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІНІҢ ЖОЙЫЛУЫ

# 3.1 КІРІСПЕ

Ауыр мұнайды гидротазалау үшін пайдаланылатын катализаторлардың белсенділігінің жойылуы негізінен көміртекті шөгінділердің түзілуі және пайдаланылмаған каталитикалық белсенді учаскелерді қалдыра отырып, саңылау аузын бұғаттайтын металдардың шөгуі есебінен жүргізіледі. Кокс - жеңіл парафиндер мен адсорбцияланған көмірсутектерді жою үшін пайдаланылған катализаторды еріткішпен шайғаннан кейін қалатын көміртекті тұнба. Гидротазалау кезінде асфальтендер кокстың түзілуіне жауапты болады. Каталитикалық учаскелердегі асфальтендер осы қосылыстардың конденсация реакциясын және сутексіздендірілуін тудыратын, ақыр соңында катализаторда кокс түзетін азот қосылыстарының болуына байланысты адсорбцияланады. Бірнеше автор кокста азоттың бар екендігі туралы мәлімдеді. Фуримски (1978 ж.) азот қосылыстарының адсорбциясы басқа көмірсутектермен салыстырғанда күштірек және ол N буланбаған электрондардың Льюс тораптарымен өзара әрекеттесуі арқылы жүзеге асырылады деген қорытындыға келді. N-қосылыс адсорбциясының нәтижесінде кокс азотпен байытылады, ал кокстағы көміртек пен азот құрамының атомдық арақатынасы бастапқы шикізатпен салыстырғанда артады. Саттерфилд және бірл авт. (1978 ж.) азот туындылары катализатордың бетінде болатынын көрсетті, Чой мен Грей (1988ж.) де катализатордағы N-қосылыстардың (хинолондар мен амидтердің) бар екенін байқады.

Спейтке сүйенсек (1987ж.), азот кокста асфальтендердің жылу реакциясынан кейін ұшпайтын қосылыс ретінде қалады, ал Рейнольдс (1998ж.) асфальтендердің ең маңызды құрамдас бөлігі болып табылатын күкірттің, азот пен металдардың көп бөлігі асфальтендердің термиялық ыдырауы жүзеге асырылған кезде кокста қалатынын көрсетті. Донг және бірл. авт. (1997ж.) N-қосылыстардың (акридин мен карбазол) болуы СоМо/Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторындағы кокстың жоғары мөлшеріне әкеледі деген қорытындыға келді.

Көміртекті материалдың шөгуін каталитикалық белсенді учаскелерге қатысты көміртекті шөгінділердің орналасуына байланысты айрықша және айрықша емес деп жіктеуге болады. Ван Дорн және Мулейн (1990 ж.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторларына енгізілген Со және Ni-де жіп тәрізді көміртектің түзілуі туралы, сондай-ақ пайдаланылған гидротазалау катализаторында кокстың шөгуі үш өлшемді көміртекті құрылымға ие екенін мәлімдеді. Негізінен, кокс бірінші кезекте жұмыстың алғашқы сағаттарында катализатордың бастапқы белсенділігінің жойылуы жауапты деп есептеледі, ал дезактивацияның жалғасуы металдың шөгуімен байланысты. Нильсен және бірл. авт. (1981 ж.) кокс пен металдарды барлық саңылаулар жүйесі бойынша бөлу белсенділік жою жылдамдығын анықтайтын негізгі фактор екенін мәлімдеді. Бұл авторлардың пікірінше, оңтайлы жағдайлар бар, яғни сутектің парциалды қысымы, катализатор бөлшектерінің өлшемі және катализаторларды барынша кәдеге жаратуға арналған шикізат сапасы. Алайда, оңтайлы каталитикалық сипаттамалар катализатордың бір түріне ғана байланысты емес. Металды жоюға арналған арнайы катализатор қабаттың жоғарғы бөлігінде немесе бірінші реакторларда орналастырылған, ал ГДС/гидрокрекингке арналған катализаторлар қабаттың төменгі бөлігінде немесе соңғы реакторларда орналастырылған, ауыр мұнайды гидротазалау кезінде катализаторлардың әртүрлі типтерінің болғаны абзал.

Ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларының дезактивациясы: негіздері және моделдеу, Бірінші басылым. ХОРХЕ АНЧИТА.

<sup>© 2016</sup> John Wiley & Sons, Inc. 2016 жылы John Wiley & Sons, Inc баспасында шығарылды.

# 3.2 АУЫР МҰНАЙДЫ ГИДРОТАЗАЛАУ

#### 3.2.1 Жалпы аспектілер

Каталитикалық гидротазалау мұнай өңдеу өнеркәсібінде қоспаларды (күкірт, азот, оттек, көп ядролы хош иісті қосылыстар) және құрамында металл бар қосылыстарды (негізінен V және Ni) жою үшін кеңінен қолданылады. Бұл қоспалардың концентрациясы артады, өйткені мұнай фракциясының қайнау температурасы да жоғарылайды. Жоғары молекулалық шикізат, яғни ауыр майлар жоғары концентрациядағы қоспаларды, сондай-ақ күрделі V-және Ni-қосылыстар мен асфальтендерді қамтиды.

Реакция шарттарының ауырлығы шикізаттың түріне және өнімнің қажетті сапасына байланысты. Әдетте, шикізаттың қайнау температурасы неғұрлым жоғары болса, реакция дәрежесі де соғұрлым жоғары болады.

Гидротазалау реакциясын жүргізу үшін реакторлардың әрекет ету принципі бойынша ұқсас, бірақ кейбір техникалық бөлшектерімен ерекшеленетін әр алуан түрлері бар.

- қозғалмайтын қабаты бар реактор (ҚнҚР)
- жылжымалы қабаты бар реактор (ҚыҚР)
- Ұлғайтылған қосалқы қабаты бар реактор немесе қайнайтын қабат реакторы (ҚҚР)
- Өлшенген тұнба қабаты бар реактор (ӨТҚР).

ҚнҚР бензин және орташа дистилляттар сияқты жеңіл шикізатты өңдеу үшін пайдаланылады, бірақ белгілі бір жағдайларда және процестің конфигурациясында ауыр мұнайды гидротазалау үшін де қолданылады. Шикізаттың құрамында металдар мен асфальтендер көп болған кезде, ҚнҚР-ны пайдалану катализатордың белсенділігін жоюына және циклдің ұзақтығына сәйкес мұқият тексерілуі тиіс. Балама ретінде ЖыҚР және ҚҚР күрделі берілістермен сенімді жұмысты көрсетті. Катализатордың қызмет ету мерзімі біраз уақыт бойы оның белсенділігі мен селективтілігін сақтау үшін шешуші мәнге ие. Берілісіне байланысты катализатордың қызмет ету мерзімі айлар немесе жыл тәртібінде өзгеруі мүмкін. Содан кейін дезактивация графигі реакторды таңдауға әсер ететіні анық болады (Мулейн және бірл. авт., 2001 ж.).

Ауыр мұнайды гидротазалау шикізатты енгізу тәсіліне, каталитикалық қабаттардың орналасуына және реакторлардың жұмыс режиміне аса тәуелді. Демек, реакторлардың дұрыс таңдалуы және конструкциясы осы тұрғыдан өте маңызды.

КнҚР-да сұйық көмірсутек катализатордың қозғалмайтын қабаты арқылы реактордан жоғарыдан төмен қарай ағады. Бір мезгілде қабат арқылы газ тәрізді сутек өтеді. 25 с/млн-нан аз металы бар және циклдің ұзақтығы 1 жыл болатын шикізатты гидрокүкіртсіздендіру белсенділігі жоғары және металға төзімділігі төмен бір жеке дайындалған оңтайлы катализатор өңдей алады. Құрамында 25-50 с./млн. диапазонындағы металдар бар шикізат үшін екі қаталитикалық жүйе неғұрлым тиімді болады. Мұндай жүйеде металға төзімділігі жоғары бір катализатор реактордың алдыңғы бөлігінде орналастырылады, ал реактордың артқы бөлігінде орналасқан екінші катализатордың күкіртсіздендіру белсенділігі жоғары болады (Шефффер және бірл. авт. 1988 ж.; Крессманн және бірл. авт., 1998 ж.). ГДМ/ГДС-мен теңдестірілген ГДМ-дан және тазарту катализаторынан тұратын үштік каталитикалық жүйе, әдетте, 1 жылдық цикл деңгейіндегі орташа ұзақтығы үшін 100-150 сағ./ млн. диапазонында металдары бар шикізатты өңдеу үшін пайдаланылады. Құрамында металл бар шикізат үшін осы диапазонында металдары бар шикізатты өңдеу үшін пайдаланылады. Құрамында металл бар шикізат үшін осы диапазонына жоғары ГДМ катализаторы тез тозады және 1 жылдық цикл ұзақтығына жету үшін ITB (Француз мұнай институты) ҚнҚР-ның жаңа тұжырымдамасын енгізді. ITB процессі жылжымалы режимде жұмыс істейтін, жүйенің жұмысын бұзбай катализаторды түсіру/қайта жүктеу мүмкіндігімен тербелетін корпусты қозғалмайтын қабаты бар екі ГДМ реакторын қамтиды. Қаныққан реакторлардан кейін, әдетте, ГДС және басқа да гидротазалау катализаторлары бар әртүрлі ЖнҚР жүреді.

Құрамында 150 с./млн. жоғары металл бар шикізатты өңдеу проблемасын шешу үшін, ITB-ның ҚнҚР тұжырымдамасынан басқа, дезактивацияланған катализаторды үздіксіз шығаруды және жаңа катализаторды бір мезгілде қосуды көздейтін ҚнҚР енгізілді (Топсе және бірл. авт., 1996ж.). Shell бункерлік реактор технологиясының дамуы жаңа катализатор және реагент сұйықтықтары (көмірсутекті, сондай-ақ сутекті) тура ағынды ағыс режимінде қозғалатын жүйенің мысалы болып табылады, ал реактор ішіндегі ішкі элементтердің арнайы орналасуы реактордың түбінен (пайдаланылған катализаторды бұруға мүмкіндік береді (Крессманн және бірл. авт. 1998 ж.). Шеврон өзінің «Әрекеттегі катализаторды ауыстыру (ӘКА)» (Рейнольдс және бірд. авт., 1992) технологиясымен әзірлеген басқа конструкцияда катализатор төмендеуші ағын режимінде қозғалады, ал әрекеттесетін сұйықтық төменнен жоғары ағынға қарсы қозғалады. Осыған ұқсас жүйені ASVAHL тобы әзірледі (Агравал және Вэй, 1984 ж.). Барлық осы жағдайларда ЖыҚР және ҚнҚР комбинациясы қолданылады.

Алдымен ГДМ катализаторы бар ЖыҚР орналастырылады, одан кейін құрамында ГДС және гидротазалау катализаторы бар ҚнҚР орналастырылады.

Металлға бай шикізатты өңдеуге арналған тағы бір балама ҚнҚР мен ЖыҚР-ны пайдаланудан басқа, ҚҚР болып табылады. Реактивтер төменнен енгізіледі, ал өнім жоғарыдан шығарылады. Катализатор қабаты реагенттердің кеңейтілген ағынымен сүйемелденеді. Пайдаланылған катализатор үздіксіз бөлінеді де, жұмысты бұзбай және ағынның жоғары коэффициентін қамтамасыз ете отырып, жаңа катализатор қосылады. Ауыр мұнайды гидротазалау үшін ӨТҚР-ды да қолдануға болады, бірақ оны өнеркәсіпте пайдалану тәжірибесі аз.

#### 3.2.2 Гидротазалауға арналған реакторлар

**3.2.2.1 Қозғалмайтын қабаты бар реактор.** ҚнҚР коммерциялық гидротазалауда ең көп қолданылатын реакторлық жүйе болып табылады. Реакция екі фазада жүргізілетін бензинді қоспағанда (газ-қатты зат). Нафт реакциясы жағдайында толығымен буланатындықтан, неғұрлым ауыр шикізат материалдары үшін әдетте үш фаза (сутек, жартылай буланған шикізаттың сұйықтық-газ қоспасы және қатты катализатор) кездеседі. Соңғы жүйе «суармалы қабаты бар реактор (СҚР)» деп аталады, яғни сұйық фаза мен газ фазасы, реакция болып жатқан кезде, катализатор бөлшектерінің қозғалмайтын қабаты арқылы параллель төмен қарай өтеді (Родригес және Анчита, 2004 ж.). «Суармалы қабаты бар реактор» атауы ағынның осы сызбанұсқасынан шығады. Газ - үздіксіз фаза, ал сұйықтық - дисперсиялық фаза (Кванн және бірл. авт. 1988 ж.). Үш пленка теориясының негізінде СҚР-да болатын құбылыстардың сызбанұсқалық көрінісі 3.1-суретте ұсынылған (Корстен және Хоффманн, 1996 ж.; Бхаскар және бірл. авт., 2004 ж.).



**3.1-сурет** Гидротазалаудың СҚР-да шоғырлану профилі (Корстен мен Хоффманн (1996ж.) және Бхаскара мен бірл. авт. (2004 ж.) материалдары бойынша).

Ауыр майларды гидротазалау кезінде аралық салқындатылатын катализатордың бірнеше қабаттары қолданылады (Робинсон және Долбир, 2006 ж.). Әдетте, сутекті сөндіру жүйесі бар көп қабатты конфигурация пайдаланылады. 3.2-суретте үш каталитикалық қабаты және сутекті суарымдары бар ҚнҚР мысалы көрсетілген, онда беру бөлгіші, салқындату аймағы, каталитикалық қабаттар және катализатордың тасымалдағышы нақты

көрсетілген. Гидротазалау реакциялары экзотермиялық болғандықтан, реакциялардың температурасын бақылау катализаторда көміртектің шөгуін болдырмау және өнімдердің сапасын қалаған деңгейде сақтау үшін зор маңызға ие. Температуралық реакцияларды басқарудың әдеттегі әдісі қоспа келесі қабатқа түсер алдында, яғни «квенч» деп аталатын каталитикалық қабаттар арасында, сутекпен байытылған, салыстырмалы түрде суық газбен алдыңғы қабаттағы ыстық технологиялық сұйықтықтарды біріктіруден тұрады (Робинсон және Долбир, 2006 ж.). Сутекпен суыту кезіндегі мәселе мұнай өңдеу зауыттарында оның қолжетімділігі болып табылады. Сутек сондай-ақ реакторлардың бойымен сутектің майға (H<sub>2</sub>/май) қатынасын ұстап тұру үшін қажет. Сутекпен сөндіру реактор ұзындығының кейбір бөлігінде болады және оның екі негізгі функциясы бар: реакция температурасын бақылау және реактордың қабаттың ағынндағы ағынның таралуын жақсарту. Суыту аймағы араластыру камерасынан тұрады, онда қабаттың ағындары сутектің кері айналатын ағынымен араласады (Муньос және бірл. авт., 2005 ж.). Екінші жағынан, нашар тарату конструкциясы катализаторды пайдалану тиімділігіне әсер ететіні белгілі және осы проблеманы барынша азайту үшін сұйықтық таратқыштың тарату элементтерінің жоғары тығыздығы, табандықтың кедір-бұдырларына төмен сезімталдығы, қысымның төмен түсуі, шашыраудың үлкен бұрышы, бұрылу кезіндегі икемділігі және тазалау қарапайымдылығы болуы тиіс (Чоу, 2004 ж.).





Газфазалы реакторлар үшін тарату науалары қажет емес, бірақ СҚР үшін маңызды екенін айта кету керек. Реактордың ішкі компоненттерін пайдаланудың негізгі артықшылықтары (Сарли және бірл. авт. 1993 ж.; Ауверкерк және бірл. авт. 1999 ж.; Горштейн және бірл. авт. 2002 ж.): сұйықтықты/газды бөлу, фазааралық және фазаішілік араластыру, салқындату тиімділігі және ластануға төзімділігі тұрғысынан катализатор жұмысының оңтайлы жағдайларын қамтамасыз ету; қызмет көрсетуде ықшамдық және қарапайымдылық; қорларды барынша пайдалану үшін катализатор бойынша сұйықтықты біркелкі бөлу; іркілген аймақтар мен канал түзілістерге байланысты ықтимал тәуекелдерді жою; қабаттың орташа температурасын және/ немесе дезактивация жылдамдығын төмендету жолымен цикл ұзақтығын арттыру; катализатор қабатындағы құрғақ дақтардың пайда болу қаупін төмендету есебінен өнім сапасын; реагенттерді жақсартылған бөлу және біркелкі радиалды температуралар; температураны жақсы бақылау; және үлкен диаметрлі реакторлардың конструкциясы.

Ауыр мұнайдың ҚнҚР гидротазалау кезінде (бір немесе бірнеше каталитикалық жүйемен, бір немесе бірнеше тізбектелген реакторларда, ал кейде бірнеше тізбектелген реакторлардан қатарлас қатарда) реактордың жоғарғы бөлігінде немесе негізгі гидротазалау реакторларының алдында лас заттарды ұстауға арналған қорғаныш материалдарын пайдаланады. Шикізаттағы басқа бөлшектер катализаторларда каталитикалық қабаттың бітелуін тудыруы мүмкін. Нәтижесінде қысымның ауытқуы артып, реактордың өнімділігі төмендейді, нәтижесінде гидротазалаудың тоқтауына алып келеді. Гидротазалау агрегаттарындағы қысым, әдетте, макробөлшектердің тығыз кабатының жиналуы немесе шикізатка реакцияға кабілетті бөлшектерден шайырдың түзілуі нәтижесінде төмендейді. Басқаша айтқанда, ДР бөлшектер қабаты цикл кезінде катализатордың қабатындағы бос фракцияны азайтқан кезде дамиды. Ауыр майлар үшін цикл ұзақтығын арттыру және уақытынан бұрын өшіп қалудың алдын алу мақсатында қабаттардың дұрыс жіктеуішін пайдалануға болады. Қатты бөлшектерді бақылау үлкен диаметрлі катализаторларды және қатты бөлшектердің тұндыру аймағын кеңейтуге арналған қуыстың жоғары улесін пайдалана отырып жүзеге асырылады. Белгілі бір пішіні мен және өлшемі бар катализатордың әрбір қабаты бөлшектерді белгілі бір өлшем диапазонында жинайды және шайырдың түзілуіне байланысты қысымның төмендеуін болдырмау үшін бөлшектердің тығыз қабатының түзілуіне жол бермейді. Макросаңылаулы материалдар және қабатты сұрыптау қысымның төмендеу проблемасын айтарлықтай азайтады, соның салдарынан катализатор қабатының қызмет ету мерзімін ұзартады және катализатор бөлшектерінің қабығын, тығындары мен агломераттарын жою және ластанған қатализаторды ауыстыру үшін қабаттың жоғарғы бөлігін жою мақсатында жиі ажырату қажеттілігін жояды. Қабатты өлшемдеуді пайдаланудың негізгі кемшілігі катализаторды жүктеу үшін реактор көлемінің жоғалуы болып табылады, өйткені өлшемдеуші материалдың бір бөлігі инертті болуы мүмкін. Алайда, катализатордың кейбір белсенділігі бар материалдарды пайдалану осы әсерлерді жұмсартады. Демек, катализатордың жеткілікті жалпы белсенділігінің артуына жол бермеу және белсенділігін сақтау арасындағы дұрыс балансты іздеу қабаттың жіктелуін оңтайландырудың негізгі аспектісі болып табылады (Миндерхауд және бірл. авт., 1999 ж.).

ҚнҚР-ға негізделген, катализаторды тез ауыстыратын реактор (КТА) (Ван Зийль Лангхоут және бірл. авт. 1980 ж.), радиалды ағынды ҚнҚР және өспелі ағынды реактор (ӨАР; Спейт, 2000 ж.) сияқты басқа да технологиялар бар. Алайда қозғалмайтын қабаты бар жүйеге негізделген әртүрлі реакторлардың арасында төмен ағынды ҚнҚР гидротазалау үшін ең жиі қолданылатын тәсіл болып табылады, оның артықшылықтары мен кемшіліктері төменде көрсетілген (Джанетто және Спеккья, 1992 ж.; Әл-Даххан және бірл. авт., 1997ж.):

- Артықшылықтары. Сұйықтық ағыны негізінен өте шағын кері араластырумен піспек ағын болып есептеледі; катализатордың төмен шығыны, катализатордың тозбауы; қозғалатын бөлшектердің болмауы; жоғары қысым мен температура кезіндегі жұмыс икемділігі; үлкен өлшемді реакторлар; төмен инвестициялық және пайдаланушылық шығыстар; сұйықтық көлемінің бірлігіне шаққандағы катализатордың жоғары жүктемесі; және энергияның төмен шашырау жылдамдығы.
- Кемшіліктері. Үлкен өлшемді катализатор бөлшектерін пайдалануға байланысты катализатордың неғұрлым төмен тиімділігі; үлкен диффузиялық қашықтық; қысымның жоғары ауытқуы; сұйықтық ағынының төмен жылдамдығымен катализатордың қолайсыз сулануы; сұйықтықтың дұрыс бөлінбеуі мүмкіндігі, бұл ыстық нүктелердің пайда болуына және реактордың үдеуіне әкелуі мүмкін; тез дезактивация катализаторларымен байланысты реакцияларға жарамсыздығының салдарынан катализатор қызметінің қысқа мерзімі. Бұған кейінгі реакторларда металл мен кокстың шөгуін барынша азайту үшін қорғаныс қабаты бар реакторды пайдалану арқылы жол бермеуге болады.

Шикізатта металдар көп болған кезде ҚнҚР-ны пайдаланудан бас тартудың негізгі себебі болып табылатын катализатордың қысқа қызмет ету мерзімінің проблемасы тиісті ГДМ мен ГДС катализаторларын біріктіру, сондай-ақ тиісті реакция және шикізатты дайындау шарттарын таңдау арқылы шешілуі мүмкін. (Анчита және

бірл. авт., 2010 ж.).

**3.2.2.2 Жылжымалы қабаты бар реактор** ЖыҚР-да катализатор ауырлық күшінің әсерінен реактор арқылы төмендеуші ағынға түседі. Жаңа катализатор реактордың жоғарғы бөлігіне түседі, белсенділігі жойылған катализатор реактордың төменгі бөлігіне түседі, ал көмірсутек реактор арқылы қарсы ағынға немесе тура ағынға өтеді. Бұл жүйенің көмегімен жылжымалы қабатты катализаторды үздіксіз немесе мезгіл-мезгіл ауыстыруға болады (Госселинк, 1998 ж.).

ҚнҚР-дан ЖыҚР-ның негізгі айырмашылықтары мен артықшылықтары мынадай: ЖыҚР-да катализаторлар металл сульфидтерімен біркелкі жүктеледі, ал ҚнҚР-да катализатор қабатының үстінде профиль болады; ЖыҚР-ға катализатор көбірек жүктеледі; бір реакторды пайдаланған кезде, мысалы, ЖыҚР-ны ҚнҚР-мен бірге пайдаланған кезде, осы конфигурация бір каталитикалық жүйені екіншісіне ауыстыруға мүмкіндік береді, бұл қондырғының икемділігін арттырады; ЖыҚР-да пайдаланылатын катализаторлар ҚнҚР катализаторларына химиялық тұрғыда өте ұқсас, олардың механикалық қасиеттері мен пішіндері (яғни күшті, катализатордың үйкелуіне төзімді) неғұрлым күрделі жағдайға сәйкес келуі тиіс, мысалы, күшті тегістеу және ысқылау; жылжымалы қабаттың жоғарғы қабаты жаңа катализатордан тұрады, ал жоғарыдан тұнған металдар катализатормен бірге төменге қарай қозғалады да, төменнен бөлінеді; ЖыҚР-мен салыстырғанда ҚнҚР-да металдарға және басқа да ластаушы заттарға төзімділігі едәуір жоғары.

ЖыҚР мысалдарының бірі НҮСОN процесінде қолданылатын бункерлік реактор болып табылады, ол тоқтатқыш бункерлер клапандарының көмегімен жұмысты үзбестен, катализаторды оңай ауыстыруға мүмкіндік береді. Катализатор және ауыр мұнай тікелей ағынға беріледі; жаңа катализатор реактордың жоғарғы бөлігіне түседі, ал дезактивацияланған катализатор төменгі бөліктен шығарылады (3.3-сурет). Реактордың ішкі бөліктерінің арнайы конструкциясы катализатордың ағынның сынамалы режимінде төмен қозғалуына кепілдік береді. Арнайы экрандар катализаторларды реактордан кетер алдында технологиялық сұйықтықтардан бөледі. Катализаторды ауыстыру жиілігі дезактивация дәрежесіне байланысты және қондырғының жалпы жұмыс уақытын кемінде бір жыл қамтамасыз ететін жылдамдықпен орындалады, ол негізінен шикізаттағы металдың құрамына байланысты болады. Құрамында металы көп шикізат үшін металл сульфидтері басқа реакторлармен салыстырғанда бункерлік ағысы бар реактордағы катализаторда жақсы орналасуы мүмкін. Реактордағы қолайлы орташа белсенділікті сақтай отырып, жойылатын катализатордың толық жұмсалуына кепілдік беру үшін катализаторды қосудың/алудың жұмыс шарттары мен жылдамдығын реттеуге болады (Си, 2001 ж.).

ӘКА процесі металл мөлшері көп ауыр мұнайды гидротазалаудың тағы бір нұсқасы болып табылады. ӘКА - бұл жоғары температура мен қысым жағдайында ағынғаға қарсы режимде жұмыс істейтін ЖыҚР. Жаңа катализаторды реактордың жоғарғы бөлігіне, ал шикізатты төменгі бөлігіне қосады және екеуі де ең лас шикізатты алдымен ең ескі катализатормен байланыстыра отырып, қарсы ағындағы реактор арқылы қозғалады. Жаңа катализатор реактордың жоғарғы бөлігіне қосылуы мүмкін, ал пайдаланылған катализатор қондырғы шыға берісте болған кезде, ӘКА реакторынан алынып тасталынады (3.3-сурет). Оның негізгі қолданылуы -ҚнҚР-ға дейін, сондықтан өнімнің сапасы мен ҚнҚР циклінің экономикалық тұрақтылығын сақтай отырып, қоспаларының мөлшері жоғары неғұрлым ауыр шикізатты өңдеуге болады (Шойерман және бірл. авт. 1993 ж.).



**3.3-сурет** Гидротазалауға арналған ЖыҚР мысалы: (а) ӘКА реакторы және (b) бункерлік реактор (Шойерман және бірл. авт. материалдары бойынша (1993 ж.).

Шикізатқа қарсы берілетін және катализатордың қозғалатын жүйелерінің басқа баламасы Hyvahl-M (Эйзен, 1991ж.; Биллон және бірл. авт., 1991 ж.) процесінде пайдаланылатын ЖыҚР болып табылады, ол ӘКА реакторы сияқты, жоғары қысымды катализаторды блокқа тыс және одан тыс қауіпсіз әрі тиімді тасымалдауға арналған арнайы жабдықтар мен рәсімдерді талап етеді. Катализаторды атмосфералық қысым жағдайында іріктейді және сутек қысымымен жұмыс істейтін реакторға апарады, содан кейін катализаторды жоғары жұмыс жағдайларында реактордан алып, атмосфераға шығарады.

Катализаторды ЖыҚР-ға ауыстыру аптасына бір немесе екі рет орындалатын мерзімді операция болып табылады. Катализаторды қосу және алып тастау - ең маңызды бөлім. ЖыҚР жұмысының қарсы ағынды режимі ең жақсы конфигурация болып табылады, өйткені пайдаланылған катализатор ЖыҚР төменгі бөлігіндегі жаңа шикізатпен байланыста болады, ал жаңа катализатор ЖыҚР жоғарғы бөлігіндегі гидродеметализацияланған шикізатпен әрекет етеді, бұл катализатор шығындарының төмендеуіне алып келеді (Морель және бірл. авт., 1997).

**3.2.2.3 Қайнайтын қабат реакторы.** ҚҚР ҚнҚР кейбір кемшіліктерін жою үшін қолданылады. Н-Ойл, T-Star (Н-Ойл кеңеюі) және ЛС-тазалау процестері ҚҚР-ны пайдаланатын коммерциялық технологиялар болып табылады. Бұл гидротазалау технологиялары өте ұқсас сипаттамаларға ие (процесс параметрлері және реактордың конструкциясы), бірақ механикалық бөлшектері бойынша ерекшеленеді. 3.4-суретте Н-Ойл және ЛС-тазалау технологияларында қолданылатын екі ҚҚР, көрсетілген (Даниэль және бірл. авт. 1988 ж.).

ҚҚР-да көмірсутек шикізаты мен сутек қабаттың бітелуін, сәйкесінше, қысымның төмендеу проблемаларын барынша азайтып, қабатты кеңейтеді және араластырады да, катализатор қабаты арқылы ағын бойымен жоғары беріледі. Газ (қоректендіретін және кері айналдыратын сутек) бен сұйық (берілетін және рециркуляциялайтын майдың) реагенттердің қоспасы реактордың ағынды камерасына келіп түседі де, арнайы әзірленген газ сұйықтықты араластырғыштың, шашыратқыштардың және катализатор тасымалдағышының торлы тілімдерінің көмегімен жақсы араластырылады. Ағындардың ауыр фракцияларын гидротазалау және гидрокрекингтеу үшін гомогенді орта құрылады (Кам және бірл. авт., 1999 ж.). Өнім сапасы катализаторды мерзімді қосу және алып тастау арқылы ұдайы жоғары деңгейде сақталады. Реактордың ерекшеліктері катализаторды қосу мен бұруды қамтиды, бұл катализаторды ауыстыру үшін тоқтату қажеттілігін болдырмайды.



**3.4-сурет** Гидротазалауға арналған ҚҚР мысалдары: (а) Н-Ойл және (b) ЛС-тазалау процесі (Даниэл және бірл. авт. материалдары бойынша (1988ж.).

ҚҚР-ның негізгі артықшылықтары мен кемшіліктері мынадай (Кванн және бірл. авт., 1988; Фуримски, 1998; Госселинк, 1998; Си, 2001; Бабич және Мулейн, 2003; Руиз және бірл. авт., 2004а, 2004b, 2005):

 Артықшылықтары. Пайдаланудың жоғары икемділігі (жоғары және төмен конверсия режимдері); катализатордың қажетті белсенділігін қолдау үшін операцияларды тоқтатпастан, реакторға катализаторды мерзімді бұруға және/немесе қосуға қабілеттілігі; бұл сипаттама қондырғының пайдалы әрекет ету коэффициентін ұлғайтады және рнс-мен салыстырғанда катализаторды түсіруге және артық тиеуге байланысты МӨЗ-ге техникалық қызмет көрсетуге арналған шығындарды төмендетеді; оның конструкциясы жабылатын қатты заттарға жинақталмай, бітелмей немесе қысымның ауытқуын жоғарылатпай қабат арқылы өтуге мүмкіндік бере отырып, бөлшектер арасындағы жеткілікті бос кеңістікті диффузиялық шектеулердің едәуір азаюынан аз диаметрлі катализатордың бөлшектерін пайдалану есебінен реакция жылдамдығын арттыру, яғни тиімділіктің неғұрлым жоғары факторы; катализатордың аз өлшемі, сондай-ақ оны металл шөгінділерімен саңылау аузының бітелуіне аз сезімтал етеді; жақсы жылу беру, соның арқасында катализатор қабатының қызуы барынша азайтылады және кокс аз түзіледі; катализатор қорының орташа белсенділігі тұрақты жағдайға жетеді, бұл бүкіл цикл ішінде өнімнің тұрақты қасиеттеріне әкеледі, мұның өзі ҚнҚР-мен салыстырғанда маңызды цикл кезінде жұмыс температурасының көтерілуіне жауап ретінде өзгереді, жұмыс изотермиялық сипатқа ие, өйткені ҚҚР экзотермиялық реакция жылуын оңай тарататын және жоғары жұмыс температурасын қамтамасыз ететін, сәйкесінше, конверсияның неғұрлым жоғары деңгейін қамтамасыз ететін, жақсы аралас реактор болып есептеледі.

 Кемшіліктері. Бірнеше ҚҚР-ны орнату арқылы ішінара жақсартылуы мүмкін жақсы араластырылған режимге қарағанда кинетикалық тұрғыда анағұрлым қолайлы тығынды ағын режимінің болмауы; катализатордың тозуы, бұл катализатордың тозуға механикалық тұрғыда төзімді болуы тиіс дегенді білдіреді; катализатор бөлшектерінің аз өлшемі және катализатордың аз кідірісі (жоғары саңылаулылық) ҚнҚР және ЖыҚР қарағанда реактордың үлкен көлемін талап етеді; катализатордың шығыс жылдамдығы өте жоғары; тежеліс аймақтары дами алады және бақылаудың тұрақсыздығы мен жоғалуына әкелуі мүмкін аймақтардың өсуін болдырмау үшін мұқият мониторинг талап етіледі; шөгінділердің түзілуі; масштабтау және жобалау басқа реакторларға қарағанда күрделі, өйткені ол үшін көбірек ақпарат, мысалы, шикізаттың құрамы, катализатордың қасиеттері, катализ және химиялық кинетика аспектілері, гидродинамикалық құбылыстар, катализатор түйіршіктеріндегі жылу беру және т. б. туралы деректер көп қажет.

Конверсияның жоғары деңгейіндегі ҚҚР жұмысы кезінде (>50%) негізгі проблема шөгіндінің түзілуі болып табылады, бұл реактордың ішкі бөліктерінде және резервуарлар (жылу алмастырғыштар, сепараторлар және фракциялаушы мұнаралар) мен беріліс желілерінде шөгінділердің түзілуіне әкеп соғады. Седиментация да ҚҚР-ның жұмыс істеу қабілеттілігімен байланысты проблемаларға, катализатордың белсенділігінің жойылуына, катализатор шығысының ұлғаюына және қалдық отын тұрақтылығының төмендеуіне әкеледі, бұл ақыр соңында коммерциялық қондырғылардың тоқтауына әкеп соғады (Морель және бірл. авт., 1997 ж.). Осы себеппен коммерциялық гидрокрекинг қондырғыларының үздіксіз жұмыс істеуіне кепілдік беру үшін МӨЗ шөгінділердің 0,8–1,0% масса деңгейінде түзілуін шектейді.

**3.2.2.4 Өлшенген тұнба қабаты бар реактор.** Өлшенген тұнба қабаты бар реактор (ӨТҚР) бір реакторды пайдалана отырып, қайнау температурасы төмен өнімдерді алу мақсатында құрамында металы өте жоғары шикізатты гидротазалау үшін пайдаланылуы мүмкін. ӨТҚР май мен катализатордың тығыз байланысына жетеді және ҚҚР-ға қарағанда кері араласудың аз деңгейімен жұмыс істей алады. ҚнҚР мен ҚҚР-ға қарағанда, ӨТҚР да өте майдаланған ұнтақтың аз мөлшері қолданылады (әдетте,0,1-ден 3,0% массаға дейін), ол қоспа немесе катализатор (немесе катализатордың ізашарлары) болуы мүмкін. Катализаторды шикізатпен (ауыр мұнаймен) араластырады және екеуін де бос реактор арқылы сутекпен жоғары береді. ӨТҚР-ның ішкі жабдығы жоқ және үш фазалы режимде жұмыс істейді. Қатты қоспаның бөлшектері бастапқы сұйық көміртекті фазаға жіберіледі, ол арқылы сутек пен газ тәрізді өнімдер көпіршіктер түрінде тез ағып кетеді. Май мен катализатор бір уақытта ағатындықтан, қоспа піспек ағын режиміне жақындайды (Кванн және бірл. авт. 1988 ж.; Спейт, 2000 ж.).

ӨТҚР-да жаңа катализатор ауыр мұнаймен бірге реакторға келіп түскенше жіберіледі және реакция аяқталғанда, пайдаланылған катализатор ӨТҚР-дан ауыр фракциямен бірге кетеді те, қатерсіз формада айналмаған қалдықта қалады (Фуримски, 1998 ж.) Реактордың ішінде сұйықтық/ұнтақ қоспасы катализатор/ қоспа бөлшектерінің шағын өлшемінен бір фаза (гомогенді фаза) ретінде көрініс табады. 3.5-суретте ӨТҚРда катализаторды (немесе қоспаларды) қосу процесінің үлгілік оңайлатылған сызбанұсқасы көрсетілген. Бұл ұнтақ негізінен кокстың аз мөлшері қабырғаларды, клапандар мен жылу алмастырғыштарды таза күйінде сақтау үшін шөгіп, сол арқылы жақсы жұмыс қабілетін сақтай алатын орын болып табылады (Шульман және Дикенсон, 1991 ж.). Басқаша айтқанда, шикізатқа ыдыратылған, таңдалған катализаторды пайдалану кокстың түзілуіне кедергі келтіреді.



3.5-сурет Гидротазалауға арналған ӨТҚР мысалы:

Төменде ӨТҚР-ның негізгі артықшылықтары мен кемшіліктері берілген (Морель және бірл. авт. 1997 ж., Фуримски, 1998 ж.; Спейт, 2000 ж.; Робинсон және Долбир, 2006 ж.):

- Артықшылықтары. Микрон бойынша бөлшектердің көлемі мен бетінің үлкен ауданы бар, құны төмен, бір рет қолданылатын катализаторларды пайдалану, бұл катализаторды пайдаланудың жоғары деңгейін білдіреді; ӨТҚР-да пайдаланылатын катализатлор немесе қоспа, ҚнҚР, ҚҚР және ЖыҚР-да пайдаланылатын экструдерленген катализаторға қарағанда, бетінде сыртқы саңылаулар саны көп, бұл суспензиялық катализаторда осы саңылауларды өлшеміне байланысты бітейтін металл заттардың болу ықтималдығын төмендетеді; ӨТҚР-дан пайдаланылған гидротазалау катализаторлары қауіпті қалдықтар болып табылмайды және ҚнҚР, ҚҚР және ЖыҚР-дан алынған айналым рәсімдерін қажет етпейді; ӨТҚР өте төмен сапалы шикізатты гидротазалау үшін пайдаланылуы мүмкін; жақсы сыртқы масса алмасуға ие; басқа реакторларда пайдаланылатын катализаторлармен салыстырғанда ӨТҚР-да пайдаланылатын катализаторлардың аз мөлшері белсенді каталитикалық учаскені табу үшін реагент молекуласына арналған бөлшектер арасындағы аз қашықтыққа және аз уақытқа әкеледі; ӨТҚР-да пайдаланылатын қосарлы мақсаттағы қоспалардың тиімділігі (сутектендіру және кокс түзілуін басу) бір сатылы реактордағы жоғары конверсияны қамтамасыз ететін жұмыс температураларын пайдалануға мүмкіндік береді; қалдықтардың 90%-дан жоғары конверсиясы ҚнҚР, ЖыҚР немесе ҚҚР үшін пайдаланылатын жылдамдықтан әлдеқайда асатын көлемдегі жылдамдық кезінде алынуы мүмкін; оның ерекшеліктеріне байланысты (ішкі жабдықтарсыз бос реактор) ӨТҚР көлемі барынша ұлғайтылған; ӨТҚР-ның біртекті фазалық жұмысы температураның бақыланбайтын өзгеру қаупінсіз термиялық тұрақты жұмысты (біркелкі температураны) қамтамасыз етеді.
- Кемшіліктері. Өнімнің сапасы өте нашар; конверсияланбаған шайыр сапасының төмендігінен, егер ол басқа ағындармен араласпаған болса, оны отын ретінде пайдалану іс жүзінде мүмкін емес; катализатор бөлшектерінің өлшемі конверсияның жоғары деңгейіне жету мақсатында бөлшектеудің тамаша шарттарына қол жеткізу үшін қатаң есептелуі тиіс; ӨТҚР сондай-ақ ауыр мұнайдың аралас үшфазалы суспензиясын, майдадисперсиялық катализатор мен сутегін ұстап тұру үшін, сондай-ақ тиімді байланысты қамтамасыз ету үшін мұқият жобалануы тиіс; ӨТҚР гидротазалау тиімділігі катализаторды таңдауға төмен белсенділігі бар суспензиялық катализатор кокстың түзілуіне және екі фазалы үйлеспейтін өнімге әкеледі, бұл дегеніміз, коммерциялық пайдалану алдында суспензиялық катализатор кокстың әртүрлі қысымдарына және басқа өнімдермен үйлесімділікке арналған тесттерден өтуі тиіс; кокс түзілуін бақылау үшін қымбат емес қоспалар немесе көміртекті материал өтпелі металдармен салыстырғанда сутектендіру реакцияларына қатысты өте төмен белсенділік танытады; бұл қымбат емес материалдарды өтпелі режимде пайдалануға болады; алайда сутектің жоғары қысымы жеткіліксіз каталитикалық сипаттамалардың орнын толтыру үшін қажет; мұндай кемшіліктер жоғары капитал салымдарына, пайдалану шығыстары

мен процестің күрделілігіне байланысты ӨТҚР гидротазалауды коммерцияландыруды шектеді; ӨТҚР негізіндегі гидротазалау технологиялары әлі де жартылай коммерциялық деңгейде және жүйе МӨЗ оны коммерциялық бәсекеге қабілетті балама ретінде қарастыруы үшін неғұрлым кең ауқымда көрсетілуі тиіс.

#### 3.2.3 Процестің айнымалылары

Гидротазалаудағы төрт ең маңызды айнымалы процесс жалпы қысым және сутегінің парциалды қысымы, реакция температурасы, H<sub>2</sub>/май қатынасы және кері айналдырушы газдың жылдамдығы, сондай-ақ жаңа шикізатты беру жылдамдығы мен көлемді жылдамдығы болып табылады.

**3.2.3.1 Сутегінің жалпы қысымы және парциалды қысымы.** Кез келген гидротазалау реакторының өнімділігі реакторға кіре берістегі сутегінің парциалды қысымымен шектеледі. Сутегінің парциалды қысымы жоғары болған сайын, гидротазалау реакторының өнімділігі жақсарады. Сутегінің парциалды қысымының жоғарылауының жалпы әсері конверсия дәрежесін арттырудан тұрады (Спейт, 2000 ж.). Бастапқы шикізатты гидротазалауда әртүрлі реакциялық қабілеті бар гетероатомдық қосылыстардың болуы, мысалы, күкірттің баяу балқитын көп тізбекті қосылыстарының өте қиын гидродесульфурациясын және хош иісті сақиналардың бірін алдын ала сутектендіру арқылы өтетін күрделі сутегі процесін қиындатады. Сәйкесінше, сутегінің жоғары парциалды қысымы қажет; әйтпесе (Хо, 2003) ГДН жылдамдығы төмен болғаны соншалық, тіпті азоттың қосылыстарының ГДС үшін қолжетімді барлық белсенді учаскелерді бұғаттауы мүмкін; күкірттің баяу балқитын шектелуі мүмкін; катализатордың беті ашық немесе сутегімен адсорбцияланған болуы мүмкін.

Гидротазалау реакторының жалпы қысымы конструкциямен белгіленеді және жоғары қысымды сепараторда (ЖҚС) қолдау көрсетілетін қысыммен бақыланады, ал сутегінің парциалды қысымы жалпы қысымды (реакторға кіре берісте) рециркуляциялық газдың сутегі тазалығына көбейту арқылы анықталады. Сутегінің парциалды қысымы және басқа да айнымалылар шикізаттың түрімен, сапасымен және процестің мақсаттарымен айқындалады. Сутегінің жоғары парциалды қысымы кезінде реакторды пайдалану мынадай негізгі артықшылықтарды береді (Мехра және әл-Абдулла, 2005ж.; Груя, 2006ж.): катализатордың ұзақ қызмет ету мерзімі, ауыр шикізатты қайта өңдеу мүмкіндігі, жоғары өткізу қабілеті, жоғары конверсиялық қабілет, өнімнің ең жақсы сапасы, үрлеу газының жойылуы.

Гидротазалау реакторы есептік мәнге жақын сутегінің парциалды қысымы кезінде пайдаланылуы тиіс, әйтпесе катализатордың белсенділігінің жойылуы жылдамдығы айтарлықтай ұлғаятын болады, демек, катализатордың қызмет ету мерзімі кокс түзетін конденсацияның шамадан тыс реакцияларының салдарынан азаяды. Катализатордың белсенділігі сутегінің төмен парциалды қысымы кезінде гидротазалау реакторының жұмысына теріс әсер етеді. Алайда жабдық бойынша шектеулер (реакторлар, жылытқыштар, жылу алмастырғыштар және ыдыстар) есептік мәнге жақын немесе одан сәл асатын қысым кезінде жұмысты шектейді, ал сутегінің парциалды қысымын жоғарылатудың бірегей мүмкіндігі кері айналдырушы газдың тазалығын жоғарылатудан тұрады (Груя, 2006 ж.). Коммерциялық операцияларда сутегінің парциалды қысымына негізінен қоректендіргіш газдың қажетті мөлшерін беру жолымен қол жеткізіледі.

Қоспаларды жою мен конверсияның неғұрлым жоғары жылдамдығына қол жеткізу мақсатында катализатордың белсенділігін арттыру гидротазалау реакторының жұмысында, ең алдымен, неғұрлым жоғары қысымды пайдалану есебінен, сондай-ақ сутегінің жылдамдығы мен тазалығын арттыру, көлемдік жылдамдықты азайту және катализаторды дұрыс таңдау есебінен елеулі өзгерістерді талап етер еді. Қысымға қойылатын талаптар, әрине, шикізаттың сапасына және әрбір МӨЗ өнімдері сапасының нысаналы көрсеткішіне байланысты болады. Сутегінің жоғары парциалды қысымы кезінде күкіртті (және басқа қоспаларды) шығару оңай, алайда реакторлар қымбат тұрады. Бұдан басқа, жоғары қысымда қондырғының сутегін тұтынуы артады, бұл мұнай өңдеу зауыты үшін шығындардың маңызды факторы болуы мүмкін. Талап етілетін ең аз қысым, әдетте, қондырғының талап етілетін қатаңдығына байланысты жоғарылайды, яғни шикізат ауыр болған сайын, өнімдегі күкірт мөлшері соғұрлым төмен болады. Жаңа қондырғылар үшін сутегінің жоғары парциалды қысымына жалпы қысымы жоғары қайдығының конструкциясы арқылы қол жеткізілуі мүмкін, бірақ бұл Н<sub>2</sub> тазалығының ұлғайған кезіндегідей аса байқалмайды, өйткені бірінші тәсілде H<sub>2</sub>S парциалды қысымы да артады, ал кері айналдырушы газ тазалығының артуы H<sub>2</sub>S парциалды қысымына әсер етпейді (немесе аз төмендетеді) (Бинэм және Кристенсен, 2000 ж.).

**3.2.3.2 Реакция температурасы.** Сутегінің парциалды қысымымен бірге реактордың температурасы көмірсутек шикізатынан шығарылуы мүмкін компоненттердің түрін, сондай-ақ катализатордың қызмет ету мерзімін анықтайды. Жалпы алғанда, реакция температурасының жоғарылауы реакция жылдамдығын, сәйкесінше қоспаларды шығару жылдамдығын айтарлықтай арттырады (Такахаши және бірл. авт., 2005 ж.). Алайда, 410°С жоғары температура кезінде көмірсутекті құрамдастардың термиялық крекингі неғұрлым айқын болады, бұл төмен молекулалы көмірсутекті сұйықтықтар мен газдардың едәуір мөлшерінің түзілуіне, сондай-ақ төмен температура кезіндегіге қарағанда катализатордың тез дезактивациясына әкелуі мүмкін. Термиялық крекинг кезінде олефиндер түзіледі, олар сутектендіру кезінде жылуды қосымша арттырып, термиялық крекинг жылдамдығын (ыстық нүктелер) ұлғайта отырып, жылу бөледі. Ақырында, реактордың ішіндегі бұл шарт реактордың қабырғалары үшін қауіпсіз жоғарғы шектерден асатын температураны тудырады (Спейт, 2000 ж.).

Гидротазалау реакциялары негізінен экзотермиялық сипатта болғандықтан, реактордың температурасы катализатор қабаттары арқылы реагенттердің өту шамасына қарай ұлғаятын болады. Бұл шығыс реакторының температурасы кіріс реакторының температурасынан жоғары болады дегенді білдіреді. Бұл реактор температурасының жоғарылауы сызықтық емес (Родригес және Анчита, 2004 ж.; Mederos және бірл. авт., 2006ж.). Басқаша айтқанда, реактордың орташа температурасын анықтау үшін температуралардың орташа арифметикалық мәндері реактордың репрезентативті температурасынан артық болмайды. Реактордың температурасын дұрыс бақылау үшін катализатордың барлық қабаты бойынша кіріс пен шығыстағы және осьтік (және радиалды) бағыттағы температураны бақылау қажет. Температуралық профилді катализатор температурасының қатализатордың массалық пайызына тәуелділігі графигін құрастыру арқылы құруға болады. Осы себепті қабаттың орташа өлшемді температурасы (WABT) реактор температурасының өлшемі өртінде қолданылады. Коммерциялық реакторлар каталитикалық қабаттардың әртүрлі аймақтарында орналасқан әртүрлі температуралық индикаторларға (ТИ) ие. Көп жағдайда ТИ қабаттардың кірісі мен шығысында орналасқын артырылады, содан кейін жаһандық WABT-ны анықтау үшін алдымен әрбір каталитикалық қабаттың орта WABT, келесі түрде болады (Стефанидис және бірл. авт. 2005ж.)

WABT<sub>i</sub> = 
$$\frac{1}{3}T_i^{\text{in}} + \frac{2}{3}T_i^{\text{out}} = \frac{T_i^{\text{in}} + 2T_i^{\text{out}}}{3}$$
 (3.1)

ал жаһандық WABT мына теңдеу бойынша есептеледі:

WABT = 
$$\sum_{i=1}^{N} (WABT_i)(Wc_i\%)$$
(3.2)

мұндағы N - катализатор қабаттарының саны, T<sub>i</sub><sup>in</sup> және T<sub>i</sub><sup>out</sup> - әрбір каталитикалық қабатқа кіріс пен және шығыстағы температура, тиісінше, және Wc<sub>i</sub>% - жалпы санға қатысты әрбір қабаттағы катализатордың массалық пайызы.

Ауыр мұнайды гидротазалау кезінде конверсияның қажетті деңгейін қолдау мақсатында катализатордың белсенділігінің жойылуының өтеу үшін температураны ұлғайту қажет. Бастапқы температура циклдің басталу температурасы (SOR) (WABT<sub>SOR</sub>) деп аталады, ал соңғы температура цикл соңындағы температура (EOR) (WABT<sub>EOR</sub>) деп аталады. Бұл екі температураның мәні негізінен шикізат түріне байланысты. Әдетте (WABT<sub>EOR</sub>) – WABT<sub>SOR</sub>) = 30°C. Температураның жоғарылауы көп жағдайда катализатордың коксталуына жол бермеу үшін өте аз, айына шамамен 1-2°C. Металл мөлшері салыстырмалы түрде көп шикізат үшін температураны жоғарылату жиі талап етіледі. WABT есептік максимумға жақын мәндерге жеткенде, катализаторды ауыстыру қажет.

**3.2.3.3** Н<sub>2</sub>-нің мұнайға қатынасы және кері айналдырушы газдың шығыны. Газ шығынын таңдау экономикалық тұрғыдан реттеледі. Кері айнадыру сутегінің парциалды қысымын және сутегінің катализатормен және көмірсутегімен физикалық байланысын сақтау үшін баламалы конверсияны және көміртектің ең аз шөгуі кезінде қоспаларды жоюды қамтамасыз ету мақсатында пайдаланылады. Сутегінің парциалды қысымының жоғарылауы реактордың температурасын төмендетеді, сондай-ақ катализатордың белсенділігінің жойылуының жылдамдығын төмендетеді. Белгілі бір газ шығынынан жоғары сутегінің парциалды қысымының өзгеруі салыстырмалы түрде аз болады. Тұтастай алғанда, газ шығынының қажеттіге қарағанда аса жоғары жылдамдығы басқа артықшылықтардан басым түсетін қыздырудың және салқындатудың қосымша жылдамдығына алып келеді.

Кері айналдырушы газ шығынының ұлғаюы реактордағы H<sub>2</sub>/ мұнай қатынасын арттырады. Бұл ұлғайтылған қатынас сутегінің жоғары парциалды қысымы сияқты әрекет етеді. H<sub>2</sub>/мұнай қатынасы былайша анықталады:

$$H_{2}/мұнай = \frac{Pеактордағы газдың жалпы мөлшері, СТФ/тәу.}{Pеактордағы шикізаттың жалпы мөлшері, барр./тәу.} [=] (3.3)$$

Сутегінің парциалды қысымының әсерімен қатар, газ шығыны да маңызды, өйткені ол реактор сұйықтықтарынан ұшатын өнімдерді жоюға ықпал етеді және осылайша реакциялық-қабілетті сұйық фазадағы әртүрлі компоненттердің шоғырлануына ықпал етеді. Сутегінің парциалды қысымы сияқты, H<sub>2</sub>/май қатынасы жобалық мәнде сақталуы тиіс және жобалық минимумнан төмен кез келген мән катализатордың қызмет ету мерзіміне теріс әсер етеді.

ҚҚР жағдайында газдың артық шығыны қайнайтын қабаттың сипатына әсер етеді, катализаторды қайнайтын сорғыларды қоректендіретін ағызу арнасына көшіруге алып келеді және ұшқыш өнімдерді жою есебінен реактордың сұйық фазасындағы ауыр материалдардың концентрациясын арттырады, бұл ретте конверсия деңгейінің ұлғаю үрдісі бар, бірақ реакторда сұйықтықтың жоғалуына немесе өте ауыр материалдардың шамадан тыс шоғырлануына алып келуі мүмкін.

Күкірттің мөлшері жоғары шикізатты пайдалану кезінде H<sub>2</sub>S деңгейі кері айналдырушы газ ағынының тазалығын, сондай-ақ сутегінің парциалды қысымын төмендетіп және ГДС реакциясын тежей отырып, жоғары мәнге дейін өсуі мүмкін. Осылайша, ЖҚС-дан кері айналдырушы газды, әдетте, аммоний сульфидінің түзілуін болдырмай, аммиакты жою үшін сумен шаяды, ол реактордан шығатын салқындатқышта бітелу тудыруы мүмкін, содан кейін H<sub>2</sub>S-ны шығару үшін қышқыл суды тазарту қондырғысына жібереді. Егер тазартылған кері айналдырушы газ қолжетімсіз болса, реактордың температурасын реактордағы жоғары жалпы қысымда күшейтілетін H<sub>2</sub>S-ны тежеу әсерін азайту үшін ұлғайту қажет.

Қоректендіргіш сутегі су тазалау реакциялары кезінде сутекті тұтынуды өтеу үшін өте маңызды, бұл сутегі жеткізуге инвестициялар және электр энергиясына шығындарды төмендету тұрғысынан мұнай өңдеу зауыттары жұмысының маңызды факторы болып табылады.

**3.2.3.4 Жаңа шикізаттың көлемді жылдамдығы және беру жылдамдығы.** Көлемдік жылдамдық - бұл катализатор санының шикізат санына арақатынасы үшін пайдаланылатын және көлем (ССКЖ: сұйықтықтың сағаттық көлемді жылдамдығы) немесе салмақ (ШБОЖ: шикізатты берудің орташа сағаттық жылдамдығы) негізінде есептелетін айнымалы, бұл ретте гидротазалауда біріншісі жиі қолданылады. ССКЖ және ШБОЖ былай есептеледі:

Көлемді жылдамдықты арттыру (катализатордың осы саны үшін жоғары беру жылдамдығы) қоспаларды жою деңгейлері мен конверсия дәрежесін сақтау үшін реактордың неғұрлым жоғары температурасын талап етеді, бұл катализатордың қызмет ету мерзімін қысқартып, дезактивация жылдамдығының ұлғаюына әкеледі.

Реактордың белгіленген мөлшерінде болу уақыты жаңа шикізатты беру жылдамдығына және көлемді жылдамдыққа кері пропорционал. Беру жылдамдығы жобалық мәннен асып кетсе, конверсия деңгейі жобалық деңгейден төмен болуы тиіс.

#### 3.2.4 Реакция жағдайларының катализатордың белсенділігінің жойылуына әсері

Кокс пен металдардың шөгілу процесінің айнымалыларының катализаторға әсері температурамен, сутегі қысымымен және шикізат түрімен түсіндіріледі.

**3.2.4.1 Температураның әсері.** Температураның көтерілуі катализатордың жұмыс уақытымен белсенділікті өтеуге және конверсияның тұрақты деңгейін ұстап тұруға арналған әдеттегі тәжірибе болып табылады. Бұл процесс кезінде температураның жоғарылауы реагент молекуласының реакциясын және катализатордың бетінде металл мен көміртектің шөгуін тудырады. Осылайша, тұндырылған ванадий мен көміртек түйіршіктің шетінде болады, себебі реакция белсенді учаскелерде емес, катализатордың бетінде жүреді. Донг пен бірлескен авторлар (1997 ж.) температураның ұлғаюымен қатар N-қосылыстардың ВГО-ға (вакуумдық дизельді

отын) әсерін зерттеді және температура жоғары болған сайын, кокстың шөгуі соғұрлым жоғары болатынын байқады. Алайда, ВГО-да карбазол мен акридиннің болуы CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында кокстың түзілу үрдісін айтарлықтай арттырды. ҚнҚР-мен жұмыс жасай отырып, Такахаши мен бірлескен авторлар (2005 ж.) температураның жоғарылауы катализатордың тез дезактивациясына жауапты болған қорғаныс реакторында металдар мен коксты кейіннен тұндыра отырып, мальтендер мен асфальтендердің ыдырау жылдамдығына алып келді деген қорытындыға келді. Мальтендерді айналдыру асфальтендерді ортада ерімейтін ететін негізгі фактор болып табылады. Сонымен қатар, асфальтендердің алкильді көміртектерінің бөлінуі оларды аз еритін етеді, ал хош иісті ядролар кокстың түзілуіне өте бейім болады. Бұл реакциялар жоғары температураларда кокстың көп мөлшері түзіледі деп күту керек.

**3.2.4.2 Сутегі қысымының әсері.** Қысымның әсерін зерттеу жөніндегі эксперименттерді Тамм мен бірлескен авторлар (1981 ж.) жүргізді. Олар тұрақты температураны 370°С деңгейінде ұстап, шикізат ретінде арабиялық ауыр мұнайды атмосфералық айдау мазутын пайдалана отырып, екі парциалды қысымның (12,5 және 18,6 МПа) әсерін зерттеді. Парциалды қысым ұлғайған кезде ванадий түйіршіктің шетіне көп шөгеді, ортасына аз шөгеді. Ең төменгі қысымда қарама-қайшы үрдіс байқалды, яғни ванадий шөгіндісінің катализатор түйіршігінің ортасында ұлғайды. Коксты шөгуіне келетін болсақ, катализатордың бетінде кокстың бастапқы шөгуі сутегі қысымының ұлғаюымен біршама азайғаны белгіленді.

**3.2.4.3 Шикізат түрінің әсері.** Металдың шөгуі шикізат табиғатына байланысты. Ванадийдің шөгу профилі көп асфальтенді және Ni+V бар шикізатпен көбірек байқалады. Бұл жағдайда жеңіл шикізатқа қарағанда, шетінде шөгу анық көрінеді (Тамм және бірл. авт. 1981 ж.). Ауыр фракциялардың гидромеметаллизация кинетикасы бірінші тәртіптегі дәреже заңымен толық ұсынылмағаны белгіленді. Оның орнына деметаллизация екінші тәртіптегі кинетикаға жақындайды, себебі реакция кезінде бірдей реакциялық қабілеті барлық молекулаларда бола бермейді. Реакцияның қарапайым кинетикалық көрінісі қозғалмайтын қабат ретінде жұмыс істейтін интегралды реактордағы металдың шөгу профиліне сәйкес келмейді және реакцияның ең жақсы көрінісі параллель реакцияларды қамтуы мүмкін. Катализатордың дезактивация жылдамдығы құрамында металл мөлшері көп шикізат үшін (мысалы, Боскан шикізаты үшін 1308 сағ./млн. Ni+V), қарағанда бес есе жоғары екені белгілі.

## 3.3 КАТАЛИЗАТОРДЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІНІҢ ЖОЙЫЛУЫ МЕХАНИЗМДЕРІ

Гидротазалау катализаторлары бірқатар маңызды реакциялар үшін белсенді, олардың барлығы гетероатомкөміртекті байланыс гидрогенолизін және С-С байланыстарының үзілуін қамтиды. Гидротазалау реакциялары катализатордың белсенді учаскелерінде өтеді, олар MoS<sub>2</sub> кристаллиттерінің шеттерінде орналасқан күкірттің бос орындарында орналасады. Ni немесе Со промоторларымен байланысты бос орындар тек Мо-мен байланысты бос орындарға қарағанда айтарлықтай белсенді. Күкірттің бос орындары Льюстің қышқылдық сипатына ие болғандықтан, белсенді бос орынды азот, кокс молекуласы, металл немесе кез келген басқа негізгі молекула сияқты қатты адсорбцияланған молекула иеленген кезде гидротазалау реакцияларының улануы орын алады. Негізінен, гидротазалау катализаторларының улануы бір немесе бірнеше себептерге байланысты болады, мысалы, белсенді учаскенің қатты адсорбцияланған заттармен бұғатталуы, белсенді учаскенің кокс немесе металл шөгінділерімен жабылуы, саңылау аузының тарылуы/бітелуі және белсенді фазаның біріктірілуі. (Даутценберг және бірл. авт. 1978 ж.; Фуримски және Массот, 1999 ж.).

Дезактивация дәрежесі мен түрі шикізаттың қасиеттеріне байланысты болады және 3.6-суретте көрсетілгендей жұмыс уақытына қарсы температураның S-тәрізді қисығымен расталады. Бастапқыда кокстың шөгуі тез дезактивацияны тудырады, ол бірнеше сағаттан кейін жалған тұрақты жағдайға жетеді. Содан кейін металл шөгінділерімен дезактивациялану саңылаулардың тарылуына және бітелуіне байланысты күрт белсенділігінің жойылуы басталмайынша, ұзақ уақыт бойы байқалады.



**3.6-сурет** Катализатор дезактивациясының үлгілік профилі. 1-кезең: кокспен дезактивациялау, 2-кезең: металдармен дезактивациялау және 3-кезең: саңылаулардың бітелуі.

Уыт - белсенді учаскелерде адсорбция үшін күресетін зат. Уыт адсорбциясы қайтымды немесе қайтымсыз болуы мүмкін (3.7-сурет). Уыттың (р) реакция жылдамдығына әсері, rA, Ленгмюр-Хиншелвуд механизмінің бөлгіші түрінде ескерілуі мүмкін:

$$r_{\rm A} = \frac{k_{\rm A} f(C_{\rm A})}{\left(1 + \sum K_{\rm i} C_{\rm i} + K_{\rm p} C_{\rm p}\right)^n}$$
(3.6)

мұндағы  $k_{\rm A}$  - жылдамдық константасы, СА - реагенттің концентрациясы А,  $f(C_{\rm A})$  - оның нақты жылдамдық нысаны,  $K_{\rm p}$  және  $K_{\rm i}$ - уыттың адсорбциясы және реакциямен байланысты адсорбциялаушы қосылыстар константалары, тиісінше, n - тежегіштің құрамдас күші және оның мәні реакция тетігіне тартылған белсенді учаскелердің санымен байланысты. 3.6-теңдеу тежеу дәрежесі уыттың адсорбциясы константасының шамасына және негізгі реакциямен байланысты қосылыстардың шамасына қатысты концентрацияға тәуелді екенін көрсетеді.



**3.7-сурет** (а) Қайтымды, (b) квазиқайтымды, (c) қайтымсыз улануға арналған катализатордың жұмыс уақытына қарсы катализатордың белсенділік профилдері (Фуримски және Массот материалдары бойынша (1999 ж.)

Кокспен және металдармен дезактивациялау көбінесе ауыр майларда болады және жеңіл майларға байқалғаннан ерекшеленетін үрдістер қажет. Ауыр фракциялар үшін кокс реакцияның ерте сатыларында тез шөгіледі, содан кейін тұрақты жағдайға жетеді, ал металдардың шөгуі уақыт өте келе немесе аз сызықтық жолмен үздіксіз ұлғаяды. 3.8-суретте каталитикалық қабаттың әртүрлі жерлерінде катализаторға арналған кокс пен металдардың уақытша эволюциясы көрсетілген.

Кокстың шөгуі шикізаттың қайнау диапазонымен артады. Алайда, қайнаудың ұқсас диапазоны бар шикізат үшін неғұрлым елеулі улану хош иісті қосылыстар және гетероциклді қосылыстар сияқты кокс ізашарларының неғұрлым жоғары концентрацияға әкеледі.

Металдар мен кокс катализатордың түрлі функционалдық мүмкіндіктеріне әрқалай әсер етеді. Кейбл мен бірлескен авторлар (1981 ж.) жаңа және регенерацияланған катализаторлардың белсенділігін салыстыра отырып, металдар ГДС-ға қалыпты әсер еткенін және сутектендіру мен крекингке әлсіз әсер еткенін, ал кокс ГДС-ға қалыпты әсер еткенін, бірақ сутектендіру мен крекингке қатты әсер еткенін анықтады. Бұл нәтижелер 3.1-кестеде келтірілген.

Каталитикалық беттің құрамы кокстың шөгу дәрежесін бақылау үшін зор маңызға ие. Алкендер, хош иісті қосылыстар және гетероциклді қосылыстар сияқты кокстың ізашарлары, егер мұны айналдыру үшін белсенді сутегі жеткіліксіз болса, жоғары молекулалық массасы бар бөлшектерге айналуы мүмкін.

Ауыр мұнай жағдайында шикізаттан асфальтендердің шөгуі кокстың түзілу көзі болып табылады. Асфальтендер шайырлы заттардың болуы есебінен тұрақтандырылады. Сондықтан, егер гидротазалау кезінде шайырлы заттар асфальтенге қарағанда үлкен жылдамдықпен жойылса, соңғысының шөгуі катализатордың бетінде жүреді, бұл кокстың көбірек түзілу мүмкіндігіне әкеледі (Даутценберг және де Декен, 1985 ж.). Шайырлы заттарға қарағанда, асфальтендер кокстың түзілуіне көбірек бейім деп саналады (Банерджи және бірл. авт. 1986 ж.).



**3.8-сурет** Каталитикалық қабаттың төменгі бөлігінің, (■) каталитикалық қабаттың жоғарғы бөлігінің жұмыс уақытының функциясы ретінде (а) кокс, (b) металдар және (c) жалпы жұмыс көлемдерінің эволюциясы (♦) (Фонсека және бірл. авт. материалдары бойынша (1996ж.).

**3.1-КЕСТЕ Металдармен және кокспен белсенділігінің жойылуы катализатордың функциясына** салыстырмалы әсері

	Гидродесульфуризация	Сутектендіру	Гидрокрекинг			
Металдар Кокс	Орташа Орташа	Әлсіз Күшті	Әлсіз Өте күшті			
<i>Дереккөз:</i> Кейбл және бірл. авт. материалдары бойынша (1981 ж.).						

Шикізат құрамына және катализатордың қасиеттеріне қосымша сутегінің парциалды қысымы мен жұмыс температурасы кокстың түзілу дәрежесін бақылау үшін де маңызды. Бетінде белсенді сутектің жоғары мөлшерінің болуы кокс ізашарын тұрақты өнімдерге айналдыра алады. Бірақ жоғары жұмыс температурасында бұл түрлендіру ықтималдығы термодинамикалық шектеулердің салдарынан азаяды. 3.9-сурет катализатор қасиеттерінің және процесс шарттарының оңтайлы үйлесімділігінің болуын көздейді, бұл катализатордың ең жақсы өнімділігін қамтамасыз етеді (Тернан және бірл. авт. 1979 ж.).



**3.9-сурет** (а) Температураның каталитикалық кокс шөгінділеріне әсері және (b) сутегі қысымына байланысты кокстың белгіленген деңгейі (Тернан және бірл. авт.(1979ж.), Олдерика және бірл. авт. материалдары бойынша (1989 ж.).

Төмен температураларда кокстың түзілуі артады, себебі ауыр бөлшектердің жеңіл фракцияларға айналуы баяу жүреді, ал беттегі ауыр молекулалардың өмір сүру уақыты ұзартылады, бұл полимерлеу реакцияларының ықтималдығын арттырады. Осы бақылаудың тағы бір себебі шайырлы заттар асфальтендерге қарағанда, олардың шөгуін тудыра отырып, жылдамырақ айналатынында. Асфальтеннің 375°С-тан жоғары айналуы температураға ғана байланысты емес, сонымен қатар кокс ізашарларының сутектендірілуі олардың полимерленуімен табысты бәсекелесе алатынына да байланысты. Кокс түзілуінің 440°С-тан жоғары күрт ұлғаюы кейіннен поликонденсация реакцияларымен сутексіздендірудің ұлғаюына байланысты болуы мүмкін. 3.9-суреттегі қисық нысаны сутегінің парциалды қысымын түзету арқылы өзгертілуі мүмкін. 3.9-суреттегі нәтижелер катализатордағы көміртектің белгіленген деңгейі сутегінің парциалды қысымын түзету арқылы айтарлықтай өзгеруі мүмкін екенін көрсетеді. Гидротазалау катализаторларындағы кокспен уланудың әртүрлі аспектілері Фуримски мен Массоттың еңбектерінде (1999ж.) қарастырылды.

Саңылаулардың көлемі және олардың өлшемі бойынша бөлу кокстың шөгуі қиындық келтірген кезде катализаторды барынша пайдалану үшін маңызды. 3.10-суретте шағын (6 нм) және үлкен (17 нм) диаметрлі саңылаулары бар жаңа және пайдаланылған катализаторлар үшін азоттың физикалық адсорбциясының изотермалары көрсетілген. Гистерезис ілгегінің түрленуі саңылаулар аузының коксталуы үшін репрезентативті ретінде қарастырылды (Рана және бірл. авт. 2005ж.).



**3.10-сурет**. Саңылауларының орташа диаметрлері әртүрлі жаңа және пайдаланылған CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторлары үшін адсорбция-десорбция изотермалары (Рана және бірл. авт. материалдары бойынша (2005 ж.)

3.6-суретте көрсетілгендей, катализатордың қызмет ету мерзімі шикізаттағы металдардың құрамына аса тәуелді. Металдардың мөлшері жоғары ауыр майлар үшін катализатордың қызмет ету мерзімі жеңіл майларға қарағанда бірнеше есе төмен болуы мүмкін. Металдармен белсенділігін жою коксты тұндыру арқылы дезактивациямен бірге жүреді. Алайда, кокс бастапқыда тез жинақталғаннан кейін жалған-қалыптасқан тепе-теңдікке жетсе де, металдардың шөгуі жұмыс уақытымен үздіксіз артады. Каталитикалық металл мөлшерінің үздіксіз көбеюінің себептерінің бірі, негізінен, V және Ni металдарды гидротазалау кезінде, металл шөгуінің реакциясын автоматты түрде катализдейтін сульфидтерге айналады (Си, 1980 ж.). Сәйкесінше, гидродеметаллизация реакциясы катализатордың бастапқы белсенді учаскелері металл шөгінділермен жабылғаннан кейін жаңадан құрылған учаскелерде жалғастырылуы мүмкін. Металл тұндырумен тұрақты дезактивация МӨЗ үшін маңызды мәселе болып табылады. Осыған байланысты гидротазалау сызбанұсқасында металдарды іріктеп алып тастау және төмен тұрған катализаторларды қорғау үшін ГДМ катализаторлары жиі пайдаланылады.

Ауыр мұнай үшін бақыланатын катализатор дезактивациясының S-тәрізді профилі (3.6-сурет), катализаторда кокстың түзілуіне және металл шөгінділеріне байланысты. Тез белсенділік жоюдың бастапқы кезеңі әдетте катализатор бетінде (Си, 1980 ж; Пазос және бірл. авт., 1983 ж.) кокстың тепе-тең жүктемесінің өсуімен түсіндіріледі, бірақ ішінара моноқабатты немесе қосалқы моноқабатты металл шөгінділерінің ұлғаюымен түсіндіріледі (Тамм және бірл. авт, 1981 ж.; Джонсон және бірл. авт, 1986 ж.). Аралық кезеңде байқалатын белсенділік жоюдың тұрақты жылдамдығы саңылау қабырғаларында металдардың жиналуынан туындаған диффузиялық кедергінің ұлғаюына әкеледі. Катализатордың қызмет ету мерзімінің аяқталуына әкелетін соңғы тез дезактивация металл сульфидінің шөгінділерінен туындаған саңылауларының бітелуінен болады. Дегенмен, Смит пен Вэй зерттеулері (1991 ж.) ГДМ катализаторларын модельді молекулалармен дезактивациялау бойынша металл шөгінділерінің кристалды пішіні бар екенін көрсетті, бұл біртекті металл шөгінділерінің жалпы идеясына сәйкес келмейді. Осы авторлар сондай-ақ сульфидтелген CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> катализаторы, сондайақ тотықтыратын алюминийдің промоторы төмен тасымалдағышы дезактивацияланбағанын және никель сульфидінің шөгінділерінің жиналуына қарай қатализатордың белсенділікке ие болмағанын байқады. Бұл бақылаулар катализатордың белсенді компоненттерінің бір бөлігі тіпті никель сульфидінің тұнған жоғары деңгейлерінің қатысуымен ГДМ үшін белсенді болып қалатынын және ГДМ катализаторының тез бастапқы дезактивациясына никель шөгінділерінің үлесімен үйлеспейтінін көрсетеді. Керісінше, сквалендегі ванадилэтиопорфиринмен (VO-EP) жүргізілетін ГДМ-мен жасалатын эксперименттер VO-EP тиімді диффузиясының төмендігінен диффузия бойынша шектеулі болды. Катализатордың белсенділігінің жойылуы металл сульфидінің шөгінділерінің жиналуы гидротазалау катализаторының аралық өмір сүру кезеңін сипаттайтын баяу тұрақты белсенділігінің жойылу себебі болып табылады деген жалпы идеямен үйлеседі. ГДМ қалдық катализаторларының белсенділігінің жоюын зерттеу кезінде кезеңдік немесе үздіксіз жұмыс істейтін реакторларда ГДМ эксперименттерін жүргізу кезінде әртүрлі нәтижелер алынатыны көрсетілді. Кезеңдік реактор іс жүзінде металсыз көміртектің шөгінділерін берді, ал үздіксіз жұмыс істейтін реакторда көміртектің де, металдың да елеулі мөлшері бар катализаторлар пайдаланылды. Сондай-ақ, катализатор түйіршігінің ішінде жақсы ыдыратылған ванадийдің аз мөлшері көміртегінің үлкен мөлшеріне қарағанда көбірек дезактивацияланғаны анықталды (Гуальда және Каштелян, 1996 ж.).

Ауыр фракциялардағы Ni және V-ның жартысына жуығы порфирин түрiнде болса, металдардың екiншi бөлiгi азотты, оттектi және асфальтендi табақтардың ақаулы орталықтарында күкiртпен байланысты қамтитын сипатты пiшiндерде болады. (Митчелл, 1990 ж.; Беатон және Бертолачини, 1991 ж.). Порфириндер мен асфальтендi молекулалардың тым көп болуына байланысты деметаллизация реакциясына саңылаулар диффузиясының шектеулерi әсер етедi. Демек, металдар катализатор бөлшектерiнiң сыртқы аймағына салынады. Алайда катализатордың сипаттамалары металл шөгiндiлерiнiң радиалды профилiн, оны ұсақ немесе кең ете отырып, өзгерте алады. 3.11-суретте тұнбаны гидротазалауда пайдаланылатын катализаторлардың диаметрi бойынша электронды-микрозондты талдаумен алынған ванадийдiң радиалды профилдерi көрсетiлген.



Саңылаулардың өлшемі	Кең	Орташа	Тар	
Металдардың енуі	Терең	Орташа	Терең емес	
Металдарға арналған	Жоғары	Ортаніа	Төмен	
сыйымдылық		opiniin	_	
Тұрақтылық	Жоғары	Қанағаттанарлық	Төмен	
ГК/ГДС белсенділігі	Төмен	Қанағаттанарлық	Жоғары	
Коллану	ГДМ	ГК/ГДС	ГК/ГД́С	
IConduity	катализаторы	катализаторы	катализаторы	
Реакторлық желіде орналасуы	Басында	Ортасында	Соңында	

ГК – гидроконверсия

Катализатор

**3.11-сурет** - Қалдықты гидротазалауда пайдаланылатын катализаторлардың диаметрі бойынша электронды микрозонды сканерлеу арқылы анықталған ванадийдің радиалды концентрациясының профилдері (Си материалдары бойынша (2001 ж.).

Катализатор саңылауларының өлшемі көбінесе металдың ену профилінің түрін анықтайды. Микросаңылаулы катализаторлар үшін металл шөгінділері катализатор бөлшектерінің сыртқы қабығымен шектеледі, бұл саңылау аузының бітелуіне әкеп соғады. Саңылауларының диаметрі кең немесе орташа катализаторлар металдың терең немесе орташа енуіне және тиісінше металдың жоғары және орташа сыйымдылығына әкеледі. Осылайша, катализатордың қызмет ету мерзімі айтарлықтай дәрежеде металл сульфидінің шөгінділерін сақтау үшін қолжетімді саңылаулар көлемімен анықталатын болады. Алайда, саңылаулардың диаметрі мен көлемінің ұлғаюы бет ауданының азаюына, демек, гидротазалаудың басқа реакциялары үшін катализатор белсенділігінің төмендеуіне әкеп соғатынын ескеру қажет. Демек, гидротазалау кезінде саңылаулылық пен салыстырмалы белсенділік катализатордың ең жақсы сипаттамаларын алу үшін теңгерімді болуы тиіс. Әртүрлі реакциялар (ГДС, ГДМ және ГДА) үшін саңылаулардың оңтайлы диаметрі гидродесульфурацияға қарағанда көп екенін көрсетеді.

3.12-суретте катализатордың тұрақтылығы мен белсенділігіне саңылаулар өлшеміндегі өзгерістердің қарамақарсы әсерлері көрсетілген. Катализатордың белсенділігінің жойылуы процесті жобалау және пайдалану үшін маңызды салдарға ие екені түсінікті. Тұтастай алғанда, катализатордың конструкциясы қызмет ету мерзімі мен катализатордың белсенділігі арасындағы үйлесімділікті қамтамасыз етуі тиіс.



**3.12 сурет** Пайдалы қызмет мерзіміне және қалыпты жағдайларда сыналған өлшемдер бойынша тар мономодальды бөлумен катализаторлардың гидрокүкіртсіздендіргіш белсенділігіне саңылаулар өлшемінің әсері (Си материалдары бойынша (2001ж.).

#### 3.4 АСФАЛЬТЕНДЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ КАТАЛИЗАТОРДЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІНІҢ ЖОЙЫЛУ ӘСЕРІ

Асфальтендердің күрделі құрылымдары ауыр мұнайды жақсарту процесінде көптеген реакцияларға жауапты. Ауыр мұнайдың құрамында термиялық немесе каталитикалық реакцияларға ұшырауы мүмкін асфальтендер бар екенін есте сақтаған жөн.

#### 3.4.1 Жылу реакциясы

Ауыр мұнайды гидротазалауда, әдетте, кокстың түзілуі асфальтендердің крекингіне байланысты деп саналады. Кокстың түзілуі - бұл парафиндер мен нафтендерді олефин мен циклоолефиндерге сутексіздендірумен байланысты термиялық процесс. Дель Бьянко мен бірлескен авторлардың (1993 ж.) мәлімдеуінше, бұл олефиндер бұдан әрі конденсацияланып, кокс түзеді. Асфальтендердің кокстың түзілуіне тікелей әсерін талдау үшін Банерджи мен бірлескен авторлар (1986 ж.) фракцияланған Атабаски битумымен, бензині алынған Атабаски битумымен, жеңіл арабиялық гудрондармен және асфальтенге Колд-Лейк көлінің ауыр мұнайымен, қатты және жұмсақ шайырлы заттармен, хош иісті заттармен және қаныққан көмірсутектермен кейбір

кинетикалық зерттеулерді жүргізді. Жұмсақ және қатты шайырлы заттар сәйкесінше метилэтилкетоны (МЭК) және тетрагидрофураны бар бағанда фракциялау жолымен алынды. Хош иісті фракциялардың кокс түзгені, бірақ асфальтпен салыстырғанда аз жылдамдықта болғаны белгіленді. Шекті көмірсутектерден кокстың түзілу жылдамдығы төмен, өйткені қаныққан көмірсутектерді кокс түзер алдында бірнеше өнімге (олефиндерге) түрлендіру қажет. Реакция тәртібі бір бірлікке тең деп болжалды, ал кокстың түзілуін активтендіру энергиясы әртүрлі фракциялар үшін мынадай:

Асфальтендер: 41–47 кДж/мол. Жұмсақ шайырлы заттар: 36–40 кДж/мол. Қатты шайырлы заттар: 34–40 кДж/мол. Хош иісті қосылыстар: 52–58 кДж/мол.

Температураның әсері кокс түзілу кезіндегі маңызды параметрлердің бірі болып табылады. Осыған байланысты Чжан мен бірлескен авторлар (200 бж.) құрамында асфальтен бар қалдықтарға зерттеулер жүргізді. Олар кокстау, коллоидтық тұрақтылық пен термиялық реакциялар кезіндегі мұнай қалдығының молекулалық қасиеттері арасында байланыс орнатты. «Коллоидтық тұрақтылық» деп аталатын параметр қалдық массасына қосылған *н*-гептан массасының негізінде анықталды; индукциялық кезеңде (кокс жеке фаза ретінде түзілуі үшін қажетті уақыт) талданатын кокстың түзілу қалдықтарының әртүрлі үлгілері байқалмады, бірақ ол индукция кезеңіне жеткеннен кейін өте тез түзілді. Сонымен қатар, коллоидтық тұрақтылық индукция кезеңі ішінде төмендеп, одан кейін іс жүзінде өзгерген жоқ. Негізгі бақылаулар мынадай:

- Қалдықтағы асфальтендердің концентрациясы индукция кезеңі ішінде кокс индукциясы кезеңінің соңында ең жоғары шегіне жетіп ұлғаяды және осыдан кейін асфальтендердің агрегациясы болып жатқанын және олар коксқа айналып жатқанын көрсететін уақыт бірқалыпты төмендейді. Сонымен қатар, мальтендердің саны индукциялық кезең ішінде күрт төмендейді және одан кейін төмендеу бірқалыпты болады.
- Солодендер мөлшерінің қысқаруы шайырлы заттардың мөлшерін, сондай-ақ индукциялық кезең ішінде асфальтендердің коллоидтық тұрақтылығын төмендетеді, бұл асфальтендерді коллоидты ортада қанықтыруға әкеліп, асфальтендерді шоғырлануға және коксқа айналуға бейім етеді.
- Мальтендердің молекулалық массасы жылу реакциясының дамуына қарай азаяды. Асфальтендердің молекулалық массасы агрегация реакциялары есебінен максимумға ие индукциялық кезең ішінде ұлғаяды, бірақ осы кезеңнен кейін асфальтендердің молекулалық массасы азаяды.
- Қалдықтың дипольдік сәттерінің саны жылу реакциясының өту шамасына қарай артады, ал олардың ең жоғарғы мәніне индукциялық кезеңнің соңында қол жеткізіледі, одан кейін қысқарады. Бұл жоғары дипольдік сәттері бар асфальтендер индукция кезеңі ішінде агрегация үрдісіне ие екенін, содан кейін олар кокс түзетінін білдіреді.

Жылу реакциясының жылжуына қарай асфальтендер мен шайырдың арақатынасы температураға байланысты өзгеріп, коллоидтық тұрақтылықтың нашарлауын тездетеді. Осылайша, жиналуға бейім асфальтендер коксқа жиналғанды жөн көреді. Бірден кем шайыр/асфальтен қатынасы шөгіндінің түзілуіне ықпал ететіні белгілі.

Индукция кезеңі мезофаза кросс-поляризацияланған жарықта жарық беретін микроскопта көрінуі үшін қажетті уақыт деп те аталады. Мезофаза асфальтендер сияқты ізашарлар өз ерігіштігінің шегінен асып кеткен кезде және асфальтенді тұрақтандыратын ауыр мұнай бар мальтендердің ерігіштік қабілетіне байланысты пайда болады. Алайда мальтендер ортаның коллоидтік тұрақтылығын өзгертетін жылу реакцияларының дәрежесіне байланысты өзінің ерігіштік қабілетін өзгертеді (Гентзис және бірл. авт., 2001 ж.). Мальтеннің конверсиясы реакция барысында асфальтендерді қорғаусыз күйде қалдырады, олар көп мөлшерде шоғырланып, шөгіндіге түседі. Гимаев пен бірлескен авторлардың (1980 ж.) хабарлауынша, қандай да бір сәтте ортаның физикалық сыртқы түрі бастапқы сыртқы түрінің өзгеруін тудыратын жылу реакциясының дамуы нәтижесінде өзгереді, яғни асфальтендер мальтенге, мальтендер асфальтенге түрленеді. Бұл құбылыс фазалық инверсия ретінде белгілі және оны бұрын Брукс пен Тэйлор (1965 ж.) бақылады. Гимаев және бірлескен авторлар (1980 ж.) мынадай қорытындыға келді:

- Жылу реакциясының өту шамасына қарай еркін радикалдар түзіледі, ал конденсация реакциясының нәтижесінде жүйедегі өнімдер жиналып, кейіннен фазалық негізде сұйық ортаға өтеді.
- Асфальтендер молекулааралық тартылыс салдарынан және анизотропты деп саналатын мезофазаның

пайда болуына әкелетін еркін радикалдардың буланбаған электрондарының тартылуы есебінен фазалардың біртіндеп бөлінуіне ұшырайды.

- Хош иісті құрылымдардың жиналуы екінші сұйық фазаны құрайды, ал ван-дер-ваальс және дипольдипольдік күштер бұл фазаны мезофазалық сфераның молекулаларына бағытталған етеді.
- Мезофазада конденсация болған кезде кокстың қатты кристаллдары түзіледі.
- Фазалардың бөлінуіне негізінен жоғары температураларда өңдеу кезінде алкильді тізбектердің қысқаруына байланысты ортаның асфальтенмен үйлеспеуі ықпал етеді. Асфальтендер мен шайырлы заттар термиялық тұрғыда тұрақты емес, сондықтан олар температура жоғарылаған кезде өзгерістерге ұшырайды.

Сәйкесінше, асфальтендер мен ортаның сәйкес болмауының негізгі себептері Виэй (1993 ж.) мәлімдегендей крекинг және полимерлеу реакциялары болып табылады, ол сондай-ақ, кокстың түзілуі асфальтендердің мінез-құлқына байланысты екенін хабарлады. Конверсияның ұлғаюына қарай асфальтендердің ядросы ерігіштік шегі асып кеткенше, кейіннен еркін радикалдарды шығару және тұрақтандыру үшін сутегі аз екінші сұйық фазаны құрайтын фазаларды бөле отырып, неғұрлым хош иісті болады. Бұл асфальтен ядроларының рекомбинациясын орындауға мүмкіндік береді және кокстың жоғары шығымын бере алады. Осыған байланысты Виэ (1994 ж.) макромолекулаларға әлсіз байланыстармен байланысатын екі блоктың комбинациясы арқылы жақындауға болатынын түсіндіру мақсатында аспалы және ядролық блоктары бар конструкция моделінің тұжырымдамасын жасады. Аспалы блок энергияға тәуелді, ал ядро энергиядан тәуелсіз болып табылады. Ауыр фракциялардың крекингі нәтижесінде аспалы блоктар бос қалады, ал ядро шоғырланады. Осы моделге сәйкес, барлық фракциялар аспалы және ядролық блоктардың комбинациясымен алынуы мүмкін. Әрі қарайғы крекинг тек ядролардың рекомбинациясына және кокстың түзілуіне жол береді, ал барлық дистилляттар аспалы элементтерден құралады.

Рахмани мен бірлескен авторлар (2003ж.) асфальтеннен алынған кокстың кейбір бөліктерінде фазалық инверсияны байқаған. Кокс фазасы инверсия кезіндегі негізгі фаза болып табылады және онда РЭМ көрсетілген мұнай ыдырайды. Кокс сфера түрінде немесе үздіксіз мұнай фазасынан ұйыған құрылым түрінде бөлінеді, ал кокс үздіксіз фаза болып табылады. Ле Пейдж мен бірлескен авторлар (1987 ж.) сондай-ақ термиялық өңдеу кезінде мезофазаның пайда болатынын түсіндірді және бастапқыда асфальтендер өз құрылымдарында кейбір бос кеңістіктерді ұсынады деп болжады; алайда қыздыру асфальтендердің алкильді тізбектерінің ыдырауына алып келеді, және олар тіпті шайыр мөлшері жоғары ортада да ерітуге мүмкін емес ықшам құрылымдарға айналады. Жынысөзек агрегациясы асфальтендердің мезофаза пайда болғанға дейін үш өлшемді құрылымы бар екенін көрсетті. Осы сәтте үлкен өзгерістер орын алып, диск түріндегі мезофаза пайда болады. Сонымен қатар, Сторм мен бірлескен авторлар (1996ж.) мұнайдың реологиялық өзгерістерін сұйық фазадағы дисперсиялық тамшылардың түзілу салдары ретінде түсіндірді. Үлкен екі өлшемді бөлшектер пайда болатын кокс индукциясы кезеңінде асфальтенді тікелей асфальтен мицеллаларды қайта ұйымдастыруға әкелетін температураға байланысты өзгеріс бар деп болжауға болады. Индукциялық кезең асфальтендердің өзгеруінің негізгі себебі болып табылады, яғни гептанды еритін материал пентанда ерімейтін материалға айналады, сонымен бірге пентанда ерімейтін материал гептанда ерімейтін материалға айналады. Бұл өзгерістер SAXS талдауымен расталған фазалардың макроскопиялық бөлінуі үшін жауапты (аз бұрышты рентгендік шашырау). Бастапқы мицеллалар өлшемі 0,004 мкм құрайды, ал бөлшектер қайта құрылғаннан кейін олардың өзіндік өлшемі 0,02-ден 0,03 мкм-ге дейін болады (Сторм және бірл. авт., 1998 ж.).

#### 3.4.2 Каталитикалық реакция

Ауыр қалдықтарды құнды өнімдерге айналдырудың ең жақсы әдісін анықтау үшін шикізатты егжейтегжейлі талдау қажет. Бұл іріктеу үшін шикізаттың ең маңызды компоненттерінің бірі асфальтендер болып табылады. Бұл макромолекула шикі мұнайдың басқа қасиеттерімен тығыз байланысты, мысалы, тұтқырлығын және АМИ градустарындағы тығыздығын атап өтуге болады. Асфальтендер әдетте олардың толуолдағы ерігіштігімен және *н*-гептандағы ерімейтіндігімен анықталады және шикі мұнайдың ең ауыр және ең полярлық фракциясынан тұратын жоғары хош иісті полидисперсті қоспа болып табылады. Асфальтендердің құрамында шикі мұнайда бар көптеген металдар, күкірт және азот бар екені белгілі.

Ауыр мұнайды гидротазалауға арналған катализаторды әзірлеу үшін, атап айтқанда асфальтендердің конверсиясын арттыру үшін екі түрлі қасиет қажет: қышқылды учаскелер саны және үлкен саңылаулардың диаметрі, ол үлкен молекулалардың саңылауға (немесе каталитикалық учаскелерге) оңай кіруіне мүмкіндік береді. Қышқылды учаскелер гидрокрекингтің селективтілігін арттыру үшін қажет (Дельмон, 1990 ж.).
Алайда, кокстың түзілуіне каталитикалық қышқылдың осы учаскелері ықпал етеді, демек, қышқылдық пен катализаторлардың Құрылымдық қасиеттері арасындағы тепе-теңдік қажет. Асфальтендердің бір бөлігі тұрақты жағдай жасай отырып, катализатордың бетінде адсорбцияланады, ол катализатор бетінде адсорбцияланған асфальтендердің кокс түзумен реакцияға енуіне алып келеді.

Катализатордың функциясы күкірт, азот және шикізатта болатын металдар сияқты ластаушы заттарды жою болып табылады. Катализатор сондай-ақ крекирленген фрагменттерді сутектендіріп, сутегі/көміртегінің атомдық қатынасын арттырады. Алайда катализатор негізінен кокс пен металдың (Ni+V) шөгуіне байланысты дезактивациядан зардап шегеді. Саңылаулары бар және беткі ауданы үлкен катализаторлар жоғары гидротазалау белсенділігіне ие, бірақ олар өте тез дезактивацияланады (Барто́льди және Купер, 1993 ж.; Абси Халаби және бірл. авт. 1991 ж., Тхакур және Томас, 1985 ж.; Рана және бірл. авт., 2004 ж.). Асфальтендер шикі күйдегі агрегатты үлкен молекулалар болғандықтан, олардың молекулалық өлшемі олардың саңылауға енуін қиындатады. Катализатор саңылауларының өлшемін ұлғайту олардың диффузиясын жақсартады, алайда диффузия көзффициенті де катализатор бөлшектеріне және саңылаулардың құрылымына байланысты болады. Сондықтан диффузиялық шектеулерді азайту үшін, катализатордың беткі ауданы жоғары болғаны абзал. Металдар да металлпорфирин сияқты асфальтендермен байланысады. Абси Халаби мен бірлескен авторлардың (1995 ж.) айтуынша, 100-ден 300 нм дейінгі диапазондағы ірі бір модалы полярлы катализаторлар Кувейттік вакуумдық қалдықты ванадийді жою бойынша аса жоғары белсенділікті көрсетті. Азотты шығару негізінен байланысты.

Саңылаулар диффузиясы есебінен белсенділік жою катализатор саңылауларының диаметріне, сондай-ақ шикізат құрамына байланысты болғандықтан, әсіресе күрделі металл молекулалары (Ni, V) және асфальтен үшін катализатор бөлшектерінің сыртқы беті және катализатор ішіне диффузия жылдамдығын шектейтін факторлар болады. Бұл 3.13-суретте көрсетілгендей, ГДС, ГДМ және ГДА-ның құрылымдық қасиеттерінің түрленуімен сүйемелденуі мүмкін. Мұндай мінез-құлық Со және Мо ұқсас мөлшері бар алюминий тотығы негізіндегі СоМо катализаторлары саңылауларының әртүрлі орташа диаметрі (СОД) үшін байқалады. Жалпы алғанда, ГДМ мен ГДА белсенділігі саңылау диаметрінің ұлғаюымен артады, ал ГДС белсенділігі азаяды. Бұл нәтижелер, сондай-ақ, саңылаулардағы немесе каталитикалық учаскелердегі үлкен молекулаларға, яғни ҰҚУға қатысты диффузиялық шектеулерді растайды.



**3.13-сурет** Саңылау диаметрінің ГДС мен ГДА-ға, сондай-ақ циклдің 120 сағатынан кейін ГДА мен ГДМ-ға әсері (Рана және бірл. авт. материалдары бойынша (2007ж.).

Катализаторда кокстың шөгуі саңылаулардың өлшемімен байланысты болды, және үлкен молекулалар, мысалы, асфальтендер, ыдырауға бейім және кокс түзетін үлкен молекулалар неғұрлым тар саңылауларда көп уақыт өткізеді, бұл реакцияның диффузиясын шектейді (Анчита және бірл. авт., 2005 ж.). Кішкентай саңылауларға ене алатын асфальтендер, саңылауларда шектен тыс крекингке ұшырайды, өйткені олар баяу қозғалады және осы себепті көп көміртекті тудырады. Макросаңылауларының саны көп катализаторлар асфальтендердің ішке тереңірек еніп, аз уақыт жұмсап, көміртекті аз бөле отырып сыртқа шығуына ықпал етеді. Дезактивацияны металдар да жүргізе алады, мысалы, металлопорфирин молекулалардың ішкі бетіне қолжетімдігі шектеулі, саңылаудың аузында деметаллизация тудыруы мүмкін шағын саңылаулардың ішіне өте терең кіре алмайды.

Ауыр мұнайды өңдеу тереңдігін ұлғайту кезінде ауыр және жеңіл фракциялар әртүрлі дәрежеде айырбасталады. Жеңіл фракциялар осы молекулаларды каталитикалық гидрокрекинг кезінде еритін пентанға

айналдыра алатын ауыр фракцияларға қарағанда аз мөлшерде, аз хош иісті және аз кереғарлықта болады. Алайда, жоғары концентратталған хош иісті ядро кокстың әлеуетті ізашары болып табылады (Чжао және бірл. авт., 2001ж.). Кокс түзілуін болдырмауға арналған әртүрлі өңдеу түрлері бар; олардың бірі еріткіштермен асфальтенсіздендіру болып табылады. Асфальтендер кокстың ізашылары болғандықтан, оларды жою кезінде кокстың түзілу үрдісі азаяды. Тағы бір мүмкіндігі реакция кезінде сутектің парциалды қысымын арттырудан тұрады. Радикалдардың жабылуына сутегімен қол жеткізіледі, ал аралық еркін радикалдар полимерлеу, конденсация немесе кокстау болғанға дейін жойылады. Шикізатты гидрометалдауды қорғаныс реакторында орындауға ұсынылады. ГДМ үшін қолданылатын катализатордың, әдетте, катализатордың құрылымдық касиеттерінің үйлесуіне байланысты металдарды қамтуға арналған үлкен саңылаулары болуы тиіс. Алайда реакция шарттарынан басқа, металдардың шөгуі де шикізаттағы металдың құрамына тәуелді болады. Бұл металдардың шөгүі ГДА мен ГДМ конверсиясының ұқсас шамасына үлкен немесе аз дәрежеде әсер ететінін көрсетеді, ал ГДС белсенділігі аз қозғалады. Бұл мінез-құлықтың шынайы түсініктемесі асфальтен молекулаларымен салыстырғанда күкірттің аз косылыс молекулалары, сондай-ақ порфирин Ni және V молекулалары болып табылады, олар саңылауларға оңай ене алады. Белсенділіктің нәтижелері пайдаланылған катализаторлардың құрылымдық қасиеттерімен қасиеттерімен жақсы расталады, онда саңылаулардың көлемі мен беттің меншікті ауданы 120 сағ ЦУ кезінде тиісінше 40% және 25%-ға азаяды (Рана және бірл. авт., 2007 ж.).

Жылу реакциясы кезінде сутегінің болуы асфальтендердің құрылымын, әсіресе одан әрі бұзылуы мүмкін нафтенді және алифатты байланыстарды сақтай отырып, олардың сутегін беру қабілетін шектейді. Жылу реакциясының басында асфальтендердегі сутегі мөлшері әлі де жоғары болғандықтан, асфальтендердің конверсиясы баяу жүреді, сондықтан кокс баяу түзіледі. Тиімді сутегі доноры болмаған кезде кокстың түзілу жылдамдығы жоғары. Алайда жақсы сутегі донорын пайдаланған кезде реакция баяу өтеді, бірақ мальтендерге қатысты селективтілікті арттырады. Катализатордың болуы реакцияның аралық жылдамдығы кезінде мальтендерге қатысты жоғары селективтілікті сақтайды. Катализатор органикалық ортада ерітілген сутекті және қалдық асфальтендердің гидрогенатты бөлігін тиімді пайдаланады (Саваж және Кляйн, 1988 ж.). Сутегі реакциясында болмаған кезде асфальтендерде сутегі тапшылығы пайда болады, бұл конденсациялануы және/ немесе полимерленуі мүмкін еркін радикалдардың пайда болуына әкеледі және соның салдарынан кокс оңай түзіледі. Гидротазалаудың орташа шарттарын пайдаланған кезде асфальтендердің қаталитикалық конверсиясы шектеледі (<50%).

Қозғалмайтын қабаты бар реакторда гидротазалау кезінде Гуибард пен бірлескен авторлар (2005ж.) ГДМ бөлімінде асфальтендердің болуы шайырлы заттар мен хош иісті қосылыстардың ГДС-ын шектейтінін көрсетті.

ГДМ секциясынан ГДС секциясына түсетін асфальтенді агрегаттар бұрынғысынша үлкен, сондықтан олар ГДС реакциясын шектей отырып, саңылаудың ішіне оңай ене алмайды. ГДС кезінде асфальтендердің әсерін белгілеу ушін, Ле Ланик пен бірлескен авторлар (2007ж.) металсыздандырылған және асфальтенсіздірілген шикізат ГДС-ға ұсынылған эксперименттер жүргізді. Шайырлы заттар мен хош иісті қосылыстар асфальтендерді алып тастағаннан кейін шамамен 100%-ға сульфатсыздандырылды. Асфальтенді шикізатпен салыстырғанда белсенді учаскелерге қолжетімділікті тежейтін асфальтен дердің болуына байланысты ГДС баяу болды. Осылайша, асфальтендер, шайырлы заттар, хош иісті қосылыстар мен қаныққан көмірсутектер кішігірім баланста бар екенін есте сақтау маңызды. Алайда, гидротазалау кезінде асфальтендердің тұрақсыздануы орын алады, бұл кезде шайырлы заттар асфальтендерді бұдан былай ерімейтін дәрежеге дейін қорғаусыз күйде қалдырып, тұрақсыздықты және үйлесімсіздікті туындатады. Гидротазалау кезінде неғұрлым жоғары температуралар ортаны жылу және крекинг реакцияларының бәсекелестігіне және жекелеген компоненттердің реакциялық кабілетіндегі айырмасына байланысты неғұрлым үйлеспейтін ортаға айналдырады. Хош иісті қосылыстар мен шайырлы заттар асфальтендерге қарағанда аз күрделі құрылым болып табылады және жеңіл әсер етеді, бірақ сутектендіру жағдайында шайырлы заттардың арқасында олар өз құрылымын өзгертеді, сонымен бірге асфальтендер алкильді тізбектердің крекингіне ұшырайды, бұл тармақталған тізбектердің аз санымен хош иісті ядроны қалдырады. Мацусита мен бірлескен авторлар (2004 ж.) хабарлағандай, асфальтендер катализаторда кокстың түзілуін күшейте отырып, гидрогенезделген шайырлы заттар мен шөгінділерде ерімейді.

Каталитикалық процестер кезінде және бастапқы сатыларда жылу реакциялары тез өтеді және катализатор осы сәтте рөл атқармайды, демек, қалдықта асфальтендердің термолизі жүзеге асады. Термиялық және каталитикалық кокс олар түзілетін уақытқа байланысты. Температураның әсері кокс өндірісінде белгілі, бірақ катализаторлар ауыр фракцияларды өңдеу кезінде қолданылады. Крекинг үшін катализаторды, мысалы, қалдықты жақсарту үшін пайдаланылатын цеолит негізіндегі катализаторды пайдаланған кезде, температураның әсерінен алынатын тез өсетін кокс цеолит тасымалдағыштағы катализаторларды цеолит крекинг қабілетін таратқанға дейін бұғаттаумен немесе капсулдаумен бүлдіруге қабілетті. Алкильді тізбектердің ыдырауы еркін радикалдардың пайда болуына ықпал етеді, олар өз кезегінде конденсатқа бірігіп, мұнайдан тұнбаға түсетін және кокс түрінде шөгілетін неғұрлым ірі молекулалар жасайды. Катализаторда реакцияның өту шамасына қарай асфальтендер мен мальтендердің байланысқан молекулаларынан түзілетін кокстың екінші түрі байқалады. Асфальтендер жағдайында олардың құрылымында азоттың болуы оларды негізінен әлсіз қышқыл беттерінде адсорбциялай отырып, негізгі затқа айналдырады. Десорбцияны жүзеге асыру оңай емес, және де молекулалар жоғары молекулалық массасы бар өнімді бере отырып, көлденең тігу үрдісіне ие. Уақыт өте келе, үлкен тігуге қол жеткізіледі және кокстың түзілетіні сөзсіз, бірақ бұл жағдайда каталитикалық әсер етеді. Құрамында цеолит бар катализаторларды пайдалану кезінде молекулалардың барлығы саңылаулардағы адсорбцияға бейім емес, себебі үлкен молекулалар әлі де қалады. Асфальтендер сияқты үлкен молекулалар оның ішкі бөлігіне кіруді бұғаттап және кокс түзе отырып, саңылауға кіре берісте қалады. Хоның айтуынша (1192 ж.) молекулалардың көлемі саңылаулардағы аз болған кезде ғана катализатор шын мәнінде пайдалы болған кезде ғана катализатор шын мәнінде пайдалы болады және крекингке қатысты өз белсенділігін көрсетеді, бірақ осы кезеңде көптеген саңылаулар кокспен шектелуі мүмкін екенін ескеру қажет.

де Йонг (1994 ж.) сондай-ақ, кокстың түзілуі термиялық және каталитикалық реакцияларды қамтитын параллель реакция екенін мәлімдеді. Жылу реакциясы, әсіресе асфальтендер сияқты үлкен молекулаларда еркін радикалдардың түзілуін күшейтеді, қазіргі уақытта екі нұсқасы болуы мүмкін:

- Еркін радикалдар конденсат молекуласының түзілуі үшін біріктіріледі, ол ақыр соңында кокс түзіп, өседі.
- Еркін радикалдар белсенді сутегінің (сутегі радикалдары) әсерінен бейтараптандырылуы мүмкін.

Белсендірілген сутегі каталитикалық әсердің нәтижесінде пайда болады, ал гидроөңдеу катализаторлары жағдайында бұл молибденнің мө мөлшерде болуына байланысты орын алады. Алайда жоғары температураларда катализатор термодинамикалық нафтендерді сутексіздендіруге қолайлы жағдай жасайды, бұл хош иісті сақиналармен байланысты нафтендер молекулалардың хош иістілігін арттыра отырып, сутексіздендіріледі дегенді білдіреді. Үнемі қайталанатын сутексіздендіру көп ядролы хош иісті сақиналардың көп мөлшерінің түзілуіне жауап береді.

3.14-суретте РЭМ көмегімен алынған, шамамен 2000 есеге ұлғайтылған асфальтендердің суреттері ұсынылған. Бастапқы Майя шикі мұнайындағы асфальтендермен бірге, реакция температурасы 400 және 420°С гидротазартылған шикізаттан фракцияланған асфальтендер осы суретте әр үлгіні жақсы салыстыру үшін екі түрлі үлкейтілген нұсқасы көрсетілген. Асфальтендерді *н*-гептан көмегімен бөліп, еріткіштердің қоспасымен (толуол 67/33/*н*-С7) шаяды. РЭМ суреттеі екі температуралық реакция жағдайындағы асфальтендердің агрегаттарын анық көрсетеді. Морфологияның бұлай өзгеруі реакция жүргізілген температурамен байланысты болуы мүмкін және шөгілген асфальтендерде айтарлықтай айырмашылықтар байқалады, әсіресе реакция температурасы осы диапазонда (400-ден 420°С дейін) өзгереді. Суреттен көрініп тұрғандай, бастапқы асфальтендердің шағын саңылаулы және әлсіз агрегаттар түріндегі құрылымы бар, ал гидротазаланған асфальтендер белілі болады, бұл ГТ реакциясының 420°С температурасында қосымша күшейеді. Бұл құрылымдық ақпарат, сондай-ақ, реакция температурасының жоғарылауымен тек бүйірлік және кіші құрылымдар каталитикалық жолмен бұзу қиын болатындай қатты және хош иісті болатының көрсетеді. Осыған ұқсас нәтижелерді басқалар да хабарлады, мұның өзі асфальтен құрылымының өзгеруі тек температураға байланысты екенін көрсетеді.



**3.14-сурет** (а) Майя шикі мұнайынан, (b) 100 кг/см2, 400°С және ССКЖ = 1 с<sup>-1</sup>, (c) 100 кг/см2, 420°С және ССКЖ = 1 с<sup>-1</sup> кезінде Майя гидротазартылған шикізатынан тазартылған асфальтендердің РЭМ суреттері

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., Al-Mughni, T., Khan, S., and Qamra, A. 1995. Hydroprocessing of vacuum residues: relation between catalyst activity, deactivation and pore size distribution. Fuel 74(8):1211–1215.
- Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., and Trimm, D.L. 1991. Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils. Appl. Catal., A 72(2):193–215.
- Al-Dahhan, M.H., Karachi, F., Dudukovic, M.P., and Laurent, A. 1997. High pressure trickle-bed reactors: a review. Ind. Eng. Chem. Res. 36:3292–3314.
- Agrawal, R.M., and Wei, J. 1984. Hydrodemetallation of nickel and vanadium porphyrins. 1. Intrinsic kinetics. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 23:505–514.
- Ancheyta, J., Rana, M.S., and Furimsky, E. 2005. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: tutorial. Catal. Today 109:3–15.
- Ancheyta, J., Betancourt, G., Marroquín, G., Centeno, G., Alonso, F., and Muñoz, J.A. 2010. Process for the catalytic hydrotreatment of heavy hydrocarbons of petroleum. US Patent 7,651,604 B2.
- Babich, I.V., and Moulijn, J.A. 2003. Science and technology of novel processes for deep desul-furization of oil refinery streams: a review. Fuel 82:607–631.
- Banerjee, D.K., Laidler, K.J., Nandi, B.N., and Patmore, D.J. 1986. Kinetic studies of coke formation in hydrocarbon fractions of heavy crudes. Fuel 65(4):480–484.
- Bartholdy, J. and Cooper, B.H. 1993. Metal and coke deactivation of resid hydroprocessing catalysts. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.. 38(2), 386–390.
- Beaton, W.I., and Bertolacini, R.J. 1991. Resid hydroprocessing at Amoco. Catal. Rev. Sci. Eng. 33:281-317.

- Bhaskar, M., Valavarasu, G., Sairam, B., Balaraman, K.S., and Balu, K. 2004. Three-phase reactor model to simulate the performance of pilot-plant and industrial trickle-bed reactors sustaining hydrotreating reactors. Ind. Eng. Chem. Res., 43:6654–6669.
- Billon, A., Peries, J.P., Espeillan, M., and des Courieres, T. 1991. Hyvahl F versus Hyvahl M, swing reactor or moving bed. Paper presented at the 1991 NPRA Annual Meeting, March 17–19, 1991, San Antonio, Texas.
- Bingham, F.E., and Christensen, P. 2000. Revamping HDS units to meet high quality diesel specifications. Presented at the Asian Pacific Refining Technology Conference, March 8–10, 2000, Kuala Lumpur, Malaysia.
- Brooks, J.D. and Taylor, G.H. 1965. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. Carbon 3(2):185–186.
- Cable, T.L., Massoth, F.E. and Thomas, M.G. 1981. Studies on an aged H-coal catalyst. Fuel Process. Technol. 4:265–275.
- Choi, J.H.K. and Gray, M.R. 1988. Structural analysis of extracts from spent hydroprocessing catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 27(9):1587–1595.
- Chou, T. 2004. Causes of fouling in hydroprocessing units. Pet. Technol. Quart. 3:1-5.
- Daniel, M., Lerman, D.B., and Peck, L.B. 1988. Amocos LC-fining residue hydrocracker yield and performance correlations from a commercial unit. Paper presented at the 1988 NPRA annual meeting.
- Dautzenberg, F.M., van Klinken, J., Pronk, K.M.A., Sie, S.T., and Wijffels, J.B. 1978. Catalyst deactivation through pore mouth plugging during residue desulfurization. ACS Symp. Ser. 65:254–267.
- Dautzenberg, F.M., and de Deken, J.C. 1985. Modes of operation in hydrodemetallization. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 30:8–20.
- de Jong, K.P. 1994. Effects of vapor-liquid equilibria on coke deposition in trickle-bed reactors during heavy oil processing. 1. Experimental results. Ind. Eng. Chem. Res. 33(4):821-824.
- Del Bianco, A., Panariti, N., Anelli, M., Beltrame, P.L., and Carniti, P. 1993. Thermal cracking of petroleum residues. 1. Kinetic analysis of the reaction. Fuel 72(1):75–85.
- Delmon, B. 1990. Advances in hydropurification catalysts and catalysis, in: D.L. Trimm, S. Akashah, M. Absi-Halabi, and H. Bishara (Eds.), Catalysts in petroleum refining, Elsevier, The Netherlands, 1–40, p. 1989.
- Dong, D., Jeong, S., and Massoth, F.E. 1997. Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke. Catal. Today 37(3):267–275.
- Euzen, J.P. 1991. Moving-bed process for residue hydrotreating. Rev. Inst. Fr. Pet. 46:517–527.
- Fonseca, A., Zeuthen, P., and Nagy, J.B. 1996. <sup>13</sup>C NMR quantitative analysis of catalyst carbon deposits. Fuel 75:1363–1376.
- Furimsky, E. 1978. Chemical origin of coke deposited on catalyst surface. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17(4):329–331.
- Furimsky, E. 1998. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. Appl. Catal., A 171:177–206.
- Furimsky, E., and Massoth, F.E. 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. Catal. Today 52:381-495.
- Gentzis, T., Rahimi, P., Malhotra, R., and Hirschon, A.S. 2001. The effect of carbon additives on the mesophase induction period of Athabasca bitumen. Fuel Process. Technol. 69(3):191–203.
- Gianetto, A., and Specchia, V. 1992. Trickle-bed reactors: state of art and perspectives. Chem. Eng. Sci. 47(13-14):3197-3213.
- Gimaev, R.N., Gubaidullin, V.Z., Rogacheva, O.V., Davydov, G.F., and Danil'yan, T.D. 1980. Mechanism of coke formation from liquid phase. Chem. Tech. Fuels Oils 16(3):196–199.
- Gorshteyn, A., Kamiesnky, P., Davis, T., Novak, W., and Lee, M. 2002. ExxonMobil catalytic dewaxing a commercial proven technology. 2<sup>nd</sup> Russian Refining Technology Conference, Sept. 26–27, 2002, Moscow.
- Gosselink, J.W. 1998. SulПИДе catalysts in refineries. CATTECH 2(2):127-144.
- Gruia, A. 2006. Recent advances in hydrocracking, Chapter 7, in: Ch.H. Hsu and P.R. Robinson (Eds), Practical advances in petroleum processing, Springer, New York, USA.
- Gualda, G., and Kasztelan, S. 1996. Initial deactivation of residue hydrodemetallization catalysts. J. Catal. 161(1):319–337.
- Guibard, I., Merdrignac, I., and Kressmann, S. 2005. Characterization of refractory sulfur compounds in petroleum residue. ACS Symp. Ser. 895, 51–64.
- Ho, T.C. 1992. Study of coke formation in resid catalytic cracking. Ind. Eng. Chem. Res. 31(10):2281–2286.
- Ho, T.C. 2003. Hydrodesulfurization with RuS2 at low hydrogen pressures. Catal. Lett. 89(1-2):21-25.
- Johnson, B.J., Massoth, F.E. and Bartholdy, J. 1986. Diffusion and catalytic activity studies on resid-deactivated HDS

catalysts. AIChE J. 32:1980–1987.

- Kam, E.K.T., Al-Mashan, M.-H., and Al-Zami, H. 1999. The mixing aspects of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in ebullated-bed reactors. Catal. Today 48:229–236.
- Korsten, H., and Hoffmann, U. 1996. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. AIChE J. 42(5):1350–1357.
- Kressmann, S., Morel, F., Harlé, V., and Kasztelan, S. 1998. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading. Catal. Today 43:203–215.
- Le Lannic, K., Guibard, I., and Merdrignac, I. 2007. Behavior and role of asphaltenes in a two-stage fixed bed hydrotreating process. Pet. Sci. Technol. 25(1–2):169–186.
- Le Page, J.F., Morel, F., Trassard, A.M., and Bousquet, J. 1987. Thermal cracking under hydrogen pressure: preliminary step to the conversion of heavy oils and residues. Prepr. Am.
- Chem. Soc., Div. Pet. Chem.. 32(2):470-476.
- Matsushita, K., Marafi, A., Hauser, A., and Stanislaus, A. 2004. Relation between relative solubility of asphaltenes in the product oil and coke deposition in residue hydroprocessing. Fuel 83(11–12):1669–1674.
- Mederos, F.S., Rodriguez, M.A., Ancheyta, J., and Arce, E. 2006. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors. Energy Fuels 20:936–945.
- Mehra, Y.R., and Al-Abdulal, A.H. 2005. Hydrogen purification in hydroprocessing (HPHSM technology). Paper presented at the 103<sup>rd</sup> NPRA annual meeting, March 13–15, 2005, San Francisco, California, USA.
- Minderhoud, J.K., van Veen, J.A.R., and Hagan, A.P. 1999. Hydrocracking in the year 2000: a strong interaction between technology development and market requirements, Stud. Surf. Sci. Catal. 127:3–20.
- Mitchell, P.C.H., 1990. Hydrodemetallisation of crude petroleum: fundamental studies. Catal. Today 7:439-445.
- Morel, F., Kressmann, S., Harlé, V., and Kasztelan, S. 1997. Processes and catalysts for hydro-cracking of heavy oil and residues, in: G.F. Froment, B. Delmon, and P. Grange (Eds.) Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions, Elsevier, Amsterdam.
- Moulijn, J.A., van Diepen, A.E., and Kapteijn, F. 2001. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? Appl. Catal., A 212:3–16.
- Muñoz, J.A.D., Alvarez, A., Ancheyta, J., Rodríguez, M.A., and Marroquín, G. 2005. Process heat integration of a heavy crude hydrotreatment plant. Catal. Today 109:214–218.
- Nielsen, A., Cooper, B.H., and Jacobsen, A.C. 1981. Composite catalyst beds for hydroprocessing of heavy residua. Prepr. – Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 26(2):440–455.
- Oelderik, J.M., Sie, S.T., and Bode, D. 1989. Progress in the catalysis of the upgrading of petroleum residue: a review of 25 years of R&D on Shell's residue hydroconversion tech-nology. Appl. Catal. 47:1–24.
- Ouwerkerk, C.E.D., Bratland, E.S., Hagan, A.P., Kikkert, B.L.J.P., and Zonnevylle, M.C. 1999. Performance optimisation of fixed bed processes. Pet. Technol. Quart. 4(1):21–30.
- Pazos, J.M., Gonzalez, J.C., and Salazar-Guillen, A.J. 1983. Effect of catalyst properties and operating conditions on hydroprocessing high metals feeds. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 22:653–659.
- Quann, R.J., Ware, R.A., Hung, Ch., and Wei, J. 1988. Catalytic hydrodemetallation of petroleum. Adv. Chem. Eng. 14:95–259.
- Rahmani, S., McCaffrey, W., Elliott, J.A.W., and Gray, M.R. 2003. Liquid-phase behavior during the cracking of asphaltenes. Ind. Eng. Chem. Res. 42(17):4101–4108.
- Rana, M., Ancheyta, J., Rayo, P., and Maity, S.K. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude. Catal. Today 98(1–2):151–160.
- Rana, M., Ancheyta, J., Maity, S.K., and Rayo, P. 2005. Characteristics of Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization. Catal. Today 104(1):86–93.
- Reynolds, B.E., Bachtel, R.W., and Yagi, K. 1992. Chevron's onstream catalyst replacement (OCR<sup>TM</sup>) provides enhanced flexibility to residue hydrotreaters. Paper presented at the 1992 NPRA annual meeting, March 22–24, 1992, New Orleans, Louisiana, USA.
- Reynolds, J.G. 1998. Metals and heteroelements, in heavy crude oils, in: J.G. Speight, (Ed.), Petroleum chemistry and refining, Taylor & Francis, Washington, DC, Chapter 3.
- Robinson, P.R., and Dolbear, G.E. 2006. Hydrotreating and hydrocracking: fundamentals, in: Ch.H. Hsu and P.R. Robinson (Eds), Practical advances in petroleum processing, Springer, New York, USA, Chapter 7.
- Rodriguez, M.A., and Ancheyta, J. 2004. Modeling of hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), and the hydrogenation of aromatics (HDA) in a vacuum gas oil hydrotreater. Energy Fuels 18:789–794.

- Ruiz, R.S., Alonso, F., and Ancheyta, J. 2004a. Minimum fluidization velocity and bed expansion characteristics of hydrotreating catalysts in ebullated-bed systems. Energy Fuels 18:1149–1155.
- Ruiz, R.S., Alonso, F., and Ancheyta, J. 2004b. Effect of high pressure operation on overall phase holdups in ebullatedbed reactors. Catal. Today 98:265–271.
- Ruiz, R.S., Alonso, F., and Ancheyta, J. 2005. Pressure and temperature effects on the hydrodynamic characteristics of ebullated-bed systems. Catal. Today 109:205–213.
- Sarli, M.S., McGovern, S.J., Lewis, D.W., and Snider, P.W. 1993. Improved hydrocracker temperature control: Mobil quench zone technology. Paper presented at the 1993 NPRA annual meeting, March 21–23, Houston, TX.
- Satterfield C.N., Modell, M., Hites, R.A., and Declerck, C.J. 1978. Intermediate reactions in the catalytic hydrodenitrogenation of quinoline. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17(2):141–148.
- Savage, P.E. and Klein, M.T. 1988. Asphaltene reaction pathways. 3. Effect of reaction environment. Energy Fuels 2(5), 619–628.
- Scheffer, B., van Koten, M.A., Robschlager, K.W., and de Boks, F.C. 1988. The shell residue hydroconversion process: development and achievements. Catal. Today 43:217–224.
- Scheuerman, G.L., Johnson, D.R., Reynolds, B.E., Bachtel, R.W., and Threlkel, R.S. 1993. Advances in Chevron RDS technology for heavy oil upgrading flexibility. Fuel. Process. Technol. 35:39–54.
- Schulman, B.L., and Dickenson, R.L. 1991. Upgrading heavy crudes: a wide range of excellent technologies now available. UNITAR 5<sup>th</sup> International Conference, Caracas, Ven. Aug. 105–113.
- Sie, S.T. 1980. Catalyst deactivation by pore plugging in petroleum processing, in: B. Delmon and G.F. Froment (Eds), Catalyst deactivation, Elsevier, Amsterdam, 545–569.
- Sie, S.T. 2001. Consequences of catalyst deactivation for process design and operation. Appl. Catal., A 212:129–151.
- Smith, B.J. and Wei, J. 1991. Deactivation in catalytic hydrodemetallation. III. Random-spheres catalyst models. J. Catal. 132:41–57.
- Speight, J.G. 1987. Initial reactions in the coking of residua. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 32(2):413–418.
- Speight, J.G. 2000. The desulfurization of heavy oils and residua. 2<sup>nd</sup> edition. Marcel Dekker, New York.
- Stefanidis, G.D., Bellos, G.D., and Papayannakos, N.G. 2005. An improved weighted average reactor temperature estimation for simulation of adiabatic industrial hydrotreaters. Fuel Process. Technol. 86:1761–1775.
- Storm, D.A., Barresi, R.J., and Sheu, E.Y. 1996. Flocculation of asphaltenes in heavy oil at elevated temperatures. Pet. Sci. Technol. 14(1–2):243–260.
- Storm, D.A., Barresi, R.J., Sheu, E.Y., Bhattacharya, A.K., and DeRosa, T.F. 1998. Microphase behavior of asphaltic micelles during catalytic and thermal upgrading. Energy Fuels 12(1):120–128.
- Takahashi, T., Higashi, H., and Kai, T. 2005. Development of a new hydrodemetallization catalyst for deep desulfurization of atmospheric residue and the effect of reaction temperature on catalyst deactivation. Catal. Today 104:76–85.
- Tamm, P.W., Harnsberger, H.F., and Bridge, A.G. 1981. Effects of feed metals on catalyst aging in hydroprocessing residuum. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 20(2):262–273.
- Ternan, M., Furimsky, E., and Parsons, B.I. 1979. Coke formation on hydrodesulphurization catalysts. Fuel Process. Technol. 2:45–55.
- Thakur, D.S. and Thomas, M.G. 1985. Catalyst deactivation during coal liquefaction: a review. Appl. Catal., A 45(2):197-225.
- Topsøe, H., Clausen, S., and Massoth, F.E. 1996. Hydrotreating catalysis science and technology, Springer-Verlag, Berlin.
- Van Doorn, J. and Moulijn, J.A. 1990. Carbon deposition on catalysts. Catal. Today 7(2):257-266.
- Van Zijll Langhout, W.C., Ouwerkerk, C., and Pronk, K.M.A. 1980. New process hydrotreats metal-rich feedstocks. Oil Gas J. 1:120–126.
- Wiehe, I.A. 1993. A phase-separation kinetic model for coke formation. Ind. Eng. Chem. Res. 32(11):2447–2454.
- Wiehe, I.A. 1994. The pendant-core building block model of petroleum residua. Energy Fuels 8(3):536–544.
- Zhang, L., Yang, G., Que, G., Zhang, Q., and Yang, P. 2006. Colloidal stability variation of petroleum residue during thermal reaction. Energy Fuels 20(5):2008–2012.
- Zhao, S., Kotlyar, L.S., Woods, J.R., Sparks, B.D., Hardacre, K., and Chung, K.H. 2001. Molecular transformation of Athabasca bitumen end-cuts during coking and hydrocracking. Fuel 80(8):1155–1163.

# 4

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ГИДРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ СИПАТТАМАСЫ

# 4.1 КІРІСПЕ

Ауыр мұнайдың құрамында металдар, күкірт, азот мөлшері көп және парафинді мұнайға қарағанда АМИ градустарындағы тығыздығы аз. Бұл қасиеттерді жақсарту үшін оны гидротазалау сияқты жақсарту процесі арқылы өткізу қажет. Алайда, гидротазалау катализаторлары циклдің өту шамасына қарай өз белсенділігін төмендетеді, бұл катализатордың белсенділігінің жойылуы немесе катализатор белсенділігінің төмендеуі деп аталады. Катализатордың дезактивациясы катализатордың табиғатындағы химиялық және физикалық өзгерістерді, сондай-ақ каталитикалық реакцияны қамтитын шарасыз құбылыс болып табылады.

Тұрақты қабатты гидротазалау қондырғыларында катализатордың белсенділігінің жойылуы үш негізгі себепке байланысты:

- І қадам Көміртегінің шөгуі
- II қадам. Белсенді фазада металдың баяу шөгуі
- Ш қадам. Саңылауға кірудің шектелуі.

Кокс пен металдардың шөгуі каталитикалық учаскелердің қысқаруына, сондай-ақ құрылымдық қасиеттерге қарай белсенділіктің төмендеуімен байланысты.

Ауыр мұнайды гидротазалау бірнеше кезеңде, яғни реакторлар сериясының және/немесе қалдық катализаторлардың мерзімінен бұрын белсенділігін жоюдан қорғауға бағытталған бірнеше каталитикалық қабаттың көмегімен жүзеге асырылады. Әртүрлі кезеңде бір немесе бірнеше нақты мақсаттар көзделеді: метал мөлшерін азайту, асфальтендер мен шайырлы заттарды түрлендіру, құрамында метал бар молекулаларды өшіру, күкірт пен азот мөлшерін азайту және күкірттің терең деңгейіне жету. Демек, каталитикалық белсенділігінің жойылуы механизмі мен дәрежесі гидротазалау сатысына байланысты болады.

Қажетті белсенділікті қолдау үшін катализатордың белсенділігінің жойылуы температураның үздіксіз көтерілуімен өтеледі. Белгілі бір уақыт өткеннен кейін белсенділігі жойылған катализаторды жаңасымен ауыстыру қажет. Шикі мұнайдың сипатына және талаптарына байланысты ауыр мұнайды гидротазалау катализаторының қызмет ету мерзімі 6 айдан 1 жылға дейін өзгереді.

Жалпы алғанда, келтірілген катализаторларда белсенділіктің жойылуы күрделі физикалық және химиялық құбылыстарды қамтиды. Шөгу сызбанұсқалары әртүрлі болғандықтан, шөгілген кок пен металдар әртүрлі себептерге байланысты. Осылайша, кейінге қалдырылған бөлшектерді, катализатордағы кокс пен металдардың жай-күйі мен таралуын зерттеу арқылы ауыр шикі мұнайды гидротазалау катализаторының белсенділігінің жойылуының тәртібін зерделеу қажет.

# 4.2 СИПАТТАМАЛАРДЫ АНЫҚТАУ ӘДІСТЕРІ

Пайдаланылған катализаторлардың сипаттамаларын анықтамас бұрын, катализатордағы табиғи адсорбцияланған көмірсутекті жою мақсатында оларды Сокслет жабдығының көмегімен шаю қажет. 4.1-суретте Сокслеттің үлгілік аппараты көрсетілген.



4.1-сурет. Сокслеттің үлгілік аппараты.

Кей жағдайда Сокслет аппаратындағы пайдаланылған катализаторларды толуолмен шаю, кейіннен ЖГОны (жеңіл газойл) пайдалана отырып, қайтадан толуолмен шаю қолданылады (Сайто және Куматты, 1998ж.). ЖГО-ны пайдалану катализатордың бетінде тұнған кейбір көміртекті қосылыстарды (25-45%) жоюға мүмкіндік береді. Осы өңдеу кезінде кокстан тазарту «жұмсақ кокс» ретінде белгілі, ал қалған кокс «қатты кокс» деп аталады. Қатты кокс негізінен ірі мөлшерде шөгетіні анықталды. Жұмсақ коксты катализатордың бетіндегі уақытша ядро деп санауға болады. Осылайша, жеңіл көміртекті қосылыстарды ЖГО-ны суландыру арқылы жою пайдаланылған катализаторларды жақсы сипаттауға мүмкіндік береді. Пайдаланылған гидротазалау катализаторларын бірқатар ескі әдістермен (атомдық абсорбция, құрылымдық қасиеттері және т.б.), сондайақ неғұрлым мамандандырылған әдістермен сипаттауға болады. Негізгі әдістердің кейбірі келесі бөлімдерде сипатталған.

# 4.2.1 Температуралық-бағдарламаланған тотығу (ТБТ)

Пайдаланылған катализатордың сипаттамаларын температуралық-бағдарламаланған қышқылдану (ТБҚ) көмегімен анықтау кокста болатын шөгінді S және N бөлшектерінің тотығуымен қатар, әртүрлі температура жағдайында кокстың тотығуы туралы ақпарат алу үшін пайдаланылады. Күкірт металдардың сульфидтерінен (Mo, Co, ni, V, Fe және т. б.) босатылуы мүмкін болғандықтан, SO, түрінде алынған жалпы күкірттің мөлшерін анықтау қиын. Ал-Далама және Станислаус (2006 ж.) ТБТ қозғалмайтын қабаты бар реакторда әртүрлі қабаттардан алынған, пайдаланылған катализаторларда ие CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> және NO<sub>2</sub> құрамына талдау жүргізді. CO<sub>2</sub> профилдерінің ТБТ-ын талдау жағдайында катализаторлары ванадиймен уланған алғашқы реакторларда СО, үшін ең жоғары деңгей 200-ден 450 ° С-қа дейін құрайтыны байқалды. Екінші жағынан, катализаторларында тұндырылған ванадий аз болатын соңғы реакторларда СО, үшін ең жоғары деңгей 250°С жуық басталып, 550°С дейін көтерілді. Алғашқы реакторлардан пайдаланылған катализаторлар кокс тотығуының төмен температуралық диапазонын көрсетті, бұл Массот (1981ж.) хабарлағандай, тотығуды катализдей алатын ванадийдің мөлшерімен байланысты болуы мүмкін. SO<sub>2</sub> профилдерінің ТБТ-ы үш жоғары деңгейді көрсетті. 200 және 250°С арасындағы бірінші деңгей металл сульфидтерінің тотығуына сәйкес келеді (Йошимура және бірл. авт., 1991 ж.). Екінші деңгейі кеңірек, шамамен 300-500°С, бұл СО, профилдеріне сәйкес келуі мүмкін және көміртекпен бірге кокстағы күкірттің тотығуымен байланысты болуы мүмкін. Үшінші деңгейі 600-700°С аралығында және сульфаттардың SO2-ге ыдырауына жатқызылуы мүмкін (Кларк және бірл. авт. 1993 ж.). NO, профилдерінің ТБТ-ы үш жоғары деңгейді көрсетті. біріншісі SO, максимумымен сәйкес келеді және сульфидті фазадағы негізгі азоттың адсорбциясымен байланысты болуы мүмкін, соның нәтижесінде азот заттары күкіртпен бірге тотығуы мүмкін; екіншісі 380°С-қа жуық температурада СО,-мен сәйкес келеді, бұл кокста С және N арасындағы байланысты көрсете алады, кейбір авторлар кокста N (Спейт, 1987ж.) бар екенін хабарлайды; және үшіншісі шамамен 700°С, толық сәйкестендірілмеген; алайда бұл металл сульфаттарымен қатар металл нитраттарының мөлшерімен байланысты болуы мүмкін. 4.2-суретте Ал-Далама және Станислаус

(2006 ж.) алған ТБТ-ның үлгілік профилдері көрсетілген. Жұмсақ кокс пен қатты коксты ТБТ көмегімен қабылдау үшін, жұмсақ кокс төмен температураларда (СО<sub>2</sub> төмен температуралы пик) күйеді, ал қатты кокс жоғары температураларда (СО<sub>2</sub> жоғары температуралы пик) күйеді, атап айтқанда, асфальтендердің шөгуі нәтижесінде немесе шөгіндінің қалыптасуы салдарынан пайда болатын кокс болып табылады.



**4.2 сурет** Төрт тізбекті реактордан (R-1-ден R-4-ке дейін) тұратын пайдаланылған катализаторлардың ТБТ профилдері (Ал-Далама және Станислаус материалдары бойынша (2006 ж.).

#### 4.2.2 Ядролық магниттік резонанс

Әдетте, кокс көміртек атомымен немесе сутегі атомдарымен қоршалған. Көміртектің табиғатын және оның қоршаған атомдарының байланысын анықтау үшін <sup>13</sup>С ЯМР оның құрылымын анықтаудың ең жақсы әдісі болып табылады. Әдетте, кокстың шөгүі реактор бойымен жоғарылайды және оның табиғаты реактордың соңында хош иісті болады, онда байланысатын алкильді тізбектер аз болады. Құрылымдық параметрлер сезімталдықты жақсарту үшін және осылайша, релаксацияның ұзақ кідіруін болдырмау үшін магниттенушілік көп <sup>1</sup>Н-нен <sup>13</sup>С араластырылған спиндерге берілетін химиялық ығысу антизотропиясын жою үшін (хош иісті көміртектер үшін 100 с./млн) және кросс-поляризация (КП) үшін белгісіз бұрыш астында айналудың (ББА), жақсы сипаттамаға ие жоғары қуатты шешу әдістерінің көмегімен оңай сәйкестендіріле алады. Қатты денелі <sup>13</sup>С ЯМР пайдалану кезінде кокс әртүрлі құрылым түрлерін (үшінші және төртінші көміртегі, көміртектің басқа түрлері), көміртегі топтарын (алифатты немесе хош иісті) ұсынатыны, оларға, әдетте, шикізат табиғаты, катализатор турі және реакция шарттары әсер ететіні хабарланды (Ал-Далама және Станислаус, 2006 ж.). Егибор мен бірлескен авторлар (1989 ж.) ЯМР пайдаланылған гидротазалау катализаторларындағы органикалық қалдықтарды сипаттап, кокс алифатты, гидро-хош иісті және хош иісті қосылыстардың едәуір мөлшерін қамтығанын растады. Снейп пен бірлескен авторлар (1999 ж.) коксты экстракциялау үшін пайдаланылатын катализатордағы көміртегінің пайызына және еріткіштің түріне байланысты кокстың екі түрінің бар екенін анықтады. Жұмсақ кокс хлороформмен бөліп алынады және жоғары алифатты табиғатымен жоғары полярлы бола отырып, катализатордағы көміртекті шөгінділердің жалпы мөлшерінің шамамен 30%-ын құрайды. Қатты кокс еріткішпен бөліп алынбайды (5-7% масс. көміртегі) және 50%-ның хош иісі бар. Кокстың белсенділігін жою ұзақ болған кезде көміртек құрамы шамамен 15% немесе одан жоғары массаны құрайды және жоғары хош иісті болып табылады (90% немесе одан да көп). <sup>13</sup>С ЯМР талдауы қатты кокс жоғары хош иісті, ал жұмсақ кокс алифаттты екенін көрсетті, осы себепті кокстың бұл түрі хлороформмен бөліп алынады. Қатты коксты терең талдау үшін <sup>13</sup>С БИҚ/ББА (біримпульсті қозу/белгісіз бұрышта айналу) және КП/ББА (кросс-поляризация/ белгісіз бұрышта айналу) сияқты әртүрлі топтардың үлесін анықтау мақсатында әртүрлі эксперименттер жүргізілді. ЯМР эксперименттері ерімейтін кокс шөгінділерін сандық тұрғыда өлшеу үшін қолданылды (Саху және бірл. авт., 2004 ж.). Сондай-ақ, авторлар басқа аналитикалық әдістермен қатар (еритін және ерімейтін компоненттер), пайдаланылған гидрокрекинг катализаторынан алынатын ББА ЯМР кокс құрамын анықтауға тырысты. Сонымен қатар, жұмсақ кокс көп жағдайда шикізат құрамымен байланысты, ал ерімейтін кокс немесе қатты кокс түзілуі катализатордың табиғатына және оның хош иісті қосылыстарға конденсацияланатын функционалдық реакцияларына байланысты болуы мүмкін.

# 4.2.3 Раман спектрометриясы

Кокстың құрылымын анықтау мақсатында пайдаланылған катализаторларының сипаттамаларын анықтау үшін Раман спектрометриясын бірнеше авторлар пайдаланды (Динь және бірл. авт., 2007 ж.. Амэмия және бірл. авт. 2003 ж., Чуа және Стейр, 2003ж.; Эспина және бірл. авт. 1985 ж.). Динь және бірлескен авторлар (2007ж.) 2 жыл бойы жұмыс істейтін гидрокүкіртсіздендіру қондырғысынан пайдаланылған NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторын сипаттады. 384 және 406 см<sup>-1</sup> кезіндегі MoS<sub>2</sub> фазасының классикалық сипаттамалық жолақтары анықталды, ол туралы Браун мен бірлескен авторлар хабарлады (1977 ж.). МоS2-ден басқа тағы екі жоғары деңгей анықталды, біріншісі 1550 және 1650 см<sup>-1</sup> және екіншісі 1250 және 1450 см<sup>-1</sup>-ге жуық, сыртқы түрі бойынша графит спектрімен ұқсастығы бар, ол 1585 см<sup>-1</sup> (G режимі) және 1355 см<sup>-1</sup> (D режимі) кезінде екі жоғары деңгейді көрсетеді, олар көп ядролы хош иісті сақиналардың созылуына сәйкес келеді. Алайда стандартты дизельді отын, вакуумдық дистиллят және вакуумдық дизельді отын сияқты әртүрлі бастапқы материалдарды бір катализатормен тәжірибелік қондырғыда (ТҚ) сынау кезінде қосымша айырмашылықтар анықталды. 1600-1605 см<sup>-1</sup>-ге жуық сигнал іс жүзінде өзгерген жоқ, бірақ вакуумдық дистиллят қолданғанда 1585 және 1618 см<sup>-1</sup> кезінде екі жоғары деңгей пайда болды, бұл аралық бөлшектердің бар екенін көрсетеді. 1250 және 1450 см<sup>-1</sup>-ге жуық деңгей кейбір ығысуларды білдіреді, ал вакуумдық дистиллят және вакуумдық дизельді отын жағдайында ол кеңірек болады. Амэмия мен бірлескен авторлар (2003 ж.), сондай-ақ, қозғалмайтын қабаты бар реакторда 1 жыл ішінде 8 МПа және 360-400°С вакуум газойлын гидротазалау жұмыс блогы үшін пайдаланылған қатализатордың сипаттамасын анықтау кезінде 1600 және 1350 см<sup>-1</sup> кезінде жоғары деңгейлердің бар екендігі туралы хабарлады. Бұл екі жоғары деңгей қаталитикалық қабат тереңдігін арттырумен күшейеді. Көміртектің шөгуі катализатор бөлшектерінің шетінде біршама және ортасында аз байқалады. 1600 және 1350 см<sup>-1</sup> сигналының екеуі де осы үрдісті көрсетті; яғни жиекте қарқындылық жоғары, ортасында қарқындылық жоғары және ортадағы катализатор бөлшектерінің қарқындылығы төмен. Пайдаланылған катализаторды қыздыру негізінен каталитикалық қабаттың жоғарғы бөлігінде орналасқан катализаторда жолақтардың қарқындылығын арттырды. Қаталитикалық қабаттың төменгі бөлігінде орналасқан катализатор ішінара графиттелген көміртекті қамтиды. Коқстың комбинациялық шашырау спектрлерін түсіндіру оңай емес. Алайда бұл әдіс жаңа катализаторлардың ғана емес, сонымен қатар тұндырылған кокстың сипаттамаларын анықтау үшін де пайдалы.

# 4.2.4 Сканерлеуші электрондық микроскоппен (РЭМ-ЭРС) энергия таратушы рентгендік талдау

Енгізілген қосылыстардың іздерін энергодисперсиялық РД сияқты сипаттамаларды анықтаудың түрлі эдістерін пайдалана отырып сәйкестендіруге болады. Осы әдістің көмегімен катализатордың бетіне енгізілген Ni, V, Fe және Na сияқты әртүрлі металдар анықталды. Металлпорфириндердің көбісі асфальтен молекулаларымен байланысты болғандықтан, кейбір күрделі молекулалар катализатор тесігіне кірмейді. Сәйкесінше, олар санылаулар диффузиясының шектелүіне байланысты саңылау аузына кіре берісте түрленді. Осылайша, ванадий мен көміртектің шөгуінің таралуы, 4.3-суретте көрсетілгендей, катализатор бөлшектеріне (экструдат) байланысты бөліктердің шетіне жақын жоғары шөгіндісі бар U-тәрізді пішінді қабылдайды. Ал-Далама және Станислаус (2006ж.) ванадий шөгінділерін электронды микрозондты талдау арқылы қозғалмайтын қабаты бар төрт тізбекті реакторлардан тұратын жүйедегі түйіршіктер арқылы сипаттады. Ванадийдің шөу профилдері бірінші реактордан төртінші реакторға ауыстырылды. Ванадий концентрациясы түйіршіктің шетінен ортасына дейін азайды. Әдетте, ауыр мұнайды гидротазалау катализаторлары градиентті қабат принципі бойынша жүктеледі, яғни металды жоғары ұстап қалу және төмен белсенділік үшін үлкен саңылаулары бар катализатор жоғары қабатқа жүктеледі, мұнда құрамында металдар бар молекулалардың диффузия жылдамдығы жоғары болады. Металдар саңылаулардың ішіне тереңірек тасымалданады және олардың шөгуі барлық түйіршіктер бойынша біркелкі болады. Екінші жағынан, соңғы реакторларда пайдаланылатын катализаторлардың неғұрлым белсенді, диффузия жылдамдығы төмен болатын ұсақ саңылаулары бар. Молекулалар саңылаулардың ішіне тускен кезде әсер ету үрдісіне ие және металдардың шөгуі саңылау аузына жақын жерде болады. Осының салдарынан ванадийдің біркелкі шөгүіне шеттері бойынша ең жоғары концентрациясы бар соңғы реакторлардың таблеткаларында қол жеткізіледі.



**4.3-сурет** Цилиндрлік экструдатты радиалды бөлу кезінде алынған тұндырылған ванадий мен көміртек концентрациясының профилдері (Рана және бірл. авт. материалдары бойынша (2007ж.).

Анчита мен бірлескен авторлар (2003ж.) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> коммерциялық катализаторын пайдалана отырып, қозғалмайтын қабаты бар реакторда Майя мұнайын гидротазалауды жүргізіп, РЭМ талдауының көмегімен жапырақшалар арқылы ең ұзын және ең қысқа қашықтықтағы V шөгу профилдерінің бірдей екенін анықтады. ЦУ 1120 сағат болды, ал температура катализатор дезактивациясының орнын толтыру мақсатында (400, 420 және 430°С) көтерілді. Экструдаттың радиалды таралу аймағына байланысты V-металдың шөгуі 4.4 суретте көрсетілген, мұнда V катализатор бөлшектерінің беткі аймағында жақсарту және оның радиалды талдауы көрсетілген. Бұл заңдылықтар төмен ЦУ (490 сағ) және тұрақты температура жағдайында (400°С) алынған, олар туралы басқа жұмыстарда хабарланды (Анчита және бірл. авт, 2002 ж.), онда үлесі арқылы ең ұзын қашықтықта көбірек тұндырылған ванадий берілген. Екі жағдайдың арасындағы айырмашылық ЦУ-мен және температураның жоғарылауымен байланысты. Пайдаланылған катализаторларда Ni және V сапалы шөгуін сканерлейтін жарық түсіретін электрондық микроскопияның көмегімен бағалауға болады. Трехо мен бірлескен авторлар (2008 ж.) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO катализаторлары бойынша Ni және V таралуы 204 сағат ЦУ-дан кейін катализатордың бөлшектеріне металдардың гомогенді шөгетінін көрсетті. Алайда, саңылауларының диаметрі үлкен (CoMo/Al–Mg-0,1) катализаторда оның кең саңылауларына байланысты көптеген металдар бар. Екінші жағынан, кіші диаметрлі катализаторларда кокс көп шөгеді. Кокстың аз мөлшерде түзілуі катализатордағы MgO-ның жоғары мөлшерімен байланысты болуы мүмкін, бұл оның негізгі табиғатына байланысты кокстың түзілуіне жол бермеуі мүмкін. Ванадий катализатордың сыртқы бетінде, ал никель катализатордың барлық бөлшегі бойынша біркелкі таралған. Никель-порфирин реагенті молекуласының саңылаулардың ішіндегі диффузиясы жоғары болғандықтан, никель түйіршікте біркелкі шөгеді. Ванадий никельге қарағанда реакцияға көбірек қабілетті екені анықталды, ванадийде қос байланыс болғандықтан, ол шабуылға жиі ұшырайды. Кейбір авторлар ванадий қосылыстарының реакциялық қабілеті никельден 3-5 есе жоғары екенін хабарлайды. Алайда, никельдің тиімді диффузиялық қабілеті ванадийге қарағанда 10 есе жоғары (Сато және бірл. авт., 1971 ж.).



**4.4-сурет** Төртжапырақты пайдаланылған коммерциялық катализатордағы РЭМ-ЭДРА V-профильдерінің ішкі бөлшектік талдауы (Анчита және бірл. авт. авт материалдары бойынша (2002 ж., 2003 ж.).

# 4.2.5 Термогравиметриялық талдау (ТГТ)

Коксты термогравиметриялық талдау (ТГТ) кокстың түрін анықтаумен қатар асфальтендердің пиролизінде алынуы мүмкін кинетикалық параметрлерді бағалауға арналған пайдалы құрал болып табылады. Кокстаудағы реакция тәртібі бір рет қабылданады. Бірқатар кинетикалық зерттеулер кокстау реакциялары кезінде ТГТ деректерін пайдалану арқылы жарияланды (Котте және Кальдерон, 1981 ж.; Шукер, 1983ж.; Хименез-Матеос және бірл. авт. 1996 ж., Ли және Юэ, 2003ж.). Бұл изотермиялық емес әдіс пайдалы, себебі қысқа уақытты қажет етеді және изотермиялық эксперименттерді сүйемелдейтін бастапқы жылыту кезеңімен байланысты проблемаларға жол бермейді (Ши және Сон, 1980 ж.).

4.2.5.1 ТГТ эксперименттері. Асфальтендердің әртүрлі атмосфералық айдау мазуттарында кокстың түзілуіне әсерін Гонсалвес пен бірлескен авторлар (2007 ж.) талдады. Олар термиялық крекинг қалдықтарды жақсарту үшін пайдаланылған кезде кокстың түзілуіне асфальтендер ғана жауапты емес екенін, сондай-ақ басқа да ауыр компоненттер полярлық хош иісті қосылыстар сияқты кокс ізашарлары болып табылатынын атап өтті. Сынақтардың бірінде атмосфералық айдау мазуты термиялық крекингке ұшырап, кокс мөлшері өлшенді. Тағы бір сынақта стандартты IP-143 әдісін пайдалана отырып, қалдықтан тұнған асфальтенсіз атмосфералық айдау мазуты крекингке ұшырап, кокс мөлшері өлшенді. Тағы бір сынақта стандартты IP-143 әдісін пайдалана отырып, қалдықтан тұнған асфальтенсіз атмосфералық айдау мазуты крекингке ұшырап, кокстың мөлшері қалдық асфальтендер болған кезде алынған мөлшерімен салыстырылды. Асфальтендердің тұндыру жолымен алынып тасталғанына қарамастан, әр жағдайда кокстың аз мөлшері түзілді. Хименез-Матеос пен бірлескен авторлар хабарлағандай (1996ж.), SARA және ТГТ фракцияларын біріктірген кезде әрбір фракцияның кокстың түзілуіне бейімділігін белгілеуге болады. Олар қаныққан көмірсутектер, хош иісті қосылыстар, шайырлы заттар мен асфальтендерге арналған әртүрлі ауыр

өнімдерді фракциялады, сондай-ақ асфальтендер көміртекті қалдықтардың 50% массасына жауапты екенін, кем дегенде, пиролиз кезінде 20% массаға дейін түзуге қабілетті шайырлы заттар жүретінін сандық түрде көрсету мақсатында әрбір фракция барлық битуммен бірге ТГТ-дан өтті. Барлық битум пиролиз кезінде 20% кокс үшін жауап береді, ал кокс түзуге бейім фракциялардың ең аз саны - хош иісті қосылыстар мен қаныққан көмірсутектер. Барлық жағдайда салмақ жоғалту 500°С-тан тыс тұрақты болды.

**4.2.5.2 Кокстау кинетикасы.** ТГТ қолданған кезде изотермиялық емес кинетиканы пайдалану жөнінде Флинн мен Уолл (1966ж.) біраз қарастырды. Сондай-ақ, жылыту жылдамдығының өзгеруі талқыланып, сенімді өлшемдер алынды. Бұл жағдайда әдіс полимерлерге қолданылды, бірақ математикалық өңдеу осы материалдар үшін ерекше болған жоқ, себебі ауыр мұнай дистилляттары мен қалдықтарының термогравиметриясы осындай жолмен талдануы мүмкін. (1) Интегралды әдісті, (2) дифференциалдық әдісті, (3) дифференциалдықайырымдық әдісті, (4) реакцияның бастапқы жылдамдығын және (5) сызықты емес немесе циклдік қыздыру әдістерін қамтитын талдаудың әртүрлі әдістері туралы хабарланды.

Трехо мен бірлескен авторлар (2008 ж.) адсорбцияланған шайырлы заттарды жою үшін *n*-С<sub>7</sub> Сокслет аппаратында суландыру арқылы тазартылған тығыздығы 13°АМИ шикі мұнайдан асфальтендерді кокстау кинетикасын анықтау үшін қыздырудың әртүрлі жылдамдығымен термиялық емес әдісті пайдаланды. Тазартылған үлгінің шамамен 10 мг төрт түрлі қыздыру жылдамдығымен: 4, 8, 12 және 16°С/мин, бөлме температурасынан 900°С дейінгі диапазонда, 50 мл/мин азот ағынымен талданды. ТГТ мәліметтері Фридман әдістемесі (Фридман, 1964 ж.) бойынша талданды, ал кокстау кинетикасы бірінші тәртіпке жақсы бейімделген. Асфальтендер келесі теңдеуге сәйкес термиялық тұрғыда ыдырайды деп болжалды (Шукер, 1983ж.):

$$Asp \to aC + (1-a)V \tag{4.1}$$

мұнда Asp - асфальтен, *C* - кокс өнімі, *V* - ұшатын фракция, ал *a* - стехиометриялық коэффициент. Осыған сүйене отырып, келесі формулаға сәйкес ұшпалардың түзілуіне арналған кинетикалық өрнек алуға болады:

$$\frac{1}{\text{Vo}}\frac{dV}{dt} = k_0 e^{-E_A/RT} \left(1 - \frac{V}{\text{Vo}}\right)$$
(4.2)

мұнда *V*о - буланған материалдың жалпы мөлшері, ал *t* - уақыт. Екі тараптың логарифмін қабылдай отырып және *V*/*V*о = *x* шамалай отырып, мынадай өрнекті алуға болады (Ли және Юэ, 2003 ж.):

$$\ln\left[\frac{dx}{dt}\right] = \ln[k_0(1-x)] - \frac{E_A}{RT}$$
(4.3)

Бұл теңдеуге сызықтық регрессияны қолдана отырып, ұшып кеткен асфальтендердің (x) функциясы ретінде активтендіру энергиялары  $(E_A)$  және экспоненциалды факторлар  $(k_0)$  алынады. Теңдеудің сол бөлігі - бұл салмақтың өзгеру жылдамдығы, ол ТГТ-да уақыт бойынша туындыдан тікелей алынады.

Бұл жағдайда талданатын асфальтендер термиялық ыдырау кезінде пайда болатын кокс массасының 47%-ға жуығына жауап береді. Асфальтендерге арналған термограммалар 4.5-суретте төрт түрлі қыздыру жылдамдығымен көрсетілген. Жоғары жылдамдық жағдайында едәуір салмақ жоғалту байқалады. Пиролиз мәліметтері бойынша, алынған нәтижелерді асфальтендерді талдау кезінде үш кезеңге бөлуге болады:

- *Бірінші кезең* салмақтың ең аз жоғалуына сәйкес келеді, бұл температура қоршаған ортаның температурасынан 350°С дейін жоғарылайтын нүктеде химиялық реакциялардың шамалы екенін көрсетеді.
- *Екінші кезең* температураның шамамен 350-ден 450°С-қа дейін ұлғаюына сәйкес келеді. Бұл кезеңде ұшатын заттардың салдарынан салмақ жоғалту орын алады, алайда бөлінетін газ мөлшері көп емес. Молекулааралық ассоциациялар және әлсіз химиялық байланыстар шағын газ тәрізді молекулалардың түзілуімен алкильді тізбектердің үзілуіне байланысты бұзылатындықтан салмақ азаяды.
- Үшінші кезең әдетте 450°С-тан жоғары, онда көп газ бөлінгенге дейін үнемі ұшатын заттар көп түзіледі. Бұл жағдайда неғұрлым берік байланыстар үзіліп, асфальтендердің молекулалары толығымен бұзылады, және нәтижесінде, газ тәрізді молекулалар кокс асфальтендер пиролизінің соңғы өніміне айналғанша алынады (Донг және бірл. авт., 2005 ж.). Сондай-ақ, 4 және 8°С/мин кезінде шайырлы заттарға немесе хош иісті қосылыстарға сәйкес келетін шағын иіндер бар екені байқалады.



4.5-сурет Түрлі қыздыру жылдамдығында асфальтендердің ТГТ-ы.

4.6-сурет асфальтендердің қызудың әртүрлі жылдамдығында ұшып кететінін көрсетеді, онла асимптотикалық қисықтар кокстың мөлшері тұрақты екенін көрсететін жоғары температураларда алынған. 90% ұшу мәндері түрлендіру кезінде дәл мәндерді алу күрделілігіне байланысты белгісіз болып табылады. Фридман әдісі бір мезгілде реакция тәртібін, активтендіру энергиясын және экспоненциалды коэффициентті береді, олар конверсия жылдамдығының тәуелділігін білместен есептеледі. Осы ұшу қисықтары алынған соң, 4.7 суретте көрсетілгендей, басқа ұшу коэффициенті кезінде активтендіру энергиясы мен экспоненциалды коэффициентті алу үшін сызықтық регрессия қолданылады. Бұл сызықтар параллель емес екені көрініп тұр, бұл активтендіру энергиясы асфальтендердің ұшып кету дәрежесіне байланысты әртүрлі мәндерді беретінін көрсетеді. Активтендіру энергиясы мен экспоненциалды коэффициенттің нәтижелері 4.1-кестеде жинақталған, онда айырмашылықтар анық байқалады. Жақсы корреляция коэффициенті (*r*) барлық жағдайларда алынды. Шукер (1983 ж.) де активтендіру энергиясы мәндерінің ұқсас үрдісін алды. Активтендіру энергиясындағы айырмашылықтар байланыс күшінің өзгеруін көрсетуі мүмкін, бұл кокстау кезіндегі реакция механизмінің өзгеруімен тығыз байланысты. Миура мен Макидің айтуынша(1998ж.), бұл кокстау кинетикасы бір ғана активтендіру энергиясы бар қарапайым кинетикалық механизмдермен әрқашан жақсы ұсыныла бермейтінін білдіруі мүмкін. Алынған нәтижелер сондай-ақ Ши мен Сон (1980 ж.) ұсынған нәтижелермен үйлеседі.



**4.6-сурет** Температураға байланысты 13°АМИ тазартылмаған мұнайдан асфальтендердің ұшуы.



4.7-сурет Түрлі қыздыру жылдамдығында кинетикалық параметрлерді анықтау.

x	$E_{\rm A}$ , Ккал/мол.	A, мин <sup>-1</sup>	r
0.1	39.9	$6.20 \times 10^{13}$	0.996
0.2	46.1	$3.23 \times 10^{15}$	0.996
0.3	50.9	$8.67 \times 10^{16}$	0.998
0.4	52.2	$1.79 \times 10^{17}$	0.999
0.5	49.9	$3.03 \times 10^{16}$	0.996
0.6	45.5	$1.13 \times 10^{15}$	0.997
0.7	49.6	$1.65 \times 10^{16}$	0.998
0.8	48.8	$5.04 \times 10^{15}$	0.994
0.9	43.3	$1.68 \times 10^{13}$	0.980

4.1 КЕСТЕ Активтендіру энергиясы және экспоненциалды факторлар

Пиролиз реакциясын зерттеудің басқа да әрекеттері активтендір энергиясы бірегей мән емес, керісінше, пиролиз сияқты күрделі реакцияларда активтендіру энергиясын бөлу талап етіледі деп есептейтін бөлінген активтендіру энергиясының модельдеріне (БАЭМ) негізделген. Ши мен Сон (1980ж.), сондай-ақ Браун мен Берн (1987) Фридман әдісімен алынған ұшуға тәуелді активтендіру энергиясы тек бірегей мәнге ие болудың орнына активтендіру энергиясының таралу салдары болып табылатынын мәлімдеді. Алайда параметрлерді бағалау үлкен есептеу күшін талап етеді және талдау шешімдерін уақыт пен температура интегралдарына жақындату қажет. Шешімді жеңілдету үшін Лакшманан және Уайт (1994 ж.) күрделі жылу өзгерістерінің кинетикасын ұсыну үшін Вейбуллдың бөлуін пайдаланды. Миура (1995 ж.), Маки мен бірлескен авторлар (1997ж.), және Миура мен Маки (1998ж.)  $f(E_A)$  және  $k_0(E_A)$  үшін қандай да бір функциялық нысаны есепке алынбай, әртүрлі қыздыру жылдамдығында орындалған эксперименттердің үш сериясынан  $f(E_A)$  активтендіру энергиясынан *к*озффициентін бөлу тәсілі мен әдісі туралы хабарлады. Келесі теңдеу Миура әдісіне негізделген:

$$\ln\left(\frac{\mathrm{HR}}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_{\mathrm{A}}}\right) + 0.6075 - \frac{E_{\mathrm{A}}}{R}\frac{1}{T}$$
(4.4)

мұнда HR - қыздыру жылдамдығы, *T* - Кельвин градусындағы температура, және *R* - тұрақты мінсіз газдар. Донг пен бірлескен авторлар (2005 ж.) пиролиз кинетикасын талдау үшін Миура әдістемесіне негізделген БАЭМ-ді қолданды және салмақ жоғалту қисықтарын осы әдіспен толық болжауға болатынын анықтады.

# 4.3 Енгізілген СоМо катализаторларының ерте белсенділігін жоюы

#### 4.3.1 Эксперимент өткізу тәртібі

Катализаторлар бастапқы ылғалдылық әдісімен және бірге сіңдіру әдісімен дайындалды. Барлық

катализаторлардың 10% MoO<sub>3</sub> салмағы және 3% CoO массасы бар. CoMo катализаторларын дайындау үшін төрт түрлі тасымалдағыш (алюминий тотығы, алюминий тотығы-титан диоксиді, алюминий тотығы-кремний диоксиді және көміртегі) қолданылды. Титан және кремний диоксиді алюминий-оксидті тасымалдағышта 10%-дан болды.

Тазартылған суда мөлдір ерітіндіні алу үшін аммоний гептамолибдатының және кобальт нитраты тұздарының тиісті мөлшері ерітілді. Тұз ерітіндісін дайындауға қажетті су мөлшері тасымалдағыштың тесігін толтыру үшін жеткілікті болды. Бұл мөлдір ерітінді құрғақ тасымалдағышта сіңдірілді және сіңдірілген үлгілер түнде бөлме температурасында қалдырылды. Үлгілер содан кейін 120°С жағдайында 7 сағат бойы кептіріліп, ауада 450°С жағдайында 5 сағат бойы қыздырылды. Көміртегі негізіндегі катализатор үшін қыздыру азот қатысуымен 450°С жағдайында жүргізілді.

Жаңа, пайдаланылған және регенерацияланған катализаторлардың БЭТ-і бойынша (ТОБ) беттің меншікті ауданы, саңылаулардың көлемі және олардың мөлшері бойынша бөлінуі -196°С жағдайында азот адсорбциясы әдісімен өлшенді (Automatic Micromeritics ASAP 2100). Көміртегінің пайыздық құрамы да пайдаланылған катализаторларда өлшенді. Пайдаланылған катализаторларды Сокслет процесі бойынша ыстық толуолмен жуып, көміртегі мен металды талдауға дейін 110°С-та кептірді. Кокс пайдаланылған катализатордағы көміртегі мөлшері ретінде анықталады. Металдардың катализаторлар бойынша таралуы XL30ЕРЭМ моделіндегі Philips өндірісінің сканерлеуші электронды микроскобында өлшенді. Пайдаланылған катализаторлар ТГТ бойынша да сипатталды. Жану кезінде салмақтың жоғалуы TGA 7-HT моделінің Perkin-Elmer аппаратының көмегімен өлшенді. Бұл экспериментте 50-100 мг катализаторды бөлме температурасынан 1000°С дейін 10°С/мин жылдамдықпен ауаның қатысуымен қыздырды (шығын 50 мл/мин).

Катализаторлардың физикалық қасиеттері 4.2-кестеде келтірілген. Көміртекті тасымалдауыштағы СоМо катализаторының бетінің ауданы өте жоғары - 1288 м<sup>2</sup>/г, сондай-ақ саңылаулардың жалпы көлемі үлкен - 1,15 мл/г. Алюминий оксидінен жасалған тасымалдағыштағы катализатордың орташа диаметрі өте жоғары. Алюминий тотығынан-титан диоксидінен және алюминий тотығынан-кремний диоксидінен жасалған тасымалдағыштағы қатализаторлар бетінің меншікті ауданы, саңылауларының көлемі мен олардың диаметрі алюминий тотығынан және көміртектен жасалған тасымалдағыштардағы катализаторлар арасындағы аралық күйде болады.

Ауыр мұнайды гидротазалау белсенділігін сынау жоғары қысымды қозғалмайтын қабаты бар микрореакторда жоғарыламалы ағын режимінде жүргізілді (4.8-сурет). Оксидті катализаторлар циклді нақты іске қосар алдында сол жерде сульфидтеледі. Он миллилитр оксидті катализатор сұйылтқыштың, карборундтың (өлшемі 0,2 мм) тең көлемімен жүктелді. Екі катализатор мен карборунд араластырылып, бес бөлікке бөлінді. Қоспаның әрбір бөлігі реакторға бір мезгілде жүктеліп, сәл тақылдады. Содан кейін катализатор 2 сағат бойы атмосфералық қысымда және 120°С температурада кептірілді. Кептірілгеннен кейін катализатор 150°С жағдайында 2 сағат бойы ұсталды. Сулау үшін ЖГО пайдаланылды. Бұл ЖГО 1,7% күкірт массасын қамтиды. Нақты сульфидтке агент суланғаннан кейін енгізілді. Сульфидтік агент диметилдисульфид (1% масс) бар ЖГО болды. Сульфидтеу 28 кг/см² қысымда және екі түрлі температурада жүргізілді. Бірінші сульфидтеу 260°С кезінде 3 сағат бойы жүргізілді және катализатор 320°С жағдайында 5 сағат бойы сульфидтелді. Эксперимент шарттары келесідей болды: жалпы қысым 54 кг/см², реакция температурада 380°С, ССКЖ 1,0 сағ<sup>-1</sup> және сутегінің көмірсутегіге қатынасы 356 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Гидродесульфурирленген бензинмен Майя ауыр мұнайының қоспасы (50/50 мас./ мас.) катализатордың белсенділігін сынау үшін пайдаланылды. Күкірт, азот, асфальтен, никель және ванадийдің мөлшері осы шикізатта тиісінше 1,86, 0,253, 7,96% масса, 26,17 және 123,35 с./млн. құрады. Бірінші баланс 9 сағат тұрақтандырғаннан кейін алынды. Әрбір өнім 12 сағат бойы жиналды.

Жаңа, пайдаланылған және регенерацияланған катализаторлардың тиофенді гидрокүкіртсіздендіру белсенділігі микрокондырғыда (МҚ; 4.9-сурет) сыналды. Бұл қондырғыда 0,5 г жаңа катализаторды атмосфера қысымы мен 400°С температурада шыны түтікті реакторға сульфидтеді. Сульфидтеу үшін сутекті көміртегі дисульфиді (CS<sub>2</sub>) бар контейнер арқылы өткізді. CS<sub>2</sub> мен сутегінің қаныққан қоспасы реактор арқылы өткізілді. Сутегі шығыны 50 мл/сағ, ал сульфидтеу ұзақтығы 2 сағатты құрады. Сульфидтеуден кейін катализаторды осы H<sub>2</sub> температурасында CS<sub>2</sub> шығып бара жатқан газдан байқалмағанға дейін үрледі. Тиофенді беру газ барботерлері арқылы енгізілді. Н<sub>2</sub> шығыны 50 мл/мин құрады. Реакция өнімдері ЖИД детекторы (жалынды-ионизациялық детектор) арқылы онлайн режимінде газ хроматографиясының көмегімен талданды.

4.2-КЕСТЕ Катализато	олардағы кокс	пен ванадийдің	касиеттері жа	эне тұнбасы
		, , , , , ,	· ·	

Свойства <u>CoMo/Al</u> <sub>2</sub> F S	Co	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A)		CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (B)			CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (C)			CoMo/C (D)	
	S	R	F	S	R	F	S	R	F	S	
УПП (м²/г)	309	248	308	312	270	300	416	242	404	1288	39
ООП (мл/г)	0.71	0.37	0.69	0.46	0.37	0.48	0.72	0.26	0.67	1.15	0.12
СДП (Å)	92	0.60	91	60	55	64	69	43	66	36	135
РПР(% об)											
<50 Å	28.47	72.49	29.5	49.66	71.17	53.12	38.8	70.81	58.44	59.04	12.08
50–100 Å	31.99	14.73	44.99	38.82	17.51	34.86	53.32	14.84	34.24	12.68	9.85
100–200 Å	30.31	8.69	20.66	6.78	6.75	7.73	4.62	7.03	4.95	13.55	37.5
200–500 Å	5.38	4.09	3.77	3.17	3.04	3.14	2.23	4.37	1.84	13.86	35.39
500–1000 Å	0.85	0	1.09	1.57	1.53	1.15	1.03	2.95	0.53	0.87	5.18
>1000 Å	3.00	0	0	0	0	0	0	0	0		
Кокс (wt%)		13.2			6.1			10.4			-
Ванадий (% масс)		1.11			0.15			0.12			0.09

F - жаңа; S - пайдаланылған; R - регенерацияланған.



4.8-сурет Гидротазалау эксперименттеріне арналған жоғары қысымды микроқондырғы.



4.9-сурет Тиофенді гидрокүкіртсіздендірге және кумолдың гидрокрекингіне арналған микрореактор.

Пайдаланылған катализатор микроқондырғыдан жоғары қысымды алғаннан кейін жуылып, ГДС тиофенге тексерілді. Нақты айдау алдында пайдаланылған катализатор бұрын сипатталғандай сульфидтелді. Пайдаланылған катализатордың ГДС белсенділігі 4 сағат бойы тексерілді. Осы пайдаланылған катализатор

500°С жағдайында ауаның бақылау ағынымен регенерацияланды және оның белсенділігін сынағанға дейін сульфидтелді.

Шикізат пен өнімдердегі металдардың жалпы мөлшері атомдық абсорбция (Solar AA термоэлектрондық моделі) әдісімен, ал күкірт мөлшері рентгендік флюоресценциямен (HORIBA модель SLFA-2100) өлшенді.

# 4.3.2 Нәтижелер және талқылау

**4.3.2.1 Нақты шикізатпен ГДМ және ГДС белсенділігі.** Әртүрлі енгізілген катализаторлардың ГДМ белсенділігі 4.10-суретте уақыты бойынша рет-ретімен берілген. ГДМ-ның барлық әрекеттері ЦУ-мен азаяды, алайда бұл үрдіс түрлі катализаторлар үшін өзгереді. Алюминий оксидінен және титан диоксидінен жасалған тасымалдағыштағы СоМо катализаторы ГДМ-ның ең жоғары белсенділігін көрсетеді. Сондай-ақ, алюминий тотығы-кремнезем негізіндегі катализатордың бастапқы белсенділігі жоғары болса да, белсенділік ЦУ-мен тез азаяды. Алюминий тотығы негізіндегі катализатор жоғары ГДМ-белсенділігіне ие және ЦУ-мен тұрақты. Көміртегі тасымалдағыштағы СоМо катализаторы ең төмен белсенділікті көрсетеді. Енгізілген төрт СоМо катализаторы ең төмен белсенділікті көрсетеді. Енгізілген төрт СоМо катализаторының ГДМ белсенділігі мынадай тәртіпте: СоМо/Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> > CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> > CoMo/C.



**4.10-сурет** CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>(B), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(C) және CoMo/C(D) катализаторларының (а) ГДМ және (b) ГДС белсенділігі.

ГДС белсенділігі ауыр мұнайға қатысты да зерттелді (нәтижелер 4.10-суретте келтірілген). ГДМ сияқты, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> катализаторы ГДС-ның ең жоғары белсенділігіне ие, ал CoMo/C ең төмен белсенділікті көрсетеді. Бұл жағдайда алюминий тотығы-кремний диоксиді тасымалдағышындағы катализатор үшін ГДС белсенділігінің тез төмендегені де байқалады.

Барлық катализаторлар үшін белсенділік жою жылдамдығы мына теңдеуді пайдалана отырып есептеледі (Чен және Хсу, 1997 ж.):

$$X_t = X_0 e^{-bt^n} \tag{4.5}$$

мұнда Xt  $X_t$  - уақыт сәтіндегі конверсия  $t, X_0$  - бастапқы конверсия, b - белсенділік жою жылдамдығының константасы, ал n = 1 (Чен және Хсу, 1997ж.).

 $-\ln(X/X_0)$  4.11-суретте көрсетілгендей, ГДМ және ГДС реакциялары үшін ЦУ-ға қарсы графикке енгізілген. Жалпы реакция уақыты қысқа болса да (60 сағат), тіпті осы уақыт ішінде де белсенділіктің жойылуының әртүрлі жылдамдығы байқалады. Белсенділік жою көрсеткіштері (b мәні) тура сызықтар бойынша да есептелген. ГДМ белсенділік жоюының жылдамдығы А, В, С және D катализаторлары үшін 0,0047, 0,0076, 0,0222 және 0,0078 құрайды, ал бұл жылдамдық ГДС реакциясы үшін 0,0036, 0,0041, 0,0357 және 0,0076 құрайды. Келтірілген мәндерден ГДМ реакциясы үшін белсенділік жою жылдамдығы ГДС реакциясына карағанда біраз жоғары екені көрініп тұр. Ауыр шикі мұнайдағы металл қосылыстары өте үлкен күрделі молекулалар болып табылады. Екінші жағынан, ауыр фракцияларда күкіртті молекулалардың әдетте екі түрі болады: біреуі көлемі бойынша үлкенірек және асфальтен құрылымымен байланысты, ал екіншісі кішілеу және асфальтенді емес. Гидротазалау реакциясы кезінде асфальтендердің ерігіштігі олардың алифатты тізбектерін жою есебінен, әсіресе катализатордың белсенділігі жоғары болатын бастапқы кезеңде төмендейді, бұл өнімнен асфальтендердің шөгуіне және олардың катализаторларда шөгуіне әкеп соғады. Нәтижесінде катализатор осы шөгүмен белсенділігін жояды. Демек, ГДМ реакциясы үшін белсенділік жою жылдамдығы ГДС-ға қарағанда жоғары, себебі металдар асфальтен фрагменттерімен байланысты. Күкірттің асфальтенсіз қосылыстарының аз мөлшері әлі де саңылау қуысына кіруге жолы бар, сондықтан, белсенділік жою жылдамдығы төмен. Сондайақ, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> катализаторының белсенділігі жою жылдамдығы ГДМ реакциялары үшін де, ГДС үшін де өте жоғары екені байқалды. Алюминий тотығын - кремний диоксидін тасымалдағышта біраз қышқыл учаскелері болуы мүмкін және бұл учаскелер жалаңаш тасымалдағыштың бетінде кокстың түзілуін күшейтеді. 4.2-кестеде келтірілген пайдаланылған катализатордағы шөгілген кокстың мөлшері жоғары, шамамен массаның 10%-ын құрайды. ГДМ және ГДС реакциялары үшін белсенділігін жоюының ең төмен жылдамдығы көміртекті катализаторларда анықталды. Көміртегі бейтарап тасымалдағыш болып табылады, демек, ол төмен белсенділікті көрсетеді, сондықтан кокстың шөгуі де төмен болады. Бұл ЦУ-мен тұрақты жұмысты көрсетуге себеп болуы мүмкін.



**4.11-сурет** CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (B), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> және CoMo/C (D) катализаторларының (а) ГДМ және (b) ГДС жылдамдықтары.

**4.3.2.2 Жаңа, пайдаланылған және регенерацияланған катализаторлардағы тиофен ГДС-ы.** 4.12-суретте жаңа, пайдаланылған және регенерацияланған катализаторлардың гидродесульфурациялық белсенділігін зерттеу нәтижелері келтірілген. Пайдаланылған катализаторлар Майя шикі мұнайының қоспасы бензин 60 сағат бойы өңделген жоғары қысымды микроқондырғылардан алынғанын атап өткен жөн. Бұл жерде D регенерацияланған катализаторының ГДС белсенділігі ұсынылмайды, себебі көміртекті тасымалдағыштағы катализатор тотығу

жолымен регенерациялануы мүмкін емес. А катализаторы өте жоғары ГДС белсенділігіне ие екені көрініп тұр. ГДМ мен ГДС бойынша ауыр мұнайдың белсенділігі D көміртекті тасымалдағыштағы катализатор үшін төмен болса да, тиофен ГДС белсенділігі біраз жоғары. Кем дегенде, ол B және C катализаторларына қарағанда жоғары. А катализатордың ГДС белсенділігі дезактивацияға байланысты күрт төмендейді. Алайда, пайдаланылған катализатордағы кокс жанып болғанда, катализатор өзінің бастапқы белсенділігін алады. Басқа екі B және C катализатордағы кокс жанып болғанда, катализатор өзінің бастапқы белсенділігі пайдаланылған катализатордың ГДС-белсенділігі пайдаланылған катализатордағы кокс жанып болғанда, катализатор өзінің бастапқы белсенділігін алады. Басқа екі B және C катализаторы i с жүзінде ұқсас үрдісті көрсетеді, яғни жаңа катализатордың ГДС-белсенділігі пайдаланылған және регенерацияланған катализаторларға қарағанда жоғары. D катализаторы қалыпты белсенділікке ие болса да, оның пайдаланылған катализаторы өте төмен белсенділікті көрсетеді. СоМо жаңа сульфатталған катализаторлары тиофенінің ГДС белсенділігі келесі тәртіпте: CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CoMo/C > CoMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ~ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Жалпы нәтижелер әртүрлі тасымалдағыштары бар катализаторлардың ГДС-ның белсенділігі әртүрлі екенін көрсетеді.



**4.12-сурет** Жаңа (F), пайдаланылған (S) және регенерацияланған (R) катализаторлардың тиофен гидродесульфурациясының белсенділігі. CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (b), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (c) және CoMo/C (d).

Белсенділік жою үрдісі әртүрлі катализаторлар үшін әртүрлі сипатқа ие. Кокстың шөгуі алюминий тотығы мен көміртегі негізіндегі катализаторларға теріс әсер етуі мүмкін. Алайда, металл сульфидтері белсенділік жоюының ерте кезеңінде белсенділік жойылуының екі басқа В және С катализаторларына қатыса алады.

**4.3.2.3 Растрлық электрондық микроскопия.** Ванадий мен кокс шөгінділерінің профильдері РЭМ-ЭРС көмегімен зерттеледі, ал олардың пайдаланылған катализаторларда радиалды таралуы 4.13-суретте көрсетілген. Ванадий А, В және С катализаторлары үшін катализатордың барлық бөлігінде біркелкі шөгеді. Бұл катализаторлар тиісінше Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> және Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> сүйемелденеді. Алайда, ванадий шөгіндісінің көп мөлшері көміртекті тасымалдауышта катализатордың сыртқы бетінде болады. А, В және С катализаторлары үшін кокстың шөгу профильдері катализатордың барлық бөлігі бойынша біртекті болады. D катализаторы көміртекпен сүйемелденетіндіктен, гидротазалау реакциясы кезінде тұнған көміртекті көміртекті тасымалдағыштан ажыратуға болмайды, демек, осы суретте D катализаторы үшін кокстың шөгу профилі ұсынылмайды.



**4.13-сурет** Пайдаланылған CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (B), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (C) және CoMo/C (D) катализаторлары бойынша (а) ванадийдің және (b) кокстың радиалды таралуы.

Термогравиметриялық талдау. Пайдаланылған катализаторлардың жануынан катализатор салмағының жоғалуы ТГТ-мен өлшенді. Салмақ жоғалту және оның температурадан туындысы 4.14-суретте көрсетілген. Барлық туынды қисықтар шамамен 100°С және 400°С температурада салмақ жоғалтудың екі негізгі сәтін анық көрсетеді. Екінші сәт шамамен 400°С өте айқын. Бірінші сәтте салмақ жоғалту судың жоғалуымен байланысты, ал екінші сәтте коксты жандыру нәтижесінде салмақ жоғалту ретінде анықталады. Алайда, екінші сәт позициясы барлық катализаторлар үшін бірдей емес. А және В катализаторлары үшін сәттің орналасуы 400°Сқа өте жақын, ал бұл сәттер C және D, 460 және 440°C катализаторлары үшін жоғары температураға қарай ығысқан. D катализаторы көміртекті тасымалдағыштағы катализатор болып табылады және көміртегі (немесе кокс) сондай-ақ гидротазалау реакциясы кезінде шөгеді. Осылайша, ТГТ талдау кезінде осы катализатор салмағының таза жоғалуы тасымалдағыштағы және кокстағы көміртегінің мөлшеріне байланысты. Осы екі көміртегі көзін ажырату үшін, ТГТ талдауы СоМо/С жаңа катализаторда жүргізіледі және нәтижелері 4.14 d суретінде пайдаланылған катализатормен салыстырылады. Пайдаланылған D катализаторы үшін қисық туындылардың сипаты басқа катализаторлармен және оның жаңа катализаторымен салыстырғанда өте кең. Бұл реакциядан көміртекті тасымалдағыш мен кокстың екі сәті бір-біріне салынғанын көрсетеді. СоМо/с жаңа катализаторының жануы 290°С кезінде басталады және 550°С кезінде аяқталады, ал пайдаланылған СоМо/С катализаторының жағылуы 260°С кезінде басталады және 575°С кезінде аяқталады. А, В және С катализаторлары үшін жоғары температураларда өте кең сәт байқалады. Бұл кең және бұлыңғыр сәттер тиісінше 900, 650 және 750°С температурада пайда болады. Бұл кең сәт D көміртекті тасымалдағышындағы катализатор үшін жоқ. ТГТ экспериментінің көмегімен кокс сипаттамаларын анықтауды басқа зерттеушілер де зерттеді. Саху мен бірдескен авторлар (2004 ж.) гидротазалау катализаторын жағу кезінде үш түрлі аймақ анықталды. І аймақ <180°С болды, II аймақ 180 және 330°С арасында болды, ал III аймақ 330 және 750°С аралығында болды. Бірінші аймақ судың жоғалуына байланысты анық болды, ал II аймақ жұмсақ кокс ретінде анықталатын жылжымалы көміртекті калдықтардың салмағының жоғалуына байланысты болды. Қатты кокс жоғары температураларда жағылып, III аймақта пайда болды. Пайдаланылған катализаторларда ТГТ экспериментін Бегон мен бірлескен авторлар (1999ж.) зерттеді. Олар сондай-ақ пайдаланылған қатализаторларды жағудан шығатын газ тәрізді өнімдерді талдау үшін масс-спектроскопияны пайдаланды. Авторлар 350-360°С кезіндегі сәт катализаторда болатын пресульфаттаушы материалдың салмағын жоғалтумен байланысты екенін, ал көлемді көміртекті материалдар 480°С кезінде жанып кеткенін анықтады. Олар сондай-ақ үлгілерден SO, шығуынан басқа сәттерді анықтады. Бұл жұмыста айқын сәт 400-460°С кезінде байқалды, бұл көміртекті материалдың жануының негізгі сәті болды. Бұл кокстың табиғаты барлық катализаторлар үшін бірдей болған жоқ. А және В катализаторлары үшін кокс төмен температурада (400°С) жақты, ал С катализаторы үшін температура 460°С-ты құрады. Осылайша, алюминий тотығы-кремний диоксиді негізіндегі катализаторлар үшін тұндырылған көміртегі салыстырмалы түрде қатты деуге болады. Екінші жағынан, көміртекті катализаторлар үшін жұмсақ кокс та, қатты кокс та бар.



**4.14-сурет** CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (b), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (c) және CoMo/C (d) катализаторларының термогравиметрлік қисықтары.

Пайдаланылған катализаторлардың физикалық қасиеттері. 4.2-кестеде беттің меншікті ауданын, саңылаулардың жалпы көлемін, саңылаулардың орташа диаметрін және жаңа, пайдаланылған және регенерацияланған катализаторлардың ТӨБ-інсалыстыру ұсынылған. Әрбір катализатордың ТОБ-ы4.5-суретпен салыстырды. 4.2-кестеде беттің меншікті ауданы және пайдаланылған катализатор саңылауларының жалпы көлемі тиісті жаңа катализаторлардың Салыстырғанда төмендегенін көрсетіледі. Мұндай физикалық қасиеттерді жоғалту барлық катализаторлар үшін бірдей емес. Пайдаланылған катализатордың d бетінің ауданы ауыр шикі мұнаймен реакцияның 60 сағат ішінде 1288-ден 39 м2/г-ға дейін күрт азаяды. В катализаторында бет ауданының аз өзгергені байқалады. А катализаторы пайдаланылған катализаторды регенерациялау арқылы оның бетінің ауданы мен саңылаулардың жалпы көлемін қалпына келтіреді. Жаңа және регенерацияланған катализаторлардың ГДС белсенділігін салыстыру кезінде, сондай-ақ, екі катализатордың да бірдей белсенділік танытатыны байқалады.



**4.15-сурет** Жаңа (F), пайдаланылған (S) және регенерацияланған (R) СоМо катализаторларының мөлшері бойынша саңылауларды бөлу. СоМо/Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (b), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (c) және CoMo/C (d).

Пайдаланылған катализатордың ТӨБ-і жаңа катализатормен салыстырғанда өзгертілді. 50 Å-дан төмен пайдаланылған катализаторлардың саңылау көлемі артады, ал саңылау диаметрі үлкен саңылау көлемі азаяды. Пайдаланылған катализаторлардың саңылаулардың жалпы көлемінің өзгеруімен салыстырғанда, d катализаторы саңылаулардың жалпы көлемі 1,15-тен 0,12 мл/г-ға дейін күрт төмендейді, ал В катализаторы үшін ол ең аз болып табылады. 4.15b сурет алюминий тотығынан – титан диоксидінен жасалған тасымалдағыштағы катализатордың оның құрылымдық қасиеттеріндегі өзгерістерге қарсы тұруға күшті қабілеті бар екенін көрсетеді. Ауыр мұнайды гидротазалау реакциясы кезінде, әсіресе, оның ерте сатысында осы катализатордың үстіңгі бетінің ауданы, саңылаулардың жалпы көлемі және таралуы айтарлықтай өзгермейді.

Алюминий оксидінен-кремний диоксидінен жасалған тасымалдағышта катализатордың алюминий оксидінің-титан диоксидінің негізіндегі катализатормен салыстырғанда кокстың үлкен шөгіндісі бар. Бірінші асфальт молекулаларының крекинг кушейтетін қышқыл учаскелері және демек, Кокс тузілуі орын алуы мүмкін. Микроорганизмдердің белсенділігі бойынша нәтижелер, сондай-ақ, алюминий тотығы-кремний диоксиді тасымалдағышындағы СоМо катализаторының жоғары бастапқы белсенділігіне қарамастан, ол циклдің жылжуына қарай тез азаяды. Сонымен қатар, 4.15с-суретте катализатордың ТӨБ-ы белсенділік жою кезінде айтарлықтай өзгереді. Алюминий оксидінен жасалған тасымалдағыштағы А катализаторы ГДС және ГДМ өте жоғары белсенділігін көрсетеді. Бұл катализаторда кокс пен ванадий шөгуі де жоғары. ГДС тиофен белсенділігінің нәтижесі пайдаланылған катализаторлар олардың белсенділігін төмендетеді. Алайда, бұл катализатор қалпына келгенде, ол жаңа катализатор ретінде ГДС барлық дерлік белсенділігін қалпына келтіреді. Осылайша, негізінен бұл катализатордың белсенділігін жоюы кокс шөгуін тудырады деп болжанады. Жаңа, пайдаланылған және регенерацияланған катализаторлардың ТОБ-ы А катализаторының саңылауды құрылымы белсенділігін жоюымен күрт өзгеретінін көрсетеді; алайда саңылаулардың құрылымы көміртегі пайдаланылған катализатордан шыққан кезде жаңасындағыдай болады (4.15 а суреті). 4.2-кестеде пайдаланылған А катализаторында кокс және ванадий шөгінділері жоғары екендігі көрсетілген. Осылайша, бұл саңылаулар құрылымының өзгеруі негізінен кокстың түзілуімен байланысты екенін көрсетеді. Кокстың шөгуіне байланысты осы катализатордың белсенділігі де күрт төмендейді және бұл кокс өртеу кезінде жойылғанда, катализатор өзінің бастапқы белсенділігін қалпына келтіреді. Бұл, сондай-ақ, металдың көп шөгүіне қарамастан, оның белсенділігін жоюына қатыса алмайтынын білдірмейді.

Басқа енгізілген катализаторлар үшін (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> және Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) белсенділік жоюы орташа. Регенерацияланған катализаторлардың ГДС тиофен белсенділігі (В және С) тиісті жаңа катализаторларға қарағанда төмен. Кокс пен металдардың шөгінділері белсенділігін жоюға қатысады және В мен С катализаторлары үшін ГДС белсенділігін төмендетеді. Белсенділігін жоюының ерте кезеңі сөзсіз деп болжануда және оның себептері катализатор түріне байланысты түрленуі мүмкін. Катализатор реакцияның басында өте белсенді және сондықтан конверсия жоғары. Реакцияның ерте сатысында кокс негізінен катализатордың сыртқы бетінде тұнады. Жұмыс барысында кокс біртіндеп катализатор бөлшектерінің ішкі қуысына өтеді. Демек, белсенділік жою екі құбылыстың нәтижесінде болуы мүмкін, олар: саңылау аузының бітелуі және ядроның улануы – катализатор саңылауларының құрылымына байланысты. Катализатордың аздаған бөлігі үшін белсенділігін жоюының саңылаулар аузының бітелуі арқылы жүреді.

Екінші жағынан, көлемді катализатор ядроның улануымен белсенділігін жояды. Алайда шикізаттан алынатын металдар катализатордың бетіне біртіндеп шөгеді. Гидротазалау реакциясының ерте сатысында, металдың шөгуі өте төмен болған кезде, металл сульфидтері ұсақ саңылаудың мойнын бітемей, бөлшектің ішкі белсенді бөліктерін жабуы мүмкін және бұл катализатордың белсенділігін жоюын тудырады (Майти және бірл. авт., 2007ж.). Осылайша, бұл нәтижелер кокс пен металдың шөгуі белсенділігін жоюының ерте сатысының себебі екенін көрсетеді. Дегенмен, олардың әсері әртүрлі катализаторлар үшін бірдей емес болуы мүмкін. Алюминий тотығы бар тасымалдағыштағы катализатор үшін металдардың шөгуінің теріс әсері жоқ, ал кокс пен металдар алюминий тотығы-титан диоксиді және алюминий тотығы-кремний диоксиді тасымалдағыштарындағы СоМо катализаторларын белсенділігін жоюыға қатысады. Көміртегі тасымалдағыштағы катализатор үшін катализаторлардың белсенділігін жоқа қатализатор үшін катализаторлардың белсенділінағы катализатор үшін қатализатор үшін қатализаторлардың белсенділігін жоқа қатализатор үшін қатализатор үшін қатализатор үшін қатализатор үшін қатализатор үшін қатализаторлардың белсенділігін жоқсады. Көміртегі тасымалдағыштағы катализатор үшін қатализаторлардың белсенділігін жоқоының себебі анық емес. Алайда бұл катализатор үшін саңылаулар құрылымының күрт өзгергені байқалады және бұл негізінен кокстың шөгуінен болады. РЭМ талдауынан ванадий сульфидінің аз диаметрі салдарынан жер бетінде шөгуі мүмкін. Гуалда және Каштелян (1996ж.) металл сульфидтері мен кокс NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторының ГДМ-сипаттамаларын белсенділігін жоқының атап өтті, бірақ металдармен белсенділік жоюдың бастапқы кезеңінде де байқалады.

# 4.3.3 Қорытынды

Бастапқы кезеңде белсенділік жою себептері ауыр шикі мұнайды пайдалана отырып, түрлі енгізілген катализаторларда зерттеледі. СоМо катализаторларын дайындау үшін төрт түрлі тасымалдағыш (алюминий тотығы, алюминий тотығы-титан диоксиді, алюминий тотығы-кремний диоксиді және көміртегі) қолданылады. СоМо/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> жаңа катализатордың ГДС тиофен белсенділігі ең жоғары болып табылады және пайдаланылған катализатор үшін күрт төмендейді. Алайда, регенерацияланған катализатор жаңа катализатордың i с жүзінде белсенділігіне тең белсенділік танытады. Жаңа және регенерацияланған катализаторлардың i с жүзінде белсенділігіне тең белсенділік танытады. Жаңа және регенерацияланған катализаторлардың тӨБ-ы, сондай-ақ, екі катализатордың де саңылаулардың бірдей таралымы бар екенін көрсетеді. Бұл СоМо/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы үшін белсенділік жою себебі негізінен кокстың шөгуі болып табылады. Екінші жағынан, кокс пен металл сульфидтерінің шөгуі СоМо/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> және СоМо/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> катализаторлардың белсенділігі барлық катализаторлардың арасында ең төмен болып табылады. Алайда, оның ГДС тиофен өнімділігі аралас оксиді бар тасымалдағыштағы қатализаторлардың арасында ең төмен болып табылады. Алайда, оның ГДС тиофен өнімділігі аралас оксиді бар тасымалдағыштағы қатализаторға қарағанда төмен. Бұдан басқа, көміртек тасымалдағыштағы пайдаланылған катализатор тиофен белсенділігін көрсетпейді.

# 4.4 «МАЙЯ» ШИКІ МҰНАЙЫН ГИДРОТАЗАЛАУ КЕЗІНДЕ КӨМІРТЕГІ МЕН МЕТАЛДЫҢ ШӨГУІ

# 4.4.1 Катализаторды дайындау, бағалау және сипаттамаларын анықтау

Алюминий тотығы бар молибден негізіндегі катализаторлар ылғал сыйымдылығы бойынша сіңдіру әдісімен дайындалды. Со(Ni)Мо промоторлы катализаторлар, сондай-ақ, бірге сіңдіру рәсімін пайдалана отырып дайындалды. Соңғы катализаторлар түнде 120°С болғанда кептірілді және 450°С болғанда 4 сағат бойы қыздырылды.

Сульфидті катализатордың белсенділігін сынау жоғары қысымның қозғалмайтын қабаты бар реакторда жүргізілді (4.8-сурет). Катализатор орнында диметилдисульфид, тікелей айдалатын дизельді отын және сутегі қоспасымен сульфидтелді. Реакторға мөлшері 3-5 мм тотықты катализатор, SiC тең көлемімен сұйылтылған. Сульфидтеудің соңғы температурасы 320°С болды, ол 2,8 МПа кезінде 5 сағат ішінде тұрақтанды. Сульфидтеуден кейін ағын жұмыс жағдайларын тиісті реттеу арқылы жіберу жүйесіне жіберілді. Катализатордың белсенділігі дизельді отынмен сұйылтылған (50/50% масса) Майя шикі мұнайы және бірінші сығылған Майя шикі мұнайы бойынша тиісінше 380 және 400°С температурада өлшенді. Шикізат қасиеттері 4.3-кестеде көрсетілген.

#### 4.3-КЕСТЕ Шикізат қасиеттері

	Maŭa muni vanoŭv	ГДМ (Майя+дизель, 50/50, салмағы /			
	маия шикі мұнайы	салмақ)			
С, % масса	86.9	84.2			
S, % масса	3.52	2.21			
Ni	49.5	26.21			
V	273.0	124.78			
(Ni+V)	322.5	150.99			
Ca	11.26	5.0			
Mg	2.04	1.01			
Na	44.83	21.2			
К	20.25	10.2			
Fe	2.16	1.02			
Асфальтен, % масса ( <i>n</i> -С <sub>7</sub> ерімейтін)	12.7	8.43			
20/4°С кезіндегі тығыздығы	0.9251	0.88			
Қату температурасы, °С	-30	-15			
Рамскарбон, % масс.	10.87	5.45			
АМИ градустарындағы тығыздығы	21.31	37.09			
Катализатор	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (TK)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (MK), NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (MK)			

Бастапқы материалдар мен өнімдер металдар (Ni, V) үшін жалынды атомдық-адсорбциялық спектрометрия, күкірт үшін ультракүлгін флуоресценция арқылы талданды, ал азот тотықтырғыш жану және хемилюминесцентті әдіспен өлшенді. Асфальтен *н*-пентандағы ерімейтін фракция ретінде анықталады. Микроағынды реакторда сыналған катализатор МҚ белгіленген, ал тәжірибелік қондырғыда сыналған катализатор ТҚ ретінде белгілі. Салыстырмалы белсенділік (СБ) уақытпен ( $X_{\mu\nu}$ ) және осы ЦУ кезіндегі бастапқы белсенділігімен ( $X_i$ ), ұзақтығы 0-200 сағ болатын конверсияның (ГДС, ГДМ және ГДА) қатынасы ретінде анықталады:

$$C\mathbf{E} = X_{\mathrm{IIV}} / X_{\mathrm{i}} \tag{4.6}$$

# 4.4.2 Катализаторлардың сипаттамалары

Беттік ауданы, саңылаулардың жалпы көлемі және СОД жаңа, өңделген және регенерацияланған катализаторлардың Quantachrome Nova 2000 жабдығын пайдалана отырып, -196°С кезінде азот десорбциясыадсорбция әдісімен өлшенді. Катализатордағы коксты талдау тікелей жануды тікелей инфрақызыл анықтау жолымен ASTMC 1408-98 әдісін пайдалана отырып, Leco SC-444 аспабында толуолмен жуылған үлгілердің көмегімен жүзеге асырылды. Жаңа және өңделген катализаторлардың химиялық талдауы индуктивтібайланысқан плазмамен оптикалық эмиссиялық спектрометрия көмегімен металдардың (V, Ni, Mo және т.б.) концентрациясын анықтау мақсатында жүргізілді. Катализаторлар бетінің морфологиясын РЭМ-EDS хT Nova NanoLab 200 (FEI Schottky FEG, 30-1 кэВ) аналитикалық құралы көмегімен элементтік талдау арқылы зерттеді. Үлгілер көмірұстағышқа салынған және суреттерді түсірер алдында жоғары вакуумда (10-5 торр) вакуумдалған. Талдау металл, күкірт және көміртекті бөлу профильдерін алу үшін экструдат радиалды сызығына көлденең жүргізілді.

Сульфидтелген жаңа және өңделген катализаторлар 200 кВ жылдамдататын JEM-2200FS жарық беретін электрондық микроскоппен сипатталған. Жергілікті химиялық талдау және химиялық карталау микроскопқа бекітілген энергодисперстік рентгендік спектроскоптың көмегімен және РЖЭМ-ЭРС комбинациясын пайдалана отырып жүргізілді. Үлгілерді ұсақтап, бөлме температурасында н-гептанда суспендиялап, ультрадыбыстық араластыру кезінде диспергиялады; содан кейін ерітіндіні аликвотты диаметрі 3 мм торлы көміртекті-мыс торына орналастырды. Катализаторлардағы никель мен молибденнің құрамын атомдық-абсорбциялық спектрометрия (ASTM D5863) әдісімен талдады.

Қатты денелі <sup>13</sup>С КП / магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі ЯМР спектрлері <sup>13</sup>С үшін 100,6 МГ ц кезінде жұмыс істейтін және сиқырлы бұрышта 10 кГ ц айналу жиілігі кезінде КП / магиялық бұрышта үлгіні айналдыру 4-миллиметр кең жолақты зондымен жабдықталған Bruker 400 МГ ц ЯМР-спектрометрінде тіркелді. Кептірілген және жұқа ұсақталған үлгінің шамамен 100 мг kel-F қақпағы бар цирконий роторына оралған. Гартман-Ханның 1H–13С келісілген кросс-поляризациясы және қуатты протонды айырым үшін радиожиілік өрісінің тиімді кернеулігі 60-70 кГ ц диапазонында болды. <sup>13</sup>С КП/магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі ЯМР өлшеу үшін типтік параметрлер келесідей болды: тіркеу уақыты 20 мс, қайта зарядтау уақыты 10 с, байланыс уақыты 2 мс, өрістету ені 40 кГ ц.

# 4.4.3 Нәтижелер және талқылау

**4.4.3.1 Шикізаттың қасиеттері.** Шикі мұнай фракциялары еріткішпен деасфальтизациялау жолымен бөлінген, нәтижесінде 4.16-суретте көрсетілген жеке фракциялар анықталған. Асфальтендер хош иісті экстракция арқылы карбендер мен карбидтерден қосымша тазартуға немесе бөлуге болатын қатты зат түрінде шикі мұнайдан алынған. Көміртекті табиғатқа және гетероатомының көздеріне байланысты асфальтен тазарту кезінде белсенділігінің жойылуына негізгі себебі болып саналады (4.17-суретті қараңыз).



4.16-сурет Шикі мұнайды фракциялау және оны химиялық өңдеу жолымен бөлу.



**4.17-сурет** Катализатордың белсенділігінің жойылуы түрлері және олардың тұрақсыздық коэффициенті (нүктелі сызықтармен белгіленген).

Осылайша, кокстың түзілу механизмі негізінен асфальтендердің химиясымен байланысты. Кокстың белсенділігінің жойылуынан басқа, асфальтен фракциясы әдетте гетероатомдардың (күкірт, азот және оттегі) үлкен пайызынан тұрады және шикі мұнай мен қалдықтардағы (Анчита және бірл. авт., 2009ж.) металлорганикалық құрауыштар үшін жасырынуды қамтамасыз етеді. Демек, катализатордың тұрақтылығы асфальтендер мен шикізат құрамымен тығыз байланысты. Асфальтеннің болуына байланысты кокстың түзілуі олефиннің полимерленуінен немесе хош иістендіруден туындаған кәдімгі кокстың түзілуінен ерекшеленетін құрылым болуы мүмкін. Осылайша, цикл басында катализатордың белсенділігін жойылту негізгі көрсеткіштерінің бірі ГДМ және жеңіл қосылыстардың пайда болуын сәйкестендірумен қатар асфальтен конверсиясы болып табылады. Егер бұл конверсия жоғары болса, катализатордың белсенділігінің жойылуы жылдамырақ болады деп күтілуде.

**4.4.3.2 Белсенділікті анықтау.** Тозу әсерін зерттеу үшін катализаторлар 380 және 400°С кезінде сыналды. Екі катализаторлардың әрқайсысында циклдің өту шамасына қарай әртүрлі белсенділікті үздіксіз бақылап отырды. 4.18-суретте CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> микроағынды және стендтік катализаторларының салыстырмалы белсенділігі (тиісті бастапқы белсенділікке нормаланған) сәйкесінше 125 және 200 сағ тозу уақытының функциясы ретінде көрсетілген. Екі температура циклмен тозуды көрсетті. Бастапқы белсенділік 12 сағаттан кейін хабарланған, катализатор алғашқы 50 сағат ішінде тез белсенділігін жояды, содан кейін өзінің белсенділігін, әсіресе, ГДС пен ГДМ-ге қатысты сақтап қалды. Катализатордың белсенділігі екі түрлі технологиялық қондырғы үшін зерттелді. Майя шикі мұнайымен дизель отынының 50%-дық сұйылту шикізаттағы асфальтендер құрамының өзгеруінен туындады. Жеңіл көмірсутектерді сұйылтқыш ретінде пайдалану асфальтендердің ерімеуіне алып

келді, ал дизельді сұйылтқыш ретінде пайдалану кезінде тұрақтылық әсері байқалмады (Райо және бірл. авт., 2004ж.). Белсенділіктің нәтижелері (380 және 400°С кезінде) катализаторлар циклдің өтуіне қарай белсенділігін жойғандығын көрсетті.



**4.18-сурет** Циклдің өту шамасына қарай СоМо/Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> микро ағынды және (b) стендтік катализатордың салыстырмалы белсенділігі (a).

Алайда белсенділігінің жойылу тәртібі шикізаттың екі түрі үшін бірдей емес, бұл бастапқы шикізаттың катализаторға әсерін көрсетеді. Белсенді нәтижелер СоМо және NiMo негізіндегі катализаторлар үшін 380°С кезінде сұйылтылған бастапқы материалмен (Майя және дизель) алюминий тотығымен салыстырылады, мұнда СоМо неғұрлым жоғары катализаторы ГДС және ГДМ үшін ең жақсы конверсияны көрсетті, ал NiMo катализаторы ГДА және ГДН үшін ең жақсы конверсияны көрсетті, онда соңғы реакция сутектендіру функциясы болып табылады (4.19-суретті қараңыз). Алайда, 6 және 60 сағат ішінде белсенділіктің өзгеруі бойынша катализаторлар (СоМо/NiMo) құрамын салыстыру маңызды болмады, бұл екі катализаторда да металл мен көміртектің шөгуі бірдей екенін көрсетті.



**4.19-сурет** Катализатор құрамының микроағынды реактордағы Майя сұйылтылған шикі мұнайын гидротазалауға әсері.

**4.4.3.3 Пайдаланылған катализатордың сипаттамаларын анықтау.** Со-Мо/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> белсенділігі жойылған катализатордың үлгілері табиғатты және белсенділік жою түрлерінің санын сәйкестендіретін РЭМ-ЭРС, ЖТЭМ және ЯМР көмегімен сипатталған. Сипаттамаларды анықтау мәліметтері келесі бөлімдерде берілген.

Химиялық талдау және катализаторлардың құрылымдық қасиеттері. Шикізатқа, микро- және тәжірибелік қондырғыларға байланысты кокс және металл профилдерін талдау үшін қондырғыны пайдалану шарттарына байланысты өзгерістерді көрсеткен, жүктелмеген пайдаланылған катализаторлар сипатталған. Катализатор белсенділігінің физикалық жоғалуы саңылаулардың ішінара немесе толық бітелуін тудыратын кокс пен металдың жиналуынан болады. Белсенділігі жойылған саңылауларды коксты жағу арқылы ішінара қалпына келтіруге болады, бірақ металл жиналған саңылаулар қалпына келтірілмейді. МҚ үшін БМА-ның жалпы шығындары шамамен 60%-ды құрады, сонымен қатар, ТҚ үшін – шамамен 65%, баламалы үрдіс сондай-ақ, саңылау көлемі ушін көрсетілді (4.4-кестені қараңыз). Кокс пен металдардың белсенділігінің жойылуына әсерін бөлу үшін өңделген катализаторлар ауада регенерацияланды, ал көміртекті 8 сағат ішінде 600°С-та өртеу арқылы алып тастады. Белсенділік жою пайызы жаңа, өңделген және генерацияланған катализаторлардың құрылымдық қасиеттерін пайдалана отырып есептелген. Бұл есептеу шамамен 14% металл ТҚ блогында және шамамен 11% металл МҚ блогында тұндырылғанын көрсетеді. Екінші жағынан, металдардың сандық талдауы 4.5-кестеде берілген. Құрылым құраушы қасиеттердің нәтижелері металдар саңылауға көп әсер ететінін көрсетті, ал кокс негізінен катализатордың бетінде шөгеді, ол регенерация кезінде жойылады, бұл металл шөгінді металдарға эсер етпейді. Бұл нәтижелер металдардың шөгіндісі көп мөлшерде болатынын көрсете отырып, металдардың сандық талдауын толықтырады.

4.4-кесте Жаңа, пайдаланылған және регенерацияланған катализатордың құрылымдық	қасиеттері,
беттегі белсенділік жоюы және саңылаулардың жалпы көлемі	

Катализатор	CoMo/A	l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (МҚ)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TK)		
	БМА (м <sup>2</sup>	2/г) СК (мл/г)	БМА (м²/г)	СК (мл/г)	
Жаңа	183.6	0.3173	183.6	0.3173	
Пайдаланылған	72.25	0.150	65.0	0.1423	
Регенерацияланған	131.0	0.2112	145.0	0.2517	
% белсенділінің жойылуы (жалпы)	60.65	52.73	64.60	55.15	
(% шығындар, кокс+металдар)	(32.0+28	.65)(19.29+33.44)	(43.47+21.02	2) (34.48+20.67)	
қалпына келтіру %	71.35	66.56	78.98	79.33	
Металл, % белсенділігінің жойылуы	10.70	13.84	14.38	24.17	
Металл, % белсенділігінің жойылуы	89.30	86.16	85.62	75.83	

БМА / жаңа катализатор БМА × 100 = % кокстың БМА жоғалтуы + % металдың БМА жоғалтуы. % қалпына келтіру = қалпына келтірілген катализатор БМА/жаңа катализатор БМА × 100. металдың белсенділігінің жойылуы = % қалпына келтіру - % белсенділік жойылуы (жалпы).

Катацизаторцар	% Ma	20					%	%
Кагализаторлар	70 Macc.						метал.	көміртек
					Wonner	Жалпы		
	Ni	V	Fe	С	малпы	(металл +		
					металл	көміртек)		
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TK)	0.30	1.39	0.08	13.3	1.78	15.07	11.78	88.22
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MK)	0.14	0.56	0.02	8.66	0.72	9.378	7.66	92.34
NiMo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.31	0.00	11.0	0.48	11.46	4.01	95.99
CoMo-Al,O,	0.08	0.43	0.00	10.5	0.51	11.01	4.63	95.37

РЭМ-ЭДС талдауы ауа әсеріне ұшыраған пайдаланылған катализаторлар РЭМ-ЭДС арқылы өлшенген, ал 4.20-суретте сыртқы экструдаттардың сызықтық талдауы көрсетілген. Шөгінді бөлшектер сапалы әдіспен өлшенді, ол кезде тәжірибелік қондырғының пайдаланылған катализаторында (4.20 а суреті) микроқұрылғыға қарағанда металдар мен көміртекті тұндыру үшін элементтердің жоғары деңгейлерінің едәуір саны табылды (4.20 b-сурет). ЭДС-РД нәтижелерінің негізінде пайдаланылған катализаторлар MoS<sub>2</sub>–xO<sub>x</sub> гипотетикалық формуласы бар жартылай оксисульфидирленген фазада, мұнда *х* мәні бірлікке жақын (Рана және бірл. авт.,

2004ж.). Бір қызығы, беттік көлденең қима сызығының микрозондты талдауының таралуы V экструдер жиектерінде тұндырылатының көрсетті, ал Ni 4.21-суретте көрсетілгендей сызық бойымен салыстырмалы түрде біркелкі бөлінген. Металдардың шөгуі көміртекті материалдың шөгуінен әлдеқайда баяу болуы мүмкін. Атап айтқанда, V-металл әдетте жер бетінде шөгіледі, ал Ni біркелкі бөлінген, бұл Ni диффузиясы катализдік айлақтарда немесе учаскелерде тереңірек екенін көрсетеді. Металдардың шөгуінің таралуы көп жағдайда Ni және V кешендерінің құрылымдық айырмашылықтары 4.22-суретте көрсетілген металдың қолда бар пішінімен байланысты. V-металл ванадий порфириндерінде атом V полярлық оттегімен бірге үлкен сақиналық жазықтыққа ие бола отырып, ортасында жоғарыға қарай орналасатын (VO)+2 ретінде кездеседі. Сонымен қатар, оттегінің полярлық табиғаты катализатордың/тасымалдағыштың бетіндегі V-металл кешенімен оңай өзара әрекеттесе алады және тез жойылады, бұл ванадий сульфидінің бетінде шөгуіне әкеледі. Алдыңғы зерттеулер сондай-ақ, V координациясының 0,164 нм кезінде бір О, 0,214 нм кезінде төрт N бар екенін көрсетті, ал 0,196 нм кезінде бір N (немесе O), ал Ni координациясының 0,209 нм кезінде алты N бар екенін көрсетті. Демек, лигандтардың координациялық байланыстары арасындағы құрылымдық геометрияның және қашықтықтың өзгеруі Ni және V металдарды алып тастаудың әртүрлі реакциялық қабілетін тудырды. Демек, никель порфириндері катализатор тесігіне оңай еніп, және гидротазалауға ұшырайды, бұл катализатордың ішінде де, сыртында да Ni-дің гомогенді таралуына әкеледі (Рана және бірл. авт., 2005ж.). Екінші жағынан, Ni кешені төмен полярлы және шағын сақиналы жазықтыққа ие, бұл Ni порфириндердің тiптi, катализатордың ұсақ саңылауларына салыстырмалы түрде оңай енуі мүмкін екенін көрсетеді және гидротазадан кейін қалған Ni сульфидтері біркелкі бөлінеді. Демек, пі кешені молекулаларының диффузиясы V диффузиядан жақсы, ол сондай-ақ, оны молекулалық өлшеммен және шын мәнінде, дикеллеудің баяу кинетикалық жылдамдығымен түсіндіруге болады. Осылайша, жаңа катализаторлардың текстуралық жыныстарының диаметрі неғұрлым көп болса, соғұрлым көміртегі мен металл көп шөгеді, демек, катализатордың металды ұстап тұру қабілеті жоғары болады (Анчита мен бірл. авт., 2005ж.).



**4.20-сурет** Екі түрлі пайдаланылған катализатор-экструдаттың (а) беттерін тәжірибелік қондырғыда (ТҚ) және (b) микроқондырғыда (МҚ) РЭМ-ЭРС элементтік микрозондты талдау



**4.21-сурет** Тәжірибелік қондырғының (ТҚ) пайдаланылған катализаторы үшін РЭМ-ЭДС сызықтық талдауында тұнған V және Ni радиалды талдау.



4.22-сурет V (а) және Ni (b) порфирин молекулалары арасындағы құрылымдық айырмашылықтар.

Сондай-ақ, металлдар саңылаудың сағасының түйіршіктеріне барынша жақын жиналатыны айқын болды. Демек, саңылаулардың бітелуіне байланысты дезактивация катализатордың саңылаулар желісі бөлігінің қолжетімділігінің және кедергі саңылауы арқылы реагент молекуласын тасымалдау жылдамдығының азаюының нәтижесі болып табылады. Белсенділіктің төмендеуін тудыратын металдар негізінен Ni және V болып табылады, олар асфальтенде металл порфириндер түрінде кездеседі (Рана және бірл. авт., 2007ж.). Катализатор саңылауындағы металл порфириндердің диффузиясы ГДМ белсенділігіне әсер ететін маңызды фактор болып саналады. Сонымен қатар, металл порфириндерінің (никель және ванадий) реактивті құрылымы бар, ол гидротазалау жағдайында жоғары реакциялық қабілеті бар. Жоғарыда аталған екі фактор ГДМ реакциясында негізгі рөлді атқарады және металимен тұнған сульфидті бөлшектер катализатордың сыртқы бетінде айқын көрінеді. Шөгу катализатордың сыртқы бетінде металдың біркелкі жиналуын тудырады, бұл ақыр соңында сағаға жақын саңылау ойығының азаюына әкеледі, бұл саңылау аузының бітелуі ретінде белгіленеді. Саңылау аузының бітелуіне байланысты катализатордың сипаттамалары төмендейді, өйткені реагенттің молекулалары катализаторға немесе терең каталитикалық учаскелерге ене алмайды. V металл сыртқы бетінің шетіне жақын шоғырланады.

ПЭМВР сипаттамаларын анықтау. Ni және V шөгуден басқа, Fe, Mg, Na және P сияқты басқа металдар аз мөлшерде шөгедi, бұл жарық түсiретiн электрондық микроскопияның талдауымен расталады. Металдардың таралуы 4.23-суретте көрсетiлгендей сканерлейтiн жарық түсiретiн электрондық микроскопиямен расталады. Пайдаланылған катализатордың бетiнде көмiртек пен гетероэлементтердiң болуы наноөлшемдi ауқымда айқын байқалады. Карталау арқылы көмiртек ванадий мен никель жүретiн үлгiнiң негiзгi компонентi болып

табылады. Фосфор және натрий, темір және кальций сияқты металдар біркелкі бөлінбеген және көміртекпен салыстырғанда аздаған пайыздық қатынаста болады. РЖЭМ картографиялық талдауы орта диаметрі 5 нм-ге жуық түрлі өлшемдегі бөлшектердің кең таралуын көрсетті. Бұл сондай-ақ, жарық учаскелердегі энергодисперсиялық спектроскопияның көмегімен және нәтижелерді шектес графит фонымен салыстыру жолымен бағаланды. Бұл сондай-ақ, металдың тұндыру жылдамдығы металдан металға түрленетінің көрсетеді, бұл Ni- және V-порфирин түріндегі құрылымдағы айырмашылықтарға байланысты болуы мүмкін, өйткені ванадий жағдайында онымен катализатордың бетімен берік байланыс жасайтын оттегінің перпендикулярлы атомымен байланысты, ал никельдің осы оттегі байланысы жоқ. Металл бөлшектері (V<sub>x</sub>S<sub>x</sub> немесе Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub>) катализатордың бетінде кейбір автоматты каталитикалық белсенділікті қамтамасыз етеді. Әдетте металл сульфидінің бұл түрлері кейбір катализдік белсенділікке ие болуы мүмкін, бірақ молибден сульфидіне (MoS<sub>2</sub>) қарағанда салыстырмалы түрде белсенділігі аз. Катализаторда металлдың көп шөгуі MoS<sub>2</sub> учаскелерін бұзады деп болжанады.



**4.23-сурет** Пайдаланылған гидротазалау катализаторының (ТҚ) (С*k*), ванадий (V*k*), никель (Ni*k*), кальций (С*ak*), күкірт (S*k*), калий (P*k*) және кремнезем (Si*k*) таңдалған аймағында металл бөлшектердің таралуын көрсететін РЖЭМ химиялық карталары.

ЖЭМ талдауы, сондай-ақ, пайдаланылған катализаторда MoS<sub>2</sub> түріндегі катализдік учаскелердің болуын растайды. ЖЭМ салыстыру үшін-өңделген және жаңа катализаторлардың бейнелері 4.24-суретте келтірілген. Жаңа катализатор орташа ұзындығы 2,2 нм болатын MoS<sub>2</sub> көп қабатты (3-4) төсемін көрсетті, ал MoS<sub>2</sub> көп қабатты төсем өңделген катализатор үшін байқалмады, сондай-ақ, қабат ұзындығы көміртекпен немесе металдармен жабылған немесе монокристалл түрінде (бір қабат) қалатын 3,1 нм жуық болды. Түсіру кезінде пайдаланылған катализатор ауада 2-3 минут бойы ұсталынды, бұл күкірттің оттегімен алмасуына және қабат өлшемінің сәйкес өзгеруіне әкелуі мүмкін. Соған қарамастан, өңделген катализатор MoS<sub>2</sub>-ді салыстырмалы толықтыруды көрсетті, бұл тұнған бөлшектер MoS<sub>2</sub>-ді немесе каталитикалық белсенді бөліктердің деформациялануын көрсетті. Демек, бірнеше басқа металл сульфид объектілері бар бұл ішінара қабаттар ауыр шикі мұнайдың әсеріне ұшыраған өңделген катализаторда көрінеді.

Гидротазалау кезінде қатты бөгде бөлшектер (көміртегі және металл сульфидтері) тұндырылып, бар MoS2 катализдік бөліктерін байлап отырды. Металдардың тұндырылған сульфидтері (Ni және V) микрокристалды сульфид түрінде көрінеді, олар MoS2 орнына жақын жерде, негізінен ГДМ катализдік реакциясына байланысты шөгіледі деп күтілуде. Металл сульфидтері нақты анықталған жоқ, осылайша, олар сондай-ақ, кейбір катализдік белсенділік болуы мүмкін деп болжам. Алайда, ПЭМВР нәтижелері Вогелар мен бірлескен авторлар зерттеулерінің нәтижелерімен келіспейді. (2010ж.) тиофендік және пайдаланылған АМО катализаторлары бойынша, өйткені авторлар жаңа және өңделген катализаторлар арасында айқын айырмашылықтарды таппаған. Екінші жағынан, қолданылған катализдік фазаларға көміртекті материалдардың шөгуі дезактивацияның және катализдік учаскелерді жабудың негізгі себебі болып табылады. Алайда кокстың шөгуі негізінен катализатордың белсенділігін жоюды өтеу және өнімнің конверсиясы мен іріктелуін қолдау үшін үнемі жоғарылайтын реактордың температурасына байланысты.



4.24-сурет Жаңа сульфидті (а) және пайдаланылған катализатордың (b) (ТҚ) үлгілік бейнелері.

*ЯМР сипаттамаларын анықтау.* Майя шикізатын гидротазалау құрылғысының микро- және тәжірибелік жұмысы кезінде шөгінді кокстың химиялық табиғаты мен құрамын анықтау үшін диполярлы дефазойцияның ЯМР бар КП магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі <sup>13</sup>С және КП магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі пайдаланылды. 4.25-суретте СоМо үлгілерінде коксты айнымалы жүктеумен микро- және тәжірибелік қондырғылардың жұмыс уақытында алынған катализатордың төрт үлгісі үшін КП магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі 13С спектрлері көрсетілген. ЯМР <sup>13</sup>С спектрінде 0-ден 70 с./млн. дейін және 90-нан 180 С./млн. дейінгі аймақта алифатты көміртектерге (хош иісті сақинаға қосылған қаныққан және бүйір тізбектері) және хош иісті (протондалған және протондалмаған) көміртектерге жатады. Барлық төрт спектрде кокс шөгінділерінің хош иісті және алифатты көміртегінің есебінен екі бірдей кең жоғары деңгейлер жиыны байқалады. Микроконтроллер үлгілерінің спектрлерін салыстыра отырып, микроконтроллер үлгілерінің екі ерекшелігін бөліп көрсетуге болады.



**4.25-сурет** Алюминий тотығы негізіндегі пайдаланылған катализаторларға енгізілген КП/магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі <sup>13</sup>С Кокс ЯМР спектрлері: А: (a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MK); (b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TK). В: (a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MK); (b) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MK). С: пайдаланылған катализаторларға салынған 40 кокс диполярлық дефазалау уақыты кезінде: (a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MK); (b) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MK); (b) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MK).

Алифатты көміртектерге сәйкес келетін шыңның қарқындылығы эксперименттік жұмыстар барысында алынған кокс шөгінділерінде хош иісті көміртектермен салыстырғанда айтарлықтай төмендейді. Пайдаланылған катализаторлар үлгілерінің ЯМР <sup>13</sup>С спектрлерінде тағы бір ерекше айырмашылық СоМо үлгілерімен салыстырғанда NiMo катализаторының өңделген үлгілерінде сигнал/шу спектрлерінің неғұрлым жоғары қатынасы болып табылады.

Тәжірибелік қондырғыны пайдалану кезінде алынған СоМо катализаторы жағдайында кокс шөгінділерінің саны NiMo катализаторының үлгісімен салыстырғанда екі есе жоғары болса да, хош иістілік мәні мүлдем қарама-қарсы үрдісті көрсетеді. СоМо үлгілеріне арналған кокстың хош иісі микро- және тәжірибелік қондырғылардың жұмысы кезінде алынған өңделген катализаторлар үшін тиісінше 0,45 және 0,52 құрайды. Бұл тәжірибелік қондырғыны пайдалану кезінде шөгінді кокс негізінен микрокондырғының жұмысымен (380°С) салыстырғанда анағұрлым жоғары жұмыс температурасының (400°С) салдарынан хош иісті болып табылатынын көрсетеді.

Кокс молекуласының табиғатын тұтастай көрсететін кокс үлгісінің хош иісі NiMo (Саху және бірл. авт., 2004 ж.) үлгісіне қарағанда СоМо үлгісі үшін айтарлықтай жоғары болуы тиіс. NiMo катализаторының үлгілері СоМо катализаторларымен салыстырғанда жақсы гидрирлеу функциясына ие болғандықтан, кокс NiMo үлгісі үшін аз хош иісті сипатқа ие болуы тиіс. Керісінше, СоМо үлгісі жағдайында Кокс шөгінділерінің хош иістілігінің төмен мәні кокс молекулаларының кейбірі көрінбейтін, әсіресе, кросс-поляризацияның сәйкессіз спектрінде периконденсацияланған сақиналы құрылымдарды қалыптастырғанымен байланысты болуы мүмкін. Бұл шөгінді кокстың барлық үлгілерінің ЯМР ОИВ/магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі <sup>13</sup>С спектрлерінің 90%-дан астамы хош иісті сипатқа ие болуымен расталады. Диполярлы дефазалау уақыты 40 с кезінде екі пайдаланылған катализатордан кокс шөгінділерінің ЯМР КП/магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі <sup>13</sup>С

диполярлы кері фазалану спектрі 4.25-суретте көрсетілген. Протондалған хош иісті көміртектер 40 с арқылы диполярлык дефазаланудың күшті фазасына ие және тек көміртектің бақыланатын атомдары көміртектің протондалмаған хош иісті атомдары болып табылады. Бұл спектрлерде әр спектрдің алифатты аймағында белгілі бір рұқсат байқалады. Алайда, олардан қандай да бір сандық ақпаратты алу қиын. Эксперименттік қондырғылардағы кокс шөгінділері жоғары хош иісті болса да, олар қышқыл катализаторлар жағдайында Кокс шөгінділерімен салыстырғанда айтарлықтай аз хош иісті. Бұл сондай-ақ, СоМо катализаторындағы төмен хош иісті кокс жеңіл көмірсутектердің (яғни, парафиндер) қатысуымен асфальтендердің жүріс-тұрысымен және/немесе төмен хош иісті кокс бар NiMo катализаторы орындайтын гидрирлеудің күшті функциясымен байланысты болуы мүмкін. Бұдан басқа, жеңіл парафин көмірсутегі асфальтенмен байланысқа түскенде, ол қатты бөлшектер түрінде тұнады, ол кейіннен кокс ретінде әрекет етеді. Осылайша, кокс идентификациясы мулдем өзгеше, себебі асфальтен қасиеттері кокс қасиеттеріне өте ұқсас. Асфальтендер, жауын-шашын және кокс құрамдарының арасында өте шамалы айырмашылық бар, бұл сутегі мен көміртегі құрамының арақатынасымен расталады: 1-1,2>0,98–0,9>0,7–0,3. Бұл қатты бөлшектерді анықтау температура мен қысымның ұзақ әсер етуі мүмкін мұнай өңдеу зауыты жағдайында қиын болады. Сондай-ақ, пайдаланылған катализатордағы сутегі мен кокс көміртегінің арақатынасы гидротазаланған асфальтенге қарағанда жоғары, тіпті, бастапқы асфальтпен салыстырғанда бірнеше есе жоғары, бұл гидрирлеудің жарықтары мен күшті каталитикалық функцияларының болуымен байланысты болуы мүмкін.

# 4.4.4 Қорытынды

Ауыр мұнай мен қалдықтар катализаторының белсенділігінің жойылуының катализатордың құрылымы мен жай-күйіне қарай үнемі өзгеретін құбылыс болып табылады, бұл катализатордың бетінде белсенді учаскелердің жоғалуына және демек, өнімділіктің төмендеуіне әкеледі. Сәйкесінше, катализатордың белсенділігінің жойылуы бірқатар жағымсыз химиялық және физикалық өзгерістердің нәтижесі болып табылады. Гидротазалау реакциясы кезінде кокстың түзілуі катализаторды белсенділікті жою және реактордың бітелуі үшін сыни нүкте болып табылады, бұл реактор қысымының төмендеуіне немесе бітелуіне әкелуі мүмкін. Кокстың зиянды әсеріне тасымалдағыштың саңылау санының азаюы жатады, бұл диффузиялық шектеулерге алып келеді және ақырында белсенді учаскелерге қолжетімділікті шектейді. Беттің бастапқы ауданының 20-30%-ға жуығы кокстың шөгуі нәтижесінде жоғалады. Ванадийдің пайдаланылған катализаторда шөгуі беттен салыстырмалы түрде көп, ал Ni катализатор бойынша тереңірек бөлінеді. Ni және V қашықтау ванадийдегі оттегі атомымен және оның порфиринді ванадий құрылымына әсерімен байланысты әртүрлі сипатты көрсетті.

# 4.5 АУЫР МҰНАЙҒА АРНАЛҒАН NiMo/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ГИДРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

# 4.5.1 Пайдаланылған катализаторлардың үлгілері

Төрт тасымалдағыш кремнезем құрамын өзгертетін гомогенді тұндыру әдісімен синтезделді және тасымалдағыштағы тиісті төрт никель-молибден катализаторы ылғалдылықты бастапқы сіңдіру әдісі арқылы дайындалды; материалдарды пайдалану және синтездеу шарттары туралы толығырақ басқа көздерден табуға болады (Лейва және бірл. авт. 2012ж.). Пайдаланылған NiMo/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторлары жоғары ағынмен тот баспайтын болаттан (1,3 см, ішкі диаметр) қозғалмайтын қабаттағы құбырлы реакторда жүргізілген Майя (21,31 МПа, 12,7% асфальтен массасы, 322 с./млн. Ni + V, 3,52% күкірт массасы) шикі мұнайын гидротазалаудан кейін алынды. Реакция кезінде жұмыс шарттары келесідей болды: температура 380°С, қысым 5,4 мПа, ССКЖ 1,0 с<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> майға қатынасы 356 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> және ЦУ 204 с. Пайдаланылған катализаторлар гидротазалаудан кейін реактордан түсірілді және Сокслет әдісі бойынша толуол/гептан қоспасымен (2:1) 96°с кезінде 8 сағат бойы жуылды. Мұнда және одан әрі пайдаланылған катализаторлар NiMoSA-5-S, NiMoSA-10-S, NiMoSA-25-S және NiMoSA-50-S ретінде белгіленген, мұнда сан (5, 10, 25, 50) тасымалдағыштағы кремний диоксидінің құрамын білдіреді.

#### 4.5.2 Катализаторлардың сипаттамалары

4.5.2.1 Электродисперстік рентгендік сәулеленудің электрондық микроскопиясы. Пайдаланылған катализаторлардағы никель мен ванадийдің дисперсиясын, сондай-ақ көміртегі құрамын РЭМ-FIB хТ Nova

NanoLab 200 аналитикалық аспабының көмегімен, сканерлейтін электрондық микроскоп (РЭМ-ЭРС) бар энергия жоюшы рентгендік талдауды пайдалана отырып анықтады.

**4.5.2.2 Құрылымдық қасиеттер** Сұйық азот (-196°С) температурасы кезінде азотты адсорбциялық десорбциялық талдау Quantachrome 4000 қондырғысында жүргізілді. Талдау алдында түйіршіктер вакуумда 350°С кезінде 3 сағат бойы газсыздандырылды. БЭТ салыстырмалы бектейі, саңылаулардың жалпы көлемі және ТӨБ БДХ әдісімен алынған.

**4.5.2.3 Атомдық абсорбция (АА).** Никель мен ванадийдің құрамы АА сериялы SOLAAR спектрометранализаторын пайдалана отырып, атомдық абсорбция әдісімен өлшенді. Мүмкін болатын органикалық материалды жою үшін қатты үлгілер 550°С дейін қыздырды. Осыдан кейін үлгілер қышқыл қоспаға (HCl/ HNO<sub>3</sub>) толығымен ерігенше қыздырылған. Соңында олар сүзіліп, талданды.

**4.5.2.4 Фурье түрлендірілген инфрақызыл спектроскопия: СО адсорбциясы.** Жаңа сульфидтелген және өңделген катализаторлар төмен температурада (-196°С) СО кіші дозаларының санын 133 МПа тепе-тең қысымға дейін ұлғайта отырып, СО адсорбциясын пайдалана отырып зерттелді. Спектрлер МСТ детекторымен жабдықталған, 4 см<sup>-1</sup> ажыратымдылықты Nicolet 710 FTIR спектометрін қолдана отырып сканерленді. Салыстыру үшін барлық спектрлер 10 мг/см<sup>2</sup> дискіге нормаланған. Катализаторды сульфидтеу процедурасы туралы толық ақпарат басқа әдебиетте келтірілген (Лейва және бірл. авт. 2012ж.).

**4.5.2.5 Кумол гидрокрекингі.** Кумол гидрокрекингінің реакциясы атмосфералық қысым және 400°С кезінде жұмыс істейтін ағынды шыны реакторда жүргізілді, оған 200 мг катализаторлар жүктелді (4.9-сурет). Реакция алдында катализаторлар 400°С кезінде 3 сағат ішінде CS<sub>2</sub>-мен қаныққан 50 мл/мин сутегі ағынында сульфатталған.



4.26-сурет Пайдаланылған катализаторларда кремнезем құрамының РЭМ-ЭРС профилдері

# 4.5.3 Нәтижелер және талқылау

**4.5.3.1 Растрлық электрондық микроскопия.** РЭМ-ЭРС NiMoSA катализаторының экструдаттарын карталау 4.26-суретте көрсетілген, мұнда Ni<sub>ка</sub> және V<sub>ка</sub> таралуы никель мен ванадий осы экструдаттарда қалай тұнғанын көрсетеді. NiMoSA-5 және NiMoSA-10 катализаторлары жағдайында никель экструдат бойымен шөксе, ванадий катализатордың бетінде шөгеді, бұл саңылаулар металл ванадиймен соғылғанын растайды (Майти және бірл. авт. 2012ж.). Бұл осы екі пайдаланылған катализаторлардың ішкі диффузиясының шектеуін көрсетеді, олар саңылаудың кіші диаметрімен және кремнеземнің аз құрамымен сипатталады. NiMoSA-50-S катализаторы үлкен диаметрлі металл санының артуына әкелді. Екі металдың профилдері экструдат бойымен біртекті, макросаңылаулары ірі молекулалардың диффузиясына ықпал ететінін растай отырып, NiMoSA-25-S шағын саңылауды катализаторлар (NiMoSA-5-S және NiMoSA-10-S) мен үлкен саңылауды катализатор арасындағы аралық мінез-құлыққа ие болды: никельдің таралуы экструдат бойынша біртекті болды, ал ванадий сыртқы бетінде шоғырланған, ал оның ішкі концентрациясы NiMoSA-5-S немесе NiMoSA-10-S катализаторларына қарағанда айтарлықтай жоғары болды. Бұл нәтижелерге сәйкес Ni-бар молекулалардың
диффузиясы ванадий молекулаларының диффузиясынан көп болды, бұл оның молекулалық өлшемімен және/ немесе никельді жоюдың едәуір төмен кинетикалық жылдамдығымен байланысты болуы мүмкін. Сондай-ақ, Ni кешенді молекуласы ванадийден гөрі баяу балқытылады.

**4.5.3.2 Құрылымдық қасиеттер.** Жаңа және өңделген катализаторлардың құрылым құраушы қасиеттерін салыстыру 4.6-кестеде көрсетілген. Nimosa-5-S және NiMoSA-10-S бетінің меншікті ауданының азаюы үлкен (тиісінше 70% және 80%); бұл негізінен катализатордың бетінде кокс пен металдардың шөгуімен және диаметрі аз саңылаулардың болуымен (5,6–5,8 нм) байланысты. Құрамында кремнезем (NiMoSA-25-S және NiMoSA-50-S) бар катализаторлар үшін өңделген катализатордың бетінің ауданы тиісінше 58% және 56%-ға азаяды. Бұл екі катализатор кремнеземі төмен катализатордың бетінің ауданы тиісінше 58% және 56%-ға азаяды. Бұл екі катализатор кремнеземі төмен катализаторларға қарағанда салыстырмалы түрде аз әсер етеді, бұл олардың макро-/мезосаңылаудың аузын бұғаттау үшін ірі молекулаларды макро-/мезосаңылауларға өткізуге мүмкіндік береді. Пайдаланылған катализаторлардың саңылаулы құрылымы микросаңылаулар үлесінің ұлғайғанын көрсетеді, мұны реакция кезінде көміртегі мен металдың шөгінділерінен туындаған мезо- және макросаңылаулардың елеулі бұғатталуымен түсіндіруге болады. Макросаңылаулар келесі тәртіпте барлық катализаторлар үшін азаяды: NiMoSA-25-S, NiMoSA-50-S, NiMoSA-10-S және NiMoSA-50-S (Лейва және бірл. авт. 2012ж.).

4.6-кесте. Жаңа (F) және пайдаланылған (S) NiMoSA катализаторлардың құрылымдық қасиеттері

Катализатор	NiMo	SA-5	NiMc	SA-10	NiMo	SA-25	NiMo	oSA-50
	F	S	F	S	F	S	F	S
БМА, м <sup>2</sup> /г	327	89.6	349	65.5	255	106.0	167	73.1
СЖК, см <sup>3</sup> /г	0.48	0.16	0.49	0.14	0.54	0.27	0.58	0.30
СОД, нм	5.8	7.0	5.6	8.4	8.5	10.1	14.0	16.1
Микросаңылау, %	1.1	16.2	1.6	13.0	1.2	4.9	1.5	2.3
Мезосаңылау, %	98.3	79.5	97.7	81.2	93.3	46.8	73.8	65.2
Макросаңылау, %	0.59	4.4	0.66	5.8	5.5	48.3	24.7	32.5
Саңылауларды өли	іемдер	і бойыни	иа бөлу, 9	%				
<5 HM	43.0	27.4	46.8	22.1	19.7	2.4	9.0	8.5
5-10 нм	47.8	48.8	44.4	37.9	31.2	2.9	15.8	11.4
10-25 нм	7.5	13.7	7.0	26.9	33.1	14.3	27.8	24.8
25-50 нм	1.02	5.7	1.1	7.3	10.5	32.1	22.7	22.8
50-100 нм	0.4	2.3	0.38	3.9	4.3	27.5	15.9	20.5
>100 нм	0.19	2.1	0.28	1.9	1.2	20.8	8.8	12.0

F-жаңа катализатор; S-өңделген катализатор.

<sup>а</sup>Микросаңылау < 2 нм, мезосаңылау 2-50 нм, макросаңылау > 50 нм.

Пайдаланылған және жаңа катализаторлардың 4.27-суретте келтірілген. NiMoSA5-S және NiMoSA-10-S үлгілеріне арналған. Бұл катализатордың ішкі бетін барынша пайдалануға әсер ететін тесік аузындағы дезактивацияны растайды және демек, белсенді орталықтарды бұғаттайды. Берілген сондай-ақ, саңылау аузына металл шөгіндісі саңылау диаметрінің кішіреюімен ұлғаятынын көрсетеді.

NiMoSA-25-S үшін ТӨБ 5-10 нм диапазонында ұсақ саңылаулардың айтарлықтай азаюын көрсетеді, жаңа катализаторға қатысты 85%-ға жуық. Екінші жағынан, NiMoSA-50-S макросаңылаулы құрылымының әсеріне аз ұшырайды; үлкен диаметрлі саңылау аузының аз бітелуі және металды ұстап тұруға жақсы төзімділігі бар. Неғұрлым кең таралған белсенділік жоюдың бөлшектердің шөгуінің катализдік орталықтарының бұғатталуынан немесе кремнеземнің жоғары құрамы бар катализаторларға қарағанда аз саңылаулы катализаторлар үшін аса маңызды болып табылатын реагент диффузиясының шектелуінен орын алады.



4.27-сурет Жаңа (■) және пайдаланылған (▲) катализаторлардың саңылауларын өлшемдері бойынша бөлу.

4.5.3.3 Атомдық абсорбция. Атомдық абсорбция жолымен алынған катализаторларға енгізілген никель мен ванадийдің құрамы 4.28-суретте ұсынылған; кокс шөгіндісі де сол суретте көрсетілген. Барлық мәндер жаңа негізге сәйкес келеді, яғни, металл/100 г жаңа катализатор грамм және жаңа катализаторлардағы никель саны ескерілмейді. Бір жағынан, NiMoSA-5-S, NiMoSA-10-S және NiMoSA-25-s катализаторларының шөгінділер саны мен қышқылдығы мен мезосаңылаулылығы арасындағы үрдіс байқалады. Бұл дерек кремнезем мөлшерін арттыру кезінде кең саңылаулар болуына байланысты өте қалыпты болып табылады. Екінші жағынан, NiMoSA-50-S NiMoSA-50-S NiMoSA-50-S NiMoSA-10-S және NiMoSA-10-S қарағанда жоғары шөгінділер, нәтижесінде металл тұндыру үшін қолжетімді кеуектер алдымен кокспен жұмыс істейді. Сондай-ақ, осы катализатордың мезосаңылаулары, әсіресе, 10 нм-дан кем, NiMoSA-25-s катализаторы саңылауларының жартысына жуығын құрайды.



4.28-сурет Пайдаланылған катализаторларда металдар мен көміртекті тұндыру.

**4.5.3.4** Фурье түрлендірілген инфрақызыл спектроскопия: СО адсорбциясы. Ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларының белсенділігінің жойылуы никель мен ванадий сияқты металдардың

шөгуінен ғана емес, кокс шөгінділерінен де орын алады. Беттегі шөгінді көміртегінің түрлерін анықтау үшін өңделген катализаторлар реакциядан кейін сульфидтелген фазаны зерттеу үшін молекулалық зонд ретінде СО пайдалану арқылы ФТИКС сипатталған.

Көміртекті тұндыру. 4.29-сурет катализатордың бетінде болатын көміртекті бөлшектерді бейнелейді (С-С созылу аймағы және С-Н созылу аймағы). Әдеби деректерге сәйкес, 1377 см<sup>-1</sup> жолағы кокспен уланған катализаторларға тән және СН<sub>3</sub> тобының СН<sub>2</sub> симметриялық бүгілмелі ауытқуына жатады және «жұмсақ кокс» ретінде сипатталады. 1580 см<sup>-1</sup> кезінде нақты жолақ жоқ. Соңғысы кристалды графитке (қатты кокс) тән. Бұл қатты кокстың айтарлықтай мөлшері отырмағанын көрсетеді. Қатты кокс ұзақ циклде жинақталатындықтан, бұл болмауы эксперименттерде қолданылған циклдің қысқа уақытына байланысты болуы мүмкін (204 с). СН<sub>2</sub> және СН<sub>3</sub> топтарының жиілік жолағы 1500-1400 см<sup>-1</sup> облысымен байланысты. Ұзын алифаттық тізбектердегі метильдік/метилендік топтардың тербеліс режимдері 1456 см<sup>-1</sup> жақын орналасқан жолақтармен сипатталады, бұл С-Н асимметриялық иілу байланысына сәйкес келеді, ал 1375 см<sup>-1</sup> аймағындағы жолақтармен симетриялық иілу режиміне байланысты. 1734 см<sup>-1</sup> кезіндегі жолақ карбон қышқылдарының дірілімен (С О) байланысты болуы мүмкін (Мария және бірл. авт., 1996ж.). 1500 және 1640 см<sup>-1</sup> арасындағы жолақтардың пайда болуы полиароматикалық қосылыстардың үстінде созылатын тербелістерді тудыратын С-С хош иісті қосылыстарына және/немесе құрамында оттегі бар молекулалардың болуына байланысты С-О (1620-1550 см<sup>-1</sup> жуық) тербелістеріне жатқызуға болады. Спектрлердің ұқсастығы төрт пайдаланылған катализаторда көміртегінің түрі бірдей екенін көрсетеді.



4.29-сурет Пайдаланылған NiMoSa катализаторларының ФТИКС спектрлері.

Пайдаланылған катализаторларда болатын жұмсақ коксқа тән жолақтардың ауданы (o. e.): NiMoSA - 5 = 1,13, Nimosa-10 = 0,98, NiMoSA-25 = 1,43 және NiMoSA-50 = 1,33.

Төрт катализаторда тұндырылған жұмсақ кокстың мөлшері бірдей шаманың тәртібіне ие. Бірақ құрамында кремний диоксиді көп катализаторларда шөгінді құрамында кремний диоксиді төмен катализаторларда айтарлықтай жоғары, бұл қышқылдылықпен және беттің меншікті ауданымен байланысты болуы мүмкін, өйткені құрамында кремний диоксиді көп катализаторларда қышқылдылық жоғары, бірақ беттің меншікті ауданы едәуір төмен. Бұл нәтижелердің үрдісі кремнеземнің ең жоғары құрамы бар катализаторды қоспағанда, 4.28-суреттегі диаграммамен жақсы үйлеседі. NiMoSA-50-S сканерлейтін электрондық микроскобы (РЭМ-ЭРС) бар энерготасымалдағыш рентгендік талдау кезінде кокстың ең жоғары шөгуін көрсетті, ал NiMo-SA-25-S ФТИКС кезінде кокстың шөгуін NiMoSA-50-S катализаторына қарағанда сәл жоғары көрсетті. Мұндай ерекше сипатағы ФТИКС нәтижелері тек жұмсақ коксқа сәйкес келеді.

СН (3000-2800 см<sup>-1</sup>) созылу аймағында инфрақызыл спектроскопия көмегімен төрт жолақ табылды. 2924 см<sup>-1</sup> кезінде жолақ СН<sub>2</sub> асимметриялы валентті тербелістерге, ал 2954 см<sup>-1</sup> кезінде жолақ - СН<sub>3</sub> асимметриялы валентті тербелістерге сәйкес келеді. 2873 және 2854 см<sup>-1</sup> жолақтары СН<sub>3</sub> және СН<sub>2</sub> екі топтарындағы СН созу байланысымен байланысты.

3000-2800 см<sup>-1</sup> диапазонындағы адсорбцияның кең жолақтары СН<sub>3</sub> және СН<sub>2</sub> топтары бар алифаттық фрагменттерге жатады; СН<sub>3</sub> және СН<sub>2</sub> сипаттамалар жолақтарының салыстырмалы қарқындылығы тізбектің саны мен ұзындығын немесе алифаттық фрагменттердің тармақталуын көрсете алады.

Есептелген аудандар 4.30-суретте көрсетілген. Бұл нәтижелер СН<sub>3</sub> және СН<sub>2</sub> мөлшері кремнеземнің мөлшерін арттырумен азаяды. Параллельді шөгетін көміртек және жұмсақ кокс мөлшері артады. Бұл үрдіс кремнезем қышқылдығының әсерімен байланысты болуы мүмкін, бұл хош иісті кокс тұндыруына да, алифатты тізбектердің крекингіне де ықпал етуі мүмкін.



**4.30**-сурет Жолақтардың интеграцияланған қарқындылығы 2924 см<sup>-1</sup> (СН<sub>2</sub> топтары) және 2954 см<sup>-1</sup> (СН<sub>3</sub> топтары) спектрлерінде өңделген катализаторлардың спектрлерінде Si/(Si+Al) қатынасы функциясы ретінде.

Пайдаланылған катализатордың сульфидті фазасы. Жаңа және өңделген катализаторлар арасындағы айырмашылық 4.31-суретте көрсетілген. Онда катализаторлардың екі түрінде де қанығу жағдайында адсорбцияланған СО спектрлері (1 торр -196°С кезіндегі тепе-теңдікте) көрсетілген. Пайдаланылған катализаторлардың сульфидтік фазасын жоғары температураларда (400°С) үлгілердің термоэвакуациясынан кейін, кейбір әлсіз адсорбцияланған көміртекті бөлшектерді жою және төмен температураларда СО адсорбциясы арқылы оларды талдау мақсатында талдады. Жаңа катализаторларда алынған ИК-спектрлер ~2190 см<sup>-1</sup> (АІ<sup>3+</sup> Льюстің қышқыл орталықтары), ~215 см<sup>-1</sup> (тасымалдағыштың үстіңгі силанольды және гидроксильді топтары) кезіндегі жолақтарды және nimos сульфидті фазасының (2127 см<sup>-1</sup>) промотирленген молибдендік учаскелерге тән неғұрлым төмен жиіліктегі жолақтарды көрсетеді. Пайдаланылған катализаторлар ушін алынған спектрлер жер үсті учаскелері санының қатты өзгеруін көрсетеді. Атап айтқанда, NiMoS және сусыздандырылмаған молибден түрлеріне тән СО жолақтарының аумағы төмен жиіліктерге қарай ығыстырылған, бұл сульфидті фазаның электрондық тығыздығының артқанын көрсетеді. Жиіліктің мұндай ауысуы СО сіңіру коэффициентінің артуына алып келеді, бұл сульфидті фаза орталықтарының жалпы саны жаңа катализаторлармен салыстырғанда пайдаланылған катализаторларда аз екенін көрсетеді. Сол сияқты, тасымалдағыштың беттік ОН-топтары мен қышқылдық орталықтары айтарлықтай азаюды көрсетеді. Бұл кокс пен металдардың шөгіндісі тасымалдағыштың беткі учаскелерінің улануына әкеп соғатынын көрсетеді. Жалпы белсенділіктің жойылуы қатты адсорбцияланған бөлшектердің, мысалы, N-қосылыстар, кокс және металдар салдарынан болады, олар белсенді учаскелерді алады, бұл катализатор белсенділігінің жоғалуына әкеледі. Бұл нәтижелер сульфидті фазаның сипатына, атап айтқанда, жоғары электрондық тығыздықты көрсететін NiMoS промотирленген учаскелері әсер етуі мүмкін. Бұл күшейтудің пайда болуы дәл анықталмаса да, оны сульфидті фазамен байланыста электрондарға бай шөгінділерге (мысалы, кокс немесе қалпына келтірілген металдар) жатқызуға болады.



**4.31-сурет** Жаңа (-) және пайдаланылған (-) катализаторларда адсорбцияланған Со ФТИКС-спектрлері: (а) NiMoSA-5, (b) NiMoSA-10, (c) NiMoSA-25, және (d) NiMoSA-50.

4.5.3.5 Кумол гидрокрекингінің белсенділігі. Алюминий кремнезем-тотығының Бренстедтік учаскелерінде көміртекті тұндырумен іріктеп уланатын катализдік қышқылдық учаскелер санының азаюы 4.32-суретте көрсетілгендей, кумолдың гидрокрекингімен расталды. Бұл жаңа катализаторлармен салыстырғанда өңделген катализаторлар белсенділігінің күрт төмендегенін көрсетеді. Сонымен қатар, жаңа катализаторлар жағдайында белсенділігі катализатордың қышқылдығының ұлғаюына сәйкес артады, пайдаланылған катализаторлар қарама-қарсы үрдісті көрсетеді, яғни, құрамында кремний диоксиді бар катализатордың белсенділігінің төмендеуі. Бұл факт негізінен кокспен және аса қышқыл катализаторлардың (NiMoSA-25-S және NiMoSA-50-S) бетінде тұнған металдармен байланысты. NiMoSA-10-S барлық катализаторлардың арасында катализатордың сәл жоғары белсенділігі бар екені байқалады, мұны оның бетіндегі көміртектің аз шөгіндісімен түсіндіруге болады.



**4.32-сурет** Жаңа және пайдаланылған катализаторлардың кумолының гидрокрекингтік белсенділігін салыстыру.

#### 4.5.4 Қорытынды

Ауыр шикі мұнайдың гидрокрекингі үшін алюмосиликатты тасымалдауыштардағы NiMo Катализаторларына көміртегі мен металдардың шөгінділері қатты әсер етеді. Эксперименттерде пайдаланылған қысқа ЦУ-ға байланысты ФТИКС тек жұмсақ коксты тапты, ол төрт өңделген катализаторлар үшін сол тәртіпте болды. Қатты кокс ұзақ ЦУ кезінде жиі кездеседі, сондықтан нақты жолақтар жоқ. Белсенділік жою жылдамдығы катализатордағы кремнеземмен артады. Қышқылдық құрамында кремнезем бар катализаторлар саныстырмалы түрде аз көміртектің шөгіндісіне ұшырайды. Құрамында кремнеземі төмен катализаторлар саңылаулы құрылымынан металлдардың шөгуіне аса сезімтал, ол саңылау аузының бітелуін тудырады. Басқа маңызды аспект электрондарға бай көміртек шөгінділері мен қалпына келтірілген металдардың жинақталуынан NiMoS учаскелерінің жалпы санының азаюы болып табылады, бұл кремнеземдің жоғары құрамы бар катализаторлар үшін аса маңызды болып табылады.

Демек, алюмосиликатты тасымалдауыштардағы катализаторлардың белсенділігінің жойылуы барынша азайту үшін кремний диоксидінің мөлшерін арттырумен жоғарылайтын қышқылдық пен мезомакросаңылаулылық арасында келісім қажет.

### 4.6 ҮСТЕЛ РЕАКТОРЫНДАҒЫ ПАЙДАЛАНЫЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ СИПАТТАМАСЫ

#### 4.6.1 Эксперимент өткізу тәртібі

**4.6.1.1 Пайдаланылған катализаторлардың үлгілері** Мұнай айдау кезінде алынған атмосфералық айдау мазуты (312°C+), Т = 360–410°C, Р = 100 кг/см<sup>2</sup>, ССКЖ = 0,25 с<sup>-1</sup> және H<sub>2</sub>/HC = 5000 фут<sup>3</sup>/баррель (826,7 нл/л) қатынасында үстел реакторында гидротазалаудан өтті. Қалдықтың негізгі қасиеттері АНИ 5,7 градустарындағы

тығыздық, күкірт мөлшері 5,93% масса, азот мөлшері 0,582% масса, ерімейтін *n*C<sub>7</sub> 22,12% масса, Конрадсон көміртегінің құрамы 21,48% масса, никель құрамы 144, ванадийдің құрамы 144 с./млн.

Төртжапырақты экструдат түріндегі NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы бір мезгілде төмен түсетін ағынмен үздіксіз жұмыс істейтін қозғалмайтын қабаты бар реакторда бастапқы катализатор ретінде буып-түйілген (4.33-сурет). Реактор 1100 сағаттан кейін тоқтатылды. Бензиннің ағыны реактордың ішінде пайдаланылған катализаторлар арқылы өтті. Осыдан кейін реактордың түрлі биіктіктеріндегі пайдаланылған катализаторлар сору арқылы іріктелді; үлгілер тотығудың алдын алу үшін толуолда сақталды. Пайдаланылған катализатордың үлгілерін целлюлозаны экстракциялау үшін кюветтерге салып, содан кейін Сокслет экстракторында 20 сағат бойы ыстық толуолмен жуады. Бөлме температурасына дейін салқындатылғаннан кейін жуылған үлгілер алынып, 110°С және атмосфералық қысымда 12 сағат бойы кептірілді. Осылайша, өңделген катализаторлар екіге бөлінген; бөлігі өңделген катализаторлар ретінде белгіленген, ал екінші жартысы қалпына келтірілді. Регенерацияны 350°С кезінде 2 сағат бойы және содан кейін 550°С кезінде ауаның қатысуымен 5°С/мин қыздыру жылдамдығын пайдалана отырып, 8 сағат бойы қыздыруды жүргізді.



4.33-сурет Катализаторлардың сынамаларын іріктеу.

**4.6.1.2 Катализаторлардың сипаттамалары** БЭТ бетінің меншікті ауданы, саңылаулардың жалпы көлемі мен ТӨБ Quantachrome Nova 4000 жабдықтарында сұйық азот температурасы кезінде N<sub>2</sub> физикалық адсорбция әдісімен анықталды. Адсорбция алдында катализаторлар вакуумда және температурада 3 сағат бойы алдын ала өңделеді, 150°С кезінде жұмыс істеді және 300°С кезінде регенерацияланды. Пайдаланылған катализаторлар бетінің құрамы мен морфологиясы Nova NanoLab 200 микроскоптың көмегімен РЭМ-ЭРС талданды.

Пайдаланылған катализаторлардағы никель мен ванадийдің құрамын жалын атомдық-абсорбциялық спектрометрия (ASTM D5863) әдісімен өлшеді. Катализаторлардағы С және S мазмұны тікелей инфрақызыл жағу әдістерімен (ASTM C1408 және ASTM D1552) анықталды.

Бұл регенерация процесі KBr терезесімен жабдықталған Harrick Praying Mantis моделінің диффузды шағылысу құрылғысының көмегімен DRIFT бақыланды. Спектрлерді 300 сканерлеу және 4 см<sup>-1</sup>ажыратымдылықты ФТИКС Nicolet 8700 спектрофотометрінде жинады.

Пайдаланылған, сондай-ақ, регенерацияланған катализаторларды талдау 2θ/мин сканерлеу жылдамдығы кезінде Simens 5005 дифрактометрін пайдалану арқылы 2θ-ден 70-ке дейінгі шкала бойынша Cu kα-сәулелену жолымен алынды.

Пайдаланылған катализаторларда шөгілген кокстегі көміртектің типтері <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопия әдісімен магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі әдістемесі бойынша кросс-поляризацияны пайдалана отырып анықталды. Спектрлер 100 МГц жиілікте жұмыс істейтін ЯМР Bruker Avance 400 спектрометрінде 10 кГц ротордың айналу жиілігі және 1 с релаксация кідірісі бар 4-мм зондты пайдалану арқылы тіркелді.

Фурье-түрлендірумен ИК-спектроскопия әдісімен талданған пиридиннің адсорбциясы регенерацияланған катализаторларда Льюс пен Брендстедтің қышқыл орталықтарының санын анықтау үшін қолданылды. Бұл эксперименттер үшін регенерацияланған Ұнтақ тәрізді катализаторлар өздігінен салмақ түсетін пластиналарға нығыздалды. Пластиналар арнайы ИК-камераға енгізіліп, атмосфералық қысымда және 380°С температурада сульфидтелді, содан кейін үлгілер 380°С температурада газсыздандырылды. Спектрлер 4 см<sup>-1</sup> және 50 сканерлеу арқылы ФТИКС Nicolet 8700 спектрофотометрінде бөлме температурасында, 100, 200, 300 және 380°С түсірілді.

Термогравиметриялық талдау NETZSCH STA409PC моделінде жүргізілді. T3O Ame-tek масс-спектрометрімен қосылған Zeton Altamira AMI-200 жабдықтарында орындалды. ТГА мен T3O екі талдауы да бөлме температурасында 800°С дейін, құрғақ ауа ағынында және 5°С/мин қыздыру жылдамдығын пайдалану арқылы жүргізілді.

**4.6.1.3 Катализатордың белсенділігі** Күкіртті және қышқылдықты жоюдың қалдық қабілетін зерттеу үшін пайдаланылған, сондай-ақ, регенерацияланған катализаторларда ГДС тиофен және ГК кумол (гидрокрекинг) қолданылды. Екі реакция да атмосфералық қысым мен 350°С температурада жұмыс істейтін қозғалмайтын қабаты бар шыны реакторда жүргізілді (4.9-сурет). ГДС тиофен үшін 60 мл / мин 5 мол қоспасынан тұратын шикізат қолданылды. сутегідегі тиофен%, ал ГК кумол үшін шикізат 0,23 мол қоспасы болып табылады. 50 мл/ мин шығыны бар сутектегі кумолдың 0,23 мол.% белсенділікке сынау алдында катализаторлар (пайдаланылған және регенерацияланған) жылдамдығы 40 мл/мин болатын СS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> газ қоспасының ағынын пайдалана отырып, 400°С кезінде 2 сағат ішінде сульфидтеді. Катализатор бөлшектерінің көлемі 20-40 қадамды құрады. Реакция барысы ПИД жабдықталған Varian 4700 газ хроматографы арқылы онлайн режимінде газ хроматографиясының көмегімен бақыланды.

#### 4.6.2 Нәтижелер

Шикізаттағы асфальтендер мен Конрадсон көміртегінің құрамын ескере отырып, катализаторда шөгілген кокстың жоғары мөлшері күтілуде (тиісінше 22,12 және 21,48% масса). Сондай-ақ, катализаторды металдармен дезактивациялауға маңызды үлес күтілуде, себебі ванадий мен никельдің мөлшері де жоғары.

Гидротазалау реакторының бірінші қабатына сәйкес келетін пайдаланылған катализаторлар 4.33-суретке сәйкес іріктеліп алынды. Қабаттың биіктігі  $Z_i = h/h$  ретінде нормаланған, мұнда h қабаттың жалпы ұзындығын және i үлгінің  $h_i$  биіктігін білдіреді. Бұдан әрі катализатордың үлгілері тиісінше өңделген және қалпына келтірілген үлгілер үшін «пайд.» немесе «рег.» тиісті нормаланған биіктігі ретінде анықталды.

**4.6.2.1 С,** *Sжәне металдардың тұнбасы.* Пайдаланылған катализаторларда ұсталатын V, Ni, C және S профилі 4.34-суретте көрсетілген. V, Ni және S қалдық мөлшері төмен катализдік қабатта жоғарыдан төменге азайса, ал С мөлшері артады. Мәндер жаңа катализатордың грамына берілген. Бұл жаңа негіз катализатордың сыйымдылығын тікелей жіберетін артықшылығы бар. Мысалы, 0,4 V мәні 0,4 г V 1 г жаңа катализатордың (Рамирез және бірл. авт., 2009ж.). Одан әрі тұндыру жаңа катализатордың грамына ұсталатын саны тұрғысынан талқыланады. Катализаторда ұсталатын ( $Z_1$ ) V реакторға кіре берісте 0,5 г дерлік жетеді және содан кейін бұл сан  $Z_5$  кезінде 0,2 г дейін азаяды. Шикізат құрамына сәйкес V мөлшерімен салыстырғанда қалған Ni мөлшері төмен (144 с./млн. Ni және 549 с./млн. V). Дегенмен, катализатордың бастапқы құрамында Ni бар болғандықтан, жаңа катализаторда болатын бастапқы Ni санауды болдырмау үшін түзету жүргізілді (Рамирез және бірл. авт., 2009ж.). Ni мөлшері  $Z_1$ -ден  $Z_5$ -ке дейінгі 0,17 г диапазонда сақталады. Күкірт – бұл негізінен жаңа катализаторларда МО және Ni толық сульфидтеуге қажетті күкірт мөлшері сақталатын, ал S құрамы ретінде ескерілмейтін элемент.  $Z_1$ -де қалған S саны шамамен 0,7 г құрады. Соңғы өлшенген S  $Z_5$ мөлшерінде ұсталатын S 0,3 г-ға дейін төмендейді. Бір қызығы, күкірт мөлшері мен Ni+V сомасы катализаторда ұсталатын металдарды сульфидтермен көмілуі мүмкін деп болжауға мүмкіндік беретін бірдей үрдісті көрсетеді. Бұл зерттеуде Кокс саны C құрамы ретінде анықталады. Ұсталған кокс  $Z_1$  кезінде 0,23 г құрайды және содан кейін  $Z_5$ кезінде 0,29 г дейін үздіксіз өседі.



4.34-сурет Жаңа күйдегі Ni, V, C және S тұндыру профилдері.

4.35 а-суретінде бөлме температурасында алынған пайдаланылған және жаңа үлгінің  $Z_i$  спектрлерін шегеру көрсетілген. Негізгі үш сәтті алифатты көмірсутектердің С - Н созылу үлесіне жатқызу керек (2957, 2925 және 2855 см<sup>-1</sup>). Бұл сәттер тұрақты емес көмірсутектермен (жұмсақ кокс) байланысты. Жұмсақ кокстың салыстырмалы мөлшері реактордан шығарда ұлғаяды. 4.35 b-суретте  $Z_i$  спектрлерін 300°С кезінде алынған пайдаланылған және жаңа үлгілердің шегерімі көрсетілген. Осы салада созылу нәтижесінде С = О (1750-1650 см<sup>-1</sup>), хош иісті С = С (1630-1500 см<sub>-1</sub>) және «кокс сәті» (1585 см<sup>-1</sup>) сіңіру күтіледі (Марафи және бірл. авт. 2007 ж.). Катализатор тотығу процесінде болғандықтан, 1782, 1622 және 1554 см<sup>-1</sup> кезінде табылған үш сәтті графит оксидіне жатқызуға болады (Жабо және бірл. авт. 2005 ж., Ачик және бірл. авт. 2011ж.). Бұл сәттер баяу балқитын көміртекті қосылыстардың (қатты кокс) санымен байланысты. Осылайша, қатты кокстың салыстырмалы мөлшері реактордан шығу үшін де артады. Қабаттың ұзындығы бойынша қатты және жұмсақ кокстың профилдері АSTM D5291 сәйкес анықталған көміртекті профильге сәйкес келеді, және де жұмсақ және қатты кокстың арақатынасы тұрақты болып табылады, екеуі де реактор қабаты арқылы ұлғаю үрдісін көрсетеді деген қорытынды жасауға болады.



**4.35-сурет** Регенерация кезінде өңделген катализаторларды Фурье-түрлендірумен диффузды шағылысу спектрлері: (а) алифаттық көміртек аймағындағы бөлме температурасында алынған спектрлер және (b) хош иісті көміртек аймағындағы спектрлер 300°С кезінде алынған.

4.7-КЕСТЕ Жаңа катализатордың құрылымдық қасиеттері

Vaguar	$Z_1$ -	Z <sub>2</sub> -	Z <sub>3</sub> -	Z <sub>4</sub> -	Z <sub>5</sub> -	$Z_1$ -	$Z_2$ -	Z3-	Z <sub>4</sub> -	Z <sub>5</sub> -
<u>қасиеттер</u>	Пайд.	Пайд.	Пайд.	Пайд.	Пайд.	Рег.	Рег.	Рег.	Рег.	Рег.
$\overline{S_{\rm B  ext{-}a}^{a}(\%)}$	37	41	43	49	51	19	21	27	33	44
PV <sup>b</sup> (%)	21	24	26	29	32	18	23	30	35	45
COД (Å)	101	102	102	101	108	172	195	196	185	181
РПР⁰										
<50 Å	414	544	531	448	381	106	4	0	0	0
50–100 Å	40	52	55	67	70	9	10	8	16	16
>100 Å	15	15	16	18	20	21	27	37	41	53

а Жаңа катализатордың БЭТ беті ауданының процент<br/>і = жаңа катализатордың BSA  $Z_{_i} \times 100/{\rm BSA}$ 

<sup>b</sup>Жаңа катализатор көлемінің проценті = жаңа катализатордың PV  $Z_i \times 100$ /PV.

«Жаңа катализаторда тиісті мәннен пайызбен көрсетілген өлшемдер бойынша саңылауларды бөлу.

**4.6.2.2 Катализаторлардың құрылымдық қасиеттері.** Реактордың ұзындығына байланысты беттің меншікті ауданының өзгеруін визуализациялау үшін S<sub>БЭТ</sub> профилі БЭТ бетінің қалған ауданының жаңа катализаторынан пайызбен көрсетіледі (4.7-кесте). Бастапқы S<sub>БЭТ</sub> 100% құрауы тиіс деп болжай отырып, катализдік қабаттың басында беттің меншікті ауданының (Z<sub>1</sub>) күрт төмендеуі анықталады; осы нүктеден кейін беттің меншікті ауданы реактордың ұзындығымен сәл ұлғаяды. Осындай үрдіс пайдаланылған және регенерацияланған катализаторлар үшін де байқалады. Бір қызығы, пайдаланылған катализаторлар тиісті регенерацияланған үлгілермен салыстырғанда S<sub>БЭТ</sub> жоғары мәндерін көрсетеді. Бұл фактор пайдаланылған катализаторларда ұсақ саңылаулармен берілетін S<sub>БЭТ</sub> салымына бағынады, бұл кейінірек түсіндіріледі.

Саңылаулылықты талқылау үшін диаметрдің үш диапазоны қолданылады; диаметрі 100 Å көп саңылау диаметрі 50-ден 100-ге дейін болатын саңылаулар, орта өлшемдегі саңылаулар деп аталатын және 50-ден аз диаметрге сэйкес келетін шағын саңылаулар. ТӨБ 4.36-суретте көрсетілген, ал 4.7-кестеде жаңа катализатордағы тиісті мәндермен байланысты саңылаулардың үш диапазонының пайыздары көрсетілген. Пайдаланылған катализаторларда үлкен саңылаулар бірінші кезекте металл мен кокс шөгуге ұшырайды; үлкен саңылаулардың қалған пайызы пайдаланылған Z<sub>1</sub>-Z<sub>3</sub> үлгілері үшін 15%-ды құрайды, содан кейін ол Z<sub>5</sub>-пайд. үшін 20%-ға дейін артады. Орташа өлшемдегі қалған саңылаулардың пайызы Z<sub>1</sub>-пайд.-да 40%-дан Z<sub>5</sub>-пайд. 70%-ға дейін артады. Екінші жағынан, ұсақ саңылаулар саны Жаңа катализаторға қарағанда айтарлықтай жоғары. Бұл жақсару Z,-пайда ең жоғарғы мәнді көрсетеді, ол жаңа катализатор мәнінен бес есе артық. Регенерацияланған және өңделген үлгілердің ТӨБ салыстыра отырып, келесі фактіні анықтауға болады: пайдаланылған катализаторларда табылған ұсақ саңылаулардың артық саны қалпына келтірілген үлгілерде жоғалады. Іс жүзінде, тек Z<sub>1</sub>-рег. жаңа катализатордағы көлемге баламалы көлемі бар шағын саңылауларға ие. Z<sub>2</sub> үшін Z<sub>5</sub>-ке дейін ұсақ саңылаулардың үлесі елеусіз. Орташа өлшем бойынша сәйкес келетін саңылаулардың көлемі өңделген үлгілерге қарағанда қалпына келтірілген саңылаулар үшін аз, ал орташа өлшемдегі саңылаулылығы Z<sub>1</sub>-рег. 9%-дан Z<sub>5</sub>-рег.-те 16%ға дейін құрады. Сонымен қатар, пайдаланылған үлгілердегі үлкен саңылаулардың үлесінің азаюы маңызды болса да, қалпына келтірілген үлгілердегі үлкен саңылаулардың нақты қалпына келуі байқалады. Сонымен қатар, осы саңылауларды рекуперациялау деңгейі катализдік қабаттың ұзындығымен артады.

Пайдаланылған катализаторлардың V, Ni, C және S ішкі үлестіру РЭМ-ЭРС орындаған элементтік талдау әдісімен алынды. 4.37-суретте Z<sub>2</sub>-ге алынған өңделген үлгінің үшжапырақты таблеткасының көлденең бейнесі көрсетілген; түйіршіктің ішінде шөгілген ванадийдің салыстырмалы санының жиекішілік бөлінуі, сондай-ақ, ванадий шөгіндісінің жиегінен бөлшектердің ортасына дейін азаятындығы анық. Күкірттің ішкі концентрациясы ванадий концентрациясына өте ұқсас және керісінше, никельмен және көміртегімен біркелкі таралуына қол жеткізіледі.



**4.36-сурет** Саңылауларды өлшемдері бойынша бөлу: пайдаланылған (а) және регенерацияланған (b) катализаторлар.



4.37 сурет V (а) бөлшек ішілік бөлу және Z2-пайд. микросуреті (b).

**4.6.2.3 Сипаттамалардың егжей-тегжейлі сипаты.** 4.38-суретте пайдаланылған және регенерацияланған үлгілердің дифракциялық жолақтары көрсетілген. Жаңа катализаторлар үшін тек қана дифракциялық сәттер табылды  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19,5, 31, 38, 39,5, 46, 61 және 2 $\theta$ шкала бойынша 67.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-тен басқа пайдаланылған катализаторлар 4.38 а-суретте белгіленген негізгі сәттерге сәйкес айқын анықталған; 15.7, 18.3, 31.2, 34.8, 34.9, 43.6, 44.6, 45.3, 45.4, 47.5, 54.7 және 56. V<sub>3</sub>S<sub>4</sub> берілген жоғары деңгейлер бұрын анықталған балқытылған металдың профиліне сәйкес қабаттың ұзындығы бойынша азайғаны анық.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тен басқа, регенерацияланған катализаторлар жағдайында екі оксидті фазалар анықталды; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15,5, 20,5, 22, 26,5, 32,3, 34,3, 47,3 2 $\theta$ -шкала бойынша 51,2 және NiV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 23,6, 27,6, 28,2, 30,6, 31, 32,9, 36,1, 36,2, 40,2, және 54,1. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> және NiV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> қатысты сигналдар қайтадан өңделген катализаторлар үшін металл сульфидінің профилімен когерентті қабаттың шығу бағытында азайды. Бұдан басқа, 2 $\theta$  шкала бойынша 25,6 айқын сәті анықталды. Бұл сәтті графит тәрізді құрылымдарда коксқа жатқызуға болады.



4.38 сурет Пайдаланылған (а) және регенерацияланған (b) катализаторлар үшін РЖ нәтижелері.

Қатты жанатын <sup>13</sup>С ЯМР спектрлері өңделген үлгілердің 4.39-суретте көрсетілген. Z1пайд. спектрінде Z2пайд. спектрінде жоғары деңгейлер табылған жоқ. Z5пайд. алифатты және хош иісті көміртегіне сәйкес келетін 30 және 130 сағ./млн. екі жоғары деңгей табылды. Екі жоғары деңгей қабаттың ұзындығы бойынша ұлғаяды, бұл кокстың жиналуы жоғарыдан бастап бұрын анықталған профильге сәйкес каталитикалық қабаттың төменгі жағына дейін ұлғаяды. Алифатты және хош иісті үлес бірдей пропорцияда қабаттың шығымына қарай артады; демек, алифатты/хош иісті арақатынас каталитикалық қабаттың барлық ұзындығы бойынша тұрақты болып табылады деген қорытынды жасауға болады.



4.39-сурет <sup>13</sup>С КП-магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі ЯМР пайдаланылған катализаторлардың

спектрлері.

Жаңа, Z1-пайд., Z3-пайд. және Z5-пайд. катализаторлар нәтижелері 4.40 а суретінде көрсетілсе, 4.40 b суретінде масса-спектрометрия көмегімен бақыланатын Z2-пайд. ТБТ сапалық талдауы көрсетілген. ТГТда байқалатын салмақтың жоғалуын тотығудың арнайы процесімен байланыстыру үшін Нәтижелер ТПД-МС нәтижелері бойынша анықталған бөлінген газдардың көмегімен талданады. ТГТ талдау нәтижелерінде байқалатын салмақ жоғалту мінез-құлқымен анықталатын алты температуралық диапазонға негізделген. 4.8-кесте салмақтың жоғалуын және әрбір аймаққа байланысты процесті көрсетеді, пайдаланылған үлгілердің салмағының жоғалуы барабар салыстыру жүргізу мақсатында жаңаша көрсетіледі, өйткені шөгілген ластағыштардың саны қабаттың барлық ұзындығы бойынша өзгереді.

Бөлме температурасынан 225°С дейінгі бірінші аймақ негізінен катализаторлардан ылғал бөлінуімен байланысты. 225 және 350°С арасындағы екінші аймақ CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O және SO<sub>2</sub> түзуімен көмірсутектердің ыдырауымен байланысты болуы мүмкін; 350 және 425°С арасындағы үшінші аймақ, онда тотықтырғыш көміртекті қосылыстар NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O және CO<sub>2</sub> жоғары үлесін береді. Бұл температуралық диапазон негізінен төмен температурада (жұмсақ кокс) түрленуі мүмкін көміртекті қосылыстарды жағумен байланысты болуы мүмкін, кокстың осы түрінің жану жылдамдығы ТПД-МС нәтижелеріне сәйкес 400°С жуық шоғырланған. Бұл аймақта жаңа катализатордағы салмақ жоғалту пайдаланылған үлгілермен салыстырғанда айтарлықтай төмен. Пайдаланылған үлгілердегі З-аймақта байқалатын салмақтың жоғалуы қабаттан шыға беріске қарай ұлғаяды (4.8-кестедегі З-аймақтың жолын қараңыз). 4-аймақ 425-тен 570°С-қа дейін NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O және CO<sub>2</sub> түзілгеннен кейін, көмірсутектердің баяу тотығуымен байланысты. Бұл аймақта жаңа үлгіде салмақ жоғалту маңызды, бірақ пайдаланылған катализаторлар салмақты жоғалтуды іс жүзінде көрсетпейді.



4.40-сурет Келесі ТГТ (а) және ТЗО-МС (В) пайдаланылған катализаторлардың тотығу барысы.

Температура д	циапазоны	Жас,. кат.	Z <sub>1</sub> -пайд.	Z <sub>2</sub> -пайд.	Z <sub>3</sub> -пайд.	Бөлінетін газдар <sup>а</sup>
1-аймақ КТ-225°С	Салмақ жоғалту <sup>ь</sup> , %	4.6	5.3	6.3	7.2	H <sub>2</sub> O
	Жаңа түрдегі салмақ жоғалту <sup>с</sup> , %	4.6	18.6	16.6	15.3	
2-аймақ 225-350°С	Салмақ жоғалту <sup>ь</sup> , %	2.1	4.7	4.1	7.5	$H_2O, SO_2$
	Жаңа түрдегі салмақ жоғалту <sup>с</sup> , %	2.1	16.6	10.8	16.0	
3-аймақ 350-425°С	Салмақ жоғалту <sup>ь</sup> , %	2.4	7.1	11.8	13.1	Heriзiнен CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
	Жаңа түрдегі салмақ жоғалту <sup>с</sup> , %	2.4	25.0	31.2	28.0	2* 2* 2
4-аймақ 454–538°С	Салмақ жоғалту <sup>ь</sup> , %	7.7	0	2.0	3.0	CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
	Жаңа түрдегі салмақ жоғалту <sup>с</sup> , %	7.7	0.1	5.4	6.5	2
5-аймақ 575-650°С	Салмақ жоғалту <sup>ь</sup> , %	1.1	12.8 <sup>d</sup>	8.6	8.4	$CO_2$ , $SO_2$
	Жаңа түрдегі салмақ жоғалту <sup>с</sup> , %	1.1	44.9 <sup>d</sup>	22.8	17.9	
6-аймақ 650-800°С	Салмақ жоғалту <sup>ь</sup> , %	1.9	1.6 <sup>e</sup>	1.3	1.9	Жоқ
	Жаңа түрдегі салмақ жоғалту <sup>с</sup> , %	1.9	5.5°	3.3	4.2	
Жиыны	Салмақ жоғалту <sup>ь</sup> , %	19.8	31.6	34.0	41.1	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
	Жаңа түрдегі салмақ жоғалту <sup>с</sup> , %	19.8	110.7	90.1	87.9	2
Жойылатын ластағыштар	Жаңа түрдегі салмақ жоғалту <sup>ь</sup> , %	16.5	58.3	62.9	65.1	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
Жойылмайты ластағыштар	<sup>4</sup> Жаңа түрдегі салмақ жоғалту <sup>с</sup> , %	3.3	52.4	27.2	22.7	$CO_2, SO_2$

#### Аймақтар бойынша ТГТ шығындары және ТБТ-МС бойынша бөлінген газдар

<sup>а</sup> Z<sub>2</sub>-пайд. үлгідегі ТБТ-да анықталған десорбцияланған газдар

<sup>ь</sup>Пайдаланылған үлгілерде ТГТ-дан тікелей өлшенген шығындар

<sup>с</sup> Салмағының жоғалуы сияқты жаңа күйінде айқындалған салмақ шығыны, г \* 100 / жаңа катализатордың салмағы, г.

<sup>d</sup>Диапазон температура  $Z_1$ -пайд. 5-аймақ = 575-730°С және 6-аймақ = 730-800°С.

<sup>е</sup>Диапазон температура  $Z_3$ -пайд. 5-аймақ = 575-665°C және 6-аймақ = 665-800°-С.

570 және 665°С кезінде орналасқан 5-аймақта көміртектің баяу балқитын бөлшектерінің тотығуы қатты кокстың тотығуын, сондай-ақ басып алынған металл сульфидтерінің металл оксидтеріне түпкілікті айналуын қамтиды. ТПД-МС сәйкес, көміртегі түрлерін жағу кезінде осы аймақта СО<sub>2</sub> түзіледі, бірақ су емес, бұл сутектің көміртекке өте төмен қатынасын білдіреді. Бұл аймақта жаңа катализатор үшін салмақ жоғалту шамалы, ал өңделген үлгілер үшін мәндер жоғарыдан төмен азаяды (4.8-кестедегі 5-аймақтың жолын қараңыз). Соңында, 650°С жоғары орналасқан соңғы аймақта барлық үлгілер үшін ең аз салмақ жоғалту анықталды.

Бөлмелік температураға сәйкес келетін массаның шығыны 550°С-тан 800°С-қа дейін 4.8-кестеге енгізілген, себебі катализаторлардың регенерациясы 550°С кезінде жүргізілді. Жоғарыдан төменге дейін алмалы-салмалы ластағыштардың саны артады, ал жойылмайтын ластағыштардың саны азаяды.

Регенерацияланған катализаторлардағы қышқылдық адсорбцияланған пиридиннің көмегімен зерттелді. 4.41-суретте 100°С кезінде десорбцияланған үлгілердің ФТИКС спектрлері көрсетілген; пиридиннің катализаторлармен өзара әрекеттесуінен алты жолақ 1640, 1610, 1578, 1540, 1490 және 1450 см<sup>-1</sup> жағдайда анықталды. 1540 және 1450 см<sup>-1</sup> кезіндегі жолақтар брендтің қышқыл орталықтарына және тиісінше Льюстің қышқыл орталықтарына ғана жатқызылды; осы жолақтардың интеграцияланған сіңіру аймақтары қышқыл орталықтарының санын бағалау үшін пайдаланылды. 4.9-кесте Льюс пен брендтің белгілі бір учаскелерінің саны туралы жиынтық ақпаратты қамтиды; жаңа катализаторлардағы Льюстің қышқылдық орталықтарының саны еклтірілген катализаторлардағы Льюстің қышқылдық орталықтарының саны үлкен, ал Брендтед учаскелерінің саны аз. Қалпына келтірілген катализаторлардағы Льюстің қышқылдық орталықтарының саны барлық дерлік зерттелген температуралар үшін жаңа катализаторлардағы мәндердің жартысынан төмен. Бірақ, жаңа катализаторлардағы байқалды, Қабаттың ұзындығы бойынша регенерацияланған катализаторларда байқалды. Қабаттың ұзындығы бойынша регенерацияланған катализаторларда байқалды. өлшенген Бренстедтің қышқыл орталықтары санының үрдісі гидрокрекингтік белсенділік үрдісімен сәйкес келеді (4.42-сурет).



**4.41-сурет** Регенерацияланған катализаторлардан 100°С кезінде десорбцияланған пиридиннің ФТИКС спектрлері.

4.9-КЕСТЕ Пиридин адсорбциясымен анықталатын қышқыл учаскелері (µмол/г<sub>кат</sub>)

		Десорб	ция темпера	турасы, °С			
		50	100	200	300	380	
Жаңа	Бренстед	12	10	8	6	5	_
	Льюс	850	358	175	152	138	
Z <sub>1</sub> -рег.	Бренстед	58	54	52	47	43	
-	Льюс	133	119	109	89	87	
Z <sub>2</sub> -рег.	Бренстед	58	57	48	46	39	
	Льюс	156	48	24	17	13	
Z <sub>3</sub> -рег.	Бренстед	56	55	46	9	6	
	Льюс	229	98	56	19	15	
Z <sub>4</sub> -рег.	Бренстед	49	41	34	20	11	
	Льюс	262	151	67	49	21	
Z <sub>5</sub> -рег.	Бренстед	52	48	44	24	5	
-	Льюс	406	182	99	83	67	



4.42-сурет Гидрокрекингтік белсенділіктің және Бренстедтің қышқыл учаскелерінің арақатынасы.

**4.6.2.4 Катализатордың қалдық белсенділігі.** 4.43-суретте жаңа катализатор реакциясының жылдамдығына бөлінген, жаңа катализатор грамына пайдаланылған немесе регенерацияланған катализатор реакциясының жылдамдығы ретінде айқындалған ГДС тиофен бойынша нәтижелер көрсетілген. Белсенділікті көрсетудің бұл

тәсілі тек Мо ГДС белсенділігі үшін жауапты болып саналады. Шынында да, Мо тек жаңа катализатормен қамтамасыз етіледі, өйткені ол шикізатта болмайды, демек, өңделген катализаторларда кейінге қалдырылуы мүмкін емес. Регенерацияланған катализатордың қалған ГДС белсенділігі каталитикалық қабаттың жоғарыдан төмен қарай артады, ал өңделген катализаторлардың белсенділігі бастапқыда азаяды, содан кейін ол жаңа катализатордың белсенділігі бастапқыда азаяды.

Катализатордағы қалған қышқылдық кумол гидрокрекингімен бағаланып, 4.43-суретте көрсетілген. Бұл жағдайда белсенді қышқыл орталықтары катализатордағы нақты элементке ғана мүлде жатқызылмайды. Бұл реакция үшін өңделген және регенерацияланған катализатордағы белсенділігі пайдаланылған немесе регенерацияланған катализатордың граммына реакция жылдамдығының және жаңа катализатордың реакция жылдамдығының қатынасы ретінде көрінеді. Барлық өңделген катализаторлардың гидрокрекингтік белсенділігі жаңа катализатордағы белсенділіктің төрттен бір бөлігін құрайды. Регенерацияланған катализаторлар, керісінше, жаңа катализаторға қарағанда жоғары белсенділікті көрсетеді; Z<sub>1</sub>-рег. және Z<sub>2</sub>-рег. шамамен 75% жоғары, ал Z<sub>3</sub>-ден Z<sub>5</sub>-ке дейінгі регенерацияланған катализаторлар жаңа катализатордың бірдей белсенділігін көрсетеді.



**4.43-сурет** ГДС тиофен және (В) кумол гидрокрекингі кезіндегі катализатордың қалдық белсенділігінің профильдері.

#### 4.6.3 Талқылау

Металл мен кокс шөгіндісі қарама-қарсы үрдістерді көрсетеді; бірінші басында жоғары, содан кейін өшеді, екіншісі төмен деңгейде басталады, содан кейін бұрын ұсынылған профилдерге сәйкес жоғарылайды. (Марафондар және бірл. авт. 2010ж.; Май және бірл. авт. 2013 ж.; Нуньес-Исаза және бірл. авт. 2000 ж., Жабо және бірл. авт., 2005ж.). Қатты және жұмсақ кокс мөлшері қабаттан шығу үшін де артады, бірақ жұмсақ қатты қабатқа қатынасы тұрақты болып көрінеді. Қабаттың барлық ұзындығы бойынша кокстың көп мөлшерінің түзілуіне бірнеше факторлар ықпал етуі мүмкін, мысалы, сутегі концентрациясының қабаттан шығуына қарай төмендеуі, аралық қосылыстар арқылы кокстың түзілуінің дәйекті механизмі, сондай-ақ, белсенді қышқыл орталықтарының негізгі N-қосындылармен улануы (Фуримски және Массот, 1999ж.). Металл мен көміртегі шөгінділерінің құрылым құрушы қасиеттерге әсері орташа және үлкен саңылаулар санының азаюына бағынады, бұл S<sub>БЭТ</sub> үшін профильдерге және қабатқа кіруде күрт құлдыраумен, содан кейін катализдік қабаттың шығуына қарай бірқалыпты қалпына келтірумен саңылаулар көлеміне әкеледі. Регенерация процесі өңделген және регенерацияланған үлгілердің арасындағы ТӨБ салыстыра отырып, кокс шөгінділерін жояды, кокс

шөгінділері негізінен үлкен саңылауларды алады немесе бұғаттайды, ал металдар негізінен орташа өлшем бойынша орналастырылады. Дегенмен, регенерациядан кейін де бастапқы үлкен саңылаулардың 50%-ы ғана алынады, бұл олардың жартысы металдармен толтырылған немесе бұғатталған дегенді білдіреді. Бұдан басқа, өңделген катализаторларда кокстың шөгуі аздаған саңылауларды жасайды, бұл металл мен кокстың саңылау қабырғаларында шөгуі нәтижесінде орташа және үлкен саңылаулардың тарылуы салдарынан болуы мүмкін. Бұл мінез-құлық туралы бұрын хабарланған (Анчита және бірл.авт., 2002ж.). Сонымен қатар, коксқа тән микросаңылау үлесі бар.

Никель мен көміртегі түйіршіктер ішінде біркелкі шөгіледі, ал ванадий жиналуы радиалды түрде түйіршіктің ортасына түседі. Ванадий профилі жақсы белгілі және ол V-металлпорфириндердің баяу диффузиясын көрсете алады, бұл саңылаулар аузының бітелуінің белгілі деңгейіне, әсіресе, орташа көлемді деңгейңне әкелуі мүмкін. Пайдаланылған катализаторлардағы күкірт құрамының беталысы күкірт арасындағы реакциямен түсіндіріледі, мүмкін H<sub>2</sub>S, және Ni және V түрінде. Басқаша айтқанда, металдар ГДМ-ге айналғанда, олар сульфидтеледі.

ГДС тиофендегі катализатордың белсенділігіне және кумол гидрокрекингіне сүйене отырып, белсенділік жою деңгейі Z<sub>2</sub>-ден Z<sub>5</sub>-ке алынған өңделген үлгілер үшін 75% -ға жуықты құрайды. Бұл мән саңылаулар көлемінің азаюына сәйкес келеді. Регенерация процесінде бұл үлгілер ГДС сыйымдылығын жаңа катализатордың сыйымдылығынан 50%-ға дейін қалпына келтіреді. ГДС-да реактор қабаты арқылы белсенділікті алу тұнған көміртегідей үрдістермен бірдей. Z<sub>1</sub> үлгісінде бір уақытта ең төменгі S<sub>БЭТ</sub> мәндері мен саңылаулардың көлемі және басып алынған Ni және V ең жоғары мазмұны бар, бұл белсенділігінің жоюының ең жоғары деңгейін көрсетеді. Дегенмен, Ni және V сульфидтері ГДС-ның жалпы белсенділігіне үлес қосатындықтан, Z<sub>1</sub> өңделген үлгісі барлық өңделген катализаторлар арасында ГДС-ның ең жоғары белсенділігін көрсетеді.

Кумол гидрокрекингі гидротазалау катализаторларының қышқылдығын тексеру үшін пайдаланылатын жақсы белгілі реакция болып табылады және гидрокрекинг белсенділігінің және Бренстедтің қышқылдығының арасындағы байланыс байқалады, сондықтан гидрокрекингтің белсенділігі тікелей беттің қышқылдығының байланысты. Өңделген катализаторлардың регенерациясы жаңа үлгіге өлшенгеннен жоғары гидрокрекинг белсенділігін береді. Осылайша, бастапқы қышқылды учаскелерді қалпына келтірудің орнына қышқылды учаскелерді генерациялау анықталды. Үлгілерді қалпына келтіргеннен және қайта сульфидтеуден кейін сульфид немесе ванадий оксисульфиді түзілуі мүмкін. Гидрокрекингтік белсенділіктің тиісті профиліне және V-шөгуге байланысты, V-қосылыс байқалатын қосымша қышқылдыққа жауапты болуы мүмкін. Тиісінше, Марафи мен бірлескен авторлар (2007ж.) пайдаланылған катализаторларды регенерациялау кезінде гидротазалаудың жоғары белсенділігін анықтады және V, Мо және Ni қатысуымен жаңа белсенді орталықтардың пайда болатынын болжады.

РЖ нәтижелері бұрын байқалатын қабаттың ұзындығы бойынша ұсталатын металдар құрамының азаю үрдісін растайды. Сонымен қатар, катализаторларда алынған металдар өңделген катализаторларда металл сульфидтері түрінде қалатыны атап өтілді. Кокс шөгінділерінің бірнеше жіктелуі ғылыми әдебиетте қолданылды (Фуримски және Массот, 1999ж.). Кокстың екі түрі жіктеуге арналған өлшемдер ретінде тотығуға реактивтілік пайдаланылғанда анықталады; кокс реактивті, қайтымды немесе жұмсақ және отқа төзімді, қайтымсыз немесе қатты деп аталады. Осы зерттеуде кокстың екі түрі анықталды: 550°С-тан төмен температурада тотығуы мүмкін және ТБТ нәтижелеріне сәйкес тотығудың ең жоғары жылдамдығы 400°С-қа жуық болатын кокс және 550°С-тан жоғары температурада тотығуы мүмкін кокстың отқа төзімді нысаны.

Шөгінді көміртегінің химиялық табиғаты әдетте <sup>13</sup>С ЯМР арқылы талданады. Дегенмен, графит түріндегі көміртегі ЯМР көмегімен табылмайтыны хабарланды (Фонсека және бірл.авт, 1996ж.). Бұл көрінбеушілік графиттің парамагнитті сипатымен түсіндіріледі және сонымен қатар шөгінді металдар талдауға кедергі келтіретіні көрсетіледі, бұл <sup>13</sup>С сигналының кеңеюіне әкеледі (Марафи мен бірл.авт., 2007ж.). Демек, гидротазалаудың пайдаланылған катализаторларындағы көміртекті қосылыстардың сандық талдауы үлгі қосылыстарын стандарттар ретінде пайдалану немесе ЯМР басқа аналитикалық әдістермен біріктіру сияқты ерекше алдын ала сақтауларды талап етеді. Қатты жанатын <sup>13</sup>С КП-магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі ЯМР қабат ұзындығы бойынша көміртекті шөгінділердің химиялық табиғатының ықтимал өзгерістерін зерттеу үшін сапалы құрал ретінде қолданылды. Дегенмен, хош иістік анықталмайтын графитті көміртектен (130 сағ./ млн. кезіндегі сигнал) сигналға салымның болмауынан бағаланбауы мүмкін.

4.10-суреттегі Z<sub>1</sub>-пайд. ЯМР спектрі бұл үлгіге шөгілген көптеген металлдардың әсерінен тым шулы. Алифатты және хош иісті көміртектер Z<sub>2</sub>-пайд. үлгілерде анықталды. Көміртекті шөгінділердің хош иістілігі әдетте көміртектің жалпы санына хош иісті заттардың қатынасы деп аталады. Демек, хош иісті / алифатты арақатынас – кокстың хош иісті өлшемі. Көміртегі бөлшектерінің екі түрі қабаттан шығу бағыты бойынша ұлғаяды, бірақ реактор қабатының бойымен хош иісті және Алифатты қосылыстардың пропорциясын сақтайды. Демек, шөгілген кокс барлық катализдік қабатта бірдей хош иістілікке ие деп айтуға болады.

Негізінен тұрақсыз көмірсутектерден тұратын жұмсақ кокс регенерация процесімен алып тасталды.

Демек, қалған көміртекті қосылыстар баяу балқитын коксқа сәйкес келеді, оның кристалдылығы регенерация процесінде жоғарылауы мүмкін. Бұдан басқа, регенерацияланған катализаторларда қатты кокс жұмсақ кокспен сұйылтылмайды. Бұл себептер бойынша көміртегі кристалды графит ретінде РЖ тек регенерацияланған үлгілерде табылды.

ТГА талдауында жұмсақ Кокс мөлшері 3 аймақта салмақты жоғалтуға пропорционалды түрде қабылданады, ал алынатын ластағыштардың саны 550°С дейін салмақ жоғалуына алынады, ал жойылмайтын ластағыштардың саны -550 және 800°с арасындағы салмақ жоғалуына байланысты. Жойылмайтын ластағыштар баяу балқитын кокспен тотығуға, сондай-ақ, катализаторларда басып алынған сульфидті металдардың тотығуының қорытынды кезеңіне қосылады. Қабаттың ұзындығы бойынша үрдіс тұнған металдар саны үшін азаяды, бірақ баяу балқитын кокс үшін ұлғаяды, нәтижесінде қабаттан шығу бағытында кірдің мөлшері қайтымсыз төмендейді. Тиісінше, қалпына келтірілген үлгілер үшін белсенділік жою дәрежесі сол үрдісті ұстануға тиіс. Сәйкесінше, регенерацияланған катализаторлардағы ГДС белсенділігінің қалдықтары қабаттың барлық ұзындығына қарай көбейеді.

13<sup>с</sup> нэтижелері ЯМР графитті көміртегінің бар екендігін анықтаған жоқ. Бірақ РД-заңдылықтар графитті көміртектің регенерацияланған үлгілерде болуын анықтады. Сонымен қатар, термиялық талдау көміртегінің көміртекке өте төмен қатынасы бар көміртегі бөлшектерінің бар екенін анықтады, олар тек 550°С жоғары температурада тотығуы мүмкін. Мұндай баяу балқитын көміртекті бөлшектер графит тәрізді құрылымдармен түзілген қатты көкс болып саналады.

Осы зерттеуде катализаторларды регенерациялау процесінде 550°С дейін тотығу орнатылған.

Нәтижелерге сәйкес, регенерациядан кейін көміртекті қосылыстардың фракциясы катализаторларда қалады және металл сульфидтерінің металл оксидтеріне айналуы регенерацияның пайдаланылатын температурасында аяқталмайды. Металл сульфидтерінің бір бөлігі баяу балқитын коксқа салынған, оның оксидтерге айналуын кешіктіреді. Z<sub>1</sub>-пайд. және Z<sub>3</sub>-пайд. үлгілер үшін 5-аймақта жоғары температураға қарай тотығу процесінің кеңеюі металдың тотығуының кідіргенін көрсетеді. Шын мәнінде, металл мөлшері жоғары болған сайын, соғұрлым температуралық ығысу жоғары. Шөгінді металдың аз мөлшеріне ие (Z<sub>3</sub>-пайд.) пайдаланылған үлгіге қатысты келер болсақ, температуралық жылжулар Z<sub>1</sub>-пайд. үшін 80°С және Z<sub>3</sub>-пайд. үшін 15°С құрайды.

Тиофен гидродесульфурациясындағы және кумол гидрокрекингіндегі пайдаланылған катализаторлардың қалдық белсенділігі қалған құрылымдық қасиеттермен байланысты болды. Алайда регенерацияланған катализаторлардың белсенділігі тиісінше түсіндірілмеген. Жоғарыда айтылғандай, регенерацияланған катализаторлардың қалған ГДС белсенділігі металдың шөгу профиліне қарама-қарсы үрдісті көрсетуі мүмкін. Бұл үрдіс ГДС реакциялары үшін белсенді орталықтар катализатордың жаңа бетімен ғана қамтамасыз етіледі, демек, қабатқа кіруде қайтымсыз белсенділік жоюы барынша жоғары, содан кейін ол төмендейді, бұл қабаттың барлық ұзындығы бойынша ГДС қалған белсенді орталықтарындағы үрдістің ұлғаюына экеледі.

Регенерацияланған катализаторлардың модификацияланған беті өзінің бастапқы компоненттерінен басқа, баяу балқитын көміртекті, сондай-ақ, оксидтер мен сульфидтер түріндегі ванадий мен никельден тұрады. Адсорбцияланған пиридиннің ФТИКС көмегімен регенерацияланған үлгілердің қышқылдығын өлшей отырып, регенерациямен өзгертілген тұнған қосылыстар Бренстедтің қышқыл орталықтарын құрайтыны анықталды. Гидрокрекинг белсенділігі мен брендтің қышқылдығы арасында байланыс бар. Нәтижелер 380°С кезінде өлшенген регенерацияланған катализаторлардың Бренстедінің қышқыл орталықтары санының үрдісі қабаттың ұзындығы бойынша кумолдың гидрокрекинг үрдісімен сәйкес келетінін көрсетеді.

#### 4.6.4 Қорытынды

Зерттелген катализдік қабаттың белсенділігінің жойылу екі себебін қамтиды: металл мен кокстың шөгуі. Металдың жиналуы бірінші каталитикалық қабаттың жоғарғы бөлігінде ұлғаяды, содан кейін қабаттан шығатын жерге қарай төмендейді. Сол уақытта қатты және жұмсақ кокстың жиналуы қабаттың барлық ұзындығы бойынша артады. Мұндай дезактивация кезінде металдар мен кокстың бір мезгілде шөгуі орташа өлшемді металдардың шөгу үрдісін көрсетеді, ал кокстың шөгуі үлкен саңылауларды толтырып тастайды. Ванадий мен күкірттің каталитикалық түйіршіктерінің ішінде бөлшектер шетінен ортаға жинақталады, ал никель мен көміртек біркелкі бөлінеді. Белсенділік жою дәрежесі құрылымдық қасиеттермен, әсіресе, саңылаулардың көлемімен тығыз байланысты, оның үрдісі ГДС тиофен гидрокрекингіндегі пайдаланылған катализаторлардың белсенділігімен байланысты.

ГДС немесе гидрокрекинг кезінде регенерация процесінен кейін алудың әртүрлі деңгейлері алынады. ГДС тиофен белсенділігі жаңа катализаторда шамамен екі есе аз қалпына келтіріледі, ал кумол гидрокрекингіндегі белсенділік тең, кейбір жағдайларда жаңа катализатордың белсенділігінен асып түседі. Мысалы, регенерацияланған катализаторларда ГДС жалпы белсенділігіне тұндырылған Ni және V қосылыстары

үлесінің аз болуы едәуір ықпал етеді, бірақ гидрокрекингтік белсенділік жағдайында бұл таңқаларлық жайт. Катализаторларда ұсталатын ванадий регенерация процесінде қышқыл орталықтарын құруы мүмкін.

Металдар мен коксты тұндыру реактор қабатының бойымен алынатын катализаторлардың сипаттамаларымен талданады. Катализаторларда басып алынған металдар өңделген катализаторларда металл сульфидтері түрінде қалады және олардың саны қабаттың ұзындығы бойынша жоғарыдан төмен төмендейді. 550°С кезінде регенерация жолымен жойылуы мүмкін енгізілген түрлер жойылатын ластаушы деп аталады және олардың саны қабаттың ұзындығы бойынша жоғарыдан төмен төмендейді. 550°С кезінде регенерация жолымен жойылуы мүмкін енгізілген түрлер жойылатын ластаушы деп аталады және олардың саны қабаттың ұзындығы бойынша артады. Регенерация кезінде жойылмайтын ластағыштар алдыңғы бөлігінде жоғары болады және содан кейін азаяды; жойылмайтын ластағыштар баяу балқитын коксқа енгізілген металл сульфидтерінің фракцияларына сәйкес келеді; осы себепті жойылмайтын ластағыштар металл тұндыру профилімен сәйкес келеді. Көміртекті шөгінділер де жою дәрежесі бойынша жіктеледі: 550°С (жұмсақ кокс) төмен температурада тотығуы мүмкін көміртегі шөгінділері. Қатты жанатын <sup>13</sup>С КП-магиялық бұрышта үлгіні айналдыру кезіндегі ЯМР көмегімен кокста алифаттық және хош иісті көміртек бар екені анықталды. Кокс мөлшері каталитикалық қабаттың шығысына кіруден артып, бірдей хош иісті/алифаттық пропорцияны сақтай отырып, кокс барлық катализдік қабатта бірдей хош иісті екенін білдіреді.

Регенерацияланған катализаторлардың қалдық гидробессерлеуші белсенділігінің профилі жойылмайтын ластағыштардың салдарынан қалпына келмейтін белсенділігінің жойылуынан күтілетін деңгейімен, яғни, белсенділігінің жойылуының дәрежесі жоғары болған сайын, ГДС қалдық белсенділігі соғұрлым төмен. Екінші жағынан, қалпына келтірілген катализаторлар кумол гидрокрекингі кезінде тең немесе жоғары белсенділік танытады. Гидркрекингтің бұл қосымша белсенділігі регенерациядан кейін брендтің қышқыл учаскелерін құру нәтижесі болып табылады. Кумол гидрокрекингіндегі регенерацияланған катализаторлардың белсенділігі 380°с кезінде өлшенген Бренстедтің қышқыл орталықтары санының үрдісімен сипатталады.

## 4.7 ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ГИДРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ ГИДРОКҮКІРТСІЗДЕНДІРУ БЕЛСЕНДІЛІГІ

#### 4.7.1 Эксперимент өткізу тәртібі

4.7.1.1 Пайдаланылган катализаторлар. Бірнеше пайдаланылған катализаторлар (NiMo) гидродесульфурация реакциясын зерттеу үшін сыналды. Пайдаланылған катализаторлар тәжірибелік кондырғыда алынды, онда шикізаттың әртүрлі түрлері (21, 13 және 7°АМИ) қолданылды (4.10-кесте). Бұл реакторда оксидті катализатор нақты активтендіру алдында сол жерде сульфидтелді. Оксидті катализатор жүздеген миллилитр үш аймакка бөлү аркылы жүктелді. Содан кейін катализатор 2 сағат бойы атмосфералық қысымда және 120°С температурада кептірілді. Бұл ЖГО 1,7% күкірт массасын қамтиды. Нақты сульфидтік агент суланғаннан кейін енгізілді. Сульфидтік агент диметилдисульфид (1% масса) бар ЖГО болды. Сульфидтеу 28 кг/см<sup>2</sup> қысымда және екі түрлі температурада жүргізілді. Алдымен сульфидтеу 260°С кезінде 3 сағат ішінде жургізілді және катализатор 320°С кезінде 5 сағат ішінде сульфидтеді. Эксперимент шарттары келесідей болды: жалпы қысым 100 кг/см<sup>2</sup>; реакция температурасы 380, 400 және 420°С; сұйықтықтың сағаттық көлемді жылдамдығы 1,0 сағ<sup>-1</sup>; және сутегі-көмірсутегі қатынасы 356 м<sup>3</sup> / м<sup>3</sup>. Тәжірибелі реакторлық қондырғы туралы толық ақпарат басқа әдебиетте келтірілген (Анчита және бірл.авт., 2001). 280 сағ гидротазалау реакциясынан кейін катализаторды реактордан жүктеді, содан кейін Сокслет процесі бойынша толуолмен жуады және 110°С кезінде кептіреді. Кептіруден кейін алынған катализатор ГДС сипаттамалары мен реакцияларын анықтау үшін колланыллы.

#### 4.10-кесте Белсенділігі жойылған катализаторларды алу үшін пайдаланылатын шикізаттың қасиеттері

	21*АМИ	13 * AMИ	13* АМИ
Меншікті тығыздығы, 20/4°С	0.9234	0.9787	1.0189
АМИ градустарындағы тығыздығы	21.27	12.67	6.98
Күкірт, % масс.	3.44	5.25	4.73
Ni, с./млн.	54.7	87.11	87.60
V, с./млн.	300	448	411
Асфальтендер, Ins. C <sub>7</sub> % масс	10.91	21.83	17.12

**4.7.1.2 ГДС тиофен.** Тиофен мен тік айдалатын дизельді отынның гидродесульфурациясы NiMo/алюминий тотығы катализаторында зерттелді. Жаңа катализатор құрамында 10,66% масс. MoO<sub>3</sub>, 2,88% масс. NiO және 3,73% масс. TiO<sub>2</sub>. Тиофен гидродесульфурациясы микроқұрылғыда жүргізілді (4.9-сурет). Бұл қондырғыда 0,5 г катализаторды атмосфералық қысым мен 400°С температурада шыны түтікті реактордағы орнында

сульфидтеді. Сульфидтеу үшін сутекті CS<sub>2</sub> сыйымдылығы арқылы өткізген. CS<sub>2</sub> мен сутегінің қаныққан қоспасы реактор арқылы өтті. Сутегі шығыны 40 мл/сағ, ал сульфидтеу ұзақтығы – 2 сағат. Сульфидтеуден кейін катализаторды қалдық газдарда CS<sub>2</sub> анықталғанға дейін H<sub>2</sub> үрлеп шығарды. Тиофенді беру газ барботерлері арқылы енгізілді. Сутегі ағынының жылдамдығы 50 мл/мин болды. Реакция өнімдері ПИД детекторы арқылы онлайн-газ хроматографының көмегімен талданды.

**4.7.1.3 Тікелей айдалатын газойлдың ГДС-ы.** Тікелей айдалатын дизельді отынды гидротазалау белсенділігін зерттеу үшін реактордан тыс бес грамм жаңа катализаторды сульфидиялады. Катализатор тиофенмен жасалған эксперименттердегідей жағдайларда сульфидтелген. Тік айдалатын дизельді отынды гидротазалау кезеңдік әсер ететін реакторда (автоклав) жүргізілді. Тікелей айдалатын дизельді отынның үш жүз грамм реактордың корпусына (сыйымдылығы 1 л) орналастырылды. Содан кейін сульфидтелген катализатор ұзақ уақыт бойы ауамен катализатордың байланысын болдырмау үшін азот атмосферасындағы реакторға тез көшірді. Реактор дұрыс созылып, герметикалыққа тексерілді. Содан кейін оны реакторда ауа қалмағанына көз жеткізу үшін екі/үш рет газ тәріздес сутегімен үрледі. Жылыту бөлме температурасынан 3°С/мин жылдамдықпен қажетті температураға дейін басталды. Араластыру температура берілген нүктеге жеткен кезде басталды (реакция температурасы) және уақыт осы нүктеде реакцияның басталуы ретінде белгіленді. Тікелей айдалатын дизельді отынның гидротазартылған өнімдері сағат сайын жиналып, ондағы күкірт мөлшері талданды. Кезендік реактордың микроқондырғыларына арналған эксперимент шарттары 4.11-кестеде келтірілген. Осы жұмыста пайдаланылған тікелей айдалатын дизельді отынның қасиеттері: АМИ 29,99, қукірт 1,46%, азот 585 сағ./млн.

ГДС тиофен мен тікелей айдалатын дизельді отынның белсенділігін регенерацияланған катализаторлармен салыстырды. 5 сағат ішінде оттегі ағынындағы атмосфералық шыны қондырғыда пайдаланылған катализатордың тиісті санын қалпына келтірді. Регенерациядан кейін катализатор қайтадан сульфидтік және белсенділікті өлшеді.

Шикізат пен өнімдердегі металл құрамы атомдық абсорбция әдісімен (SOLAAR AA термоэлектронды моделі) анықталды. Күкірт рентгендік флюоресценция (HORIBA модель SLFA-2100) арқылы талданды. Жаңа және пайдаланылған катализаторлардың ТӨБ азот адсорбциясы бойынша -196°С температурада өлшенді (Quantachrome Nova 2000).

	Микроқондырғы	Мерзімді әсер ететін Реактор
Шикізат	Тиофен	Тікелей айдалатын дизельді отын:
Катализатордың салмағы, г	0.5	5
Шикізат салмағы, г	-	300
Температура, °С	400	360
Қысым, МПа	Атмосфералық	5.9
Қаныққан шикізатпен H <sub>2</sub>	50	
ағыны, мл / мин	30	-
Ұзақтығы, сағ	4	6

Тиофен мен тік айдалатын дизельді отынды гидродесульфурациялау реакциясының шарттары

#### 4.7.2 Нәтижелер және талқылау

4.7.2.1 Жаңа және пайдаланылған катализаторлардың сипаттамаларын анықтау. Осы зерттеуде колданылған жаңа катализатордың беті 137 м²/г, саңылаулардың жалпы көлемі 0,53 мл/г және саңылаулардың орташа диаметрі 155 Å (15 нм). Әртүрлі ауыр майлар мен қалдықтарды гидротазалау реакциясы үшін колданылады. Жаңа, пайдаланылған және регенерацияланған катализаторлардың құрылымдық қасиеттері 4.12-кестеде салыстырылады. Пайдаланылған катализатордың физикалық қасиеттері ауыр майлар мен қалдықтарды гидротазалау есебінен өзгеретіні көрсетілген. Сондай-ақ, катализатор 13°АМИ шикізатты өңдегенде, беттің жалпы ауданы одан да көп азаяды. Бұл шикізаттың металдар мен асфальтендердің ең көп саны бар. 4.4-суретте жаңа, пайдаланылған (21°беру АМИ) және регенерацияланған катализаторлардың ТӨБ көрсетілген. Пайдаланылған қатализаторды регенерациялау кезінде кокспен блокталған саңылаулардың кейбір бөлігі тазартылып, саңылаулардың жалпы көлеміне қайта енгізілгені атап өтілді. Жаңа катализатордың ТӨБ-і регенерацияланған және пайдаланылған, реактордың үш түрлі аймағынан алынған 13°АМИ шикізатының көмегімен дезактивирленген катализаторлармен салыстырды. Нәтижелер, сондай-ақ саңылаулардың құрылымы ауыр шикі мұнайды гидротазалау реакциясы кезінде катализатордың белсенділігі жойылуы салдарынан жұмыстың 280 сағат ішінде де өзгеретінін куәландырады. Реактордың өзгеруі өте байқалмайды. Барлық

жағдайларда пайдаланылатын катализаторлардың микрокөшіктілігінің артуы байқалады. Бұл кейбір ірі саңылаулар шөгінділермен бұғатталғанын көрсетеді, бұл микросаңылаулар диапазонында саңылаулылықтың артуына әкеледі. Үш түрлі аймақтың қалпына келтірілген катализаторларының ТӨБ бірдей. 4.44-сурет үш түрлі температурада (380, 400 және 420°С) реакциядан кейін алынған пайдаланылған катализаторлардың ТӨБін көрсетеді. Нәтижелер катализатор реакция температурасы жоғары болған кезде жоғары жылдамдықпен шын мәнінде белсенділігінің жойылатындығын көрсетеді. Бұл 380°С салыстырғанда 420°С реакция температурасы жоғары болған кезде жоғары жылдамдықпен шын мәнінде белсенділігінің жойылатындығын көрсетеді. Бұл 380°С салыстырғанда 420°С реакция температурасында қоқс немесе металл тұндыру кезінде саңылаулардың бітелуі күшті екенін білдіреді.

4.12-кесте Жаңа (ЖК), пайдаланылған (ПК) және регенерацияланған (РК) катализаторлардың құрылымдық қасиеттері

Шикізат		21°АМИ		13 * AM	И	13 * AM	И
Катализатор	ЖК	ПК	РК	ПК	РК	ПК	ГК
БМА, м²/г	137	97	132	78	124	88	119
СЖК, мл/г	0.53	0.19	0.39	0.11	0.28	0.16	0.32
TOA, Å	155	86	118	66	90	78	108
ТӨБ, об.%							
<50 Å	17.6	53.6	39.5	33.4	32.6	32.9	28.8
50–100 Å	47.2	32.1	36.1	45.7	46.	35.4	42.1
100–200 Å	27.6	8.5	16.5	12.5	16.2	23.9	21.5
200–500 Å	6.2	4.4	5.4	5.9	4.7	6.1	4.8
500–1000 Å	1.1	1.4	2.3	1.6	0.5	1.7	2.1
>1000 Å	03	0	0.2	0.9	0	0	07



**4.44-сурет** Жас, қолданылған (шикізатпен өңделген 21°АМИ) және регенерацияланған катализатордың (СК = жаңа катализатор, ИК = пайдаланылған катализатор және РГ = регенерацияланған катализатор) өлшемі бойынша саңылауларды бөлу

Көміртек пен ванадий шөгінділері 4.45-суреттегі нәтижелермен пайдаланылған қатализаторларда өлшенген. Ванадийдің 21°АМИ ауыр шикі мұнаймен өнделген катализатордағы шөгуі шамамен 2% массаны құрайды. Металдардың шөгуінің пайызы шикізатта ластаушы заттар санының артуымен артады. Алайда өсу үрдісі өте аз. Осыған ққсас үрдіс көміртекті тұндыруда байқалады. Көміртектің ең көп мөлшері 13°АМИ шикізатымен өнделген катализаторға салынады және жаңа катализатордың негізінде шамамен 19% массаны құрайды. Қазіргі уакытта Вэй (1991ж.) жасаған жұмысты атап өтү керек. Ол кокс массасының 20% және ванадий массасының 20% беті 200 м<sup>2</sup>/г болатын катализаторға біркелкі енгізілетінің, шөгінділер шамамен 5-6 монослаға тең екенін хабарлады. Бұл жағдайда қатализатор шөгінділермен толық жабылатын болады және белсенділіктің толық жоғалуы күтіледі. Алайда практикада катализатор кейбір белсенділікпен қалады. Демек, бұл тұндыру біркелкі емес, кейбір нақты жерлерде металл (немесе көміртегі) сульфидтерінің шөгуі және осы сульфидтердің кристаллдарының мөлшері уақытпен өсуде, барлық катализатор бойынша біркелкі емес. Құрамында асфальтені бар ауыр тазартылмаған мұнайды гидротазалау кезінде кокстың пайда болуы Майти және бірл.авт. зерттеді. (2007ж.). Олар кокс шөгіндісі шикізатқа асфальтен құрамының ұлғаюымен тез ұлғаяды, ал ванадийде азырақ өседі. Осыған байланысты 4.10-кесте ауыр шикі мұнай 13°АМИ асфальтендердің жоғары пайызын камтитынын көрсетеді. Сондықтан осы шикізатпен өңделген пайдаланылған катализатордағы көміртектің шөгүі осы жұмыста зерттелген барлық катализаторлардың ішіндегі ең жоғары болып табылады.

Ванадий мен көміртегінің пайыздық құрамы үш түрлі аймақтан (жоғарыда, ортасында және астында) пайдаланылған катализаторларда 4.45-суретте көрсетілген. Нәтижелер ванадийдің жаңа шикізат түсетін реактордың жоғарғы бөлігінде жоғары және реактордың төменгі бөлігінде төмен шөгіндісі екенін көрсетеді. Алайда, көміртекті тұндыру үшін кері үрдіс байқалады, яғни, көміртекті тұндыру пайызы жоғарғы бөліктегі ең төмен және реактордың төменгі бөлігіндегі ең жоғары болып табылады. Симпсон (1991 ж.) және Нуньес және бірл.авт. (1997ж.) сондай-ақ, реактор қабатының бойында металл мен кокс тұнбасының ұқсас үрдісі туралы хабарлады. Реактордың жөғарғы бөлігіндегі катализатордың белсенділігі жоғары. Реагенттер (шикізат және сутегі) реактордың жоғарғы бөлігіндегі катализатордың белсенділігі металдарды тиімді жояды. Алайда төменгі бөлігінде сутегінің аз мөлшері мен H<sub>2</sub>S көп болуына байланысты катализатор белсенділігінің төмендігі байқалады. Демек, реактордың жоғарғы бөлігінде кокс пайда болды. Кокстың пайда болуы еркін радиалды механизм бойынша екені белгілі. Температураның жоғарылауымен еркін радикалдар полимеризацияға қатыспайды (Абси Халаби және бірл.авт. 1991 ж.).

Катализатор қабатының жоғарғы, орталық және төменгі бөліктеріндегі ванадий шөгінділерінің профильдері РЭМ зерттелді, ал оның шөгінділерінің радиалды таралуы 4.45-суретте көрсетілген. Шөгінділердің біртектес профильдері катализатор саңылауларының аузы ванадийдің енуіне жеткілікті үлкен екенін көрсетеді, демек, саңылаулар аузының бітелуі байқалмайды (Нюнез және бірл. авт., 1997 ж.). Егер металдар экструдаттың шетіне ғана отырғызылса (әдетте бұл аз диаметрлі катализаторлар үшін болады), ванадий тұндыру профилі «М» нысанында болады. Радиалды таралу профилі, әсіресе катализатордың түбінде, сәл М-тәрізді нысаны бар. Сондай-ақ, катализатор қабатының соңында қабаттың жоғарғы бөлігіне қарағанда кокс шөгіндісі жоғары екені байқалады. Бұл кокс катализаторлардың ішкі бөлігіне бірте-бірте еніп, демек, ванадий атомдарына саңылау қуысына терең енуіне кедергі келтіреді. Бұл катализатор бөлшектерінен тыс ванадий атомдарын тұндырады.



**4.45-сурет** Реактордың үш түрлі аймақтарынан үш түрлі бастапқы материалдар үшін кокс пен ванадий тұндыру және ванадий тұнбасының радиалды таралуы.

4.7.2.2 ГДС тиофен. Тиофеннің модельдік молекуласының гидродесульфурациясы пайдаланылған катализаторларда зерттелді, нәтижелері 4.46-суретте келтірілген. Бұл суретте соңдай-ақ жаңа және қалпына келтірілген катализаторлардың ГДС ұсынылған. Жаңа катализаторы бар тиофен ГДС 28,33% құрайды және ауыр мұнайдың 21°АМИ белсенділігі жойылуы салдарынан 8,84%-ға дейін азаяды. Шикізат табиғаты ауыр болғанда белсенділік айтарлықтай азаяды. Шикізаттың 13°АМИ гидротазалаудан кейін алынған пайдаланылған катализаторда ең аз белсенділік байқалады. Тиофен ГДС пайдаланылған катализатордың регенерациясының арқасында, әсіресе, 21°АМИ шикізатты гидротазалау алынған үлгі үшін қалпына келтіріледі. Шикі мұнай үшін пайдаланылған және регенерацияланған катализатордар арасындағы белсенділіктің айырмашылығы 21°АМИ және 7°АМИ байқалады. Бұл катализаторды дезактивациялаудың негізгі механизмі негізінен реакцияның бастапқы сатысында кокстың түзілуіне байланысты екенін білдіреді. Алайда металдар есебінен дезактивация өңделген шикізаттың ванадий мен никельдің жоғары пайыздық мөлшері болғанда байқалады (мысалы, шикізат 13°АМИ). Айта кету керек, бұл шикізат шамамен 535 сағ./млн. металдан тұрады, ал катализатордағы ванадий шөгінділерінің пайыздық мөлшері шамамен 280 сағ жұмыстан кейін 3% массаны құрайды. 13°АМИ шикізатымен өңделген катализатор металдар мен асфальтендердің жоғары болуына байланысты басқа екі бастапқы материалдармен салыстырғанда тезірек дезактивацияланады.



**4.46-сурет** Жаңа, пайдаланылған және регенерацияланған катализаторлардың тиофені ГДС (T = 400°С, P = атмосфералық қысым, ЖК = жаңа катализатор, C-21°АМИ = шикізатпен өңделген катализатор 21°АМИ, П = пайдаланылған, және P = регенерацияланған).



**4.47-сурет** Дизельді отынның жаңа, пайдаланылған және регенерацияланған катализаторларының ГДС (Т = 360°С, Р = 60 кг/см<sup>2</sup>).

**4.7.2.3 Тікелей айдалатын газойлдың ГДС-ы.** Тікелей айдалатын дизельді отынның жаңа және пайдаланылған катализаторлармен гидродесульфурациясы 4.47-суретте көрсетілген. Бұл суретте келесі теңдеу бойынша периодтық әсер ететін реактор үшін есептелетін байланыс ұзақтығына түрлендіру тәуелділігі келтірілген (Гуалда және Каштелян, 1996ж.):

Күтілгендей, белсенділік байланыс уақытының ұлғаюымен ұлғаюда. Жаңа катализаторы бар ГДС байланыс уақыты 0,1 сағ болғанда 58,5% - ды құрайды және 21°АМИ шикі мұнаймен өңделген пайдаланылған катализатор

ушін 28,62% - ға дейін төмендейді. 7°АМИ және 13°АМИ шикізатымен өңделген катализаторлар үшін белсенділік төмендейді. Сәйкесінше, бұл неғұрлым ауыр шикі мұнайды гидротазалау үшін пайдаланылатын катализатор едәуір дезактивацияланады. Стивенс және Штоль (1985ж.) сондай-ақ, дезактивация реакция үшін қолданылатын шикізаттың табиғатына байланысты екенін хабарлады. Олар NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> катализаторын пайдалана отырып, 290°С төмен шикізатты өңдеу жаңа катализатормен салыстырғанда гидрирлеу белсенділігінің 23%-ға жоғалуына алып келетінін анықтады. Алайда, ГДС өзгеріссіз қалады. Егер сол катализатор 454°С төмен температурада шикізатты өңдеу үшін пайдаланылса, ГИД және ГДС белсенділігінің жоғалуы тиісінше 82% және 70% құрайды. Сондай-ақ, хош иісті қосылыстардың жоғары пайызы бар шикізат үшін ұқсас типтегі шикізатта коксалыс жылдамдығы жоғары екені байқалады. Дезактивация жылдамдығы гидротазалау реакциясы кезінде кокс шөгуінің қалыңдығына байланысты. Ni-промотирленген MoS, кристалдарының қалыңдығы 0,615 нм (Фурумски and Массот, 1999ж.). Егер катализаторда кокстың тұнбасы 0,615 нм кем болса, бұл дезактивацияға эсер етпейді. Екінші жағынан, егер ол 0,7 нм қалың болса, дезактивация өте тез жүреді. Металл шөгінділерінің эртүрлі пайыздық құрамымен пайдаланылатын CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторларының ГДС белсенділігін Аммус пен бірлескен авторлар зерттеді. (1986 ж.). Олар металл шөгінділерінің ұлғаюымен ГДС катализаторының белсенділігі сызықтық төмендегенін хабарлады. Металл сульфидтері біртіндеп саңылауларды тарылтады және сол арқылы реагент молекулаларының активтендірілмеген ішкі бөліктеріне диффузиясын баяулатады. Цикл соңында катализатор әлі де кейбір белсенділік болуы мүмкін. Біздің жағдайда 13°АМИ шикізаты құрамында көптеген металдар бар, және бұл осы шикізатпен өңделген катализатордың дезактивациялануына себеп болуы мүмкін. Сонымен қатар, шикізаттағы хош иісті заттардың құрамы дезактивация дәрежесіне әсер ететін басқа фактор болып табылады.

Тура айдалатын дизельді отын ГДС регенерацияланған катализаторда зерттелді және нәтижелері 4.47 суретте көрсетілген. Салыстыру ГДС пайдаланылған және регенерацияланған катализаторлар үшін 0,1 сағ байланысу уақыты 4.8-суретте көрсетілген. Пайдаланылған катализаторлардың регенерациясы есебінен ГДС-ның айтарлықтай өскені байқалады.



**4.48-сурет** Байланыс уақыты кезінде қолданылған және регенерацияланған катализаторлар арасындағы дизельді отын ГДС салыстыру 0,1 с (ЖК = жаңа катализатор, С-21°АМИ = 21°АМИ өңделген катализатор, П = пайдаланылған және Р = регенерацияланған).

Жаңа және пайдаланылған катализаторларды бағалау үш түрлі температурада жүргізілді: 4.6-сурет-дизельді отын ГДС үшін 380, 400 және 420°С. Гидротазалау реакциясын жоғары температураларда жүргізген кезде катализатор дезактивацияланғаны атап өтілді,бұл алынған мәліметтермен жақсы үйлеседі.



**4.49-сурет** 3 түрлі температура кезінде және үш түрлі реакциялық аймақтан реакциядан кейін алынған пайдаланылған катализаторлардың дизельді отын ГДС.

#### 4.7.2.4 Реактордағы катализатор жағдайының әсері.

«Эксперимент» бөлімінде осы зерттеу үшін пайдаланылған катализаторлар тәжірибелі реакторлық қондырғыдан алынғаны айтылды, онда жаңа катализатор үш жекелеген реакциялық аймақтарды (жоғарғы, орталық және төменгі) бөлу жолымен жүктелді. Дизельді отын ГДС эксперименттері осы аймақтан алынған пайдаланылған катализаторларды қолдана отырып жүргізілді, оның нәтижелері 4.49-суретте келтірілген. Реактордың түрлі аймақтарынан келіп түсетін пайдаланылған катализаторлар арасында белсенділіктегі үлкен айырмашылық жоқ. Алайда, ГДС аз белсенділігі төменгі қабаттың қолданылатын катализаторы үшін байқалады, ал ең жоғары белсенділік жоғарғы қабаттың катализаторы үшін жетеді. Таза сутегі мен шикізат тәжірибелік қондырғының жоғарғы бөлігінде реакторға түседі. Шикізат катализатордың қабаты арқылы жоғарыдан төмен түскенде, сутегі жұмсалады және H<sub>2</sub>S түзіледі. Осылайша, төменгі бөлігінде сутегінің парциалды қысымы реактордың жоғарғы бөлігіне қарағанда төмен. H<sub>2</sub>S парциалды қысымы төменгі бөлікте жоғары. Жоғары бөлігіне қарағанда төмен. H<sub>2</sub>S түзіледі бөліке қарағанда кысымы төменгі бөлікте коғары. Жоғары бөлігінде сутегі қысымының және реакторға кіреберістегі H<sub>2</sub>S төмен деңгейінің салдарынан реактордың жоғарғы бөлігіне қарағанда төмен. Бұл көменгі бөлікке қарағанда жоғары. Сутегі құрамының төмендігінен және H<sub>2</sub>S жоғары парциалды қысымнан төмен түбіндегі катализатордың белсенділігі әрқашан төмен түбіндегі катализатордың белсенділі тәқы қабаты төмен түбіндегі катализатор

Тиофен мен дизельді отынның ГДС белсенділігінің екеуі де пайдаланылған катализаторлар ауыр мұнай мен қалдықтарды гидротазалау кезінде белсенділікті жоғалтатынын көрсетеді. Аса ауыр шикізатпен өңделген катализатор (металдар мен асфальтендерге қатысты) едәуір дезактивацияланып, өз белсенділігін жоғалтады. Алайда, катализатор қалпына келгенде, кейбір белсенділік қалпына келеді. Бұл кейінге қалдырылған коксты жағу кезінде кокс шөгінділерінен белсенділіктің жоғалуы қалпына келтерілетіндігін көрсетеді. Дегенмен, егер катализатор құрамында жоғары металл бар шикізатпен өңделсе, ол сол дәрежеде белсенділікке ие болмайды. NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> жаңа катализатордың ГДС белсенділігі 28%-ды құрайды және 13°AMИ шикізатымен өңделген катализатор үшін шамамен 1%-ға дейін төмендейді. Бұл белсенділік осы дезактивирленген катализаторды регенерациялау кезінде шамамен 6%-ға дейін артады. Катализатордың белсенділігіне металдың шөгуі теріс әсер ететінін атап өткен жөн. Алайда, 21°AMИ шикізатымен өңделген катализатор үшін дезактивация дәрежесі қолайсыз емес. 21 және 13°AMИ шикізатындағы металдарың концентрациясы тиісінше 355 және 535 с./млн.

құрайды. Осылайша, жоғарыда келтірілген нәтиже металдың саңылау аузын бұғаттайтын немесе пайдаланылған катализаторлардың белсенді орталықтарын жабатындігін көрсетеді. РЭМ нәтижелері ванадийдің шөгуі катализатордың радиусы бойынша біркелкі үлестірілгендігін көрсетеді, бұл жағдайда саңылау аузының бітелуі болмайтынын көрсетеді. Бұл металл кен орны кейбір белсенді учаскелерді қамтуы мүмкін, әсіресе ол үлкен болған кезде (Тайти және бірл.авт., 2007ж.). Кокстың тез шөгуі катализатордың бастапқы дезактивациясының негізгі себебі екені белгілі. Гуалда және Каштелян (1996ж.) металл сульфидтері мен кокс NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> катализаторының ГДМ-сипаттамаларын дезактивациялағаны байқалды, металдармен дезактивациялау пайдаланудың бастапқы кезеңінде де анағұрлым айқын болды. Шикізат және дезактивация сипаты туралы толығырақ айту керек. АМИ градустарында 7° тығыздығы бар шикізат осы зерттеуде қолданылатын ең ауыр шикізат болса да, дезактивация АМИ градустарында 13°тығыздығы бар шикізат үшін ең жоғары байқалады. Бұл жағдайда зерттелетін катализатор әртүрлі ауыр қалдықтары бар 280 сағ ЦУ арқылы алынғанын атап өту қажет. Осы кезең ішінде шикізаттан түсетін металдар тасымалдағышта қалдырылады. Уақыт өте келе бұл металдар қуысқа түседі және кейбір белсенді орталықтарды бұғаттайды. Демек, катализатор дезактивацияланады және дезактивация дәрежесі шикізаттағы металдардың концентрациясына байланысты. Нәтижелер сондайак, жоғары температурадағы реакциялар кезінде кокс немесе металдың шөгіндісі жоғары екенін көрсетеді. Кокс, әдетте, еркін радикалдарды полимеризациялау кезінде пайда болады. Еркін радикалдардың пайда болуы жоғары температураларда қолайлы. Ванадийдің шөгуі реактор қабатына кіретін жерде жоғары және шығатын жерде төмен болатынын атап өту керек. Кокстың шөгуі бойынша кері үрдіс байқалады, яғни, реакторға кіретін жерде төмен, шығатын жерде жоғары.

#### 4.7.3 Қорытынды

Пайдаланылған катализаторлардың гидродесульфурациялық белсенділігі шикізат ретінде тиофен мен дизельді отынды пайдалана отырып зерттелді. Бұл зерттеу үшін қолданылатын катализаторлар олар ауыр шикі мұнай мен түрлі температураларда қалдықтармен өңделген тәжірибелі қондырғыдан алынған. Тиофен мен дизельді отын ГДС нәтижесі дезактивациясының жоғары деңгейін көрсетеді, құрамында асфальтендер мен металдар бар шикізаты бар катализатордың дезактивациясы. Регенерацияланған катализатор өзінің бастапқы ГДС белсенділігін қалпына келтіреді, бұл катализатордың дезактивациясының негізгі себебі кокстың тұнбасы болып табылатынын көрсетеді. Ванадийдің шөгуі реакторға кіре берістегі жоғары болып табылады, ал Кокс шөгіндісі реактордан шыға берісте жоғары болды. РЭМ-ЭРС өлшенген ванадийдің радиалды таралуы ванадий катализатордың барлық бөлігіне біркелкі таралғанын көрсетеді. Жаңа катализатор саңылауларының орташа диаметрі 15 нм құрайды және реагенттер саңылауларға түсе алатындай үлкен. Демек, ванадий катализатордың бөлшектерінде біркелкі таралады.

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., and Trimm, D.L. 1991. Coke formation on catalyst during the hydroprocessing of heavy oils. Appl. Catal. 72:193–215.
- Acik, M., Lee, G., Mattevi, C., Pirkle, A., Wallace, R.M., Chhowala, M., Cho, K., and Chabal, Y. 2011. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. J. Phys. Chem. C 115:19761–19781.
- Al-Dalama, K., and Stanislaus, A. 2006. Comparison between deactivation pattern of catalysts in fixed-bed and ebullating-bed residue hydroprocessing units. Chem. Eng. J. 120(1–2) 33–42.
- Amemiya, M., Korai, Y., and Mochida, I. 2003. Catalyst deactivation in distillate hydrotreating (Part 2): Raman analysis of carbon deposited on hydrotreating catalyst for vacuum gas oil. J. Jpn. Pet. Inst. 46(2):99–104.
- Ammus, J.M., Androutsopoulos, G.P., and Tsetseku, A.H. 1986. An investigation of the deactivation phenomena associated with the use of commercial HDS catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 26:1312–1323.
- Ancheyta, J., Betancourt, G., Marroquín, G., Pérez, A., Maity, S.K., Cortez, M.T., and Río, R. 2001. An exploratory study for obtaining synthetic crudes from heavy crude oils via hydrotreating. Energy Fuels 15:120–127.
- Ancheyta, J., Betancourt, G., Centeno, G., Marroquín, G., Alonso, F., and Garciafigueroa, E. 2002. Catalyst deactivation during hydroprocessing of Maya heavy crude oil. 1. Evaluation at constant operating conditions. Energy Fuels 16(6):1438–1443.
- Ancheyta, J., Betancourt, G., Centeno, G., and Marroquín, G. 2003. Catalyst deactivation during hydroprocessing of Maya heavy crude oil. (II) Effect of temperature during time-on-stream. Energy Fuels 17(2):462–467.

- Ancheyta, J., Rana, M.S., and Furimsky, E. 2005. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: tutorial. Catal. Today 109:3–15.
- Ancheyta, J., Trejo, F., and Rana, M.S. 2009. Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils, Taylor & Francis Group LLC, New York.
- Begon, V., Warrington, S.B., Megaritis, A., Charsley, E.L., and Kandiyoti, R. 1999. Composition of carbonaceous deposits and catalyst deactivation in the early stages of the hydrocracking of a coal extract. Fuel 78:681–688.
- Braun, R.L., and Burnham, R.L. 1987. Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models. Energy Fuels 1(2):153–161.
- Brown, F.R., Makovsky, L.E., and Rhee, K.H. 1977. Raman spectra of supported molybdena catalysts: II. Sulfided, used, and regenerated catalysts. J. Catal. 50(3):385–389.
- Chen, Y.W., and Hsu, W.C. 1997. Hydrodemetalation of residue oil over CoMo/aluminaaluminum phosphate catalysts in a trickle bed reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 36:2526–2532.
- Chua, Y.T., and Stair, P.C. 2003. An ultraviolet Raman spectroscopic study of coke formation in methanol to hydrocarbons conversion over zeolite H-MFI. J. Catal. 213(1):39–46.
- Clark, F.T., Springman, M.C., Willcox, D., and Wachs, I.E. 1993. Interactions in alumina-based iron oxide-vanadium oxide catalysts under high temperature calcination and SO2 oxidation conditions. J. Catal. 139(1):1–18.
- Cotte, E.A., and Calderon, J.L. 1981. Pyrolysis of Boscan asphaltenes: process description and nature of the products. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 26(2):538–547.
- Digne, M., Marchand, K., and Bourges, P. 2007. Monitoring hydrotreating catalysts synthesis and deactivation using Raman spectrometry. Oil Gas Sci. Technol. 62(1):91–99.
- Dong, X.G., Lei, Q.F., Fang, W.-J., and Yu, Q.-S. 2005. Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Thermochim. Acta 427(1–2):149–153.
- Egiebor, N.O., Gray, M.R., and Cyr, N. 1989. <sup>13</sup>C-NMR of solid organic deposits on spent hydroprocessing catalysts. Chem. Eng. Commun. 77(1):125–133.
- Espinat, D., Dexpert, D., Freund, E., Martino, G., Couzi, M., Lespade, P., and Cruege, F. 1985. Characterization of the coke formed on reforming catalysts by laser Raman spectrometry. Appl. Catal., A 16(3):343–354.
- Flynn, J.H., and Wall, L.A. 1966. General treatment of the thermogravimetry of polymers. J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A 70(6):487–523.
- Fonseca, A., Zeuthen, P., and Nagy, J.B. 1996. <sup>13</sup>C NMR quantitative analysis of catalyst carbon deposits. Fuel 75:1363–1376
- Friedman, H.L. 1964. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. J. Polym. Sci. C6:183–195.
- Furimsky, E., and Massoth, F.E. 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. Catal. Today 52:381–495.
- Gonçalves, M.L.A., Ribeiro, D.A., Teixeira, A.M.R.F., and Teixeira, M.A.G. 2007. Influence of asphaltenes on coke formation during the thermal cracking of different Brazilian distillation residues. Fuel 86(4):619–623.
- Gualda, G., and Kasztelan, S. 1996. Initial deactivation of residue hydrodemetallization catalysts. J. Catal. 161:319–337.
- Jiménez-Mateos, J.M., Quintero, L.C., and Rial, C. 1996. Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. Fuel 75(15):1691–1700.
- Lakshmanan, C.C., and White, N. 1994. A new distributed activation energy model using Weibull distribution for the representation of complex kinetics. Energy Fuels 8(6):1158–1167.
- Leyva, C., Ancheyta, J., Travert, A., Maugé, F., Mariey, L., Ramírez, J., and Rana, M.S. 2012. Activity and surface properties of NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydroprocessing of heavy oils. Appl. Catal., A 145–146:1–12.
- Li, S., and Yue, C. 2003. Study of different kinetic models for oil shale pyrolysis. Fuel Process. Technol. 85(1):51-61.
- Maity, S.K., Pérez, V.H., Ancheyta, J., and Rana, M.S. 2007. Catalyst deactivation during hydrotreating of Maya crude in a batch reactor. Energy Fuels 21:636–639.
- Maity, S.K., Blanco, E., Ancheyta, J., Alonso, F., and Fukuyama, H. 2012. Early stage deactiation of heavy crude oil hydroprocessing catalysts. Fuel 100:17–23.
- Maity, S.K., Ancheyta, J., Alonso, F., and Rayo, P. 2013. Hydrodesulfurization activity of used hydrotreating catalysts. Fuel Process. Technol. 106:453–459.
- Maki, T., Takatsuno, A., and Miura, K. 1997. Analysis of pyrolysis reactions of various coals including Argonne premium coals using a new distributed activation energy model. Energy Fuels 11(5):972–977.
- Marafi, M., Al-Omani, S., Al-Sheeha, H., Al-Barood, A., and Stanislaus, A. 2007. Utilization of metal-fouled spent residue hydroprocessing catalysts in the preparation of an active hydrodemetallization catalyst. Ind. Eng. Chem.

Res. 46:1968–1974.

Marafi, M., Stanislaus, A., and Furimsky, E. 2010. Handbook of spent hydroprocessing catalysts, Elsevier, Amsterdam Mariey, L., Lamotte, J., Chevreau, T., and Lavalley, L.C. 1996. Reaction kinetics. Catal. Lett. 59:241–446.

- Massoth, F.E. 1981. Characterization of coke on coal catalysts by an oxidation technique. Fuel Process. Technol. 4(1):63–71.
- Miura, K. 1995. A new simple method to estimate f(E) and  $k_o(E)$  in the distributed activation energy model from three sets of experimental data. Energy Fuels 9(2):302–307.
- Miura, K., and Maki, T. 1998. A simple method for estimating f(E) and  $k_o(E)$  in the distributed activation energy model. Energy Fuels 12(5):864–869.
- Núñez, M., Gómez, E., Suarez, C., and Carmona, E. 1997. Catalyst deactivation by metals and coke during hydrodemetallation, in: C.H. Bartholmew, G.A. Fuentes (Eds) Catalyst deactivation, Elsevier, Amsterdam 351–357.
- Nuñez-Isaza, M., Pachon, Z., Kafarov, V., and Resaco, D.E. 2000. Deactivation of Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts aged in a commercial reactor during the hydrotreating of deasphalted vacuum residuum. Appl. Catal., A 199:263–273.
- Ramírez, S., Leyva, C., Ancheyta, J., and Centeno, G. 2009. On the importance of calculating fresh-basis catalyst composition from spent catalyst analysis. Fuel 88:2311–2314.
- Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., and Maity, S.K. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude. Catal. Today 98:151–160.
- Rana, M.S., Ancheyta, J., Maity, S.K., and Rayo, P. 2005. Characteristics of Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalyst. Catal. Today 104:86–93.
- Rana, M.S., Samano, V., Ancheyta, J., and Diaz, J.A.I., 2007. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. Fuel 86:1216–1231.
- Rayo, P., Ancheyta, J., Ramírez, J., and G.-Alejandre, A. 2004. Hydrotreating of diluted Maya crude with NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts: effect of diluent composition. Catal. Today 98:171–179.
- Sahoo, S.K., Ray, S.S., and Singh, I.D. 2004. Structural characterization of coke on spent hydroprocessing catalysts used for processing of vacuum gas oils. Appl. Catal., A 278(1):83–91
- Saito, T., and Kumata, F. 1998. Bench scale plant tests of three kinds of different pore size HDS catalyst and characteristics of coked catalysts: effect of extraction using LGO. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 43(4):628–633.
- Sato, M., Takayama, N., Kurita, S., and Kwan, T. 1971. Vanadium and nickel deposits distribution in desulfurization catalysts. Nippon Kagaku Zasshi 92(10):834.
- Schucker, R.C. 1983. Thermogravimetric determination of the coking kinetics of Arab heavy vacuum residuum. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 22(4):615–619.
- Shih, S.M., and Sohn, H.Y. 1980. Nonisothermal determination of the intrinsic kinetics of oils generation from oil shale. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19(3):420–426.
- Simpson, H.D. 1991 Implications of analysis of used resid demetallation catalyst, in: C.H. Bartholomew, J.B. Butt (Eds), Catalyst deactivation, Elsevier, Amsterdam, 265–272.
- Snape, C.E., Tyagi, Y.R., Castro-Díaz, M., Hall, P.J., Murray, I.P., and Martin, S.C. 1999. Characterisation of coke on deactivated hydrodesulfurisation catalysts and a novel approach to catalyst regeneration. Prepr. Symp. – Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 44(4):832–836.
- Speight, J.G. 1987. Initial reactions in the coking of residua. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 32(2):413–418.
- Stephens, H.P., and Stohl, F.V. 1985. Catalyst deactivation in direct coal liquefaction process: a quantitative approach to understanding the rate of activity loss. Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 30 (3):465–472.
- Trejo, F., Rana, M.S., and Ancheyta, J. 2008. CoMo/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts: an alter-native approach to prepare HDS catalysts. Catal. Today 130(2–4):327–336.
- Vogelaar, B.M., Eijsbouts, S., Bergwerff, J.A., and Heiszwolf, J.J. 2010. Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice. Catal. Today 154:256–263.
- Wei, J. 1991. Catalyst deactivation, C.H. Bartholomew, J.B. Butt (Eds), Elsevier, Amsterdam. Yoshimura, Y., Matsubayashi, N., Yokokawa, H., Sato, T., Shimada, H., and Nishijima, A. 1991. Temperature-programmed oxidation of sulfided cobalt-molybdate/alumina catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 30(6):1092–1099.

Zsabó, T., Berkesi, O., and Dékány, I. 2005. DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. Carbon 43:3186–3189.

# 5

# КАТАЛИЗАТОРДЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІНІҢ ЖОЙЫЛУЫН МОДЕЛДЕУ

# **5.1 КІРІСПЕ**

Катализатордың белсенділігінің жойылуы ауыр мұнайды гидротазалау кезіндегі ең маңызды мәселе болып табылады, себебі катализатордың қызмет ету мерзімі және процестің үнемділігі осыған байланысты. Белсенділіктің жойылуы жылдамдығы шикізаттың қасиеттеріне, атап айтқанда металдар мен асфальтендердің құрамына байланысты. Бұған дейін айтылғандай, асфальтендердің саны катализатор белсенділігінің төмендеуіне ғана емес, сонымен қатар асфальтендердің қасиеттері мен құрылымына да әсер етеді. Мысалы, салыстырмалы ерігіштік коэффициенті төмен шикізатта, яғни тиісті мальтендердің арақатынасына бөлінген сутегі мен асфальтен көміртегінің атомдық қатынасында кокс көп түзіледі. Сондай-ақ, жеті хош иісті сақиналы ядросы бар асфальтендердің жергілікті түрі бума тәрізді бағаналар құруға қабілетті, ал жеті хош иісті сақиналы асфальтендердің архипелаждық типі асфальтен ерітінділерінде жалпақ агрегаттарды құрайды. Сондай-ақ шикізаттағы металлдардың саны неғұрлым жоғары болса, дезактивация жылдамдығы соғұрлым жоғары екені белгілі. 5.1-суретте әртүрлі шикізат түрлері үшін катализатордың қызмет ету мерзімін өзгертудің типтік динамикасы көрсетілген. Жеңіл бастапқы материалдар, мысалы, бензин және дизельді отын, катализаторды металл шөгумен емес, Кокс шөгумен дезактивациялайды; дегенмен дезактивациялау жылдамдығы төмен және қондырғы катализаторды ауыстырусыз бірнеше жыл бойы жұмыс істей алады.

Жеңіл шикізатты гидротазалау (ГТ) кезінде қондырғы әдетте катализатордың белсенділігін жою орнына жоғары р реакторынан ажыратылады. Ауыр фракциялар, мысалы, шикі мұнай мен қалдықтар үшін катализаторды дезактивациялау қондырғыны тоқтатудың негізгі себебі болып табылады. Әдебиетте келтірілген жақсы құжатталған фактілерге сүйене отырып, шикізаттың әртүрлі белсенділігінің жоюы әртүрлі заңдылықтарын туындатады деп күтілуде.



5.1-сурет. Әртүрлі мұнай шикізат материалдары үшін катализатордың қызмет ету мерзімі.

Крессманн мен бірлескен авторлар (1998ж.) асфальтендердің құрамы, асфальтендердің шайырларға қатынасы және шикізаттағы металдардың құрамы катализатор жұмысында маңызды рөл атқаратынын анықтады. Олар шикізаттағы асфальтендердің құрамы ұлғайған кезде гидродесульфурация және гидромеметаллизация реакцияларының жылдамдығы айтарлықтай төмендегенін хабарлады. Нуньес және бірл. авт. (2000ж.) катализатордың дезактивациясы шикізаттың химиялық қасиеттеріне, катализатордың химиялық және

Ауыр мұнайды гидротазалау катализаторларының дезактивациясы: негіздері және моделдеу, Бірінші басылым. ХОРХЕ АНЧИТА.

 $<sup>{\</sup>ensuremath{\mathbb C}}$  2016 John Wiley & Sons, Inc. 2016 жылы John Wiley & Sons, Inc баспасында шығарылды.

физикалық қасиеттеріне, сондай-ақ реактордың ұзындығы бойынша катализатордың жағдайына байланысты деген қорытындыға келді. Цикл кезінде өнім сапасының тұрақты мониторингі негізінде шикізат ретінде Майя (ТСН) ауыр шикі мұнай катализаторының дезактивациясын зерттеу және өңделген катализатордың сипаттамалары кокспен дезактивациялау тек қысқа жұмыс уақыты ішінде ғана жүргізілетінін растады, ал металл тұндыру ұзақ жұмыс уақыты ішінде катализатордың дезактивациясын туындатады (Анчита және бірл. авт., 2002ж., 2003ж.).

Ауыр мұнайды гидротазалау кезінде катализаторды дезактивациялау зерттеулеріне қатысты әдебиетте хабарланған басқа да құжаттар бар. Соңғы жарияланымдардың кейбірі 5.1-кестеде келтірілген. Бұл зерттеулердің негізгі мақсаты катализаторлардың металл сыйымдылығын анықтау және катализаторды дезактивациялауды моделдеу, сондай-ақ, реакция жағдайларының әсерін зерттеу болды.

Ауыр фракцияларды гидротазалау үшін қозғалмайтын қабаты бар реакторларды пайдаланудың негізгі кемшілігі металдар (Ni+V) және кокс шөгінділерінен туындаған цикл кезінде катализатордың тозуы болып табылатыны белгілі. Кокстау әдетте алғашқы бірнеше сағат жұмыс істейді, содан кейін жалған жағдайға жетеді, ал металл жинақтау бүкіл цикл бойы жалғасады. Өндірістік практикада катализатор белсенділігінің біртіндеп жоғалуы реакция температурасының жоғарылауымен өтеледі. Процесс реактордың кез келген жағдайында реактор корпусының металлургиялық сипаттамаларымен анықталатын барынша рұқсат етілген температураға (ЕРТ) жеткен кезде тоқтатылады. Бірақ циклдың соңында катализатор міндетті түрде толық дезактивацияланбайды, себебі металдар каталитикалық жүйенің алдыңғы бөлігінде жинақталу үрдісі бар; бұл төмендеу типті катализатордағы (КМ) металдардың осьтік профилінде көрсетілген. Бұл мағынада катализатордың қорын жақсы пайдалану үшін металды жоғары сіңіру қабілеті бар гидрогеметаллизацияның алдыңғы катализатордары енгізілді.

Автор	Шикізат түрі	Реактор түрі	Реакция шарттары	Катализатор түрі	Негізгі қорытындылар
Нуньес және бірл.авт. (2000ж.)	Деасфальтталған вакуумдық қалдықтар	Козғалмайтын қабаты бар екі өнеркәсіптік реактор	<i>T</i> <sub>макс</sub> = 400°С, Р = 103,4 бар, ССКЖ = 1,0 ч <sup>-1</sup> , 1Цикл ұзақтығы = 241 қүн	Мо және Ni мөлшерi әртүрлi алты Ni–Мо/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> қатализаторы	Катализаторларды дезактивациялау шикізаттың химиялық қасиеттеріне, саңылаулардың құрылымына, белсенді металдың тиелуіне, катализатордың үстіңгі бетінің ауданына, түйіршіктерінің мөлшеріне және тығыздалған қабаты бар реактор бойындағы жағдайға бөліланысты болады. Бірінші реактордың жоғарғы бөлігінде металдармен басым дезактивациялау
Кальехас және бірл.авт. (2001ж.)	Майя шикі мұнайының қалдығы	Суармалы қабаты бар реактор	$P(H_2) = 100$ бар, CCKЖ = 1,1/ч $\Gamma_{\text{кar}}$ , $H_2$ /мұнай қатынасы = 0,2 кг / кг, $T = 375^{\circ}$ С	NiMo/γ-А1 <sub>2</sub> О <sub>3</sub> ГДМ катализаторлары	Ванадийдің шөгуі диффузия жылдамдығы бойынша шектеулі болады, бұл қаталитикалық таблеткаға терең енудің қиындатады
Хигаши және бірл. авт. (2002ж.)	Асфальтеннің мөлшері жоғары ауыр қалдық	Қозғалмайтын қабаты бар реактор	<i>T</i> <sub>макс</sub> = 400°С, Р = 108 бар, ССКЖ = 1,0 ч <sup>−1</sup> , Цикл ұзақтығы = 241 күн	38/31/31 об.% , ГДМ/ NiO-CoO-MoO <sub>3</sub> /NiO- MoO <sub>3</sub> катализаторлары	Катализатордың белсенділігі Н <sub>2</sub> /НС төмен қатынасы және сутегінің төмен қысымы кезінде қатты зақымдалған
Марафи және бірл. авт. (2003ж. а, 2003ж. b)	Кувейт мұнайының атмосфералық қалдықтары, ГДМ қалдықтары, ГДМЛГДС қалдықтары	Қозғалмайтын қабаты бар реакторлардан жасалған жүйелер	$T_{\text{макс}} = 360-380,$ $390^{\circ}$ С, P = 120 бар, CCKX = 0,32 және $2,0 \text{ c}^{-1},$ H $_2$ /мұнай қатынасы = 570 және 680 мл / мл	Үш катализатор: Кат А: ГДМ, Кат В: ГДС және Кат С: ГДС/ГДН	Шикізатты дұрыс таңдау жоғары сараланған жүктеме қабатының катализаторы жүйелері үшін әлеуетті катализаторлардың өнімділігін және скринингін зергтеуде шешуші мәнге ие

Негізгі қорытындылар	Кокстың бастапқы түзілуі	Катализаторлардың физика-	Каталитикалық жүйе
	оның химиялық құрамы және	химиялық қасиеттері	өнімділігінің айырмашылығы
	ЦУ байланысты құрылымдық	катализаторды Кокс пен	шикізаттағы асфальгендердің
	өзгерістер түрінде	металдың тұндыруымен	құрамы мен құрамына
	сипатталған.	дезактивациялауға әсер етеді	байланысты.
Катализатор түрі	Мо/АІ <sub>2</sub> О <sub>3</sub> ГДМ катализаторы	Yш катализатор: Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , және Ni-MoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Бес катализатор: 2 ГДМ катализатор және 3 Белсенді катализаторлар NiMo ГДС
Реакция шарттары	<i>T</i> = 380°С, <i>P</i> (H <sub>2</sub> ) = 120 бар, ССКЖ = 1 с <sup>-1</sup> , N <sub>2</sub> /мұнай қатынасы = 570 мл / мл, Циклдің ұзақтығы, сағ	T = 380°С, P = 120 бар, ССКЖ = 1.0 с <sup>-1</sup> , Н <sub>2</sub> /мұнай қатынасы = 680 мл / мл, Циклдің ұзақтығы, сағ	$T = 370-412^{\circ}$ С, P = 120 бар, ССКЖ= 2.0 с <sup>-1</sup> , N $_{2}$ Мұнай қатынасы = 570 мл / мл, Цикл ұзақтығы = 3800 және 7500 сағ
Реактор түрі	Жылжымалы қабаты бар	Қозғалмайтын қабаты бар	Қозғалмайтын қабаты бар
	реактор	бір микрореактор	екі өнеркәсіптік реактор
Шикізат түрі	Кувейт мұнайының атмосфералық қалдықтары	Кувейт мұнайының атмосфералық қалдықтары	Кувейт экспорттык мұнайы мен эоцендік мұнайдан атмосфералық қалдық
Автор	Хаусер	Марафи	Алмутейри
	және	және	және
	бірл.авт.	бірл.авт.	бірл.авт.
	(2005ж.)	(2007ж.)	(2008ж.)

5.1-KECTE (manzach)

ГТ және гидрокрекингтің коммерциялық қондырғыларының көпшілігі қозғалмайтын қабаты бар реакторларды пайдаланады. Гидротазалау реакцияларының экзотермиялық сипаты ауыр фракцияларды қайта өңдеу кезінде 100°С-тан асатын реактор бойында температураның жоғарылауына әкеледі. Температураның рұқсат етілген шектерден асып кетуі катализатордың дезактивациясын тездетеді, қажетсіз өнімдерге қатысты селективтілікті өзгертеді және кейде тіпті реактор корпусын зақымдайды, бұл процестің табыстылығына әсер етеді. Демек, бұл айнымалыны басқару осы процестер үшін зор маңызға ие.

Бір қабатты реакторлардағы ауыр фракцияларды гидротазалау температураның үлкен жоғарылауына байланысты өте тиімсіз және қауіпсіз болар еді. Неғұрлым қолайлы және бақыланатын температуралық профиль алу үшін жалпы жылу бөлу катализатордың жалпы көлемін бірнеше қабатқа бөлу жолымен шағын үлестермен шектеледі, әдетте салқын сутегі байытылған ағындарды енгізу үшін салқындату аймақтарымен бөлінген үлкен тереңдікте.

Ауыр майлар мен қалдықтардың АҚ зерделеу сенімді эксперименттік ақпарат алу қиындығы, сондай-ақ шикізаттың осындай түрлерінің табиғатының күрделі және көп ағатын реакциялардың салдарынан күрделі міндет болып табылады деп күтілуде. Репрезентативті ұзақ мерзімді эксперименттер бойынша деректер жинау көптеген зерттеушілер үшін тағы бір еңсерілмейтін экономикалық кедергі болуы мүмкін. Әдебиетте хабарланған түрлі жұмыстар ауыр фракциялардың кинетикасын зерттеуге арналды; алайда дезактивация құбылысының әсерінің болмауы байқалады. Өнеркәсіптік тұрғыдан алғанда ұзақ циклда катализатордың сипаттамаларын моделдеу қысқа циклге қарағанда аса құнды. ГТ бірнеше процестері ГТ мақсаттары үшін қозғалмайтын қабаты бар реакторды пайдаланады. Мұндай реакторда ЦУ байланысты катализатор белсенділігінің жағымсыз жоғалуы байқалады.

Дәстүрлі түрде белсенділік жойылу құбылысы үш кезеңге бөлінеді: кокстың шөгуіне байланысты ерте дезактивация( циклдің басы), уланғанда учаскелердің жоғалуына және металл сульфидтерінің шөгінділерімен (циклдің ортасы) бүлінулердің бітелуіне байланысты орташа сатыда дезактивация және саңылаулардың толық бітелуіне (циклдің соңы) байланысты қатты диффузиялық кедергіге байланысты белсенділіктің жалпы жоғалуы, бұл құрылғыны еріксіз ажыратуға әкеп соқтыратын неғұрлым төмен мәнге дейін белсенділікті төмендетеді.

Хабарланған зерттеулердің көпшілігі циклдың алғашқы сағаттарында коммерциялық катализаторлармен жүргізілді, және кинетикалық параметрлер жылдам дезактивацияның бастапқы факторымен шоғырланды. Дезактивация кезеңін үлгілеудің кейбір жолдары жартылай эмпирикалық үлгілердің параметрлерін анықтау үшін эксперименттік ақпаратты пайдаланады, бірақ үлгілеу тек жұмыс айнымалылары диапазонында ғана жарамды, ал параметрлер әрқашан физикалық мағынасы жоқ. Катализатордың қызмет ету мерзімінің аяқталуы, яғни циклдің соңы, бірақ құнды, бірақ оны сенімділікпен моделдеу үшін соншалықты қызықты емес. Алайда, катализаторды дезактивациялаудың орташа сатысындағы зерттеулер пайдалы, өйткені осы кезеңде катализатор өнеркәсіптік тәжірибеде қолданылады. Ұзақ циклдар үшін катализатордың өнімділігін баптау параметрлері бар үлгілердің көмегімен болжау мүмкін емес. Осылайша, орташа сатыда дезактивацияның іргелі моделдеу қажет болып көрінеді. Катализатордың қызмет ету мерзімін болжау үшін бірақ металл шөгінділерінің әсері ескерілмеген және кейбір жағдайларда эмпирикалық константаларды баптау үшін көп уақыт қажет болды (Кришнасвами және Китрелл, 1981 ж.).

Ойекунле және Хьюз әзірлеген орта сатыда ГТ катализаторының тиімділігін болжау үшін бірнеше хабарланған модельдер арасында (1987 ж.) және Ойекунле мен бірлескен авторлар (2005ж.) гидромеметаллизация реакциясы нәтижесінде катализатор бойынша металл сульфидінің шөгінділерінің өсуін көрсететін қолайлы тәсіл болып табылады.

Юрайдан мен бірлескен авторлар (2006ж.) гидрокрекинг пен ГТ түрлі катализдік және паталитикалық емес реакциялардың химиялық реакцияларының кинетикасын, катализаторды дезактивациялауды және бейтарап айдайтын гидротазалау реакторындағы катализатордың сипаттамасын қамтитын математикалық модельді пайдаланды. Гидродесульфурация жылдамдығының көрінетін константалары, ванадий (ГДВ) алып тастау, никельді (ГДН) алып тастау және гидродеасфальтенизация реакциялары, процесс шарттары, каталитикалық жүйенің конфигурациясы, беру қасиеттері және катализатордағы металдың максималды мәндері қарастырылды. Паталитикалық емес гидрот жылылық реакция әсерін қосқаннан кейін Үлгілеу кезінде айтарлықтай жақсару байқалды.

Бекман және Фромент (1980 ж.) екі механизм бойынша әрекет ететін катализатор бетінде коксты тұндыру үшін дезактивациялау моделін әзірледі: алаңдарды қамту және саңылауларды бұғаттау, екеуі де порж құрылымына ену үшін реагенттердің диффузиясын шектейді. Ауыр мұнай мен қалдықтардың гидрокрекингімен жұмыс істеген кезде кокспен дезактивациялау циклдің алғашқы сағаттарында жүреді деп есептеледі. Сонымен қатар, катализатор белсенділігіндегі ең маңызды өзгерістер учаскелерді қамтумен және саңылауларды бітеумен байланысты болды. Катализатор белсенділігінің жоғалуын есепке алудың ең оңай жолы – бұл белсенділік коэффициентін жұмыс уақытымен байланыстыратын дезактивацияның орташа қуаттылық

функциясын пайдалану. Әдетте, қарапайым функция учаскелерді қамту мен бөгеуіл бұғаттаудың арасындағы айырмашылықсыз циклдің алғашқы сағаттарында кокспен дезактивациялауды моделдеуге мүмкіндік береді деп болжанады. Басқа жиі айтылатын болжам, соңғы белсенділік нөлге дейін төмендейді, бұл эксперименттік деректерге сәйкес гидрокрекинг реакцияларында кокспен дезактивацияға жатпайды.

Катализаторлардың кинетикасы мен белсенділігінің жойылуын моделдеу реактор мен процесті дұрыс жобалау үшін, сондай-ақ, жұмыс циклі кезінде катализатордың жоғалған белсенділігінің орнын толтыру үшін қолайлы жұмыс саясатын белгілеуде зор маңызға ие. Каталитикалық және термиялық ГТ ауыр майларға қатысты аздаған әдеби есептер 5.2 және 5.3-кестелерде жалпыланды, олар ақ түрлі реакциялары үшін реакция және активтендіру энергиясы келтірілген жұмыстармен шектеледі. Кокс циклдың алғашқы сағаттарында өте тез түзілетіндігі және псевдо-белгіленген деңгейге жеткендігі белгілі, ал металдар шикізатқа (негізінен V және Ni) олардың сульфидтеріне айналады, олар күйіп қалады және катализаторды қайтымсыз белсенділігін жояды (Анчита және бірл. авт., 2003 ж.)

Шикі мұнай мен қалдықтарды гидрокрекингі үздіксіз кинетикалық шоғырлану тәсілі арқылы тиісті түрде моделделуі мүмкін екендігі көрсетілді (Элизальде және Анчита, 2011ж.). Мұндай модельдің негізгі тартымдылығы реакцияның тіркелген тәртібін және бірнеше параметрлермен қайнау нүктесінің барлық қисығының нақты болжамдарын пайдалану болып табылады. Сонымен қатар, дистилляцияны имитациялау үшін қазіргі заманғы хроматографиялық аппараттарды пайдалану гидрокрекинг өнімдерінің дистилляциясының барлық қисығын алуға мүмкіндік беретіндіктен, осы эксперименттік нәтижелермен үйлесімді кинетикалық модельді қолданған жөн.

Кокс және металл шөгінділер каталитикалық беттің жоғалуын және саңылаулар көлемнің орташа диаметрінің азаюын тудырады. Тиімді диффузиялық қабілеттілік құрамында кокс бар неғұрлым күшті корреляцияны көрсетеді, өйткені шөгіндіде кокс көп болған сайын, белсенді учаскелерде химиялық түрлену жүзеге асырылатын жолақтарға қол жеткізу қиынға соғады. Осының салдарынан тиімділік коэффициентінің төмендеуі байқалады.

Ауыр мұнайдың гидрокрекингі үшін үздіксіз жентектеу тәсілі салыстырмалы түрде жаңа болып табылады және ол әлі күнге дейін стационарлық жағдайда жүргізілетін эксперименттерге қолданылды, бірақ катализатордың дезактивациясына әсер еткен ауыр мұнайдың гидрокрекингі бойынша эксперименттерге оны қолдану туралы ешқандай есеп жоқ.

				J	Danting rouni6	Contraction of the second seco		ном / ном		
Aron	Peakton	Жұмыс	Шикізат АМК	I Катализаторлар	г сакция тәрттс	и, активтендир	у энері имеві, м	TION /TOW		
dorm	downar	шарттары	ТЫҒЫЗДЫҒЫ	duidoinciitminu	ГДС	ГДН	ГДВ	ГДАсф	ГДН	HDCCR
Скамангас және бірл.авт. (1982ж.)	POC	350-400°С, 5-10 МПа, 0.3- 2.5 ч <sup>-1</sup> , шығыс	10.7	CoMo / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 (29)					
Папаяннакос және Марангозис (1984.)	РОС мерзімді іс-рециклом	H <sub>2</sub> 0.08 ст.м <sup>3</sup> /с 325-400°С, 3-10 МПа, 0.5-9 мол.% H <sub>2</sub> S, 14.8г кат, 200г шикізат	0.6	CoMo / γ-A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5 (36.1)					
Аммус және Андротсупулиос (1977 ж.)	өтқр	385-395°С, 3-7 МПа, 33см <sup>3</sup> кат., 500г шикізат	0.6	Εκί τγρ <i>π</i> ί CoMo / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9/2.3 (32/35)					
Чанг және бірл. авт. (1998ж.)	ҚнҚР	570-405°С, 12-16.8 МПа, 0.15-1 ч <sup>-1</sup> , 400- 1000 ст. м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> Н /мунай	13.9-14.7	Үш түрлі ГДС катализаторы	1 (18.3-24)					
		11 <sub>2</sub> / Мұнаи	10.4-16.1	Үш түрлі ГДМ катализаторы		1 (20-34)	1 (18-35)			
Кальехас және Мартинез (2000ж а, 2000ж. b)	Тұрақты аралас- тыратын реактор	375-415°С, 10-15 МПа, 0.25-7.1 ч <sup>-1</sup> , 1781 ст. м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> Н,/мұнай	18.15	NiMo/TiO2-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 (35.6)	0.5 (47.7)	0.5 (45.3)	0.5 (41.5)	0.5 (39.3)	0.5 (66.3)
Кальехас және Мартинез (1999ж.)	Тұрақты аралас- тыратын реактор	375-415°С, 12.5 МПа, 2.7- 7.1 ч <sup>-1</sup> , 1781 ст. м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> / минай	18.15	NiMo/TiO2-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 (68.6)	1 (95.1)	1 (53.6)		0.5 (43.3)	

5.2-КЕСТЕ Ауыр мұнайды қатализдік гидротазалау бойынша зерттеулер
-										
Abrop	Реактор	Жұмыс шарттары	Шикізат АМИ тығызлығы	Катализаторлар	<u>Реакния тәр</u> т ГЛС	<u>ібі. активтен</u> ГЛН	<u>піру энергияс</u> ГЛВ	<u>ы. ккал./ мол.</u> ГЛАсф	L'IH	HDCCR
Марафи және бірл. авт. (2003ж. а, 2003ж. b)	Мульти- РНС жүйесі	360-420°С, 12 МПа, 0.5-4 ч <sup>-1</sup> , цикл ұзақтығы 120 с, 570 ст. м <sup>3</sup> /	12.27	ГДМ, ГДС және ГДС/ ГДН	2 (25-29)	1.5 (12.5- 28.9)	2 (23.4- 62.2)	2 (15.1- 31.5)	1-1.5 (29.2- 31)	2 (20- 24.5)
Альварес және Анчита (2008ж.)	Мульти- РНС жүйесі	м² Н./мұнаи 380-420°С, 9.81 МПа, 0.25-1 с <sup>-1</sup> , 891 ст. м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> / мұнай 357-400°С, 13.8	5.4	ГДМ, ГДС және гидрокрекинг	1.17 (24.85)	0.55 (20.4)	1.56 (23.5)	0.75 (27.9)	2 (22.5)	
Олек және Шерри (1977 ж.)	Дәйекті	МПа, 15г кат., 300г шикізат, Тод. реакциялар 80	20	CoMo / $\gamma$ -Al $_{2}O_{3}$	2 (45.1)		2 (38.2)			
Филипопулес және Папаяннакос (1988ж.)	POC	мин. 350-425°С, 5 МПа, 0.14-2.72 с <sup>-1</sup> , шығыс H <sub>2</sub> 0.04 ст. м <sup>3</sup> /с	21.4*	Eki τγρлi CoMo / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				2 (32.6/48)		
Трехо және Анчита (2005ж.)	ҚнҚР	380-420°С, 6.8- 9.8 МПа, 0.33-1.5 с <sup>-1</sup> , 891 ст. м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> Н /мунай	20.9	NiMo/TiO2-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				2.1 (10.35)		
Трасобарес және бірл.авт. (1999ж.)	Тұрақты аралас- тыратын реактор	375-415°С, 10-15 МПа, 0.12-0.56 с <sup>1</sup> , 1781 ст. м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> /мұнай	Майя мұнайының қалдықтары	NiMo/TiO2-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1 (36.3)
Мартинез және бірл. авт. (1998ж. ал, 1998ж. b)	ыризди әрекет ететін құбырлы реактор	425-475°С, 15 МПа, тоғы. реакциялар 10-40 мин.	Асфальтен көмірінің қалдықтары	NiMo/TiO2-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						4.7 (21.9)

5.2-кесте (жалгасы)

Ауыр мұнайды і	<b>ІАТАЛИТИКАЛЫҚ ЕМЕ</b>	с гидротазалау бойынша зеן	оттеулер				
Автор	Реактор	Жұмыс шарттары	АМИ Тығыздығы	Инертті материал	ГТ реакциясы	Реакция тәртібі	<i>Е</i> <sub>а</sub> , ккал/ мол.
Хорашех және бірл. авт. (1989ж.)	Тұрақты араластыратын њеактоп	440 және 450°С, 13.9 МПа, 1 с <sup>-1</sup> , шығыс Н <sub>2</sub> 0.066 ст. м <sup>3</sup> /с	12.4	Жок	ГДС	1	45-60
Марафи және бірп.авт. (2003ж. а. 2003ж. b)	КнҚР	360-400°С, 12 МПа, 0.28-1.0 с <sup>1</sup> . 680 ст. м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> Н./мунай	10.2	Алюбит шарлары	гдс	1.74	25.42
		7			ГДВ	1.79	43.83
					ГДН	1.38	50.64
					ГДАсф	1.76	35.27
					HDCCR	1.85	31.44
Мартинез және бірл.			Асфальтен				
авт. (1998ж. а, 1998ж.	ырізді әрекет ететін құбырлы реактор	425-4 /5°С, 15 МІІІа, тоғы. реакциялар 10-40 мин.	көмірінің	Жоқ	ГДА	2	26.3
(q	4 4 4	4	қалдықтары		ГДС	3.8	32
Рамирез және бірл.авт. (2011ж.)	КнҚР	380-420°С, 9.8 МПа, 0.2-0.6 с¹, 890 ст. м³/м³ Н₂/мұнай	6.21	Кремний карбиді	ГДС	1.9	48.2
					ГДМ	1.4	42

	Ð
	5
	5
	Ē
	E
	ĕ
	Ë
	8
2	
1	Z
	æ
	Ë.
	3
	<u></u>
	Ë
	Ò
	q
	5
	2
	Ī.
	ē
	Ľ
	Ę
	E.
	Ϋ.
	N
	5
	50
	ä
	-
	2
•	
1	a
	H
	×
	Σ
	0
	F
	5
	7
Ĩ	4

Әдебиетте циклдің басында және циклдің ортасында белсенділіктің жойылуын зерттеу үшін катализаторлардың белсенділігін жоюдың әртүрлі модельдері туралы хабарланса да, тек үш кезеңді бірлесіп үлгілеуге қатысты бірнеше баяндамалар ғана бар. Белсенділігінің жойылуының үш сатысын ескеретін кейбір модельдер ауыр мұнайды қайта өңдеу кезінде болатын МО негізгі реакцияларын, тек бір ғана реакцияны қамтымайды. Екінші жағынан, белсенділігінің жойылуы күрделі модельдері негізінен модельдік молекулалар үшін әзірленген және осы тәсілдердің негізінде жасалған кейбір қорытындылар нақты күрделі бастапқы материалдарды гидротазалау үшін пайдаланылатын катализатордың белсенділігін жоюға тікелей экстрополяциялау мүмкін емес.

Егер катализатор белсенділігінің төмендеуі кокстың түзілуіне байланысты болса, ал кокстың түзілуі реагент бөлшектерінің концентрациясына байланысты болса, катализатордың белсенділігі уақыттың қарапайым функциясы бола алмайды. Осылайша, катализатордың белсенділігін жою агенттің шоғырлану функциясы ретінде дезактивациялау процесін сипаттау үшін тиісті тәсілмен болар еді; алайда ауыр мұнайды гидрокрекинг кезінде тек кокс катализатордың белсенділігінің жоғалуына, сондай-ақ металдардың шөгуіне де жауапты емес, екеуі де түрлі күрделі тетіктерге сүйеніп. Бұл жағдай эксперименттер сериясын жүргізу қажеттілігімен бірге (қондырғыны дайындау, катализаторды жүктеу, катализаторды активтендіру, реакция шарттарын реттеу, сипаттамаларды анықтау үшін сұйық өнімдерді шығару және катализаторды түсіру) сипаттамаларды одан әрі анықтау үшін дезактивацияланған катализатордың әртүрлі үлгілерін алу үшін, әсіресе кішігірім эксперименттік қондырғылар үшін еңбек сыйымды және қымбат болуы мүмкін, осы тәсілді пайдалануды орынсыз етеді. Демек, катализаторды жұмыс уақыты функциясы ретінде дезактивациялау өрнегі деректерді жинауды жеңілдету үшін қолайлы болып табылады.

## 5.2 РЕАКТОР КОНФИГУРАЦИЯСЫНЫҢ ТҰРАҚТЫ ҚАБАТТАҒЫ АУЫР МҰНАЙДЫ ГИДРОТАЗАЛАУ ЦИКЛІНІҢ ҰЗАҚТЫҒЫНА ӘСЕРІ

### 5.2.1 Эксперимент өткізу тәртібі

**5.2.1.1 Кинетикалық өлшеулер.** Кинетикалық мәліметтерді алу үшін гидротазалау бойынша бірнеше зертханалық эксперименттер жүргізілді. Үстелдік қондырғы қозғалмайтын қабаты бар (әрбір реактордағы ~500 см<sup>3</sup> катализатор) екі рет қосылған реактордан тұрады, олар өнеркәсіптік өлшемдегі катализаторлар жүйесімен жүктелген: ГДС-ның фронтальды катализаторы, белсенділігі теңдестірілген ГДМ/ГДС-ның орташа бөлігінің катализаторы және ГДС-ның және гидрокрекингтің жоғарғы белсенді катализаторы. Катализаторлар құрамында 1,0% диметилдисульфид массасы бар тік айдалатын дизельді отынмен (1,46% күкірт массасы) сульфидтеумен жергілікті жерде белсендірілген. Бастапқы шикізат атмосфералық айдау мазуты (343°С+) АШМ (13°АМИ) болды. Шикізаттың физикалық-химиялық қасиеттері (атмосфералық қалдық 1) 5.4-кестеде көрсетілген.

Қасиеті	Атмосфералық қалдық 1	Атмосфералық қалдық 2
15.6°С кезіндегі тығыздығы, г/см <sup>3</sup>	1.0326	1.0475
АМИ градустарындағы тығыздығы	5.4	3.2
121°С кезіндегі тұтқырлықтың кинематикалық көэффициенті, мм <sup>2</sup> / с	1637.9	1832.4
S, % масс.	5.74	6.21
Металдар, с/млн.		
Ni	102	117
V	620	578
Ni+V	722	695.6
С <sub>7</sub> -дегі асфальтендер, % масс.	21.77	25.10
ASTM D1160 дистилляциясы		
ҚБН, °С	296	380.3
5 % айн., °С	372	415.4
10 % айн., °С	401	447
15 % айн., °С	438	474
20 % айн., °С	475	504
30 % айн., °С	521	551
40 % айн., °С	541	_
538°С кезінде қалпына келтіру % об.	35.25	26.90

5.4-КЕСТЕ Бастапқы шикізаттың физикалық және химиялық қасиеттері

Сынақ алдында жаңа каталитикалық жүйе төмен температурада (360°С) шикізатты 100 сағат бойы өңдеу жолымен тұрақтанды. Бұдан кейін дезактивацияның бастапқы кезеңінен кейін эксперимент сұйықтықтың сағаттық көлемді жылдамдығын (ССКЖ) (0,25–1,0 сағ<sup>-1</sup>) және температураны (380-420°С) өзгерту жолымен жүргізілді. Қысым және Н<sub>2</sub>/мұнай қатынасы тиісінше 9,81 мПа және 891 ст. м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>деңгейінде тұрақты сүйемелденді. Әрбір эксперимент үшін жұмыс шарттарын 5 сағат ішінде түзетіп, репрезентативті өнімдерді алу үшін тұрақтандыру кезеңі жасалды. Тұрақты жұмыс кезінде массаның тепе-теңдігін екі рет айдау өнімді 3 сағат ішінде жинап, орындады. Сынаулар катализатор белсенділігінің жойылуы кинетикалық талдауға әсерін азайту үшін кемінде 250 сағат жұмыс істеді. Эксперименттен кейін катализатордың белсенділігін бірінші эксперимент шарттарын қолдана отырып бақылау сынағының көмегімен бақылаған.

Зертханалық қондырғыдан жиналған сұйық үлгілердің физикалық және химиялық қасиеттері стандартты әдістермен талданды.

**5.2.1.2 Катализатордың ескіруі.** Катализатордың тұрақтылығын процесс жағдайында 5,2 ай ішінде бағалады. Зерттеу қозғалмайтын қабаты бар екі рет қосылған реакторы бар басқа зертханалық қондырғыда жүргізілді (әр реактордағы ~900 см<sup>3</sup>катализатор). Реактордың жалпы көлемі кинетикалық деректерді алуға арналған каталитикалық жүйемен тиелді. Бастапқы шикізат атмосфералық айдаудың 13°АМИ АШМ басқа партиясынан келіп түскен ұқсас мазут болды, оның қасиеттері 5.4-кестеде (2 атмосфералық қалдық) көрсетілген.

Катализатор ресурсын тестілеудің маңызды аспектілерінің бірі - жұмыс режимін таңдау: тіркелген өнімділік немесе бекітілген температура. Реакция температурасы катализатордың белсенділігінің жойылуын өтеу үшін мезгіл-мезгіл ұлғайтылатын бірінші режим коммерциялық операцияларды ұсыну үшін неғұрлым қолайлы болып табылады. Осы себепті осы жұмыста катализатордың тозуы осы жағдайларда зерттелді. Әдетте ГДС изоперформансында жұмыс істейтін қалдықтарды жақсарту процестерінің көпшілігінен айырмашылығы, бұл процестің мақсаты АМИ градустарында өнімнің тұрақты тығыздығын ұстап тұру болып табылады,өйткені бұл параметр мұнайдың жалпы сипатының жақсы көрсеткіші болып табылады.

Бағалау келесі пайдалану жағдайларында жүргізілді: СКЖЖ 0,25 с<sup>-1</sup>, Бастапқы температура 380°С, қысым 9,81 МПа және H<sub>2</sub>/мұнай қатынасы - 891 ст. м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Жаппай өткізу әр 12 сағат сайын өнімдерді шығара отырып, жүйелі түрде жүргізілді. Реактораралық үлгілер бірінші реактордың әрекетін бақылау үшін әрбір 24 сағат сайын іріктелді. Үлгі өлшемі жүйенің кедергісін азайту үшін жалпы беру жылдамдығынан ±2% кем болды. Бұл аз мөлшерде кейбір талдаулар жүргізу үшін жеткілікті болды, атап айтқанда, бірінші реактордағы металдардың сіңірілуін бағалау үшін өнімдердегі металдардың құрамын анықтау үшін.

### 5.2.2 Моделдеу тәсілі

Өнімділік моделі піспек ағыны бар реактордың үш фазалық моделі болып табылады, ол екі пленканың теориясына сәйкес газ-сұйықтық және сұйықтық-қатты зат бөлу шекарасындағы массатасымалдауды қамтиды және процесс жағдайында массоперенос коэффициенттерін және сұйықтықтың қасиеттерін бағалау үшін корреляцияларды пайдаланады. Бастапқы шикізат пен өнімдер жалпы элементтік және физикалық талдау нәтижесінде анықталған химиялық кесектермен (S, N, Ni, V, асфальтендер және қалдық 538°С+) ұсынылған. Осылайша, модель ГДС, ГДН, ГДМ (ГДН+ГДВ), ГД және гидрокрекинг сияқты гидротазалаудың тиісті реакцияларын ескереді. Келесі болжамдар модель теңдеулерін әзірлеу үшін қарастырылды:

- Реактор тығын ағыны режимінде жұмыс істейді;осьтік немесе радиалды шашыраусыз.
- Реактордағы сұйықтықтың жылдамдығы тұрақты, өйткені гидрокрекингтен туындаған сұйықтықтың кеңеюі 3-тен 5 айн-қа дейін құрайды. эксперимент жағдайында%.
- Шикізаттың булануы болмайды.
- Газ жылдамдығы сутекті тұтынудан реактор бойымен өзгереді.
- Реакторлар бойындағы қысым үнемі.
- Кокстың жиналуы жұмыстың алғашқы 100 сағат бойы жүргізіледі, содан кейін тепе-теңдікке жетеді, ал металдар пайдаланудың бүкіл кезеңінде тұнады.
- Катализатордың белсенділігінің жойылуы масса балансының ұзақтығына қатысты баяу болып табылатындықтан, процесс өнімділігін моделдеу үшін квазистационарлық жақындауды қолдануға болады.

**5.2.2.1 Масса және жылу теңгерімдері.** Модель газ-сұйықтық және сұйықтық-қатты зат фазааралық реагенттердің массаалмасу құбылыстарын ескереді. Сутегі сұйықтықта ериді де, реакцияға арналған катализатордың бетіне жылжиды, ал H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> сияқты газ тәрізді өнімдер және жеңіл көмірсутектер (негізінен СН<sub>4</sub>тұратын) газ фазасына түседі. Осылайша, реактор бойындағы газ тәрізді қосылыстардың молярлық

ағынының өзгеруі газ сұйықтығы көлігінің жылдамдығына тең:

$$\frac{dN_{\rm i}^{\rm G}}{dz} = -A_{\rm S}k_{\rm i}^{\rm L}a_{\rm L}\left(\frac{P}{H_{\rm i}}\frac{N_{\rm i}^{\rm G}}{\sum N_{\rm i}^{\rm G}} - C_{\rm i}^{\rm L}\right)$$
(5.1)

мұнда  $i = H_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  және  $CH_4$ .

Сұйық фазадағы газ тәрізді қосылыстар концентрациясының өзгеруі газ-сұйықтықтың тепе-теңдігімен және қатты фазадағы масса тасымалымен байланысты:

$$\frac{dC_{i}^{L}}{dz} = \frac{1}{u_{L}} \left( k_{i}^{L} a_{L} \left( \frac{P}{H_{i}} \frac{N_{i}^{G}}{\sum N_{i}^{G}} - C_{i}^{L} \right) - k_{i}^{S} a_{S} (C_{i}^{L} - C_{i}^{S}) \right)$$
(5.2)

мұнда  $i = H_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  және  $CH_4$ .

Химиялық бөлшектер сұйық массадан катализатордың бетіне тасымалданады; осылайша, осы қосылыстар үшін массаның тепе-теңдігі келесідей:

$$\frac{dC_{\rm i}^{\rm L}}{dz} = -\frac{1}{u_{\rm L}} k_{\rm i}^{\rm S} a_{\rm S} (C_{\rm i}^{\rm L} - C_{\rm i}^{\rm S})$$
(5.3)

мұнда i = S, N, Ni, V, Asph және 538°C + қалдықтары.

Сұйық және қатты фаза арасында орын ауыстыратын қосылыстар немесе тұтынылады, немесе химиялық реакция арқылы жүргізіледі:

$$k_{i}^{S}a_{S}(C_{i}^{L} - C_{i}^{S}) = \pm r_{j}$$
(5.4)

мұнда i = H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, S, N, Ni, V, Асф және қалдық 538°С+, және j = ГДС, ГДН, ГДВ, ГД және гидрокрекинг. "- " белгісі реагенттерге, ал" + " белгісі - өнімдерге арналған.

Келесі жылу балансы өнеркәсіптік реакторлардың адиабатикалық жұмысын ұсыну үшін қосылған:

$$\frac{dT}{dz} = \left[ (-\Delta H_{\rm R}) r_{\rm HDS} \right] \frac{1}{u_{\rm G} \rho_{\rm G} c_{\rm P}^{\rm G} + u_{\rm L} \rho_{\rm L} c_{\rm P}^{\rm L}} \tag{5.5}$$

Жылу балансы ГДС атмосфералық айдаудың мазут процесі үшін жалпы реакция жылуды қамтиды, ол туралы әдебиетте (Шах және Параскос, 1975 ж.) хабарланады. Бұл барлық реакциялардың (ГДС, гидрирлеу және т.б.) үлесін есепке алатын бірнеше жылу балансынан алынған қолайлы параметр.

Сондай-ақ суыту аймақтарын сипаттау үшін теңдеуді қосу қажет. Келесі жылу балансы салқындатылған қоспаның  $(T_{in})$  қажетті температурасы үшін салқындату жылдамдығын (q) бағалау үшін пайдаланылуы мүмкін:

$$\int_{T_{\text{out}}}^{T_{\text{in}}} l_{\text{out}} C p^{\text{L}} dT + \int_{T_{\text{out}}}^{T_{\text{in}}} g_{\text{out}} C p^{\text{G}} dT + \int_{T_{\text{Q}}}^{T_{\text{in}}} q C p^{\text{Q}} dT = 0$$
(5.6)

Салқындату жылдамдығы белгілі болған соң, келесі қабатқа ( $l_{in} + g_{in}$ ) түсетін газ бен сұйықтықты берудің нақты жылдамдығы алдыңғы қабаттың ағынды суларын ( $l_{out} + g_{out}$ ) салқындату сұйықтығымен араластыру арқылы анықталуы мүмкін:

$$q + l_{\text{out}} + g_{\text{out}} = l_{\text{in}} + g_{\text{in}} \tag{5.7}$$

5.2.2.2 Реакция кинетикасы. Әрбір химиялық түйірдің кинетикалық жылдамдығы *n*-ретті дәрежелі өрнектермен берілген:

$$r_{j}(z,t) = k_{t,j}^{\text{app}}(T, z, t) (C_{i}^{\text{S}}(z, t))^{n_{j}}$$
(5.8)

ГДС жағдайында бұдан әрі реакция H<sub>2</sub>S адсорбциясы тежеледі деп есептелді:

$$r_{\rm HDS}(z,t) = k_{t,\rm HDS}^{\rm app}(T,z,t) \frac{(C_{\rm S}^{\rm S}(z,t))^{n_{\rm HDS}} (C_{\rm H_2}^{\rm S}(z,t))^{0.5}}{(1 + K_{\rm H_2S}^{\rm S} C_{\rm H_2S}^{\rm S}(z,t))^2}$$
(5.9)

5.8 және 5.9 теңдеулері жергілікті (реактор бойындағы *z* осьтік жағдайына қатысты) j реакция жылдамдығының *t* уақыты сәтіндегі, мұнда  $k^{\text{арр}}_{t,i}$  - уақыт бойынша өзгеретін Аррениус типті температуралық

тәуелділікпен ј реакция жылдамдығының жергілікті көрінетін коэффициенті, C<sup>s</sup><sub>i</sub> - t уақыты сәтіндегі катализатор бөлшектеріндегі і түйірдің жергілікті шоғырлануы, ал n<sub>j</sub> - j реакциясының тәртібі. k<sup>арр</sup> yaқытша тәуелділігі, <sub>j</sub> катализатордың белсенділігімен анықталады, ол келесідей болуы мүмкін:

$$k_{t,i}^{\text{app}}(T, z, t) = k_i^{\text{app}}(T)\varphi(z, t)$$
 (5.10)

мұнда  $k^{\text{аpp}}_{j}$  - температураға байланысты реакциялар жылдамдығының көрінетін коэффициенті j, ал  $\phi_j$  t уақыты сәтіндегі j реакцияны дезактивациялаудың жергілікті функциясы.  $k^{\text{аpp}}_{j}$  мәні - бұл гидродинамика және масса алмасу құбылыстарымен бұрмаланған жылдамдық коэффициенті, олар әдетте суармалы қабаты бар зертханалық реактордан кинетикалық деректерді алу кезінде кездеседі. Сондықтан келесі бөлімде талқыланғандай өнімділікті өнеркәсіптік масштабта болжау үшін осы көрінетін коэффициенттерді түзету қажет.

H<sub>2</sub> тұтыну және H<sub>2</sub>S түзілуі жалпы стехиометриялық коэффициенттер арқылы есептеледі, ал CH<sub>4</sub> тек гидркрекинг қалдықтарынан өндірілген деп есептеледі. (Санчез және бірл. авт., 2005ж.).

Жылдамдық параметрлері алдыңғы жұмыста ұсынылған кинетикалық деректер бойынша Левенберг– Марквардт алгоритмі бойынша бағаланды (Альварес және Анчита, 2008ж.).

**5.2.2.3 Кинетикалық деректерді масштабтау.** Реакция кинетикасын масштабтау кезіндегі дәлдік эксперименттік деректердің сапасына қатты байланысты. Тәжірибе көрсеткендей, суармалы қабаты бар зертханалық реакторлар көрінетін кинетика өндіреді, өйткені олар сұйықтықтың төмен жылдамдығының нәтижесінде жүзуші ағынның мінсіз мінез-құлқынан бірнеше ауытқулардан зардап шегеді (Беж, 2002 ж.). Осыны ескере отырып, көрінетін кинетика ішкі кинетикаға айналуы мүмкін, бұл әсерлер келесідей:

$$k_{i}^{\text{app}}(T) = \eta_{0} \eta_{\text{CE}} k_{i}^{\text{in}}(T)$$
(5.11)

5.11-теңдеу алынған эксперименттік көрінетін j реакциясы жылдамдығының  $k^{in}_{j}$  жылдамдығының iшкi коэффициентiмен катализатор тиімдiлiгiнiң коэффициентi тора ( $\eta_0$ ) және сыртқы катализаторды сулау тиімдiлiгi ( $\eta_{CE}$ ) ұсынылған реактордың iшкi бөлшек диффузиясы және гидродинамикасы арқылы сәйкес келедi. Эксперимент өнеркәсiптiк өлшемдегi катализаторларды пайдалана отырып жүргiзiлген кезде,  $\eta_0$  жылдамдықтың көрiнетiн коэффициенттерiне қосылған. Бұл өндiрiстiк сипаттамаларды сипаттауға мүмкiндiк бередi, бiрақ сынақтарда қолданылатын катализатор коммерциялық қондырғыдағы катализатор сияқты болған жағдайда ғана. Осы жұмыста эксперименттер өнеркәсiптiк өлшемдегi катализаторды пайдалану арқылы жүргiзiлгенiн ескере отырып,  $\eta_0 k_i^{in}$  көмегiмен топтастыруға болады және осылайша 5.11-теңдеу болады

$$k_{\rm j}^{\rm app} = \eta_{\rm CE} k_{\rm j}^{\rm p} \tag{5.12}$$

мұнда е  $k_{i}^{p}$  - «бөлшектердің» жылдамдық коэффициенті.

Бұл қарапайым өрнек зертханалық және өнеркәсіптік реакторлардың жұмыс сипаттамаларын ұлғайтудың бір параметрімен корреляциялайды.  $\eta_{CE}$  өрнегі-катализаторды пайдалану дәрежесінің өлшемі, ол толық өнеркәсіптік ауқымда болу үрдісіне ие ( $\eta_{CE} \sim 1$ ) (Медерос және бірл. авт., 2009ж.). Бұл жұмыста бұл әсер Бонди ұсынған эмпирикалық тәсіл арқылы өңделген (1971ж.):

$$\frac{1}{k^{\rm app}} = \frac{1}{k^{\rm p}} + \frac{A}{G_{\rm L}{}^B}$$
(5.13)

5.13-теңдеу - бұл сұйықтықтың беттік массалық жылдамдығы ( $G_L$ ) шексіздікке ұмтылатын, A және B теңшеу параметрлері бар бөлшектер кинетикасының коэффициентіне жақындау қатынасы. Бұл тәсіл  $k^{app}$  суармалы қабаты бар реакторлардағы сұйықтық жылдамдығының өсуімен ұлғаю үрдісі бар фактіге негізделген. 1/ $G_L^{B}$  қарсы  $1/k^{app}$  графигін құру арқылы y ( $1/k^{p}$ ) осі бойынша қиылысу нүктесі болып табылатын шексіз  $G_L$  кезінде бөлшектер жылдамдығы коэффициентінің мәнін жуықтауға болады. Осы себепті сұйықтықтың әртүрлі жылдамдығы кезінде сынау жүргізу қажет, егер мүмкін болса, Бондиді (1971ж.) ұсынғандай, экстраполяцияланған  $k^p$  белгісіздігін азайту үшін екі реактор шкаласын пайдалана отырып орындау қажет. Бұл жағдайда сулаудың тиімділігі ОСЖ зертханалық эксперименттерінде, сондай-ақб сол шикізатты, пайдалану шарттарын және катализаторларды пайдалана отырып, жартылай өнеркәсіптік масштабтағы (күніне 10 баррель орнату) деректер бойынша бағаланды.

**5.2.2.4 Катализатордың дезактивациясы.** Ауыр фракцияларды гидротазалау кезінде металдарды кокстау және тұндыру циклдің жылжуына қарай катализатордың белсенділігін төмендетеді. Біздің алдыңғы эксперименттік бақылаулар кокстың пайда болуы жұмыстың алғашқы бірнеше сағаттарында (әдетте алғашқы 100 сағат) белсенділіктің айтарлықтай жоғалуының негізгі себебі болып табылады, бірақ ұзақ мерзімді перспективада металл жинақтау неғұрлым өзекті болып табылады. Сондай-ақ, кокстау осы бастапқы кезеңнен кейін тепе-теңдікке қол жеткізетіні атап өтілді, осыдан кокстың пайда болуы тек алғашқы 100 сағ.

Белсенділігінің жойылу  $\phi_j$  функциясы *t* уақыты кезінде және *t*=0 кезінде j реакциясының жергілікті көрінетін жылдамдығы арасындағы арақатынас ретінде анықталады (жаңа катализатор):

$$\phi_{j}(z,t) = \frac{r_{j}(z,t)}{r_{j}(z,t=0)}$$
(5.14)

 $\phi_{J}$  мәндері 1-ден (Жаңа катализатор) 0-ге дейін (толық пайдаланылған катализатор) диапазонда болады. Бұл функция мәні бойынша басқа белсенділік жою үлгілерінде қолданылатын катализатор бетінің белсенді алаңының концепциясына ұқсас (Кодама және бірл. авт. 1980 ж.; Тулуа және бірл. авт., 2005ж.). Белсенділігін жою функциясын тұжырымдау t = 0 кезінде rj өлшеуді талап етеді; алайда бұл жағдайларда бұл мүмкін емес, өйткені сұйық өнім барлық қажетті талдауларды жүргізу үшін жеткілікті сынама алу үшін бірнеше сағат ішінде жинақталады. Практикалық пайымдаулар бойынша бастапқы іс-қимылдар - бұл бірінші үлгіден алынған (Марафи және бірл. авт, 2008ж.а, 2008ж. b), алғашқы 10-12 сағаттан кейін жиналатын іс-әрекеттер. Бұл зерттеуде, дегенмен, бастапқы іс-қимылдар неғұрлым дәл көрінетін экстраполяция арқылы цикл бастау тозу қисығынан алынған.

Жоғарыда айтылғандай, катализатордың тозуы циклдің басында кокстау реакцияларымен және бүкіл цикл бойы металл шөгумен арандатылады деп саналады. Осы екі процестің катализатордың жалпы белсенділігінің жойылу үлесін келесідей көрсетуге болады:

$$\phi_{j}(z,t) = \phi_{j}^{\text{Coke}}(t) + \phi_{j}^{\text{Metals}}(z,t)$$
(5.15)

мұнда *ф*<sup>Соке</sup><sub>j</sub> және *ф*<sup>Metals</sup><sub>j</sub> *t*≤100 сағ уақыт кезінде кокстау үшін дезактивация функциясын және тиісінше *t* уақыты кезінде металдардың жергілікті жиналуын (Ni+V) белгілейді.

Белсенділіктің жойылу процесін сипаттау үшін келесі эмпирикалық қатынас ұсынылады:

$$\phi_{j}(z,t) = \frac{1}{(1+\alpha_{j} \cdot t)^{\beta_{j}}} - (x_{MOC}(z,t))^{\gamma_{j}}$$
(5.16)

5.16 теңдеуінің бірінші мүшесі  $\alpha_j$  реакциясы үшін j және  $\beta_j$  теңшеу параметрлерімен t уақыт функциясы ретінде алғашқы 100 сағат ішінде белсенділіктің бастапқы төмендеуін ( $\phi^{\text{Coke}}_{j}$ ) көрсетеді. T = 100 С кезінде бұл бастапқы кезең аяқталады және  $\phi^{\text{Coke}}_{i}$  мәні жұмыс циклының соңына дейін тұрақты болып қалады.

Бұл процесті сипаттаудың дұрыс тәсілі - уақыттың орнына кокстау агентімен бұл функцияны байланыстыру; өкінішке орай, осы механизмді түсінуді қамтамасыз ететін ешқандай эксперименттік ақпарат болмады, және, демек, бұл мінез-құлықты ұсынудың басқа да мүмкін тәсілі болмады. Демек, мұндай функционалдылықты қолдану эксперименттік пайдалану жағдайларымен шектеледі. Дегенмен, әртүрлі пайдалану жағдайларында бірнеше ауыр сұрыптармен және қалдықтармен алынған циклдің басталу деректері ГДС мен ГДМ белсенділігінің төмендеуі осы кезеңде де осындай кең ауқымда да бірдей заңдылықтарды қайталайтынын көрсетті. Бұл сипат 5.2-суретте уақыт өзгерісіне қатысты ГДМ мен ГДС дезактивациясының функциясын өзгерту ретінде көрсетілген ( $\Delta \phi j/\Delta t$ ). Сондай-ақ, барлық жағдайларда катализдік жүйе t = 100 С кезінде тез тұрақтанатыны байқалады. Осыған орай, бұл тәсілді қолдану орынды деп санауға болады, және циклдің басталу қисығының нысаны адиабатикалық моделдеуді жүргізу кезінде айнымалы температура профиліне байланысты емес деп болжауға болады.



**5.2-сурет** Цикл басында ГДС және ГДМ дезактивациясының қисықтары. Ауыр шикі мұнай (13°АМИ) ССКЖ = 0,5 с<sup>-1</sup>, P = 6,86 МПа және H<sub>2</sub> / мұнай қатынасы = 891 ст. м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>: (•) 380°С, (•) 400°С, () 420°С; (•) 360°С кезінде атмосфералық айдау мазуты (5,4°АМИ), ССКЖ = 0,25 с<sup>-1</sup>, P = 9,81 МПа және H<sub>2</sub>/мұнай = 891 ст. м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>; ССКЖ = 0,5 с<sup>-1</sup>, P = 6,86 МПа және H<sub>2</sub>/мұнай = 891 ст. м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>: қатынасы кезінде Майя шикі мұнайы (21°АМИ): (◊) 380°С, (◊) 400°С, (◊) 420°С.

5.16-теңдеудің екінші мүшесі  $\phi^{\text{Metals}}_{j}$ . сипаттайды. Бұл жағдайда бұл функция белсенділігін жоюшы агентпен тікелей байланысты: *J* реакциясы үшін  $y_j$  қиыстырылған параметрі бар жинақталған металдардың саны. Шөгінді металдың саны t уақыт сәтіндегі КМ жергілікті концентрациясы мен әрбір катализатормен металдардың меншікті ең жоғары сіңуі арасындағы қатынас ретінде анықталатын х<sub>мос</sub> бірліктерінде көрсетіледі. Мұндай функционалдылық дезактивация профилін t уақытына және z осьтік жағдайына қатысты орнатуға мүмкіндік береді, ол катализатордың қызмет ету мерзімі үшін айқындаушы фактор болып табылады. КМ металл массасының тепе-теңдігін шешу арқылы алынады:

$$\frac{d\text{MOC}(z,t)}{dt} = a_{\text{MOC}}r_{\text{HDM}}(z,t)$$
(5.17)

мұнда МОС (КМ) жаппай пайызбен көрсетіледі,  $r_{\text{HDM}}$  - t уақыты сәтіндегі ГБМ жергілікті коэффициенті, ал  $a_{\text{MOC}}$  - бірліктерді қайта есептеу коэффициенті.

**5.2.2.5 Шешу әдісі.** Реактор моделі байланысқан қарапайым дифференциалдық және алгебралық теңдеулер жиынтығынан тұрады, олар Фортранды бағдарламалау тілінде кодталған. Газ және сұйық фазаларға арналған массалар теңгерімі, сондай-ақ, жылу балансы төртінші Рунге–Кутта әдісін пайдалана отырып бір мезгілде шешіледі, ал қатты фазаның теңдеулері реактор бойындағы концентрация мен температураның профилдерін алу үшін Ньютон-Рафсон әдісінің көмегімен шешіледі. Концентрация профильдерінің көмегімен металдардың жергілікті жиналуы бағаланады, содан кейін әрбір реакция үшін белсенділігін жою функциялары бағаланады. Уақыт бойынша қадам ұлғайтылды және барлық есептер жаңартылды. Моделдеу реактор ұзындығының кез келген нүктесінде ЕРТ 420°С жеткенде тоқтатылады.

#### 5.2.3 Нәтижелер және талқылау

**5.2.3.1 Стендте моделдеу.** Реактордың өнімділік моделі реакциялық жүйенің жүріс-тұрысын моделдеу үшін қолданылған. 5.3-суретте көрсетілген нәтижелер реактор бойындағы әртүрлі химиялық түйірлердің эволюциясы жақсы болжалды екенін көрсетеді. Модель сондай-ақ реактор бойындағы H<sub>2</sub>S және CH<sub>4</sub> шығымын және H<sub>2</sub> шығынын сипаттай алады. Жалпы, моделдің болжамдары эксперименттік бақылаулармен жақсы үйлеседі.



**5.3-сурет** т = 380°С және ССКЖ = 0,25 ч-1 кезіндегі реактор бойындағы химиялық түйірдің және газдың шығуының эволюциясы: (шартты белгілер) эксперименттік, ( - ) моделденген.

54-суретте катализатордың тұрақтылығын сынау барысында 538°С+ қалдықтың ГДС, ГДМ және гидрокрекинг деңгейлері көрсетілген. Реакцияның температурасын мұнайдың мақсатты сапасын 23°С деңгейінде ұстап тұру үшін мезгіл-мезгіл ұлғайтты (жақсартылған мұнай теңдестірілген жеңіл фракцияны реактордан шығатын сұйықтықпен араластыру жолымен алынады). Белсенділік жойылу қисықтары таңдалған жұмыс режимінде эртүрлі паттерлерге жол берді, мысалы, ГДС және ГДН цикл өту шамасына қарай біртіндеп төмендеді, ал ГДВ және гидрокрекинг температураның біртіндеп жоғарылауына жақсы әсер етті. Мұндай мінез-құлық катализаторлардың қасиеттері, активтендіру энергиясы, шикізат типі және жалпы өнімділікке термиялық әсері сияқты турлі факторларға негізделген. Жұмыс уақытының шамамен 1500 сағ және 2500 сағ-да реакторлар мен бөлу жүйесі арасындағы қысымның жоғары ауытқуынан пайда болған пайдалану проблемаларымен байланысты екі шама байқалады. Мұндай жағдайларда реакция температурасы төмендеді және ауыр беру тығындарды жуу үшін жеңіл дизельді отынға ауыстырылды. Бұл қалыпты жұмыстың 297 сағаттық үзілуі (барлығы) болып табылады; алайда бұл кезеңдер 5.4-суретте көрсетілмеген. Қысымның төмендеуі қолайлы шектерде болған соң, беру кайтадан қалдыққа ауысады, және температура қайтадан берілген өнімділікке жеткенге дейін өсті. Сынақ ІМР ГТ технологиясы 3440 сағат жұмыс (~5 ай пайдалану) ішінде өнім ерекшелігі шегінде ұстап тұруға кабілетті екенін көрсетті. Сынақ соңында белсенділік деңгейі катализатордың әлі де белсенді екенін көрсетті; алайда ГДС белсенділіктің айтарлықтай жоғалуы бұл кезеңде процесс негізінен жылу әсерімен байланысты екенін білдіреді. Операция шамадан тыс кокстауді болдырмау үшін температураның жоғары деңгейіне (398°С) байланысты үзілді, бұл ақыр соңында ластанудың одан да күрделі проблемаларына алып келеді.



5.4-сурет жұмыс уақыты кезіндегі процестің өнімділігі: (символдар) эксперименттік, (-) модельденген.

Тозу деректері цикл кезінде процесс өнімділігін имитациялау үшін белсенділігін жою параметрлерін таңдау үшін пайдаланылды. 5.4-суретте модель дезактивация қисықтарын жақсы болжайды. 5.5-суретте көрсетілген нақтылық графигі деректердің көпшілігі ±10% аралығына кіретінін көрсетеді. Никельді жою эксперименттік деректердің кең таралуына байланысты ең үлкен ауытқуларды көрсетеді.



5.5-сурет Эксперименттік деректер мен модельдік болжамдарды салыстыру, (---) ±10%.

Эксперименттік бөлімде аталғандай, реактораралық үлгілер бірінші реактордың мінез-құлқын бақылау үшін алынды. Бірінші реактордың ГДМ сипаттамасы ГДМ жаһандық деңгейімен бірге 5.6-суретте көрсетілген. Бірінші реактордың өнімділігі туралы деректер өте әртүрлі, сондықтан модель тек жалпы үрдісті сипаттайды. Деректер сапасы негізінен реактораралық үлгілер толық репрезентативті болып табылмайды. Жалпы ГДМ болса, модель жақсы жұмыс істейді. Осы суретте екі реакторда да КМ эволюциясы көрсетілген. КМ жинақталуы сызықтық мінез-құлық керек екені анық. Шамасы, шикізат пен өнімдер арасындағы металл балансынан бағаланған модель мен КМ бақылауының нәтижелері арасында сәйкестік бар. Бірінші реакторда металдардың жиналуы ~120% массаға (жаңа катализаторға қайта есептегенде) жетеді, ал екінші реакторда - тек ~20% массаға жетеді, бұл сыртқы катализатор шын мәнінде ағын бойынша төмен катализаторларды қорғайды деп көрсетеді.



**5.6-сурет** ГДМ сипаттамалары және катализатордағы металдар (МНК): (шартты белгілер) эксперименттік, (-) моделденген, *R*<sub>1</sub> (бірінші реактор), *R*<sub>2</sub> (екінші реактор). Цикл соңында КМ тәжірибелік мәндері (°) шикізат пен өнімдер арасындағы металл теңгерімі негізінде бағаланды.

Сонымен қатар, бұл модель 5.7-суретте көрсетілгендей, КМ осьтік профилдерінің эволюциясын сипаттай алады. Бастапқыда (500 с) КМ профилі реактордың барлық ұзындығы бойынша салыстырмалы түрде біртекті болып табылатынын көруге болады. Циклдің өтуіне қарай КМ профилі, әсіресе бірінші реакторда типтік төмендеу формасына ие болады. Бірінші реактордың (0-0, 6) алғашқы 60%-да орналасқан ГДМ алдыңғы катализаторы металдың ең көп жиналуын көрсетеді, одан кейін бірінші реактордың қалған кеңістігінде бөлінетін орташа бөліктің катализаторы және екінші реактордың (0-0, 2) алғашқы 20%-ы болады. Катализатордың мұндай қабаттық орналасуы екінші реактордың артқы бөлігінде орналасқан ГДС катализаторының жоғары белсенді қабатына түсетін ағындағы металдың мөлшерін едәуір төмендетеді.



**5.7-сурет** Бірінші (R1) және екінші (R2) реакторлардағы МНК-нің модельденген осьтік профильдері. КМ бірліктері әрбір реактордағы жаңа катализатордың жалпы санына жатады.

**5.2.3.2 Масштаб әсерін талдау.** Ең дұрысы, сұйықтықты шектеумен реакциялар сақталатын ағынды ағысты процестерде катализатордың барлық қабаты жалпы конверсияға ықпал етеді, өйткені катализатордың әрбір бөлшегі ағым сұйық пленкамен жабылған. Алайда, стендтік реакторлардың әрекеті катализатордың толық емес сулануын тудыратын сұйықтықтың төмен жылдамдығының нәтижесінде мінсіз мінез-құлқынан едәуір ерекшеленеді. Осы себепті катализаторды пайдалану деңгейін анықтау және кинетикалық деректерді түзету үшін суландыру тиімділігін бағалау маңызды.

5.8-суретте катализатордың сулану тиімділігіне масштабтың әсерін талдау көрсетілген, ол бұрын көрінетін коэффициенттер мен бөлшектер жылдамдығының коэффициенттері арасындағы арақатынас ретінде анықталған. Қисық нысаны сулаудың тиімділігі осы жүйедегі сұйықтықтың беттік массалық жылдамдығының әлсіз функциясы болып табылатынын көрсетеді. Барлық эксперименттер үшін нақты  $\eta_{\rm CE}$  мәндері өнеркәсіптік пайдалану диапазонында (0,7–1,0) болады; мысалы, ең төменгі  $G_{\rm L}$  (~0,06 кг/(м2с))  $\eta_{\rm CE}$  0,7-ден жоғары

(катализаторды пайдаланудың 70% - дан астамы), ал  $\eta_{CE}$  жартылай өнеркәсіптік тест үшін 1-ге өте жақын, себебі бұл қондырғы ССКЖ = 0,25 с<sup>-1</sup> кезінде жұмыс істейтін үстелдік қондырғыға қарағанда шамамен 230 есе үлкен өнімділікке ие. Шамасы, бұл жартылай өнеркәсіптік реактор катализаторды пайдалану тұрғысынан өте жақсы екенін көрсетеді, Демек, бұл тест коммерциялық операциялар үшін өкілетті деп санауға болады.



**5.8-сурет** катализаторды сулаудың тиімділігі сұйықтықтың беттік массалық жылдамдығы функциясы ретінде: (•) зертханалық, (○) жартылай өнеркәсіптік және (-) теориялық деректер.

5.9-суретте жартылай өнеркәсіптік масштабтағы деректер модельдік болжамдармен салыстырылады. Алдыңғы талдаудан осы жұмыс жағдайларында 0,7 суландыру тиімділігі реактордың зертханалық және жартылай өнеркәсіптік сипаттамаларымен жақсы түзетілетіндігі анықталды. Әлбетте, жартылай өнеркәсіптік ауқым эталоннан асып түседі, өйткені соңғысы өзінің катализатор қорының 70% ғана пайдаланады.



**5.9-сурет** Келесі жағдайларда жартылай өнеркәсіптік қондырғы деректерін модельдік болжамдармен салыстыру: ССКЖ = 0,2 с<sup>-1</sup>, T = 380°C, P = 9,81 МПа, H2/мұнай қатынасы = 890 ст. м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

**5.2.3.3 Өнеркәсіптік реакторды моделдеу.** Өнімділік моделі реактор конструкциясының процестің тәртібіне әсерін талдау үшін қолданылған. Реактордың келесі құрылымдары зерттелді (сурет. 5.10.):

- *1-нұсқа*: бір сутекті салқындатқышы бар ұзындығы бірдей екі бір қабатты реактор.
- *1-нұсқа*: ұзындығы бірдей екі қабатты бір реактор, одан кейін екі сутекті салқындатқышы бар екінші бір қабатты реактор жүреді.
- *3-нұсқа*: ұзындығы ұлғаятын төрт қабатты бір реактор, одан кейін ұзындығы ұлғаятын екі қабатты екі реактор, екі сутекті салқындатқышы және үш жылу алмастырғышы бар екінші реактор жүреді.

5.10 суреттің 3 нұсқаның конфигурациясы сутегі мен жылу алмасуын суару комбинациясын қолданатынын

байқауға болады. Бұл жүйедегі сутегі сөндіру саны H2/мұнай аз қатынасымен шектеледі, бұл қысу талаптарын төмендетуі тиіс. Алдыңғы зерттеулерде (Альварес және Анчита, 2008ж.; Альварес және бірл. авт. (2009ж., 2009ж.) бұл процесте сутегінің көмегімен жылудың жалпы бөлінуін өтеу және бір мезгілде реакторлар бойымен H2/мұнай (891 ст.м3/м3) ара қатынасының талап етілетін орташа мәнін сақтау мүмкін еместігі анықталды. Іс жүзінде, H2/мұнайдың талап етілетін арақатынасы екі сутекті салқындатқышты ұстай алады, өйткені әрбір қосымша сутегі салқындатқышы бұл арақатынасты, әсіресе бірінші реакторда едәуір төмендетеді. Осыны ескере отырып, 1 және 2-нұсқаларда сутегі сөндіру саны да осы өлшемге сәйкестігі үшін оңтайландырылды.



5.10-сурет Өнеркәсіптік реактордың ұсынылатын конфигурациялары.

5.11-суретте осьтік температураның өзгеретін профильдері көрсетілген. Барлық жағдайларда температура профилі біртіндеп жоғары жылжиды, себебі өнім АМИ градустарында тұрақты тығыздықты ұстап тұру ушін беру температурасы артады (35% деңгейінде гидрокрекинг). 1 нұсқа конфигурациясы екі реакторда да жылудың үлкен және тұрақты бөлінуімен сипатталады. Едәуір  $\Delta T$  әр реактордан шығуда жоғары температура аймағын құрады. Екінші реактордағы температураның көтерілуі циклдің өтуіне қарай баяу азаяды, өйткені қалдық катализатор металдың шөгуіне төзімді және белсенділікті тез жоғалтады, ал бірінші реактордағы катализаторлар неғұрлым тұрақты. Сайып келгенде, активтендіру бұрын тоқтатылуы тиіс болатын, өйткені бірінші реактордан шығатын осьтік температура рұқсат етілген шегіне (420°с) 2748 сағаттан кейін (~3.8 ай) жетеді. Бұл моделдеуден 1 нұсқа конструкциясының кемшілігі бірінші реакторда қажет жерде сөндірудің болмауы болып табылады. 2 жағдайда бірінші реакторда сутегімен сөндіру ЕРТ-ға қол жеткізу уақытын 2964 сағатқа (~4,1 Ай) дейін біраз ұлғайтады; алайда енді Жоғары температуралы аймақ екінші реактордың шығуына ығыстырылды. Екі жағдайда да катализатордың айтарлықтай саны жеткіліксіз, және цикл ұзақтығы тозуға қарағанда қысқа. Бұдан басқа, екі реактордан шығардағы Жоғары температуралы аймақтар тозуға сынау кезінде байқалғандар сияқты қысымның құлау проблемаларына әкеп соқтыратын мерзімінен бұрын термиялық шаю тудыруы мумкін. З-опция бұл кемшіліктерді ұзындығы ұлғайған катализатордың бірнеше қабаттарын пайдалану есебінен жеңеді. Бұл жағдайда реактор бойында температураны ең жақсы бөлу орын алады: катализатордың барлық қабаттарындағы температура деңгейі бірдей және жоғары температуралы аймақтар жоқ. Мұндай орналасу кезінде реактор ұзындығының кез келген нүктесінде ЕРТ-ға жетпей 4500 сағат (± 6,3 ай) жұмыс істеуге болады.

5.12 суретте әр нұсқадағы СБМ осьтік сурет 2700 сағат көрсетілген. 3 нұсқасында КМ профилі типтік төмендеу нысаны бар. Бұл металдардың көпшілігі ГДМ-ның кіріс катализаторында тұнады дегенді білдіреді. Реактордың дұрыс емес конструкциясы, 1 және 2 нұсқалардағыдай, металдың тұнбаларын ортаңғы және артқы бөліктер жағына жылжытады. Мұндай жағдайларда беру температурасы 3 нұсқаға қарағанда айтарлықтай төмен, бұл алдыңғы секциядағы ГДМ жылдамдығын төмендетеді, ал реактордың қалған ұзындығындағы неғұрлым жоғары температура металдың жиналуын ұлғайтады және демек, орташа бөлік пен құйрық катализаторларындағы дезактивацияны арттырады. Бұл сондай-ақ екінші реактордағы температураның көтерілуі уақыт өте келе 3 нұсқаға қарағанда 1 және 2 нұсқаларында жылдам азаяды.

Бұл нәтижелер цикл ұзақтығын барынша арттыру үшін және катализатор қорын неғұрлым тиімді пайдалану үшін реактордың тиісті конфигурациясы қажет екендігін көрсетеді. Қатты экзотермиялық процестер үшін негізгі фактор реактордың ұзындығы бойынша температураның біркелкі таралуына қол жеткізу үшін жалпы жылу бөлінуін аз үлестерге шектеу (яғни шағын  $\Delta T$ ) болып табылады. Бұл мақсатқа жету үшін ұзындығы тең емес, ұзындығын ұлғайтатын бірнеше қабаттарды пайдаланған жөн, өйткені жылу бөлу қабаттың тереңдігімен азаяды. Суару жылдамдығы, сондай-ақ қажетті температуралық профиль алу үшін мұқият таңдалуы тиіс. Температура профилін одан әрі ұлғайту үшін қабаттар санын ұлғайтуға болады, осылайша температуралық шектеулерге тәуелділікті азайту; алайда бұл реактор корпусының биіктігін арттырады және демек, ішкі жабдыққа жұмсалатын шығындарды арттырады.



5.11-сурет Осьтік температура профилдерінің эволюциясы.



5.12-сурет 2700 сағатта металдың шөгу коэффициенттері

### 5.2.4 Қорытынды

Уақыт бойынша өзгеретін біркелкі емес осьтік температура мен белсенділіктің профилдері өнеркәсіптік реакторлардың конструкциясына жаңа өлшемді қосады. Реактор конфигурациясының циклдің ұзақтығына әсерін талдау үшін катализаторды дезактивациялауды қамтитын гидротазалау реакторының моделі әзірленді. Модель көп жылдық зертханалық сынақтар нәтижесінде алынған дезактивация қисықтарын жақсы болжайтынын көрсетті. Өнеркәсіптік реакторды моделдеу процестің осы түрі үшін дара және қосарлы қабаттар екі негізгі себеп бойынша реактордың тиісті конструкциясы болып табылатындығын көрсетті: (1) олар жоғары температура аймақтарына әкелетін қабаттың үлкен ұзындығының нәтижесінде үлкен осьтік температуралық айырмашылықтарды көрсетеді, ақырында уақытынан бұрын ажыратуға себеп болады; (2) температураның біркелкі бөлінбеуі ГТ реакциясын алдыңғы шетінен орта және артқы учаскелерге қарай ығыстырады. Ұзындығы ұлғаятын бірнеше қабаттың конфигурациясы тұрақты температуралық профилмен сипатталады, сәйкесінше, басқа құрылғылардың кемшіліктерін түзетеді, осылайша циклдың ұзақтығын едәуір ұзартады.

# 5.3 ТҮРЛІ АУЫР ФРАКЦИЯЛАРДЫҢ КОММЕРЦИЯЛЫҚ КАТАЛИЗАТОРДЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІНІҢ ЖОЙЫЛУЫНА ӘСЕРІ

### 5.3.1 Эксперимент өткізу тәртібі

**5.3.1.1 Катализатор және бастапқы шикізат.** Барлық эксперименттер үшін алюминийдің никельмолибден оксидінен (үшжапырақты пішінді, 175 м<sup>2</sup>/г бет ауданы, 0,56 см<sup>3</sup>/г саңылаулардың көлемі (СК), саңылаулардың орташа диаметрі 127 Å, ал молибден мен никель мөлшері тиісінше 10,7 және 2,9% массаны құрайды) тасымалдауыштағы коммерциялық катализатор қолданылды.

Қасиеттері	АШМ	АМАҚ	AAM
Шикі мұнай			
60°F кезіндегі меншікті тығыздығы	0.9264	1.0219	0.9845
АМИ градустарындағы тығыздығы	21.24	6.97	12.23
Күкірт, % масс.	3.44	4.73	5.25
<i>NC</i> <sub>7</sub> -дегі асфальтендер, % масс.	10.91	17.74	19.23
Никель, с./млн.	54.7	87.6	87.1
Ванадий, с./млн.	298.8	411.5	448.0
Асфальтендер			
С, % масса	83.86	83.22	83.91
Н, % масса	7.58	7.52	7.57
S, % масса	7.11	7.55	7.15
Н/С атомдық қатынасы	1.0770	1.0766	1.0749

5.5-КЕСТЕ Бастапқы шикізаттың және оның асфальтендерінің қасиеттері

Дезактивацияны зерттеу үшін үш түрлі ауыр фракциялар (АШМ: ауыр шикі мұнай, АМАҚ: ауыр шикі мұнайдан атмосфералық қалдық, ААМ: аса ауыр шикі мұнай. Олардың негізгі физикалық және химиялық қасиеттері 5.5-кестеде келтірілген. Атмосфералық айдау мазуты ASTM D1160 модификацияланған әдісіне сәйкес сыйымдылығы 40 л шыны колоннада фракциялаумен АШМ дистилляциясымен алынды. Шикізаттың барлық түрлері металдардың жоғары болуымен сипатталады (350-535 с. / млн. Ni+V) және асфальтендер (10-19% масса), бұл оларды металдардың шөгуінен дезактивацияны зерттеу үшін жарамды етеді.

**5.3.1.2 Тәжірибелік қондырғы және процедура.** Катализаторды дезактивациялау бойынша эксперименттер бөлшектері алдыңғы бөлімдерде сипатталған қозғалмайтын қабаты бар үстелдегі реакторда жүргізілді. Осы қондырғының негізгі сипаттамалары: (1) қозғалмайтын қабаты бар реакциялық жүйе, (2) үздіксіз төмен түсетін ағыны бар реактор және (3) изотермиялық жұмыс.

Реакторға 100 мл катализатор жүктелді. Қысым атмосфералықтан 110 кг/см<sup>2</sup> дейін азотты пайдалана отырып жоғарылатты және 3 сағат бойы тұрақты ұстап тұрды.

Катализатор құрамында 2,5% ДМДС (диметилдисульфид) бар гидродесульфурирленген дизель отынының көмегімен келесі жағдайларда сульфидтеумен белсендірілді: қысым 28 кг/см<sup>2</sup>, мұнайдың Н<sub>2</sub> қатынасы 2000

фут<sup>3</sup>/баррель және ССКЖ 2 с<sup>-1</sup>. Сульфидтеу температурасы екі кезеңде бағдарламаланды: (1) 260°С кезінде 3 сағат және (2) 320°С кезінде 8 сағат.

**5.3.1.3 Реакция шарттары.** Әрбір шикізат үшін эксперимент келесі жағдайларда жүргізілді: 70 кг/см<sup>2</sup> жалпы қысым, ССКЖ 0,5 с<sup>-1</sup>, және 5000 фт<sup>3</sup> / барр. Н<sub>2</sub> мұнайға арақатынасы. Гидротазартылған өнімнің сапасы жұмыс уақыты 240 сағат ішінде әрбір 10 сағат сайын бақыланады.

**5.3.1.4 Үлгілердің сипаттамаларын анықтау.** Гидротазартылған сұйық өнімдердің химиялық және физикалық қасиеттері келесі әдістерге сәйкес анықталды: ASTM D70 әдісі бойынша пикнометрді пайдалана отырып үлес салмағы, ASTM D4294 әдісі бойынша энергодисперсиялық рентгеноспектрлік флюоресцентті талдау бойынша күкірттің жалпы құрамы, d5863 ASTM әдісі бойынша атомдық абсорбция бойынша никель мен ванадийдің құрамы және ASTM D3279 әдісі бойынша ерімейтін *н*-гептандар түріндегі асфальтендердің мөлшері.

Пайдаланылған катализаторлардың үлгілері реакциядан кейін басқа әдебиетте сипатталған рәсімдерге сәйкес іріктелді (Анчита және бірл.авт., 2002ж., 2003ж.). ААМ пайдалану арқылы өңделген катализаторлар жағдайында үлгілер каталитикалық қабаттың үш секциясынан (жоғарғы, орта және төменгі) алынды.

Пайдаланылған катализаторлардағы никельдің құрамы мен ванадийдің құрамы Solaar AA термоэлектронды моделінің спектрометрінде атомдық абсорбция әдісімен талданды. Көміртегінің құрамы PerkinElmer 2400 талдағышында өртеу арқылы анықталды.

### 5.3.2 Нәтижелер және талқылау

Реакторды моделдеу үшін бұрын сипатталған модель қолданылды.

5.3.2.1 Коспаларды жою. 5.13 суретте температураның, шикізат типі мен жұмыс уақытының күкіртті, асфальтенді және металды жоюға әсері көрсетілген. Қоспаларды жоюға температуралық реакциялардың әсері күтіліп отыр, яғни температура жоғары болса, қоспалардың өзгеру дәрежесі соғұрлым жоғары болады. Шикізат түрінің әсері реакцияның ауырлық дәрежесіне байланысты ерекшеленеді, 400°С жоғары температура кезінде АМАҚ> ААМ> АШМ қоспаларының құрамына беталыс байқалады. Үш бастапқы материалда күкірт, металл және асфальтендердің құрамына байланысты жиі кездесетін тәртіп 380°С (ААМ> АМАҚ> АШМ) кезінде байқалады, өйткені ең жеңіл мұнай, яғни ТСН, ауыр мұнайға қарағанда, яғни, ТСН-ге қарағанда шамамен күрделі емес қоспалар саны аз болады. Осылайша, айырмашылықтар, әрине, әрбір шикізат түрінде болатын қосылыстар типіне байланысты. АМАҚ АШМ фракциялануымен алынғандықтан, екі бастапқы материалдардағы қосылыстардың қиындығы бірдей болады деп күтілуде, бұл олардың Н/С асфальтендерінің бірдей атомдық арақатынасымен расталады (5.5-кесте). Өте аз айырмашылық асфальтенді молекулаларға жабысқан мальтендердің бір бөлігі бөлінген АШМ фракциялауымен байланысты болуы мүмкін. Демек, әрбір шикізатқа қатысты катализатордың дезактивациясының мінез-құлқын түсіндіру АШМ (немесе АМАҚ) және ААМ шикізатына ғана салыстыруға болады. АШМ (19,23% массаға қарсы 10,91) қарағанда асфальтендердің төмен (жартысына дерлік) құрамы бар. Н/С атомдық арақатынасына (5.5-кесте) сәйкес, ААМ құрамындағы асфальтендер АШМ және АМАҚ шикізатына қарағанда осы арақатынастың неғұрлым төмен мәні бар (1,0770 және 1,0766 қарсы 1,0749). Бұл ААМ асфальтендері табиғатта хош иісті екенін білдіреді, және олардың күкірт және металл атомдарының көпшілігі (~24%) АШМ және АМАҚ асфальттарымен салыстырғанда гетеротомдық Көпірлер мен алкиль тізбектерінің төмен санымен хош иісті ядролармен қоршалған.

Төмен температурада, яғни 380°С, реакция көбінесе гидрогенизацияға тәуелді (Анчита және бірл. авт. 2005ж.,а, 2005г. b). Температура жоғарылаған кезде гидрокрекинг алкильді тізбектерді және С-С байланысын үзетін басым реакция болып табылады, қаныққан көмірсутектер және көмірсутектерді ыдыратады, бұл полиароматикалық сақиналардың пайда болуына әкеледі. АШМ және АМАҚ-ға қарағанда сутегі мен көміртегі құрамының төмен қатынасы бар ААМ асфальтендерінің болуы 380°С ГТ температурада ААМ асфальтені сутектендіруге анағұрлым бейім екенін білдіреді, сондықтан төмен температура кезінде осы шикізат (яғни ТСН) қоспалардың төмен конверсиясын көрсетті. Алайда 400 ° С-тан жоғары температурада ААМ асфальтені көміртегінің хош иісті атомдары бұзылады, бұл хош иісті ядролардың ішкі бөлігінде бөлінетін гетеротомаларды босатуға мүмкіндік береді және осылайша қоспалардың АМАҚ шикізатына қарағанда жоғары болатын нүктеге дейін айналу дәрежесін арттыруға мүмкіндік береді.



5.13-сурет Ортүрлі температуралық реакциялар мен шикізат кезіндегі гидротазалау өнімдеріндегі күкірттің, асфальтендердің және металдардың жалпы құрамы: ( $\circ$ ) AШМ, ( $\bullet$ ) AMAҚ, ( $\Box$ ) AAM.

**5.3.2.2 Пайдаланылған катализаторларда V және С тұндыру.** Бір катализатормен жұмыс істеу кезінде және реакцияның бірдей жағдайлары мен циклдің ұзақтығы кезінде шикізаттағы металдар мен асфальтендердің көп мөлшері өңделген катализаторда ванадий мен көміртегі шөгінділерінің ұлғаюына әкеледі деп күтілуде. Егер бастапқы материалдар бір көзден келіп түссе және ұқсас сипатта болса, бұл шын мәнінде орын алады. Алайда, осы жұмыста пайдаланылатын бастапқы материалдар химиялық және физикалық қасиеттері бойынша, әсіресе бұрын талқыланғандай олардың асфальтендерінің қасиеттері бойынша қатты ерекшеленеді. Асфальтендердің құрамы мен құрылымы ванадий мен көміртектің шөгуіне әсер етеді.

V және C шөгінділеріне температураның әсері күтілетін болып табылады, яғни пайдаланылған катализатордағы жоғары температура кезінде 5.14-суретте көрсетілгендей, металл мен көміртекті көп жинайды. Шөгінділердің екі түрі үшін сызықтық мінез-құлық алынды.



**5.14-сурет** Температураның V және C шөгінділеріне түрлі бастапқы материалдар үшін катализаторға әсері: (○) TCH, (●) AMAҚ, (□) CTH, (-) B, (--) C.

Реактордың әртүрлі жағдайларында іріктелген өңделген катализатордың үлгілері үшін талдау нәтижелері ванадий шөгіндісінің реактордың жоғарғы бөлігінде жоғары екенін көрсетеді, ал көміртегі шөгудің қарамақарсы сызбанұсқасын көрсетеді, яғни, ол реактордың жоғарғы бөлігіндегі ең төмені болып табылады (5.15-сурет). Ванадийді реактор бойымен тұндыру тәсілі катализдік қабаттың бірінші секциясы металлдардың көп мөлшерін ұстап тұратынын білдіреді, сондықтан металлдардың аз мөлшері келесі секциялар арқылы өтеді. Демек, коммерциялық операцияларда кіріс катализаторы болып табылатын градиентті катализаторлар қолданылады, ол металдардың шөгуіне неғұрлым төзімді, өз кезегінде басқа реакцияларды, мысалы, гидродесульфурация мен гидрокрекингті жүзеге асыруға арналған келесі катализаторларды қорғайды. Көміртекті тұндыру сызбанұсқасын келесідей түсіндіруге болады: реактордың соңында температура бастапқы температурадан жоғары, өтіп жатқан реакциялардың экзотермиялық сипатына байланысты. Асфальтендердің конверсиясы көбінесе каталитикалық реакцияға қарағанда температурамен бақыланатындықтан, реактордың түбінде асфальтендердің термиялық крекингі, сондай-ақ катализаторда көміртектің шөгуі болжанады.



**5.15-сурет** Катализдік қабаттың әртүрлі жағдайларында ААМ шикізатына арналған өңделген катализатордағы ванадий мен көміртектің мөлшері.

**5.3.2.3 Реакторды моделдеу.** Қисық түрде белсенділігін жою сәйкестігін қамтамасыз ету үшін цикл кезінде процестің әрекетін талдау мақсатында тәжірибелік деректер жинағы қолданылды. 5.16-суретте ГБМ және ГДС белсенділігінің АШМ және АМАҚ шикізатымен профилдері көрсетілген. Модель эксперименттік шарттар ауқымында қисық түрде белсенділігін жою жалпы үрдісін жақсы болжайды.



**5.16-сурет.** Цикл кезінде АШМ және АМАҚ беру кезіндегі ГДМ мен ГДС сипаттамалары: (символдар) эксперименттік, ( - ) моделденген.

Бүкіл цикл бойы шикізат түрінің белсенділік қисығының формасына айтарлықтай әсері болмаған сияқты. Бұл ГДС жағдайы үшін 5.17 а суретінде көрсетілген. ГДС белсенділік жою функциясы барлық жағдайларда бірдей жылдамдықпен төмендейді. Алайда, бұл шын мәнінде циклдің басында ғана, өйткені эксперимент ұзақтығы коммерциялық тәжірибеде байқалатын ұзақтықпен салыстырғанда өте аз. Әрине, дезактивация жылдамдығы ұзақ уақыт бойы шикізаттың ауырлығына тепе-тең ұлғаяды деп күтуге болады, және бұл әсерді модель арқылы ұстауға болады, себебі ол металл шөгінділерінің мөлшерімен тікелей байланысты. Температураның әсеріне келетін болсақ, әрбір реакция мен шикізат үшін қисықтар температуралық реакциялардың барлық диапазоны үшін (гидродесульфурация реакциясы үшін: АШМ,  $\alpha = 1,09 \times 10^{-2}$ ,  $\beta = 0,3$ ,  $\gamma = 0,21$ ; АМАҚ,  $\alpha = 2,04 \times 10^{-2}$ ,  $\beta = 0,19$ ,  $\gamma = 0,26$ ; ААМ,  $\alpha = 8,83 \times 10^{-2}$ ,  $\beta = 0,32$ ,  $\gamma = 0,72$ ). Бұл эксперимент кезеңі ішінде белсенділік профильдері 5.17 b суретінде көрсетілген жабылатын профильдерде көрсетілген температураға байланысты емес дегенді білдіреді. Тағы бір рет, жұмыстың ұзақ кезеңдерінде дезактивация жылдамдығы ГДМ жоғары жылдамдығының нәтижесінде реакциялар температурасымен біртіндеп ұлғаяды. Осы нақты зерттеу үшін бұл талдау циклдің басында қатализатордың тозуын сипаттау үшін уақытқа тәуелді қарапайым функцияның пайдаланылуын таңдауды ақтайды.



**5.17-сурет** ГДС дезактивация функциясының профильдері. (а) Шикізат түрінің 380°с кезіндегі әсері. (b) Температураның АШМ шикізатына әсері.

5.18-суретте шикізат пен өнімдер арасындағы металл балансынан анықталған цикл кезінде металдың жинақталу профильдері көрсетілген. Әрине, КМ жиналуы температураның барлық диапазонында сызықтық жүріс-тұрысы керек. Эксперимент соңында АШМ шикізатының КМ реакцияның температурасына байланысты 3,5-тен 4,5% - ға дейін массаны құрады, ал АМАҚ үшін-4,5-тен 6% - ға дейін массаны құрады. Екі шикізат түрі үшін де КМ диапазондары өте тар, бұл 5.17 В суретте көрсетілген дезактивация жылдамдығына температураның айтарлықтай әсері жоқ екенін түсіндіреді. Сондай-ақ, шикізаттың екі түрі арасындағы айырмашылық 5.17 а суретіндегі шикізат түрін талқылауды қолдайды.



5.18-сурет АШМ және АМАҚ шикізатымен КМ жинақталуы.

Сонымен қатар, 5.19-суретте көрсетілгендей, КМ осьтік профильдердің эволюциясын қадағалауға болады. Бастапқы (10 сағ) КМ профилі реактордың барлық ұзындығы бойынша салыстырмалы түрде жалпақ болды. Бірақ уақыт өте келе КМ профилі типтік төмендеу формасында түседі,бұл көптеген металдардың реактордың алдыңғы бөлігінде жинақталу үрдісі бар екенін білдіреді.



5.19-сурет 380°с кезіндегі АШМ шикізатымен КМ осьтік профильдерінің эволюциясы

### 5.3.3 Қорытынды

Мынадай тұжырым жасауға болады:

- Шикізат түрінің катализатордың дезактивациясына әсері реакция температурасына байланысты ерекшеленеді.
- Шикізаттағы асфальтендердің құрамы ғана емес, сонымен қатар асфальтендердің қасиеттері катализатордың дезактивациясына үлкен әсер етеді.
- Ванадийдің шөгіндісі реактордың жоғарғы бөлігінде көп, ал сол позицияда көміртегі шөгіндісі төмен.
- Көміртектің шөгуі асфальтендердің күшейтілген термиялық крекингіне байланысты реактордың түбінде көп болады.
- Катализатор дезактивациясы әрқайсысы көміртегі мен металдың шөгінділерін есепке алатын екі өлшемді теңдеу арқылы моделделуі мүмкін.

# 5.4 АУЫР МҰНАЙДЫ ГИДРОТАЗАЛАУ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЖОЮДЫ МЕТАЛЛ ТҰНДЫРУ АРҚЫЛЫ МОДЕЛДЕУ

### 5.4.1 Модель

**5.4.1.1 Массалар балансы** Металл сульфидінің бөлшектерінің шөгінділерінен катализатор саңылауларының бітелуін сипаттау үшін пайдаланылатын модельді Ойекунле мен Хьюс (1977) және Ойекунле мен бірлескен авторлар (2005) әзірледі. Келесі болжамдар жасалды:

- ГДМ кері қайтымсыз реакциясы (НС-Металл НС-еркін металл)
- Дәрежелі кинетикалық модель
- Сутегі шамадан тыс болғандықтан, концентрациясы тұрақты
- Сұйықтық пен катализатор бөлшектері арасындағы массаалмастыруға кедергінің болмауы
- Цилиндрлік саңылаулар
- Саңылаулар көлемінің кішіреюінен белсенділіктің жоғалуы
- Тұрақты өлшемі мен пішіні бар изотермиялық бөлшектер
- Тығынды ағыны бар реактордың моделі
- Қысымның елеусіз ауытқуы
- Ауырлығына байланысты шикізаттың булануының болмауы.

Саңылау ішіндегі массалардың балансы (5.20-сурет) мынадай:

$$-N_{\rm A}|_{z}S + N_{\rm A}|_{z+\Delta z} S + k\overline{C_{\rm A}^{n}} S\Delta z = -\frac{\partial C_{\rm A}}{\partial t}S\Delta z$$
(5.18)

мұнда концентрацияның артуы көлем элементінде реагенттің орташа концентрациясын білдіреді.



5.20-сурет Реактордың ішкі құрылымы және идеалдандырылған катализатор.

Көлденең қимаға (S) және  $\Delta z$  бөлінгеннен және тиісті шектерді қабылдағаннан кейін:

$$\frac{\partial N_{\rm A}}{\partial z} + kC_{\rm A}^n = -\frac{\partial C_{\rm A}}{\partial t}$$
(5.19)

Фиктің бірінші заңы бойынша:

$$-D\frac{\partial C_{\rm A}}{\partial z} = N_{\rm A} \tag{5.20}$$

5.20-теңдеуді 5.19-теңдеуге қою мынаған әкеледі.

$$D\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - kC_A^n = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$
(5.21)

Келесі өлшемсіз айнымалылар қолданылады:

$$\chi = \frac{C_{\rm A}}{C_{\rm A0}} \quad \zeta = \frac{z}{L} \quad \tau = \frac{tD}{L^2} \quad \phi = L\sqrt{\frac{kC_{\rm A0}^{n-1}}{D}}$$

Тізбекті ережені дұрыс қолданғаннан кейін 5.21 теңдеуі мынаған түрленеді:  $\frac{\partial \chi^2}{\partial \zeta^2} - \phi^2 \chi^n = \frac{\partial \chi}{\partial \tau}$ (5.22)

Металл сульфидінің қосылыстары бар молекулалардың мөлшері қосылыстардың диффузиялық қабілетін шектеуі мүмкін, сондықтан бұл шектеу келесі теңдеудің көмегімен есептелді:

$$D_{\rm r} = D(1-\lambda)^4 \tag{5.23}$$

мұнда  $\lambda = \frac{r_{\text{mol}}}{r_{\text{p}}}$ . Сәйкесінше, массалар балансы (5.22-теңдеу) келесі нысанда болады:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \zeta^2} - \phi_{\rm r}^2 \chi^n = \frac{\partial \chi}{\partial \tau_{\rm r}}$$
(5.24)

Бастапқы шарттармен:

At 
$$\tau_{\rm r} = 0$$
  $\chi = \chi_{\rm max}$   $\forall_{\zeta} | \chi \in (0, 1], \quad \chi = 1, \chi = 0$ 

Және соңғы шарттармен:

At 
$$\tau_r > 0$$
  $\zeta = 0$   $\chi = 1$   
 $\zeta = 1$   $\frac{\partial \chi}{\partial \zeta} = 0$ 

Раджагопалан және Ласс (1979ж.) және Ойекунле және Хьюс (1987 ж.) металл шөгінділерін моделдеу үшін келесі қатынастарды қолданды:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = -\frac{\varepsilon K C_0^n M_{\rm ms}}{\rho_{\rm ms}} \frac{\chi^n}{r_0}$$
(5.25)

мұнда  $\gamma = \frac{r_{\rm p}}{r_{\rm p0}}.$ 

### 5.25 теңдеуі өлшемсіз нысанға айналады, ал соңғы арақатынас өрнегімен анықталады

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = -\Lambda \chi^n \tag{5.26}$$

с

$$\Lambda = L^2 \frac{\epsilon K C_0^n M_{\rm ms}}{\rho_{\rm ms} D_{\rm r}} \frac{1}{r_{\rm p}}$$

және бастапқы шарттармен:

$$\tau = 0, \quad \gamma = 1$$

Металл сульфидтерінің шөгінділерінің қалыңдығы келесідей есептелуі мүмкін:

$$\delta = r_{\rm p0} - r_{\rm p} = r_{\rm p0}(1 - \gamma) \tag{5.27}$$

#### 5.4.1.2 Қасиеттерін бағалау

*Кинетикалық параметрлер.* Жылдамдық константасы және реакция реті келесі теңдеу бойынша циклдың алғашқы 200 сағ ішінде алынған деректерді пайдалана отырып есептелген:

$$\frac{\varepsilon_{\rm L}(n+1)k}{\rm LHSV} = C_{\rm p}^{1-n} - C_{\rm f}^{1-n}$$
(5.28)

ЦУ ұзын мәндері кезінде реакторлық жүйенің шығу концентрациясын есептеу үшін мынадай өрнек қолданылды:

$$\frac{\varepsilon_{\rm L}(n+1)k}{\rm LHSV}\varphi = C_{\rm p}^{1-n} - C_{\rm f}^{1-n}$$
(5.29)

мұнда  $\varphi = \frac{\eta_{\rm t}}{\eta_0}$ 

Тиімділік коэффициентін есептеу үшін (*η*) Ойекунле мен бірлескен авторлардың келесі қатынасы пайдаланылды (2005ж.):

$$\eta = \int_0^1 \chi^n \gamma \ d\zeta \tag{5.30}$$

Каталитикалық құрылымдық қасиеттері. Катализатордың бастапқы текстуралық қасиеттері (яғни саңылаулардың көлемі, беттің меншікті ауданы (БМА) және саңылаулардың таралуы) қысқа циклдерде, негізінен кокс шөгінділерінен өзгереді деп кеңінен танылған. Сондықтан металл шөгінділерінен саңылаулардың бітелуін моделдеу үшін, 200 сағ ЦУ кезінде пайдаланылған катализатордың құрылымдық қасиеттері осы соңғы белсенділігін жою механизмі үшін бастапқы мән ретінде қабылданды.

Шикізаттың орташа қайнау температурасы. Барлық қайнау нүктесін болжау үшін және мұнайдың орташа қайнау температурасын есептеу үшін Риази (1997ж.) әзірленген корреляция қолданылды.

*Тасымалдау қасиеттері*. Мұнайдың тұтқырлығын бағалау үшін Беггс пен Робинсон (1975 ж.) ұсынылған корреляция қолданылды. диффузия коэффициенті Тин мен Калус корреляциясының көмегімен есептелді (1975 ж.).

*Өзге де қасиеттері*. Мұнай тығыздығы Стандинг-Катц корреляциясы арқылы бағаланды (Корстен және Хоффманн, 1996ж.). Бөлшектің тән өлшемі (*L*) Анчита мен бірлескен авторлардан алынған формулалар бойынша есептелді. (2005ж. а, 2005ж. b). Хог және Беверидж корреляциясы (1969ж.) қабаттағы қуыстар үлесін бағалау үшін пайдаланылды, ал сұйықтықтың тежелуі Гото мен Смиттің корреляциясы арқылы есептелді (1975 ж.). Пайдаланылған корреляциялардың мәліметтері 5.6-кестеде келтірілген.

Реагент (є) молекуласына металл сульфидінің молекулаларының саны екіге тең болды. Басқа есептерге сәйкес, металл қосылыстарының орташа молекулалық салмағы шикізатта (Родригес және бірл. авт., 2012) сияқты және ол қайнаудың орташа температурасы бойынша анықталуы мүмкін деп болжауға болады. Металл сульфидінің тығыздығының мәні (ρ<sub>m</sub>)Раджагопалан және Ласс (1979 ж.) әдебиетінен алынды.

#### 5.6-кесте Термодинамикалық және тасымалдау қасиеттеріне арналған қатынастар

$$\begin{aligned} \frac{T-T_0}{T_0} &= \left[\frac{A_1}{B_1}\ln\left(\frac{1}{1-cwt}\right)\right]^{1/B_1} \\ &\left(\frac{T-T_0}{T_0}\right)_{av} = \left(\frac{A_1}{B_1}\right)^{1/B_1}\Gamma\left(1+\frac{1}{B_1}\right) \\ \mu &= 10^{(X^*T^{-1.163})} - 1, \quad X = 10^{(3.0324-0.02023^\circ_{AMH})} \\ D &= 8.93 \times 10^{-8}\frac{v_L^{0.267}}{v_1^{0.433}}\frac{T}{\mu} \\ \rho_{oil} &= \rho_0 + \rho_1 + \rho_2, \text{ MYHAa} \\ \rho_1 &= \left[0.167 + 16.181 \times 10^{-0.425\rho_0}\right] \left[\frac{P}{1000}\right] - 0.01\left[0.299 + 263 \times 10^{-0.0603\rho_0}\right] \left[\frac{P}{1000}\right]^2 \\ &-\rho_2 &= \left[0.0133 + 152.4(\rho_0 + \rho_1)^{-2.45}\right]\left[T(\circ \mathbb{R}) - 520\right] \\ -\left[8.1 \times 10^{-6} - 0.0622 \times 10^{-0.764}(\rho_0 + \rho_1)\right] \dots \left[T(\circ \mathbb{R}) - 520\right]^2 \\ L &= \frac{V_p}{S_p} V_p = 4 \left[\pi\left(\frac{d_p}{4.828}\right)^2 L_p\right] - 2.944 \times 10^{-2} d_p^2 L_p S_p = 4 \left[2\pi\left(\frac{d_p}{4.828}\right)^2 + 2\pi\left(\frac{d_p}{4.828}\right) L_p\right] \\ &+ 5.888 \times 10^{-2} d_p^2 - 2\pi\left(\frac{d_p}{4.828}\right) L_p \\ \varepsilon_0 &= 0.39 + 0.07 \frac{d_p}{d_t} + 0.54 \left(\frac{d_p}{d_t}\right)^2 \\ \varepsilon_1 &= A_2(v_1)^{1/3} (100\mu)^{1/4} \end{aligned}$$

**5.4.1.3 Шешім алгоритмі.** Шикізат қайнауының орташа температурасы Риази корреляциясы бойынша есептелген (1979ж.). Шикізат пен катализатордың қасиеттерін ескере отырып, басқа да тасымалды және байланысты қасиеттер есептелген.

5.24-теңдеу өлшеусіз уақыттың қысқа диапазоны үшін шешіледі, ал өлшеусіз концентрация профильдері осы ақпаратпен біріктірілген 5.26-теңдеуге қойылады. Осыдан кейін саңылау радиусының жаңа мәні алынады, сондықтан  $\phi_{\rm c}$  параметрі жаңартылады. Рәсім саңылаулардың бітелуі аяқталғанша қайталанады.

5.24 теңдеуді шешу үшін ортогональды коллокация әдісі қолданылды. Масса балансынан тұратын жағдай бойынша шоғырланудың екінші туындысы (*B*) мәндердің матрицасымен ауыстырылды. *B* матрицасын есептеу үшін *w* = 1-ден Лежандрдың полиномиальды тамырлары қолданылды; осы жағдайға байланысты коллокация нүктесінің ең тік градиенттер бар катализатордың бетіне жақын орналасқан. Полиномдарды генерациялау үшін келесі гипергеометриялық функция қолданылды:

$$F(-i, i + \alpha/2, \alpha/2, x^2)$$
(5.31)

мұнда  $\alpha = 1, 2$  немесе 3 жазық, цилиндрлік немесе сфералық геометрия үшін.

Стандартты коллокация әдісінен алынған тиісті салмақтарды және 5.24 теңдеуінен өлшеусіз концентрацияны пайдалана отырып, 5.30 теңдеудегі интеграл дәл есептелген. Егжей-тегжейлі алгоритмі 5.21-суретте көрсетілген.

### 5.4.2 Эксперимент өткізу тәртібі

Эксперименттік деректер суармалы қабаты бар (әрқайсысы 900 см<sup>3</sup> көлемімен), екеуінің де диаметрі 2,94 см екі үстелдік реактордың сериясынан алынды. Реакторлар өнеркәсіптік өлшемдегі катализатор жүйесімен жүктелді: ГДМ-ның фронтальды катализаторы, белсенділігі теңдестірілген ГДМ/ГДС-ның орташа бөлігінің катализаторы және ГДС-ның және гидрокрекингтің жоғарғы активті катализаторы. Шикізаттың негізгі қасиеттері: 3,2°АМИ, 6,21% күкірт салмағы, 117 с./млн. Ni, 578 с./млн. V және 25,1% асфальт массасы. Жұмыс шарттары: орташа температура 385°С, бастапқы қысым 9,8 МПа, сутегінің мұнайға қатынасы 5000 н.д./барр. және ССКЖ 0,25 с<sup>-1</sup>. Шикізат пен өнімдердегі металдардың құрамы атомдық абсорбция әдісімен анықталды. АSTM D1160 әдісі шикізат пен өнімдердің қайнау нүктесін анықтау үшін айдау қисығын алу үшін қолданылды.

Екі сынақ жүргізілді, біреуі 200 сағ цикл және басқалары 2200 сағ цикл. Қысқа мерзімді сынақ деректері реакция кинетикасын, металдың ең аз шөгуі кезінде пайдаланылған катализатордың тиімділігі мен қасиеттерінің бастапқы факторын анықтау үшін пайдаланылды, ал ұзақ мерзімді сынау мақсаты дезактивация моделінің экстраполяциясын тексеру болды.

БЭТ әдісі БМА, саңылаулардың орташа диаметрін (СОД) және оның таралуын, сондай-ақ жаңа және өңделген катализаторлар саңылауларының көлемін (СК) алу үшін пайдаланылды.

Тұрақтану кезеңінен кейін 2200 сағ циклды сынауда металдың құрамын анықтау үшін әрбір 12 сағат сайын сұйық үлгілер іріктелді. Эксперименттік орнату, катализаторды активтендіру және үлгілердің сипаттамасы туралы толығырақ ақпаратты Рана мен бірлескен авторлардың (2004ж); Анчита мен бірлескен авторлардың (2001ж.) еңбектерінен табуға болады.

### 5.4.3 Нәтижелер және талқылау

Жаңа және өңделген (200 сағ ЦУ) катализаторлардың қасиеттері 5.22-суретте салыстырылады. Қасиеттер эталон ретінде жаңа катализатордың қасиеттерінің мәнін қабылдай отырып, нормаланды. Катализатордың БМА 200 сағаттан кейін шамамен 40%-ға азаяды. Мұндай төмендеу крахмалдағы кокстың бастапқы шөгінділерімен түсіндіріледі, бұл туралы жақында белгілі болды (Элизальде және Анчита, 2014 ж.). Сондайақ, микросаңылауларының бітелуіне байланысты саңылаулар көлемінің азаюы орын алды. Макросаңылаулар пайызы, сондай-ақ, кейбір саңылау аузының бітелуіне байланысты азаяды.



5.21-сурет Белсенділік жойылу моделін шешу алгоритмі.



**5.22-сурет** Жаңа (□) катализатордың және пайдаланылған (■) катализатордың құрылымдық қасиеттерінің өзгеруі (200 сағ ЦУ).

Кинетикалық модельдің нәтижелері екінші реттегі кинетика біздің эксперименттік мәліметтерімізге сәйкес келетінін көрсетті. Бұл бақылау басқа авторлармен (Марафи мен бірл. авт., 2010ж; Родригес және бірл.авт, 2012 ж.) хабарланған эксперименттік деректермен және ауыр мұнай фракцияларынан металл қосылыстарын жоюдың теориялық болжамдарымен келісіледі.

5.23-суретте эксперименттік деректерден және Риази (1997 ж.) корреляциясынан параметрлерді сызықтық және сызықты емес бағалау жолымен алынған үлгілеуден қайнаудың бастапқы нүктесін анықтаудың қисық дистилляциясы көрсетілген. Эксперименттік нүктелер сызықты емес регрессиялық жуықтаумен жақсы үйлеседі, ал параметрлерді сызықтық бағалау елеулі ауытқуларға байланысты жақсы таңдау емес.



**5.23-сурет** Шикізаттың қалыпты қайнау температурасының таралуы. (•) эксперименттік, (..... 1) сызықтық регрессия, ( - ) сызықты емес регрессия.

5.24 суретте өнімдегі металдың құрамы ЦУ функциясы ретінде көрсетілген. Өнімдегі металл концентрациясының бастапқы тез өсуі негізінен катализатор бетінде көміртектің шөгуіне байланысты белсенділіктің жоғалуынан байқалады. ЦУ қысқа интервалынан кейін (200 сағ) дезактивацияның төмен жылдамдығы шикізаттан металды алып тастауда аз өзгерістерге алып келеді. 5.25 суретте өлшемсіз концентрация ( $\chi$ ) өлшемсіз уақыт функциясы ретінде ( $\tau$ ) және ( $\zeta$ ) бөлшектің ішіндегі жағдайы бейнеленген. Металдардың осы қосылыстарын алып тастаудан бөлшектер бетінен ортаға ауысқанда реагенттің концентрациясы төмендейтіні анық. Сондай-ақ ГДМ реакциясының басында ( $\tau = 0$ ) әрбір позицияда саңылау ішіндегі ең жоғары концентрацияға ( $0 < \zeta < 1$ ) қол жеткізіледі. Жұмыс уақытының ұлғаюына қарай қосылыстардың ( $\zeta \rightarrow 1$ ) шоғырлануы төмендейді, өйткені олардың қол жетімділігі әр жолы барынша шектеулі болады. ЦУ ( $\tau = 3500$ ) жоғары мәндерінде катализатордың ішкі бетін пайдалану күрт азаяды және ГДМ реакциясы үшін тек сыртқы беті ғана қол жетімді болады деп болжанады. Бұл, әрине, катализатордың төмен тиімділігіне әкеледі және оны ауыстыруға тура келеді.



5.24-сурет ЦУ-ға байланысты өнімдегі металдардың концентрациясы.



**5.25-сурет** Өлшемсіз концентрацияның ( $\chi$ ) өлшемсіз уақытқа ( $\tau$ ) және бөлшектердің ішіндегі жағдайға ( $\zeta$ ) тәуелділігі.

Өлшеусіз уақыт функциясы ретінде саңылау аузындағы қалыңдықтың таралуы (δ) 5.26-суретте көрсетілген. Бастапқыда сызықтық тренд байқалады, яғни, катализатор бойынша шөгінділер уақыттың ұлғаюымен пропорционалды түрде ұлғаяды. Бұл фактінің дәлелдерін көптеген зерттеушілер эксперимент жүзінде анықтады. Ұзағырақ ЦУ қалыңдығының жедел өсуі байқалады және металл шөгінділерінің экспоненциалды өзгеруі болжанады.



5.26-сурет Катализатор саңылауларының аузындағы металл сульфидтерінің қалыңдығы.

Лездік саңылаулардың бастапқы саңылауларға аарақатынасының профильдері 5.27-суретте көрсетілген. Катализатордың бетіне жақын жерде қалыңдықтың тік градиенттері болжанады,ал бөлшектердің ортасында елеулі өзгерістер байқалмайды. Осылайша, саңылаулардың едәуір бөлігі пайдаланылмайды, себебі ауыздың мөлшерін азайту қосылыстардың таралуын шектейді.



**5.27-сурет** Бөлшек ішіндегі жағдайға және өлшемсіз уақытқа байланысты лездік саңылау радиусының бастапқы саңылауға (*γ*) арақатынасының профильдері.

Тиімділік коэффициенті ЦУ функциясы ретінде ГДМ реакциясы кезінде катализаторды пайдалануды бақылаудың жақсы құралы болып табылады (5.27-сурет). Күткендей, бұл фактор бірқалыпты азаяды. ЦУ үлкен бөлігі үшін тиімділік коэффициентінің азаюы сызықтық болып табылады,бірақ ұзақ уақыт кезеңінде ол катализатордың қызмет ету мерзімі циклдің соңына жақын екенін көрсете отырып, жеделдетілген түрде азаяды.

5.28-суретте көрсетілген профилді және 5.29-теңдеуді пайдалана отырып, ГБМ ЦУ байланысты түрлендіру есептелді және эксперименттік мәндермен салыстырылды. Соңғы нәтижелер 5.29-суретте көрсетілген. Болжалды және эксперименттік ақпарат арасындағы ақылға қонымды келісім анықталды.



**5.28-сурет** Тиімділік коэффициенті ( $\eta$ ) өлшемсіз уақыт функциясы ретінде ( $\tau$ ).



**5.29-сурет** ГДМ-ның эксперименттік және болжамды конверсиясын өлшеусіз уақыт функциясы ретінде салыстыру.

Әдебиетте қолжетімді көптеген модельдер эмпирикалық болып табылады және қысқа уақыт аралығында

қол жетімді деректерге тәуелді, сондықтан экстраполяция ұсынылмайды. Мұнда қолданылатын модель ЦУ маңызды кезеңі ішінде катализатордың белсенділігі мен қызмет мерзімін болжауға мүмкіндік береді. Өлшемдер ретінде тиімділік коэффициентінің мәнін (5.28-сурет) немесе конверсия деңгейін (5.29-сурет) ала отырып, қондырғының жұмысын тоқтату шегі ретінде катализатордың қызмет ету мерзімін болжауға болады. Бұл жұмыста біздің катализатордың қызмет мерзімін болжау үшін ешқандай нақты есептер жасалған жоқ, бірақ осы сандар арқылы мұны жасау оңай. Мысалы, үшін  $\tau = 1800$  эксперименттік нүкте және моделдеу суретте көрсетілгендей жақсы үйлеседі. 5.29 (соңғы нүкте). Екінші жағынан,  $\tau = 3000$  кезінде 10 нм саңылаулардың орташа диаметрі 11 нм эксперименттік өлшеумен салыстыруға болады.

Катализатордың сипаттамаларын дәл болжау үшін реактордың түрлі осьтік жағдайларында металл концентрациясының өзгеруін ескере отырып, модельді одан әрі қолдану қажет. Сондай-ақ каталитикалық қабат температурасының өзгеруіне байланысты катализатор белсенділігінің өзгеруін моделдеу қажет. Алайда шикізаттың сипатына, сыртқы тасымалды қасиеттер үшін корреляцияның болмауына, ГДҚ реакциясының жылулығының болмауына, гидрокрекинг және т. б. нәтижесінде қайнау температурасының өзгеруіне байланысты жоғары сапалы тәсілді әзірлеу үшін сипаттамаларды әлдеқайда эксперименттік анықтау және моделдеу қажет. Бұдан басқа, гидрокрекинг пен ГДМ реакцияларының, сондай-ақ, гидродеасфальтенизация сияқты катализатордың дезактивациясына ықпал ететін басқа да реакциялардың үйлесуі, олар ауыр мұнай мен қалдықтарды гидротазалау кезінде кокс пен металдың шөгуінен катализатордың белсенділігін жоғалтуға итермелейді.

### 5.4.4 Қорытынды

Ауыр мұнайды гидротазалау кезінде металл шөгуінен туындаған саңылаулардың бітелуіне байланысты дезактивацияға моделдеу жүргізілді. Металл шығару кинетикасы екінші ретті екені белгіленді. Эксперименттік деректер ЦУ ұлғаюымен катализаторды пайдалану дәрежесі белсенділіктің жоғалуына байланысты азайғанын көрсетті,бұл металл сульфидінің шөгінділерін оған тұнған қосылыстармен толтырумен түсіндіруге болады. Модельді жеңілдету үшін бірнеше жорамалдар жасалғанына қарамастан, жұмыс уақытының функциясы ретінде конверсия профилдеріндегі өзгерістердің эксперименттік және үлгіленген нәтижесі арасындағы ақылға қонымды келісім табылды.

## 5.5 КАТАЛИЗАТОРДЫҢ ҚЫСҚА МЕРЗІМДІ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЖОЮДЫ ҚАМТИТЫН, ТҰРАҚТЫ АРАЛАСТЫРАТЫН РЕАКТОРДА АУЫР МҰНАЙДЫҢ ГИДРОКРЕКИНГІНІҢ КИНЕТИКАЛЫҚ МОДЕЛІ

### 5.5.1 Эксперименттік бөлім

**5.5.1.1 Эксперименттік қондырғы.** Барлық эксперименттер 5.30-суретте көрсетілген үздіксіз араластыру (CSROC) зертханалық реакторда жүргізілді. Ауыр мұнай шикізатын алдын ала қыздырады және сутегімен араластырады, содан кейін реактор арқылы өткізеді. Реакция температурасы реактордың ішінде себеттің төменгі жағында, ортасында және жоғарғы бөлігінде орналасқан үш түрлі термобар көмегімен өлшенеді. Сұйықтықты / газды бөлу жоғары және төмен қысымда жүзеге асырылады. Сұйық өнімдер бөлу жүйесінің төменгі бөлігінде, ал газдар жоғарғы бөлігінде жиналып, талдау үшін хроматографқа жіберіледі. Үстел аспабының таратылған ПИД-реттеуіштерге және қашықтықтан компьютерлік бақылауға негізделген басқару жүйесі бар.



5.30-сурет Үздіксіз араластырылатын реактордың тәжірибелік қондырғысы.

**5.5.1.2 Катализаторды жүктеу және активтендіру.** Қолданылатын катализатордың негізгі қасиеттері 5.7-кестеде келтірілген. 100 мл катализаторды каталитикалық себетке салып, құрамында 1,6% салм.ДМДС бар дизельді отынмен сульфидтеу жолымен мынадай жағдайларда: 2 мл <sub>шикізат</sub>/(мл<sub>кат</sub> сағ), 28 кг/см2, 2000 ст.текше фут H2/баррель мұнай тиісінше 260 және 320°С температурада 3 және 12 сағат бойы активтендіреді.

5./-КЕСТЕ Катализатордың қасиетт	epi
Атаулы өлшемі, дюйм	1/18
NiO/Ni (құрғақ салмағы), % масс	0.73/0.58
МоО <sub>3</sub> /Мо (құрғақ салмағы), % масс	3.27/2.18
Физикалық қасиеттері	
ОКТ, г/мл	0.45
ТМКТ, г/мл	0.55
$\mathrm{BMA},\mathrm{m}^{2}/\mathrm{r}$	197.2
СЖК, г/мл	0.85
СОД, Å	172.6
Саңылауларды өлшемдері бойынша бөлу, %	
<50 Å	2.32
50–100 Å	14.86
100–200 Å	49.44
200–500 Å	30.34
500–1000 Å	2.26
>1000 Å	0.78

THE OTE I

ОКТ - орташа көлемді тығыздық; ТМКТ - тығыздалған материалдың көлемді тығыздығы; БМА - беттің меншікті ауданы; СЖК - саңылаулардың жалпы көлемі; СОД - саңылаулардың орташа диаметрі.

**5.5.1.3 Эксперименттер және өнімді талдау.** Шикізат ретінде ААМ (13°АМИ) алынған атмосфералық айдау мазуты (312°С+) қолданылды. Оның негізгі қасиеттері 5.8 кестеде көрсетілген. Барлық эксперименттер тұрақты қысым мен  $H_2$ /мұнай арақатынасында жүргізілді: 100 кг/см<sup>2</sup> және 5000 фт<sup>3</sup>/баррель тиісінше. 380 және 400°С кезінде 0,5, 0,75, 1,00 және 1,25 с<sup>-1</sup>, ал 410°С кезінде 0,75 және 1,25 с<sup>-1</sup> және 420°С кезінде, 0,5 және 1,0 с<sup>-1</sup> кезінде ССКЖ зерделенді. Өнімдер мен шикізаттар АSTM D7169 әдісі бойынша имитациялық айдау әдісімен талданды.

<b>5.0-КЕСТЕ DACTAIIҚЫ ШИКІЗАТТЫҢ ҚА</b> С	меттері
Меншікті тығыздығы, 60/60 °F	1.028
АМИ градустарындағы тығыздығы	6.15
Элементтік талдау, % масс	
Көміртегі	82.51
Сутегі	10.05
Күкірт	5.80
Азот	1.09
ССЯ, % масс	20.83
Металдар, с/млн.	
Ni	106
V	558
Кинематикалық тұтқырлығы (130°С), мм <sup>2</sup> / с	330.12
ASTM D7169 имитацияланған	
дистилляциясы, ° $C$	
ҚБН	206.0
10	344.7
30	462.3
50	568.3
70	644.7
90	700.9
FBP	744.6

### 5.8-КЕСТЕ Бастапқы шикізаттың қасиеттері

### 5.5.2 Нәтижелер және талқылау

5.5.2.1 Масса тасымалын шектеу. Эксперименттік деректер шынайы кинетикалық режимде жиналғанына кепілдік беру үшін, келесі жұмыс жағдайларында өнеркәсіптік өлшемдегі катализаторды пайдалана отырып, массаалмасу сыртқы және ішкі градиенттерінің болмауын зерттеді: 380°С, 100 кг/см<sup>2</sup>, 5000 ст. фут<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/баррель мұнай және 0,5 мл<sub>шикізат</sub>/(мл<sub>кат</sub> с), араластыру жылдамдығын 750-ден 1250 айн/мин. дейін жылдамдатты. Әрбір 10 сағат сайын алынған күкірттің конверсиясын араластыру жылдамдығын анықтау үшін қадағалады. Нәтижелер 5.31-суретте көрсетілген. Алдымен дезактивацияның жалпы бастапқы кезеңі байқалады, содан кейін күкірт конверсиясы тұрақтанады. Араластыру жылдамдығы өзгергеннен кейін 40 сағат тұрақтылық кезеңі ескерілді. 750 айн/ мин кезінде конверсия орта есеппен 44,5% құрады. Араластыру жылдамдығы 1250 айн/мин дейін артқан кезде күкірттің конверсиясы да 45,9% - ға дейін артты. Осыдан кейін араластыру жылдамдығы 1000 айн/мин тең болып белгіленді және 1250 айн/мин кезінде алынғанға ұқсас 45,8% конверсияға қол жеткізілді. Осы дерек негізінде масса тасымалының сыртқы шектеулері 1000 айн/мин кезінде айтарлықтай азайатыны анықталды.

Масса алмасу градиенттерін азайту үшін әртүрлі ұяшықтар өлшемінде ұсақталған катализаторы бар эксперименттік айдау жүргізілді. Алдымен себеттің бастапқы құрылымын өзгерту қажет болды, онда аз мөлшердегі катализатордың бөлшектері болуы мүмкін. Дегенмен, тиісті эксперименттерді жүргізу мүмкін болмады, өйткені катализаторды ұсақтау кезінде алынған ұсақ бөлшектер аз тордан өтіп, катализатор массасының едәуір жоғалуына әкеледі. Сондықтан коммерциялық өлшемдегі катализатор таңдалды.



5.31-сурет Араластыру жылдамдығына байланысты күкірт конверсиясының өзгеруі.

**5.5.2.2 Кинетикалық моделдеу.** Кинетикалық модель (5.32-суретті қараңыз) келесі бес кесектен тұрады: газ, бензин (ҚБН-204°С), дистилляттар (204-343°С), вакуумдық дизельді отын (343-538°С) және конверсияланбаған қалдық (538°С+). Бұрын айтылғандай, эксперимент ішкі диффузиялық шектеулердің болуына байланысты жасырын кинетикалық режимде жүргізілді; бұл тиімділік көзффициентін (ЕF) енгізу қажет болды, өйткені ішкі градиенттер шын мәнінде болды. FE келесі өрнек арқылы есептелді:

$$\eta_{\rm EF} = \frac{I_1(2\phi)}{\phi I_0(2\phi)}$$
(5.32)

Тиленің жалпыланған модулі келесідей алынды:

$$\phi = \frac{V_{\rm p}}{S_{\rm p}} \left[ \left( \frac{n+1}{2} \right) \frac{k_{\rm i,s}^{n-1}}{D_{\rm e}} \right]^{0.5}$$
(5.33)

Катализатор мен шикізаттың кейбір қасиеттері әдебиетте көрсетілген корреляцияларды пайдалана отырып есептелген. (Фромент және бірл. авт. 2010ж.; Чен және бірл. авт. 2005 ж., Анчита және бірл. авт. 2005ж. а, 2005ж. b; Корстен және Хоффманн, 1996ж.). Әрбір пайдалану шарттары үшін алынған тиімділік коэффициенттері 5.9-кестеде келтірілген. Тиімділік коэффициенті реакциялар мен СжС температурасының өсуімен азаяды. Температура жоғарылаған кезде, диффузия коэффициенттеріне қарағанда жылдамдық тұрақтысының неғұрлым күшті өсуі байқалады; бұл неғұрлым айқын диффузиялық шектеуге әкеледі, өйткені ол шектеуші қадамға айналады және демек, тиімділіктің аз факторларына әкеледі. Тұрақты температура кезінде ССКЖ ұлғайған кезде, тиімділік коэффициентінің азаюы жоғары ССКЖ кезінде алынатын реакциялық қоспаның жоғары тұтқырлығымен түсіндіруге болады; өйткені тұтқырлығы реагенттердің диффузиялық қабілеттілігімен тікелей байланысты, тұтқырлықтың артуы тиімділік коэффициентінің төмендеуіне әкеледі.

5.9-КЕСТЕ Байланыстардың тиімділігі мен тиімділік коэффициенттері

ССКЖ, сағ-1	$\eta_{_{ m EF380^{\circ}C}}$	$\eta_{_{ m EF400^{\circ}C}}$	$\eta_{_{ m EF410^{\circ}C}}$	$\eta_{_{ m EF420^{\circ}C}}$	$\eta_{_{ m CE}}$
0.50	0.9778	0.9702	-	0.9586	0.7349
0.75	0.9749	0.9682	0.9590	-	0.9224
1.00	0.9708	0.9644	-	0.9405	0.9814
1.25	0.9666	0.9541	0.9508	-	0.9977



5.32-сурет Бестүйірлі кинетикалық модель.

Дезактивация жылдамдығын есепке алу үшін келесі функция қолданылды:

$$\varphi = \frac{1}{(1+k_{\rm d}t)^m} \tag{5.34}$$

Кинетикалық зерттеулер үшін тиімді жылумассопереносқа байланысты араластырғышы бар қарапайым реакторлар жиі пайдаланылады,бұл ұсақталған немесе ұнтақ тәрізді катализаторлармен эксперименттерге ғана сай келеді (Питолт және бірл. авт., 2005ж.). Үлкен түйіршіктерді пайдалану осы реакторда сұйықтықтың қатты күйінде тасымалдануын күрт төмендетуі мүмкін, ал себет қабырғасының болуы бұл құбылысты қысымның төмендеуі есебінен күшейтеді, демек, сұйықтық жылдамдығын азайтады (Магнико және Фонгарланд, 2006ж.). Реактордың ішінде ССКЖ ұлғайған кезде флюидтердің әртүрлі құрылымдары алынатын болады, бұл катализатор мен реагенттер арасындағы байланысқа, демек, реакция жылдамдығына әсер етеді. Бұл құбылыстарды есепке алу үшін байланыс тиімділігінің коэффициенті (ТК) енгізілді, ол ССКЖ ұлғайғанда айтарлықтай аз болады, яғни оның мәні бірлікке жақындап келеді және ол температураға байланысты емес деп есептелді (5.9-кесте).

Әрбір реакция үшін өнім құрамының функциясы (*y<sub>i</sub>*), кинетикалық тұрақтысы, тиімділік коэффициенті және байланыс тиімділігінің коэффициенті ретінде (*r<sub>i</sub>*) кинетикалық өрнек (RI) тұжырымдалды. Өнімдердің құрамы масса теңгерімі бойынша және моделделген айдау қисығы бойынша анықталды. Қалдықтардың гидрокрекингі екінші ретті реакциядан кейін болады деп саналады, қалған реакциялар әдебиетте (Санчез және Анчита, 2005ж.) хабарланғандай бірінші ретті болып есептеледі. Осы пайымдауларға сүйене отырып, ұсынылған модельдің реакция жылдамдығы:

Қалдық

$$r_{\rm R} = -\varphi \eta_{\rm EF} \eta_{\rm CE} k_0 y_{\rm R}^2 \tag{5.35}$$

мұнда 
$$k_0 = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$$
.  
ВГО  
 $r_{\text{VGO}} = \varphi \eta_{\text{EF}} \eta_{\text{CE}} [k_1 y_{\text{R}}^2 - (k_5 + k_6 + k_7) y_{\text{VGO}}]$  (5.36)

Дистилляттар

Бензин

$$r_{\rm D} = \varphi \eta_{\rm EE} \eta_{\rm CE} [k_2 y_{\rm D}^2 + k_5 y_{\rm VGO} - (k_8 + k_0) y_{\rm D}]$$
(5.37)

$$r_{\rm N} = \varphi \eta_{\rm EF} \eta_{\rm CE} [k_3 y_{\rm R}^2 + k_6 y_{\rm VGO} + k_8 y_{\rm D} - k_{10} y_{\rm N}]$$
(5.38)

Газдар  
$$r_{\rm G} = \varphi \eta_{\rm EF} \eta_{\rm CE} [k_4 y_{\rm R}^2 + k_7 y_{\rm VGO} + k_9 y_{\rm D} + k_{10} y_{\rm N}]$$
(5.39)

Кинетикалық модель CSROC моделіне қосылды. Массаның келесі балансы әр температура үшін кинетикалық константалар жиынтығы бойынша өнімнің құрамын бағалау үшін қолданылған:

$$\frac{W_{\text{Cat}}}{m_{T_0}} = \frac{y_{i,0} - y_i}{(-r_i)}$$
(5.40)

Басқа зерттеулерде хабарланғандай, параметрлердің мәндерін анықтаудың дәйекті әдісі қолданылды (Анчита және Созело, 2000ж.). Бастапқы кинетикалық модель 5.33-суретте көрсетілгендей, параметрлерді бағалауды оңайлату үшін екі, үш және төрттүйірлі кинетикалық модельдерге бөлінген. Бұл тәсілден кейбір кинетикалық параметрлерді алуға болады, олар бесомкалық кинетикалық модельді шешу кезінде тұрақты болады, осылайша бір мезгілде бағалануы тиіс параметрлер саны азаяды.

Өнімнің тәжірибелік және есептелген құрамы арасындағы квадраттық қателердің сомасына негізделген мақсатты функцияны азайту кинетикалық параметрлердің ең жақсы жиынтығын анықтау үшін қолданылды. Бұл мақсатты функция Марквардт алгоритміне негізделген регрессияның сызықсыз процедурасы бар ең кіші квадраттарды қолдану арқылы шешілді.

Кинетикалық параметрлердің мәндері, дезактивация тұрақтысы, активтендіру және дезактивациялау энергиялары 5.10-кестеде келтірілген. Барлық кинетикалық константалар үшін Аррениус графиктері 5.34 суретте көрсетілген. 5.10-кестенің бірінші бөлімінде қалдықты жаһандық гидрокрекингтің бағалау параметрлері көрсетілген (қалдық — гидрокрекинг өнімдері). Реакция реті екі рет расталды, бұл әдеби есептерге сәйкес келеді (Санчез және Анчита, 2005ж.). Катализаторды дезактивациялау тәртібі 0,19-ға жақын екені анықталды. Бұл мән басқа түйірлер параметрлерін бағалау үшін тұрақты болды. Активтендіру және дезактивация энергиясы бірдей болды (50 ккал / мол.), бұл, негізінен, гидрокрекингтің жаһандық реакциясынан дезактивациялау процесінің басым әсері жоқ дегенді білдіреді.

Қалдық гидрокрекингінің жекелеген жолдары үшін активтендіру энергиясы 41-57 ккал/мол диапазонында болды. Төрт активтендіру энергиясының орташа мәні жаһандық белсендіруге энергиясына ұқсайды (50 ккал/мол.). Бұл реакцияның кинетикасы әртүрлі көмірсутекті компоненттерді бір түйірде топтау кезінде (Өнім = ВГО + Д + Н + Г) түйір реакциясының жеке жолдарындағы сияқты екенін білдіреді.



5.33-сурет Екі -, үш - және төрт түйірлі кинетикалық модельдер.

Гидрокрекинг үшін, қалдықсыз, сондай-ақ, белсендірудің төмен энергиясы бензинмен және газдармен салыстырғанда дистилляттарды көбірек алады. Бензин және газ бағытында дистилляттардың гидрокрекингі басқа реакцияларға қарағанда жылдам жүреді, ал газдарға қатысты бензин реакциясы неғұрлым қолайлы.

Қалдықтар гидрокрекингінің басқа түйірлерге қарағанда ВГО-ның құрылуына қатысты неғұрлым жоғары селективтілігі бар екенін байқауға болады:

Параметрлер	Реакция жолы	Температур	a, °C			Е <sub>а</sub> , ккал∕ мол
		380	400	410	420	-
k <sub>0</sub>	Қалд →Өн	3.059	9.174	16.928	27.841	49.99
n <sub>R</sub>		2.000	2.000	2.000	2.000	
k <sub>d</sub>		0.071	0.276	0.418	0.643	50.00
т		0.188	0.188	0.188	0.188	
$k_{1}$	Қалд →ВГО	1.099	3.902	7.459	13.038	55.89
$k_2$	Қалд →Д	0.981	2.427	4.330	6.078	41.84
<i>k</i> <sub>3</sub>	Қалд →Н	0.651	1.613	2.723	4.673	44.02
$k_4$	Қалд →Г	0.327	1.233	2.416	4.052	57.22
<i>k</i> <sub>5</sub>	ВГО →Д	5.024E-03	1.506E-02	2.124E-02	3.090E-02	40.96
$k_6$	${\rm BLO} \to {\rm H}$	5.410E-04	1.844E-03	2.816E-03	4.422E-03	47.32
<i>k</i> <sub>7</sub>	${\rm BLO} \to \!$	3.370E-04	1.173E-03	2.247E-03	3.924E-03	55.45
$k_8$	Д→Н	6.325E-02	1.329E-01	1.538E-01	1.774E-01	23.53
<i>k</i> <sub>9</sub>	Д→Г	1.672E-02	3.363E-02	4.088E-02	6.137E-02	28.42
<i>k</i> <sub>10</sub>	$\mathrm{H} {\rightarrow} \Gamma$	8.894E-03	3.915E-02	1.058E-01	1.472E-01	65.70

### 5.10-КЕСТЕ Кинетикалық параметрлер



5.34-сурет Әртүрлі кинетикалық параметрлерге арналған Аррениус графигі.
ВГО>дистилляттар>бензин>газдар. ГГО гидрокрекингі үшін, бензин мен газға қарағанда, дистилляттарды көбірек алады: дистилляттар > бензин > газдар, дистилляттардың түзілуі бензин мен газдардың түзілуіне қарағанда шамамен 8 және 11 есе жылдам жүреді. Дистилляттардың гидрокрекингі газға қарағанда нафтқа қарағанда анағұрлым сайланғаны анықталды,өйткені бензиннің түзілуі газға қарағанда шамамен үш есе жылдамырақ. Жоғары газ өндіру қалдықтан жүреді және ГГО, дистилляттар мен бензиннен аз үлес бар. Нафт және газдар мен ГДМ-дағы қалдық реакциясының жылдамдығы температурасының жоғарылауымен нафт және газдар өте бәсекеге қабілетті болып, яғни олардың реакция жылдамдығының көзффициенттері жақындап, нафтаның газға айналуы температурасы 400°С жоғары болған кезде неғұрлым қолайлы реакция болып табылады.

5.10-кестеде келтірілген ki мәндерімен 5.34-5.40 теңдеулерін шешу жолымен анықталған өнімнің эксперименттік құрамы арасындағы салыстыру 5.35 суретте көрсетілген. Өнімнің құрамы әртүрлі кесектер үшін өте жақсы көрінеді. 5.36 суретте оң және теріс қалдық мәндерінің жеткілікті теңдестірілген саны бар көлденең осьтің айналасындағы кездейсоқ үлестіру көрсетілген. Қиылысу, еңіс, оң және теріс қате саны және абсолюттік қате 5.11-кестеде келтірілген. Еңіс және қиылысу нүктесі тиісінше бірлік пен нөлге жақын екенін атап өтуге болады. Жоғары абсолюттік пайыздық қате 5,26% құрады және бензин құрамының болжамына сәйкес келеді.



**5.35-сурет** Өнімдердің эксперименттік және есептік құрамын салыстыру: (+) қалдық, (◊), (△) дистилляттар, (□) бензин, (сұйықтық) газдар.



5.36-сурет Алынған қалдық мәндер: ( + ) қалдық, ( ◊ ) дистилляттар, (□) бензин, (сұйықтық) газдар.

		,			
Түйір	Еңкіштігі	Қиылысу	Қалдық	Қалдық	Ең үлкен салыстырмалы кате молулі
Қалдық	1.0019	0.0044	53	65	2.63
ВГО	1.0034	-0.0014	61	57	0.74
Дистилляттар	1.0052	-0.0008	59	59	1.84
Бензин	0.9891	0.0005	57	61	5.26
Газдар	0.9968	0.0003	68	50	1.38

5.11-КЕСТЕ Статистикалық талдау

## 5.5.3 Қорытынды

Катализаторды дезактивациялауды есепке ала отырып ауыр мұнайдың гидрокрекингі үшін бесомкалы кинетикалық үлгінің кинетикалық параметрлері 380-420°С және 0,5–1,25 мл<sub>шикізат</sub>/(мл<sub>кат</sub> сағ) реакциялар диапазонындағы CSPOC-та алынды. Қалдықтардың, ВГО және дистилляттардың гидрокрекингі зерттелген температураларда неғұрлым ауыр кесектерге қатысты жоғары селективтілігін куәландырады. Жоғары температураларда бензиндегі қалдық реакциясының жылдамдығы және бензиндегі газдар мен ВГО өте бәсекеге қабілетті болады.

400°С жоғары температура кезінде газдарға қатысты бензин реакциясының жылдамдығының ұлғаятыны белгілі. Активтендіру энергиясы бензиннің газдарға реакциясының жолы неғұрлым азырақ екенін көрсетеді.

Таңдалған кесектердің құрамын абсолюттік орташа қатемен 5,0%-дан кем болжауға болады.

## 5.6 АУЫР МҰНАЙДЫ БІР МЕЗЕТТЕ ЖЫЛУЛЫҚ ЖӘНЕ КАТАЛИЗДІК ГИДРОТАЗАЛАУ КИНЕТИКАСЫН МОДЕЛДЕУ

## 5.6.1 Модель

**5.6.1.1 Моделдеу кезінде қабылданатын жорамалдар.** Осы жұмыста қарастырылатын ГТ негізгі реакциялары ГДС, ГДВ, ГДНи, ГД, гидрогенизация және кокстенуі Конрадсон бойынша (HDCR) болып табылады. Барлық эксперименттерді орындау үшін өнеркәсіптік өлшем катализаторы пайдаланылғандықтан, әрбір температура мен көлемдік жылдамдық кезінде массаалмастыруға бөлшек кедергісін бағалау үшін кинетикалық өрнекке тиімділік коэффициенті қосылды. Реакцияның әрбір жолында параллельді термиялық және каталитикалық реакциялар енгізілді. ГТ-ның жалпы реакциялары 5.37 суретте көрсетілген.

ГДС:  

$$R-S + H_2$$
  $\xrightarrow{\text{Тепловая}}$   $RH + H_2S$   
ГДМ:  
 $R-M + H_2$   $\xrightarrow{\text{Тепловая}}$   $RH + M$   
ГДАсф:  
 $R-Asph + H_2$   $\xrightarrow{\text{Тепловая}}$   $RH + Asph-R (ұсақ көмірсутектер)$   
HDCCR:  
 $R-CCR + H_2$   $\xrightarrow{\text{Тепловая}}$   $RH + CCR-R (ұсақ көмірсутектер)$   
ГДН:  
Heriзгі емес азот  $\xrightarrow{\text{Тепловая}}$  Heriзгі азот  $\xrightarrow{\text{Тепловая}}$   $RH + NH_3$ 

Асф = Асфальтендер ССR = кокстенуі Конрадсон бойынша M = Металдар R = көмірсутек молекуласы **5.37-сурет** Гидротазалау реакциясының жолдары. Кинетикалық өрнектерді алу үшін келесі болжамдар жасалды:

- ГТ процесі кезінде параллель жылу және каталитикалық реакциялар болады.
- ГТ термиялық реакциясына катализатордың дезактивациясы әсер етпейді.
- Катализатор саңылаулары арқылы массопереносты шектеу тек каталитикалық реакция жолына әсер етеді.
- Жылу, каталитикалық және дезактивация жылдамдығы Аррениус заңымен жақсы сипатталған.

**5.6.1.2 Модельді тұжырымдау.** Жоғарыда аталған болжамдардың негізінде ГТ әрбір реакциясы үшін мынадай кинетикалық өрнектер жасалды:

ГДС

$$(-r_{\rm HDS}) = \emptyset \eta_{\rm S} k_{C_{\rm S}} \frac{C_{\rm S}^{n_{C_{\rm S}}} C_{\rm H_2}^{n_{C_{\rm H_2}}}}{(1 + K_{\rm H_2 S} C_{\rm H_2 S})^2} + k_{T_{\rm S}} C_{\rm S}^{n_{T_{\rm S}}}$$
(5.41)

Температураның күкіртсутегі үшін адсорбциялық тепе-теңдік константасына әсері Ван Хофф теңдеуі бойынша есептелген (Корстен және Хоффманн, 1996ж.):

$$K_{\rm H_2S} = A_{\rm H_2S} \exp\left(\frac{\Delta H_{\rm ads}}{RT}\right)$$
(5.42)

ГДНи

$$(-r_{\rm HDNi}) = \emptyset \eta_{\rm Ni} k_{C_{\rm Ni}} C_{\rm Ni}^{n_{C_{\rm Ni}}} + k_{T_{\rm Ni}} C_{\rm Ni}^{n_{T_{\rm Ni}}}$$
(5.43)  
ГДВ

 $(-r_{\rm HDV}) = \emptyset \eta_{\rm V} k_{C_{\rm V}} C_{\rm V}^{n_{C_{\rm V}}} + k_{T_{\rm V}} C_{\rm V}^{n_{T_{\rm V}}}$ (5.44)

$$(-r_{\rm HDAsph}) = \emptyset \eta_{\rm Asph} k_{C_{\rm Asph}} C_{\rm Asph}^{n_{C_{\rm Asph}}} + k_{T_{\rm Asph}} C_{\rm Asph}^{n_{T_{\rm Asph}}}$$
(5.45)

HDCCR

ГДАсф

$$(-r_{\rm HDCCR}) = \emptyset \eta_{\rm CCR} k_{C_{\rm CCR}} C_{\rm CCR}^{n_{C_{\rm CCR}}} + k_{T_{\rm CCR}} C_{\rm CCR}^{n_{T_{\rm CCR}}}$$
(5.46)

HDNNBN

$$(-r_{\text{HDN}_{\text{NBN}}}) = \emptyset \eta_{\text{NBN}} k_{C_{\text{NBN}}} C_{\text{NBN}}^{n_{C_{\text{NBN}}}} + k_{T_{\text{NBN}}} C_{\text{NBN}}^{n_{T_{\text{NBN}}}}$$
(5.47)

HDNBN  

$$(-r_{\text{HDN}_{\text{BN}}}) = \emptyset \eta_{\text{BN}} k_{C_{\text{BN}}} C_{\text{BN}}^{n_{C_{\text{BN}}}} + k_{T_{\text{BN}}} C_{\text{BN}}^{n_{T_{\text{BN}}}}$$

$$- \emptyset \eta_{\text{NBN}} k_{C_{\text{NBN}}} C_{\text{NBN}}^{n_{C_{\text{NBN}}}} - k_{T_{\text{NBN}}} C_{\text{NBN}}^{n_{T_{\text{NBN}}}}$$
(5.48)

Кинетикалық константаларға температураның әсері Аррениус Заңымен ұсынылған: Каталитикалық кинетикалық тұрақты

$$k_{c_{i}} = A_{c_{i}} e^{\left(-\frac{E_{a_{C_{i}}}}{RT}\right)}$$
(5.49)

Жылу кинетикалық тұрақты

$$k_{T_{i}} = A_{T_{i}}e^{\left(-\frac{E_{a_{T_{i}}}}{RT}\right)}$$
(5.50)

Дезактивация функциясы

$$\tilde{\mathcal{Q}}_{i} = \frac{1}{(1 + k_{d_{i}}t)^{m_{i}}}$$
(5.51)

$$k_{d_{\rm i}} = A_{d_{\rm i}} e^{\left(-\frac{E_{d_{\rm i}}}{RT}\right)} \tag{5.52}$$

5.6.1.3 Тұрақты араластырылатын реактор моделі. Массаның келесі балансы әр температура үшін кинетикалық константалар жиынтығы бойынша өнімнің құрамын бағалау үшін қолданылған:

$$\frac{1}{\text{WHSV}} = \frac{C_{i,0} - C_i}{(-r_i)}$$
(5.53)

$$WHSV = \frac{m_{T_0}}{W_{Cat}}$$
(5.54)

**5.6.1.4 Моделдік шешім.** 5.41–5.52 теңдеулері реактор моделімен (5.53 және 5.54 теңдеулері) байланысты болды және әртүрлі қосылыстардың концентрациясымен жұмыс айнымалыларын байланыстыратын келесі функция алынды:

5.6.1.5

$$\frac{1}{\left(1 + \left[A_{d_{i}}e^{\left(-\frac{E_{d_{i}}}{RT_{i}}\right)}\right]_{t}\right)^{m_{i}}}\eta_{i}}\left[A_{C_{i}}e^{\left(-\frac{E_{a_{C_{i}}}}{RT_{i}}\right)}\right]C_{i}^{n_{C_{i}}} + \left[A_{T_{i}}e^{\left(-\frac{E_{a_{T_{i}}}}{RT_{i}}\right)}\right]C_{i}^{n_{T_{i}}} - \frac{m_{T_{0}}}{W_{Cat}}(C_{i,0} - C_{i}) = 0$$
(5.55)

5.55 теңдеуі концентрацияның есептелген мәнін ( $C_i^{Exp}$ ) алу үшін Ньютон-Рафсон әдісін қолдану арқылы шешілді. Кинетикалық параметрлердің ең жақсы жиынтығын табу үшін тиімділік коэффициенттерімен қатар тәжірибелік және есептік қосылыстар арасындағы квадраттық қателер сомасының негізінде келесі мақсатты функцияны азайту қолданылды:

$$SSE = (C_i^{Exp} - C_i^{Calc})^2$$
(5.56)

Бұл нысаналы функция Марквардт алгоритміне негізделген регрессияның сызықсыз процедурасы бар ең кіші квадраттарды қолдану арқылы шешілді.

#### 5.6.2 Эксперименттік рәсім

**5.6.2.1 Эксперименттк қондырғы.** Барлық ГТ эксперименттерінде қолданылған үстелдік CSTBR сызбанұсқасы 5.30-суретте көрсетілген Бұл реактордың ең аз сыртқы масса алмасу режиміндегі жұмысы тексерілді.

**5.6.2.2 Эксперименттер және өнімді талдау.** Шикізат ретінде ЕНСО (13°АМИ) алынған 312°С+ қалдығы қолданылды. Қолданылатын катализатордың және бастапқы шикізаттың негізгі қасиеттері тиісінше 5.7 және 5.8-кестелерде көрсетілген. Барлық эксперименттер тұрақты қысым және сәйкесінше H<sub>2</sub>/мұнай 9,8 МПа және 891 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> арақатынасында жүргізілді. 380 және 400°С кезінде ШБОЖ 0,98, 1,49, 2,0 және 2,56 сағ<sup>-1</sup> зерттеді, сонымен бірге, 410°С кезінде ШБОЖ 1,49 және 2,56 с<sup>-1</sup> және 420°С - 0,98 және 2,56 с<sup>-1</sup> түрленді. Барлық эксперименттерде реакторға 54г катализатор жүктелді. Әрбір жағдай үшін жүру үшін бөлінген уақыт 200 сағатты құрады.

SLFA-2100 HORIBA моделінің спектрометрінің көмегімен күкірттің (ASTM D4294) құрамын өлшеу үшін дисперсноэнергетикалық рентген флуоресценттік талдау әдісі қолданылды. Шикізаттағы кокс түзілу үрдісі Конрадсон (ASTM D189) көрсеткіші ретінде өлшенген, ол мұнайдың булануы мен пиролизінен кейін қалған көміртек мөлшерін анықтайды. Асфальтендердің саны ASTM D2007 және ASTM D4055 әдістеріне сәйкес ерімейтін *н*-пентан мен толуол арасындағы айырмашылық ретінде өлшенді. Атомдық сіңіру AA сериялы модельдік күн спектрометрінде Ni және V мөлшерін анықтау үшін қолданылды. Жалпы азоттың мазмұны жану/хемилюминесценция әдістемесін пайдалана отырып, ASTM D4629 процедурасын қолдана отырып анықталды. Азоттың негізгі құрамы түсті индикаторды титрлеу әдісімен (UOP 313-70) анықталды. Негізгі емес азот құрамы азоттың жалпы және негізгі құрамының айырмашылығы бойынша анықталды.

#### 5.6.3 Нәтижелер және талқылау

Нәтижелерді талқылау бірнеше бөлімде ұйымдастырылған. Сынақ катализатордың коммерциялық

өлшемімен жүргізілгендіктен, әрбір реакция үшін есептелген тиімділік коэффициенттерінің нәтижелері талданады. Екіншіден, дезактивация құбылысы талқыланады, ол каталитикалық реакцияға әсер етеді, бірақ жылу реакциясына әсер етпейді. Ақырында, термиялық немесе каталитикалық әсер ететін барлық реакциялар үшін кинетикалық параметрлер түсіндіріледі және модельдік болжамдарды эксперименттік деректермен салыстыру келтіріледі.

**5.6.3.1 Тиімділік коэффициенті.** Әрбір жұмыс жағдайында барлық реакциялар үшін алынған тиімділік коэффициенттері 5.12-кестеде келтірілген. Реакция температурасы мен ШБОЖ жоғарылаған кезде мән азаяды. Бұл әсер ең жоғары температурада және ШБОЖ (тиісінше 420°с және 2,56 с<sup>-1</sup>) анағұрлым айқын болады. Кейбір авторлар сондай-ақ температураның жоғарылауы кезінде тиімділік коэффициентінің осындай үрдісі туралы хабарлайды (Чанг және бірл. авт. 1988 ж.; Махинса және бірл. авт.2012ж.). Мұндай мінез-құлық температураның жоғарылауы кезінде тиімділік коэффициентінің осындай үрдісі туралы хабарлайды (Чанг және бірл. авт. 1988 ж.; Махинса және бірл. авт.2012ж.). Мұндай мінез-құлық температураның жоғарылауы кезінде диффузиялық қабілеттілікпен салыстырғанда жылдамдық тұрақтылығының анағұрлым күшті ұлғаюына қол жеткізуіне байланысты, бұл шектеуші қадамға айналатын анағұрлым айқын диффузиялық шектеуге әкеледі, және, демек, тиімділіктің аз коэффициенттеріне әкеледі. Екінші жағынан, САЖС ұлғаюынан тиімділік коэффициентінің төмендеуі ішкі диффузия ағынның жылдамдығына (Мациас және Анчита, 2004ж.) байланысты емес дегенді білдіреді, бірақ бұл реакциялық қоспаның тұтқырлығының өзгеруіне байланысты болуы мүмкін , өйткені бұл қасиет реагенттердің диффузиялық қабілеттілігіне тікелей байланысты, жоғары тұтқырлығы тиімділік коэффициентінің төмендеуі тудырады. Басқаша айтқанда, ауырлық дәрежесі төмен (жоғары ШБОЖ ) жағдайлар реакциялық қоспаның тұтқырлығының жоғары мәндерін тудырады, сондықтан тиімділік коэффициенті азаяды.

ГД	ШБОЖ, с <sup>-1</sup>	η (380°C)	η (400°C)	η (410°C)	η (420°C)
реакциялары					
ГДС	0.98	0.882	0.775	_	0.535
	1.49	0.789	0.739	0.494	-
	2.09	0.734	0.677	_	0.454
	2.56	0.594	0.438	0.404	-
ГДНи	0.98	0.962	0.516	-	0.182
	1.49	0.946	0.518	0.187	-
	2.09	0.919	0.515	-	0.154
	2.56	0.643	0.354	0.147	-
ГДВ	0.98	0.920	0.495	_	0.309
	1.49	0.778	0.484	0.275	-
	2.09	0.709	0.454	_	0.265
	2.56	0.649	0.303	0.224	-
ГДАсф	0.98	0.898	0.552	_	0.381
	1.49	0.865	0.544	0.352	-
	2.09	0.757	0.515	_	0.197
	2.56	0.467	0.206	0.177	-
HDCCR	0.98	0.844	0.467	_	0.423
	1.49	0.795	0.443	0.424	-
	2.09	0.773	0.418	_	0.217
	2.56	0.531	0.198	0.175	-
GDNNBN	0.98	0.922	0.880	_	0.777
	1.49	0.746	0.595	0.551	-
	2.09	0.656	0.456	_	0.375
	2.56	0.444	0.331	0.318	-
GDNBN	0.98	0.889	0.853	_	0.788
	1.49	0.832	0.779	0.766	-
	2.09	0.773	0.758	_	0.667
	2.56	0.707	0.671	0.638	-

5.12-кесте Тиімділік коэффициенттері

Ең жоғары сыналған температураларда (410 және 420°С) Ждни, ЖДВ және Жднасф барлық ШБОЖ және HDCR және HDNNBN 2,09 және 2,56 с<sup>-1</sup> кезінде 0.14-0.4 диапазонында тиімділік коэффициенті бар диффузиялық-шектеулі реакциялар болды. ГДНи, ГДВ, ГДНАсф және HDCR үшін 400°С кезінде алынған тиімділік коэффициентінің мәні 380°с кезінде алынған мәннен екі есе аз болды. Бұл реакция жылдамдығы диффузия жылдамдығына қарағанда 400°С жоғары болды дегенді білдіреді, бұл тиімділік коэффициенті мәнінің айтарлықтай төмендеуіне алып келді.

ССКЖ ықпалына келетін болсақ, HDNBN-ден басқа барлық ақ реакциялары үшін 380 және 400°С кезінде тиімділік коэффициентінің мәнінің айтарлықтай өзгеруіне 2,56 с<sup>-1</sup> кезінде қол жеткізіледі. Бұл жағдайда диффузия жылдамдығы айтарлықтай азаяды, ал реакция жылдамдығы тұрақты қалады, бұл диффузияның неғұрлым шектеулі жұмысына әкеледі. HDNBN жағдайында жұмыс шарттарының барлық диапазондарында тиімділік коэффициентінің (0,89-ден 0,63-ке дейін) бірқалыпты төмендегені байқалады. Бұл дегеніміз, негізгі азотты жою ең аз диффузиялы реакция болып табылады.

5.6.3.2  $\Delta H_{ads}$   $H_2S$ . Ашық әдебиетте ауыр мұнайды гидродесульфурациялау үшін пайдаланылатын NiMo/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> коммерциялық катализаторларындағы күкіртті сутектің адсорбциясы энергиясына қатысты есептер жоқ. Модельдік қосылыстарға арналған бірнеше жұмыс табылды. Накамура және бірл. авт. (2008ж.) 3,3 ккал/мол адсорбция энергиясы туралы хабарлады., ал Кабе және бірл. авт. (2001ж.) 16,1 ккал/мол мәні туралы хабарлады. Бұл мәндердің арасындағы алшақтық бірінші кезекте H<sub>2</sub>S (диметилдисульфид) генерациялайтын қосылыстың 0,05% және NH3 (үш-*н*.-бутиламин) генерациялайтын қосылыстың 0,13% қоспасының қолданылуымен түсіндіріледі, ал соңғысы H<sub>2</sub>S 0-ден 0,088 МПа-ға дейінгі парциалды қысымын ғана өзгертті. NH<sub>3</sub> және H<sub>2</sub>S реагенттер қоспасында болған кезде, NH<sub>3</sub> адсорбциясы NiMo/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында неғұрлым жоғары адсорбция энергиясы (16,7 ккал / мол.), H<sub>2</sub>S адсорбциясын басады.

Біздің эксперименттік мәліметтеріміздің нәтижесінде алынған H<sub>2</sub>S адсорбция энергиясы 10,6 ккал/мол болды. Бұл нәтиже NiMo катализаторындағы NH<sub>3</sub> және H<sub>2</sub>S адсорбциясының құрамдастырылған әсерімен келісіледі, өйткені шикізатта NH<sub>3</sub>-генерациялайтын қосылыстарға қарағанда H<sub>2</sub>S генерациялайтын қосылыстар шамамен алты есе көп болды.

5.41 теңдеудегі сутегі концентрациясының реакция реті 0,40 тең бағаланған, ол ГДС реакциясы үшін хабарланған (0,5) теориялық мәнге жақын және катализатор аймақтарындағы Н диссоциациясы жазылады.

**5.6.3.3 Катализатордың дезактивация параметрлері.** Катализатордың бетінде кокстың шөгуі оның белсенділігіне ғана емес, сонымен қатар оның селективтілігіне де әсер етеді (Корелла, 2004ж.). Демек, катализатордың дезактивациясы МО реакцияларының конверсиясына әрқалай әсер етуі мүмкін. Бұл айырмашылық катализаторды дезактивациялау салдарынан әр өнімнің конверсиясының жұмыс уақытына байланысты селективті дезактивацияның кинетикалық моделі арқылы кодталуы мүмкін. Егер катализатордың біркелкі беті бар және кокстың пайда болуына байланысты катализатордың саңылауларын оқшаулау катализаторды реакциялық қабілетке дезактивациялаудың басым әсері болып табылады деп болжайтын болсақ, онда реакцияның әрбір жолы катализатордың өшуінің әртүрлі көрсеткішімен сипатталуы тиіс (Боллас және бірл. авт., 2007ж.). Бұл реагенттерге (ROCD) бағытталған катализаторды дезактивациялауға әкеледі, бұл 5.51-теңдеуде ескерілді. Катализаторды дезактивациялау параметрлерінің оңтайландырылған мәндері (дезактивация тәртібі және дезактивация энергиясы) 5.13-кестеде келтірілген.

				· •		
ΓТ	т	$E_{\rm d}$ , ккал/	nC	<i>Е<sub>аС</sub></i> , ккал/	n <sub>T</sub>	<i>Е<sub>а</sub></i> , ккал/
реакциясы		МОЛ		мол		мол
ГДС	0.228	26.057	1.346	27.007	0.938	61.480
ГДНи	0.192	21.452	2.406	35.336	0.650	89.443
ГДВ	0.287	25.752	1.290	30.227	0.513	71.882
ГДАсф	0.211	20.552	1.503	26.507	0.205	58.809
HDCCR	0.607	23.742	1.527	26.314	1.004	78.360
HDNBN	0.305	26.526	2.154	24.037	1.364	48.822
HDNNBN	0.849	33.822	1.792	23.429	1.137	57.530

5.13-КЕСТЕ Кинетика және дезактивация параметрлері

Дезактивацияның ең үлкен энергиясы негізгі емес азотты гидрогенизациялау үшін алынды (33,8 ккал/ мол.), ал басқа реакциялар үшін дезактивация энергиясы 20-27 ккал/мол диапазонында болды. Дезактивация тәртібі 0,19 және 0,85 арасында өзгереді. Бұл әртүрлі тәртіптер мен дезактивация энергиясы жұмыс уақыты ішінде әрбір реакция деңгейіне әсер етеді. Катализатор белсенділігінің төмендеуі реакция температурасының ұлғаюына қарай байқалды (5.38 а суреті); бұл үрдіс температура ұлғайған кезде күтіледі, катализаторда Кокс пен металда шөгуінің артқаны байқалады, бұл тез дезактивацияға әкеледі. 5.38 b суретіндее 400°С кезінде барлық ГТ реакциялары үшін ROCD көрсетілген. Бұл реакция басқа ГТ реакцияларына қарағанда, катализатордың дезактивациясына аса бейім екенін атап өтуге болады; бұл осы реакциялардың дезактивациясының жоғары тәртіптерімен түсіндіруге болады: тиісінше 0,849 және 0,607. HDNNBN реакциясы дезактивацияның жоғары тәртібіне қарамастан, HDCCR реакциясына қарағанда ROCD жоғары мәнін көрсетеді. Бұл HDCCR реакциясының дезактивацияның төмен энергиясымен байланысты: HDCCR үшін 23,7 ккал/мол. қарсы HDNNBN үшін 33,8 ккал/мол. Қалған реакциялар келесі тәртіпте ROCD көрсетті:

HDNBN > ГДС > ГДНи > ГДВ > ГДНАс $\phi$ .



**5.38-сурет** Реагентке бағытталған дезактивация катализаторы. (а) ГДС реакциясы: (▲) 380°С, (△) 400°С, (■) 410°С және (□) 420°С. (b) 400°С кезіндегі гидротазалау реакциясы: (▲) HDNBN, (△) ГДС, (▲) HDNNBN, (□) ГДНи, (●) ГДВ, (○) ГДНАсф және (\*) HDCCR.

**5.6.3.4 Жылу және каталитикалық реакцияларға арналған кинетикалық параметрлер.** 5.2-кестеде калдықтардың көп түрлілігі мен НСО(5-21°АМИ) гидротазалауға ұшырағанын және әртүрлі зерттеу топтарымен зерттелгенін көруге болады. Реакция бөлшек реті қалдықтар мен асфальт фракцияларының кинетикасы үшін сипатталған, ал НСО мәні 1-2,5 диапазонында. Активтендірудің көрсетілген энергиясы әртүрлі ГТ реакциялары үшін 10-95 ккал / мол. диапазонында болады. Осы мәндердің арасындағы айырмашылықтар шикізаттың шығу тегі, катализатор типі, реактор типі мен жұмыс жағдайларындағы айырмашылықтармен түсіндіріледі.

Қалдықтар мен ауыр мұнай бар асфальтендер гидротазалаудың бастапқы кезеңдеріндегі ең маңызды компоненттер болып табылады. Олардың болуы ластанудан катализатордың белсенділігінің жоғалғанын көрсетеді. Сонымен қатар, V және Ni көпшілігі олардың құрылымымен байланысты, бұл оның ыдырауы ГДМ реакцияларының өтуі үшін қажет етеді. Асфальтендерді, никель мен ванадийді жою үшін әдебиетте келтірілген активтендіру энергиясының мәндері айтарлықтай ерекшеленеді: ГДНАсф, ГДНи және ГДВ үшін тиісінше 15-42, 12-95 және 18-62 ккал/мол. Мұндай айырмашылықтар шикізат пен катализатордың әртүрлі типтеріне ГТ реакцияларының әртүрлі температуралық сезімталдығын көрсетеді. ССR мазмұны әдетте кокстың пайда болу үрдісіне байланысты; алайда ССR (20-67 ккал/мол) үшін қажетті энергия арасындағы тікелей байланысты күтуге болмайды.) және асфальтендерді алып тастау, өйткені Кокс тек асфальтендерден ғана емес, полиароматикалық құрылымнан да пайда болады.

Мұнай қалдықтарын пайдалану арқылы ГТН реакцияларының кинетикасы ГДС реакцияларының кинетикасы аз зерттелген. Дегенмен, реакциялар мен активтендіру энергиялары тәртіптерінің мәндерінде басқа реакциялар жағдайында сияқты айырмашылықтар байқалады, яғни реакциялар реті 0,5–2 диапазонында және 22 және 43 ккал/моль арасындағы активтендіру энергияларында өзгереді.

Жылу реакциялары үшін кинетикалық параметрлердің мәндеріндегі айырмашылық одан да айқын болады. Реакция тәртібі 1-ден 3,8-ге дейін ауытқиды, ал активтендіру энергиясы әртүрлі ауыр майлар мен қалдықтар үшін 26-60 ккал/мол диапазонында болады (5.3-кесте). Содан кейін жылу ГТ үшін активтендіру энергиясы каталитикалық ГТ үшін хабарланғанға қарағанда жоғары екені белгілі болады. Дегенмен, бұл параметрлер шикізатқа, катализаторға және реакция шарттарына байланысты. Каталитикалық реакцияларды активтендіру энергиясының ең төменгі мәндері ГДНАсф реакциясы үшін алынған 26 ккал/мол туралы активтендіру энергиясының мәніне жақын негізгі және негізгі емес азотты жою үшін алынды. Активтендіру энергиясының осы ұқсас мәндері азотты қосылыстардың көпшілігі асфальт фракциясынан шығуы мүмкін екенін көрсетеді. Екінші жағынан, ГДС, ГДНи және ГДВ реакциялары үшін активтендіру энергиясы ГДНАсф реакциясына қарағанда жоғары, бұл асфальт фракциясының айналуын асфальттік құрылымдағы S, Ni және V жойылғанға дейін жүргізу қажет дегенді білдіреді. Жылу реакциялары үшін алынған активтендіру энергиясы тиісті каталитикалық реакцияларға қарағанда айтарлықтай жоғары; дегенмен, бұрын каталитикалық реакциялар үшін сипатталған осындай мінез-құлық байқалды.

Әртүрлі каталитикалық реакциялар үшін (1.5–2.5) реакциялар реті жылу реакциясына (0.2–1.37) қарағанда айтарлықтай жоғары болды; бұл ГТ реакциялары көбінесе каталитикалық реакциялар жолымен өтетінін көрсетеді. Дегенмен, жылу реакциясының маңызды үлесі жоғары температураларда байқалады. Бұл әсер 5.39 суретте көрсетілген. Ең аз күрделілік жағдайында (5.39 а суреті: 380°С және 2,56 с<sup>-1</sup>), реакциялар негізінен каталитикалық болып табылса, конверсия мәндері 9% - дан 50% - ға дейін құрайды. Бұл жағдайда ГТ реакциясы келесі түрлену кезектілігіне ие:

0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 Массаның өзгеру дәрежесі 0.1 0.0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 (a) 1.0 0.9 0.8 0.7 0.6 0.5 0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 Цикл ұзақтығы (b)

 $HDNBN > ГДB > ГДC ~ ГДHИ > ГДHAc\phi ~ HDNNB > HDCCR$ 

**5.39-сурет** Пайдалану шарттарының гидротазалаудың әртүрлі реакцияларын конверсиялауға әсері. (а) ең аз ауыр жағдайлардағы Конверсия (380°С, 2,56 ч-1). (b) аса ауыр жағдайлардағы Конверсия (420°С, 0,98 с-1). (+) Күкірт, (×) негізгі азот, (▲) негізгі емес азот, (□) никель, (\*) ванадий, (△) асфальтен және (●) ССR.

Нақты жағдайда ең жоғары маңыздылығының дәрежесін (5.39 b суреті: 420°С және 0,98 с<sup>-1</sup>) никель, ванадий және асфальтендерді жою жылу салымынан ең қолайлы реакция болып табылады. Бұл соңғы жағдайда конверсия 55-95% диапазонында келесі тәртіпте болады:

#### ГДВ> ГДАсп ~ ГДН> HDNBN> ГДС> HDCCR> HDNNB

5-суретте көрсетілгендей, негізгі емес азоттың конверсиясы күрделіліктің ең жоғары дәрежесі жағдайында алынған конверсияға қарағанда 3,2 есе жоғары, ал азоттың негізгі конверсиясы тек 1,5 есе артады. Сондайақ, аса төмен және аса ауыр жағдайларда негізгі азоттың конверсиясы негізгі азотты қосылыстардың конверсиясына қарағанда айтарлықтай төмен, бұл Беж бен бірлескен авторлар алған нәтижелерімен келісіледі (2001ж.). Митра-Киртли мен бірлескен авторлар (1993ж.) асфальтендердегі азоттың түрін анықтау үшін бірнеше мұнай асфальтендерін талдады. Алынған ақпаратқа сәйкес азотты қосылыстардың шамамен 76%ы негізгі емес азотқа (пиррольдік формалар) сәйкес келеді. Бұл асфальтендердегі (5.39 а суреті), бірақ өте жоғары дәрежеде асфальтендердің гидрокрекингі басым реакция болады, және де оның жылдамдығы негізгі емес азотты шығарудан жоғары болады (5.39 b суреті). **5.6.3.5 Эксперименттік және есептік конверсияларды салыстыру.** Эксперименттік және есептелген жаппай түрлендірулерді салыстыру 5.40-суретте көрсетілген. Массаны түрлендіру әртүрлі компоненттер үшін жақсы көрінеді. 5.41-суретте оң және теріс қалдық мәндерінің жеткілікті теңдестірілген саны бар көлденең осьтің айналасындағы кездейсоқ үлестіру көрсетілген. Қиылысу, еңіс, оң және теріс қалдық саны және абсолюттік қате 5.14-кестеде келтірілген. Еңіс және қиылысу нүктесі тиісінше бірлік пен нөлге жақын екені атап өтілді, бұл эксперименттік және есептік мәндердің жақсы сәйкестігін көрсетеді. Ең жоғары абсолютті пайыздық қате 5%-дан аз болды.



**5.40-сурет** Массаның эксперименттік және есептік конверсиясын салыстыру. (+) Күкірт, (×) негізгі азот, (▲) негізгі емес азот, (□) никель, (\*) ванадий, (△) асфальтендер және (●) ССR.



**5.41-сурет** Масса конверсиясының қалдық мәндері. ( + ) Күкірт, ( × ) негізгі азот, (▲) негізгі емес азот, ( □ ) никель, ( \* ) ванадий, (△) асфальт және ( ● ) ССR.

## 5.6.4 Қорытынды

Ауыр мұнайды гидротазалау үшін параллельді жылу және каталитикалық реакциялардың кинетикасы катализаторды дезактивациялауды ескере отырып, 380-420°С және ШБОЖ 0,98–2,56 с<sup>-1</sup> реакциялар температураларының диапазонында CSPOC-та алынды.

HDNNB және HDCCR реакцияларына катализатордың дезактивациясы ГТ реакциясына қарағанда үлкен әсер етті. Каталитикалық реакцияларға арналған реакциялар реті жылу реакцияларына қарағанда жоғары болды, бұл ГТ реакциялары көбінесе каталитикалық жолмен орын алатынын растайды.

Жылу реакцияларын активтендіру энергиясы каталитикалық мәндерге қарағанда жоғары болды.

ГТ реакцияларының жаппай конверсиясы 5% - дан кем абсолюттік орташа қателері бар әзірленген модельдің көмегімен болжануы мүмкін.

# 5.7 КИНЕТИКАНЫ ҮЗДІКСІЗ ДИСКРЕТТЕУ МОДЕЛІН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП, АТМОСФЕРАЛЫҚ АЙДАУ МАЗУТЫНЫҢ ГИДРОКРЕКИНГІ КЕЗІНДЕ КАТАЛИЗАТОРДЫҢ ДЕЗАКТИВАЦИЯСЫН МОДЕЛДЕУ

## 5.7.1 Модель

5.7.1.1 Кинетикалық модель. «К» реактивтілігі бар қосылыстар реакциясының жылдамдығын былайша жазуға болады (Лакшми Нарасимха және бірл. авт. 1996ж., 1996ж.):

$$-r_{\rm A} = k \cdot c(k,\tau) - \int_{k}^{k_{\rm max}} [p(k,x) \cdot x \cdot c(x,\tau) \cdot D(x)] dx$$
(5.57)

5.57-теңдеудің оң бөлігіндегі бірінші мүше "*k*" активтілігі бар қосылыстардың гидрокрекинг жылдамдығы болып табылады, ал екінші мүше гидрокрекинг жолымен даулы қосылыстарды өндіретін қосылыстарды ескереді. *т* кеңістіктік жылдамдықтың кері өлшемі болып табылады.

Шығыс қосылыстарын бөлу (p(k, K)) былай анықталады:

$$p(k,K) = \frac{1}{S_0 \sqrt{2\pi}} \left[ e^{-\left[ \left\{ (k/K)_0^a - 0.5 \right\} / a_1 \right]^2} - A + B \right]$$
(5.58)

мұнда А және В келесі өрнектермен беріледі:

$$A = e^{-(0.5/a_1)^2} \tag{5.59}$$

$$B = \delta[1 - (k/K)]$$
(5.60)

және S<sub>0</sub> былай есептеледі

$$S_0 = \int_0^K \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[ e^{-\left[ \{ (k/x)^{a_0} - 0.5 \}/a_1 \right]^2} - A + B \cdot D(x) \cdot dx \right]$$
(5.61)

Қосылыстар бойынша бөлу немесе дискретті тәсілден үздіксіз тәсілге өзгеру коэффициенті мынадай арақатынаспен анықталады:

$$D(k) = \frac{N\alpha}{k_{\max}^{\alpha}} k^{\alpha-1}$$
(5.62)

Мұндай арақатынас дискретті қоспаны үздіксіз түрлендіруде инварианттылықты сақтауға мүмкіндік береді. 5.15-кестеде кинетикалық модельдің қосымша теңдеулері келтірілген. Әрбір айнымалының сипаттамасы «ШАРТТЫ БЕЛГІЛЕР» бөлімінде берілген. A,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $\delta$  және  $k_{\max}$  үздіксіз кинетикалық моделде модель параметрлері болып табылады.

#### 5.14-КЕСТЕ Статистикалық талдау

ГТ реакциясы	Еңіс	Қиылысу	Қалдық (+)	Қалдық (-)	Ең үлкен салыстырмалы қате модулі
ГДС	0.996	0.002	63.0	55.0	3.862
ГДНи	0.998	0.000	61.0	57.0	4.976
ГДВ	0.994	0.004	67.0	51.0	4.765
ГДАсф	0.998	0.000	65.0	53.0	4.962
HDCCR	0.997	0.001	55.0	63.0	4.872
HDNBN	0.996	0.003	57.0	61.0	3.034
HDNNNB	0.992	0.003	55.0	63.0	4.962

### 5.15-КЕСТЕ Гидрокрекингтің кинетикалық моделіне арналған қосымша теңдеулер

$$\theta = \frac{\text{TBP-TBP(I)}}{\text{TBP(h)-TBP(I)}}$$

$$\frac{k_{\text{HDC}}}{k_{\text{max}}} = \theta^{1/\alpha}$$

$$\int_{0}^{K} P(x, K)D(x)dx = 1$$

$$S_{0} = \int_{0}^{K} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[ e^{-\left[ \left\{ (x/K)^{a_{0}} - 0.5 \right\}/a_{1} \right]^{2}} - A + B \cdot D(x) \cdot dx \right]$$

$$C_{1,2} = \int_{k_{1}}^{k_{2}} c(x, t) \cdot D(x) \cdot dx$$

$$\frac{1}{N} \int_{0}^{k_{\text{max}}} D(x) \cdot dx = 1$$

**5.7.1.2 Реактор моделі.** Эксперименттер үздіксіз араластыру (CSTR) реакторында жүргізілді. Реакторды ұсыну үшін псевдогомогенді модель қолданылады. Сұйықтықтың жиілікке жаппай алмасуының кедергісін азайту үшін тиісті шаралар қабылданды. Осылайша, кинетикалық ақпаратқа тек массопереностың ішкі кедергісі әсер етеді. Осыған орай, CSTR моделі келесідей қолданылады:

$$\tau = \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{-r_A|_{C_A = C_{A_1}}}$$
(5.63)

5.57 теңдеуін 5.63 теңдеуіне қоя отырып:

$$\tau = \frac{c(k,0) - c(k,\tau)}{k \cdot c(k,\tau) - \int_{k}^{k_{\max}} [p(k,x) \cdot x \cdot c(x,\tau) \cdot D(x)] dx}$$
(5.64)

Гидркрекинг өнімдерінің концентрациясы мәселесін шеше отырып, мынаған келуге болады (Маккамен және Ванг, 1994 ж.; Хорашех және бірл. авт., 2001ж.):

$$c(k,\tau) = \frac{c(k,0) + \tau \int_{k}^{k_{\max}} [p(k,x) \cdot x \cdot c(x,\tau) \cdot D(x)] dx}{1 + k \cdot \tau}$$
(5.65)

Ең ауыр қосылыс үшін  $(c(k_{\max}, T))$  5.65-теңдеу былай болады:

$$c(k_{\max},\tau) = \frac{c(k_{\max},\tau)}{1+k_{\max}\cdot\tau}$$
(5.66)

5.65-теңдеуді шешу үшін интегралды мүшені дискреттеу жүргізілді және кейбір келісімдерден кейін келесі өрнек алынды:

$$c(k_i, \tau) = \frac{c(k_i, 0) + \tau \left[\sum_{j=i+1}^{n+1} c(k_j, \tau_r) I_{1j} + \sum_{j=i+1}^{n} c(k_j, \tau_r) I_{2j}\right]}{1 + \tau [k_i - I_{1i}]}$$
(5.67)

мұнда  $I_{li}, I_{li}$  және  $I_{2i}$  былай анықталады:

$$I_{1i} = \int_{k_i}^{k_{i+1}} (k_i, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{i+1}}{k_i - k_{i+1}}\right) \cdot D(x) \ dx$$
(5.68)

$$I_{1j} = \int_{k_{j-1}}^{k_j} p(k_i, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{j-1}}{k_j - k_{j-1}}\right) \cdot D(x) \ dx$$
(5.69)

$$I_{2j} = \int_{k_j}^{k_{j+1}} (k_i, x) \cdot x \cdot \left(\frac{x - k_{j+1}}{k_j - k_{j+1}}\right) \cdot D(x) \ dx \tag{5.70}$$

*c*(*k*, *τ*) есептеуден кейін жеке псевдокомпоненттің салмақтық үлесін алу үшін келесі интеграл алынды:

$$wt_{1,2}(\tau) = \int_{k_1}^{k_2} c(k,\tau) D(k) \ dk$$
 (5.71)

Сонымен қатар, массаның жалпы сақталуы әр уақытта келесі теңдеуді пайдалану арқылы тексерілді:

$$\sum_{i=1}^{n} wt_i = 1$$
 (5.72)

Қосылыстардың шикізатқа таралуын (с(k, 0)) келесі теңдеу бойынша анықтауға болады:

$$Wt = A(k)c(k,0) \tag{5.73}$$

(5.75)

мұнда

$$A(k) = \begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & a_{2,1} & a_{2,2} & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{3,1} & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \ddots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & a_{n,1} & a_{n,2} \end{pmatrix}$$
(5.74)

а

*W* - шикізаттың жеке массалық үлесі туралы эксперименттік ақпаратты қамтитын вектор. Сонымен қатар, 5.74-теңдеудегі матрицалық коэффициенттер былай есептелді:

$$a_{i1} = \frac{1}{k_i - k_{i+1}} \frac{N\alpha}{k_{\max}^{\alpha}} \left[ \left( \frac{k_{i+1}^{\alpha+1}}{\alpha+1} - \frac{k_{i+1}^{\alpha+1}}{\alpha} \right) - \left( \frac{k_i^{\alpha+1}}{\alpha+1} - k_{i+1} \frac{k_i^{\alpha}}{\alpha} \right) \right]$$
(5.76)

 $c(k,0) = \left(c(k_{1,0}) \ c(k_{2,0}) \ c(k_{3,0}) \ \cdots \ c(k_{n+1,0})\right)^T$ 

$$a_{i2} = \frac{1}{k_{i+1} - k_i} \frac{N\alpha}{k_{\max}^{\alpha}} \left[ \left( \frac{k_{i+1}^{\alpha+1}}{\alpha+1} - k_i \frac{k_{i+1}^{\alpha}}{\alpha} \right) - \left( \frac{k_i^{\alpha+1}}{\alpha+1} - \frac{k_i^{\alpha+1}}{\alpha} \right) \right]$$
(5.77)

**5.7.1.3 Белсенділік жою моделі.** Учаскелерді қамту және саңылауларды бұғаттау бойынша дезактивацияны моделдеу үшін екі функция таңдалған: активтілік коэффициенті көмірсутектердің құрамына байланысты емес екенін ескеретін және бірінші тәртіптің тәуелділігін ескеретін дәреже типі (Корелла және бірл. авт. 1985 ж.). Фуэнтеске сәйкес (1985ж.), жоғарыда көрсетілген шарттармен жұмыс уақытының функциясы ретінде дезактивацияны моделдеу келесі өрнек арқылы орындалуы мүмкін:

$$\varphi = \varphi_{\rm S} + (1 - \varphi_{\rm S})e^{-\psi t} \tag{5.78}$$

мұнда  $\varphi$  - белсенділік,  $\psi$  - параметрдің ыдырауы және  $\varphi_s$  - катализатордың тұрақты белсенділігі.

Біздің эксперименттерімізде белсенділіктің күрт өзгергені байқалғандықтан, ЦУ екі аралығын бөліп көрсетуге болады. Мұндай өзгерісті белгілейтін уақыт tb ретінде белгіленді. Корелл және Монзонға сәйкес (1988ж.), екі бір мезгілде және әртүрлі себептермен дезактивация кинетикасын моделдеудің дұрыс тәсілі бірінші себеп бойынша ішінара белсенділікті екінші себеп бойынша белсенділікке көбейту жолымен жүзеге асырылады. Жұмыс уақытының алғашқы сағаттарында Кокс прекурсорларына байланысты алаңның жабылуы ғана орын алады, сондықтан тек бір себеп бар. Белгілі бір уақыт өткеннен кейін учаскелерді бір уақытта жабу және саңылауларды бұғаттау белсенділіктің жоғалуына әкеп соғады. Осы идеялардың негізінде аралықтармен анықталатын келесі функция ұсынылады:

$$\varphi = \begin{cases} \varphi_1 & 0 \le t \le t_{\rm b} \\ \varphi_1 \cdot \varphi_2 & t_{\rm b} < t \end{cases}$$
(5.79)

мұнда 1 5.78-теңдеңге тең деп қабылданады, ал 2 былай айқындалады:

$$\varphi_2 = \varphi_{\rm S} + (1 - \varphi_{\rm S})e^{-\psi(t - t_{\rm b})} \tag{5.80}$$

5.7.1.4 Модель параметрлерін бағалау стратегиясы. Параметрлерді бағалау алдында әрбір нүкте үшін нормаланған температураны есептеу жолымен эксперименттік нәтижелердің өлшемсіз қисықтарын бағалау

жүргізілді, есептеу нүктелері ретінде шикізат пен өнім қоспаларына қайнаудың ең жоғары және ең төмен нүктелерін қабылдап, сұйық өнімге газ шығуларын қосу жолымен салмақтық үлесті қалпына келтірді.

Алдымен үш түрлі температурада және 20 сағ ЦУ симуляцияланған дистилляцияның қисық деректерін қолданумен кинетикалық модель шешілді. Шамадан тыс параметрленуді болдырмау үшін алдымен  $a, a_0, a_1$  және  $\delta$  тек температура функциялары болып табылады деп болжалды, ал реактивтілік коэффициенті ( $k_{\max} \varphi$ ) ЦУ-ға байланысты, бұрынғы модельдің параметрлері әр температурада есептелді. Осыдан кейін ктах мәні барлық ЦУ мәндерінде анықталды. Одан әрі модель параметрлері нақтыланды.

5.57-теңдеу шешімінің деректерін Элизальд пен Анчита еңбектерінен табуға болады (2011ж.).

#### 5.7.2 Эксперимент өткізу тәртібі

Қалдық гидрокрекингі жүргізу үшін катализаторға арналған себетпен жабдықталған көлемі 1 л тұрақты араластыру реакторы пайдаланылды. Ол келесі жағдайларда жұмыс істеді: Жалпы бастапқы қысымнан 9,8 МПа, үш температура: 380, 400 және 410°С; ССКЖ 0,75 сағ<sup>-1</sup>, сутегінің мұнайға қатынасы (H<sub>2</sub>/HC) 5000 н.с./баррель және 1000 айн./мин. Реактордың себетіне 100 мл экструдерленген катализатор жүктелді. Катализатордың қасиеттері: атаулы өлшемі 1/18 дюйм, Ni мөлшері 0,58% салмағы, Мо мөлшері 2,18% салмағы; БМА 197,2 м<sup>2</sup>/г, саңылаулар көлемі 0,85 мл / г және СОД 172,6 Å. Бастапқы шикізат 13°АМИ шикі мұнайдың атмосфералық қалдығынан тұрады, оның негізгі қасиеттері 5.16-кестеде келтірілген.

lisur (action of the		
АМИ градустарындағы тығыздығы	5.60	
Элементтік талдау, % масс		
Көміртегі	82.51	
Сутегі	10.05	
Күкірт	5.80	
Азот	1.09	
Металдар, с/млн.		
Ni+V	664	
Кинематикалық тұтқырлығы, 110°С, сСт	774.41	
Дистилляция, °С		
ҚБН/5, % масс	268/338	
10/30, % масс	374/397	
37.8, % масс	546	

#### 5.16-КЕСТЕ Шикізат қасиеттері

Шикізат пен өнімдер имитациялық дистилляция әдісімен сипатталған. Әрбір жағдайда тесттің ұзақтығы 200 сағатты құрады, ал үлгілер 20 сағат аралықпен іріктелді.

#### 5.7.3 Нәтижелер және талқылау

5.7.3.1 Эксперименттік нәтижелер. 5.42-суретте реакция температурасынан 380, 400 және 420°С алынған гидрокрекинг өнімдерінің қайнау температурасына және әртүрлі ЦУ кезінде 0,50 с<sup>-1</sup> көлемдік жылдамдығына байланысты сұйықтық құрамының қисықтары келтірілген. Тек таңдалған қисықтар мен нүктелер ғана жабылудан аулақ болу мақсатында ұсынылған. Кез келген жағдайда өнімнің қайнау температурасы шамамен 720°С құрайды. Қисық дистилляцияның типтік трендтері байқалады, яғни ұзақ ЦУ үшін қисық оңға жылжиды. Кисықтардың оңға ығысуы белгілі бір температура үшін салмақтық пайыз төмен екенін білдіреді, бұл катализатор белсенділігінің төмендеуінен өнімнің қажетті шығымының төмендегенін көрсетеді. 380°С кезінде (күріш. 5.42 а) жоғары қайнау температурасымен фракцияның шығуы (>500°С) ЦУ жоғарылағанда аздаған өзгерістерге ұшырайды. Мұндай мінез-құлықты осы қосылыстардың (негізінен шайырлы заттар мен асфальтендер) мұнда зерттелген орташа реакция жағдайларында реакциясының күрделілігімен түсіндіруге болады. Екінші жағынан, төмен қайнау температуралары бар фракцияның шығуы көп ЦУ байланысты,себебі қисық үрдістерде елеулі айырмашылықтар байқалады. Дезактивация негізінен аз мөлшерде болады деп саналады,сондықтан оның әсері қайнау нүктесімен жеңіл фракциялардың шығатын жерінде айқын көрінеді. Сондай-ақ 80 және 100 с ЦУ кезіндегі қисық дистилляцияның күрт өзгергені байқалады, бұл барлық саңылаулардың елеулі улесіндегі саңылаулар аузының бітелуіне байланысты катализатор белсенділігінің өзгеруіне байланысты болуы мүмкін. Реакция температурасы 400°С (5.42 b суреті) барлық қосылыстар әртүрлі ЦУ кезінде, соның ішінде ауыр фракциядағы өзгерістерге ұшырайды, себебі бұл температурада реакцияларда гидрирлеу емес,

ауыр қосылыстардың гидрокрекингі басым болады. Гидрокрекинг көп жағдайда болғандықтан, белсенділікте үлкен өзгерістер байқалады. 200 сағаттан кейін тұрақты белсенділікке қол жеткізіледі. 420°С кезінде (5.42 с суреті) қисық дистилляцияның елеулі өзгерістері барлық фракциялар үшін ЦУ-дың ұлғаюымен белгіленеді. Реакцияның қатаң жағдайларына байланысты гидрокрекинг 180-200 сағ ЦУ алынған гидрокрекинг өнімдеріне әсер етеді, бірақ бұл әсер үлкен емес. Барлық суреттерде кейбір қисықтар белгілі бір ЦУ аралықтарында бірбіріне жақын екенін көруге болады, бұл осы жағдайларда псевдостационарлық белсенділік ретінде түсіндіруге болады.



**5.42-сурет** (а) 380 ° С, (b) 400 және (c) 420 ° С және ССКЖ 0,50 с<sup>-1</sup> кезінде қисық дистилляцияға жұмыс уақытының әсері. (●) Шикізат; (●) 20 сағат, (■) 40 сағат, (▲) 60 сағат, (\*) 80 сағат, (×) 100 сағат, (□) 120 сағат, (□) 140 сағат, (♦) (△) 160 сағат, (♦) 180 сағат, (+) 200 сағат ЦУ.

Осы айнымалылардың дистиллят шығыстарына әсерін анық бақылау мақсатында екі ЦУ, атап айтқанда 20 және 200 сағат үшін температуралық реакциялардың функциясы ретінде қисық дистилляцияның жеке графигі дайындалды (5.43 суретті қараңыз). Температура жоғары болған сайын, ең қысқа зерттелген ЦУ дистилляттардың шығымы соғұрлым жоғары болады. Айта кету керек, 200 сағ ЦУ кезіндегі шығулар әртүрлі температуралық реакцияларда алынған үш қисық үшін салыстырмалы болды. Мұндай мінез-құлық эксперименттік (Анчита және бірл. авт., 2003ж) байқалды және бұл кокстың қалыптасқан шөгіндісімен түсіндіріледі, ол ең жоғарғы мәнге жеткен және әртүрлі реакциялар температуралары үшін іс жүзінде бірдей.



**5.43-сурет** Қисық дистилляцияларға температуралық реакциялардың әсері: (●, ○) 420°С, (■, □) 400°Сжәне (▲, △) 380°С. (толтырылған символдар) 20 с ЦУ, (бос символдар) 200 с ЦУ. (-) Шикізат.

#### 5.7.3.2 Модельдік сынақтар нәтижелері

Модель параметрлерінің ЦУ-ға тәуелділігі. Бастапқыда кинетикалық модельдің кейбір параметрлеріне ЦУ тәуелділігі болмайды деп болжанды, бірақ нашар қиыстырылғаны байқалды. Болжамдарды жақсарту үшін кинетикалық модельдің барлық параметрлері әрбір ЦУ деңгейінде есептелген және  $k_{\rm max}$ -тен басқа орташаландырылған. Алайда, бұл модификациямен модельденген және эксперименттік нүктелер арасындағы елеулі ауытқулар кездесті. Ауытқымаған модельдің жалғыз параметрі а, болды. Кинетикалық модельдің басқа параметрлерінің  $(a, a_0, w)$  және  $\delta)$  ЦУ-ға олардың трендтері негізінде сызықтық тәуелділігін қалыптастыру үшін жасырын нақтылау жүргізілді. Осы параметрлердің оңтайландырылған қисықтары 5.44 суретте көрсетілген. Жалпы алғанда, реакцияның ең төменгі температурасы кезінде модель параметрлерінің ЦУ-ға тәуелділігі және жоғары температураларда ұлғаятыны байқалады. Осылайша, модельдің бұл параметрлері катализатор белсенділігінің функциялары болып табылатыны расталады, мұны Лакшми Нарасимха мен бірлескен авторлар (1996ж.) ұсынғандай болды. Бұл байланыс параметрлердің толық оңтайландырылуына қарамастан, тұрақты белсенділік априори қабылдаған модель мен эксперименттік нәтижелер арасындағы ауытқуларды шын мәнінде азайтады. 5.45 суретте 5.79 теңдеуді қолдану арқылы есептелген үрдістермен бірге  $k_{\max}$ -тің ЦУ-ға тәуелділігі көрсетілген. Бұл үрдістер тіпті модельдің басқа параметрлері Тұрақты болған кезде де өзгеріссіз қалды. Тиісінше 80 және 100 с ЦУ кезінде 380 және 400°с реакциялар температурасында белсенділікте айқын өзгерістер байқалады (c5.45 a және b суреттері), ал 420°С кезінде 60 сағаттан кейін өзгерістер аз байқалады (5.45 в суреті). 5.45 а және b суреттеріне сілтеме жасай отырып, қисықтың бірінші бөлігі алаңды қамту бойынша катализатордың белсенділігінің жоғалуын білдіреді және реактивтіліктің күрт өзгеруі Кокс ізашарларымен дезактивацияланумен бірге катализатордың кейбір жұтқыштарымен байланысты болуы мүмкін. 5.45 с суретінде нақты анықталған қисық көрсетілмейді, және мұндай мінез-құлықты каталитикалық функция гидрокрекингтің негізгі себебі болып табылатын реакцияның қатаң жағдайларына жатқызуға болады, сонымен қатар кейбір термиялық крекинг  $k_{\text{max}}$  ЦУ-ға тәуелділігін өзгерте алады. Атап өтуге лайық тағы бір маңызды ерекшелік – 5.79-теңдеумен берілген дезактивация функциясы белсенділіктің жоғалуын сипаттау ушін өрнектің эмпирикасынан басқа, реактивтіліктің өзгеруін ЦУ функциясы ретінде жақсы бекітуге мүмкіндік береді.



**5.44-сурет** (-) 380°С, (---) 400°С және (•••) 420°С кезіндегі *а*, *a*<sub>0</sub>, және *б* моделінің параметрлеріне жұмыс уақытының әсері.



**5.45-сурет** (a) 380°С, (b) 400°С және (c) 420°С кезінде  $k_{\text{max}}$  моделінің параметріне жұмыс уақытының әсері.

Модель параметрлерінің реакция температурасына тәуелділігі.  $a_0$  барлық жағдайлар үшін тұрақты болатының қоспағанда, ең қысқа ЦУ кезінде кинетикалық модельдің алынған параметрлері реакцияның температурасына байланысты құрылады (5.46-сурет). a және  $\delta$  реакцияның температурасына сызықтық тәуелділігі тиісінше 5.46a және b суреттерінде көрсетілген. Сызықтық ауытқуы  $a_0$  үшін анықталған (5.46 с суреті). Реакцияның абсолютті температурасының кері шамасы мен  $k_{\rm max}$  логарифмінің арасындағы жақсы корреляция 5.46 d суретінде көрсетілген. Бұл бақылаулар қысқа ЦУ кезінде температуралық реакциялармен кинетикалық модель параметрлерінің сызықтық корреляциясы алынған алдыңғы деректермен толығымен сәйкес келеді. (Элизальде және бірл. авт., 2009ж.; Элизальде және Анчита, 2011ж.).



5.46-сурет Кинетикалық модель параметрлерінің 20 сағ ЦУ кезіндегі реакция температурасына тәуелділігі.

Болжамды және эксперименттік нәтижелерді салыстыру. Өлшемсіз қисықтарды моделдеу үшін (Ө салмағына байланысты) салыстырмалы диаграммадағы эксперименттік нүктелермен салыстырған модельдің оңтайландырылған параметрлері пайдаланылды (5.47-суретті қараңыз). Онда жақсы корреляция байқалады. Кайнаудың өлшемсіз температурасына байланысты 410°С кезінде тандалған толық құрам қисықтарын моделдеу 5.48-суретте эксперименттік нәтижелермен бірге көрсетілген. Жалпы алғанда, жақсы корреляция расталды. Бұл суреттің көрінісі әртүрлі ВЦ-да алынған графиктер анық бақыланады, ал үлгілеу және эксперименттің нәтижелері реакцияның басқа температурасы 410°С болған жағдайда жақынырақ. 5.49 суретте 380 және 400°с реакциялар температурасында барлық болжамды қисықтар көрсетілген. Бұл суретте көрсетілген реактивтілік өзгерістеріне сәйкес белгілі бір ВЦ-да күрт өзгерістер анық байқалады. 5.46 а және b, бұл механизмнің өзгеруімен белсенді учаскелерді дезактивациялаудан учаскелерді құрамдастырылған дезактивациялауға және саңылаулардың бітелуіне дейін түсіндіруге болады. 5.49 b суретінде әртүрлі ЦУ үшін газдың шығуында (0<0,25) аз айырмашылық көрсетілген. Бұл газдардың қысқа циклдерде түзілетіндігін білдіреді, содан кейін катализатордың оларды өндіру қабілетін жоғалтудан осындай фракцияның аздаған мөлшерін ғана қосады. Мұндай мінез-құлық ең ауыр қосылыстары бар фракциялар үшін табылды, мүмкін, себебі бастапқыда мұндай фракцияның ден қоюға бейім, бірақ неғұрлым ұзақ ЦУ кезінде ауыр молекулаларды гидрокедерлеуге қабілетті белсенді учаскелердің аз саны қол жетімді және осылайша, ауыр қосылыстардың шығуында тек аз ғана ұлғаю

байқалады. Газдың түзілуі жоғары белсенділікті талап етеді, ал ауыр қосылыстар белсенді учаскелерге кіру үшін таза шамдарды қажет етеді және мұндай жағдайлар циклдің алғашқы сағаттарында ғана болады.



**5.47-сурет** Барлық температуралар мен барлық ЦУ (20-200 с) кезіндегі үлгілендірілген және эксперименттік деректердің салыстырмалы диаграммасы.



**5.48-сурет** 410°С. (●) 20 с, (▲) 60 с, (□) 100 с, (○) 140 с кезіндегі ЦУ функциясы ретінде моделделген және есептелген өлшемсіз дистилляциялар. (Сызықтар) Нәтижелер имитациясы.



5.49-сурет (а) 380°С және (В) 400°С кезіндегі ЦУ функциясы ретінде моделделген өлшемсіз қисықтар.

Белсенділік жойылу моделінің параметрлері. Реакциялардың барлық температуралары үшін қалдық белсенділік ( $\varphi_s$ ) бар екені анықталды, өйткені оның мәні 5.17-кестеде көрсетілгендей нөлден жоғары. Реакция температурасының жоғарылауына қарай тиісті қалдық белсенділік азаяды. Мұндай мінез-құлық орынды құбылыс, өйткені ең ауыр жағдайларда катализатор белсенділігінің тез төмендеуі күтіледі. Реактивтіліктің күрт өзгеруін белгілейтін  $t_b$  параметрі әртүрлі температуралық реакцияларда жүргізілетін эксперименттер үшін ерекшеленеді. Бақыланатын  $t_b$  мәндері реакция, яғни реакцияның күрделілік деңгейінің ұлғаюына қарай гидркрекинг, сутектендіру және термиялық крекинг механизмдерінің салыстырмалы салымына жатқызылуы мүмкін,

Модель параметрі	380°C	400°C	420°C
$k_{\rm max}^0, {\rm c}^{-1}$	0.65	3.2	16
$\psi, c^{-1}$	0.070	0.061	0.025
$\phi_{s}$	0.660	0.588	0.356
$t_{\rm b}, c$	80	110	60

5.17-КЕСТЕ Белсенділік жойылу функциясына арналған модель параметрлері

*Қорытынды ескертпелер.* Жоғары температуралы модельдейтін дистилляция (HTSD) сияқты сипаттамаларды анықтау үшін жетілдірілген жабдықты пайдалану ауыр мұнайдың гидрокрекингін нақты сипаттау үшін дистилляция қисығын туралы дұрыс эксперименттік ақпарат алу үшін неғұрлым қажет болып табылады. HTSD әдісі дистилляция қисығы шеткі бөлігі туралы көбірек ақпарат алуға мүмкіндік береді, ол көптеген күрделі қосылыстарды ұсынады, олардың айналуы гидрокрекингтің негізгі мақсаты болып табылады. Егер деректер осы аймақта қолжетімсіз болса, кез келген корреляцияны пайдалана отырып, қисықтардың

экстраполяциясын пайдалануға болады. Алайда, бұл тәсіл күмән келтіреді. Деректерді жинауға келетін болсақ, үлкен сақ болу керек, себебі коксты тұндыру жолымен белсенділігін жою шын мәнінде қысқа ВЦ-да бар, және катализатордың белсенділігі тұрақты болса, бұл кинетиканың дұрыс емес түсіндірілуіне әкелуі мүмкін.

Модельдердің болжамдары мен эксперименттік ақпарат арасындағы тиісті сәйкестіктен үздіксіз жентектеу әдісі ауыр мұнайдың гидрокрекингі кезінде белсенділіктің төмендеуінің кейбір негізгі ерекшеліктерін көрсетеді және осы саладағы неғұрлым дәл кинетикалық модельдер мен қосымша зерттеулердің қажеттілігін көрсетеді.

## 5.7.4 Қорытынды

Температураның және ЦУ-дың қалдық мұнайдың гидрокрекингіне әсері үздіксіз кинетикалық шоғырлану және екі себепті: жабын бойынша учаскелердің дезактивациясын және саңылаулар аузының бітелуін ескеретін дезактивацияның эмпирикалық моделін пайдалана отырып зерттелді. Кинетикалық модель гидрокрекингтің жалпы үрдісін ұстап тұруға мүмкіндік беретіні, ал модельдің алынған параметрлері әртүрлі ЦУ кезінде өзгерістерге ұшырайтыны атап өтілді, бұл бұл параметрлер катализатор белсенділігінің функциялары болып табылатындығын растайды. Модельдер параметрлерінің реакция температурасына тәуелділігі де расталды. Моделдеудің нәтижесімен эксперименттік деректер ЦУ-дың алғашқы сағаттарында катализатордың тездетілген дезактивациясы орын алатынын, ал ұзақ циклде псевдо-стационарлық белсенділікке қол жеткізілетінін растауға мүмкіндік береді.

# 5.8 АУЫР МҰНАЙДЫ ГИДРОТАЗАЛАУ КЕЗІНДЕ КАТАЛИЗАТОР БЕЛСЕНДІЛІГІН ЖОЮДЫН ТОЛЫҚ КЕЗЕҢІН МОДЕЛДЕУГЕ ҮШ КЕЗЕҢДІ ТӘСІЛДІ ҚОЛДАНУ

## 5.8.1 Белсенділік жою моделі

**5.8.1.1 Болжамдар.** Бұл модель катализатор белсенділігін жоюдың үш сатысын ескеруге мүмкіндік береді. Бұл идея Идей мен бірлескен авторлардан алынды. (1995ж., 1998ж., 2003 ж.) Келесі болжамдар ескерілді:

- Катализаторда ГТ реакцияларына арналған селективті түрлі белсенді учаскелер бар.
- Учаскелердің кез келген түрінің дезактивациясы басқаларына байланысты емес.
- ГТ-ныңәрбірреакциясыучаскелердіңекітүріндежүргізіледі:жоғарыжылдамдықпендезактивацияланатын І типті учаскелер және І типті учаскелерге қарағанда баяу дезактивацияланатын учаскелерге сәйкес келетін ІІ типті учаскелер.
- Учаскелердің кез келген түрін жоғалту жылдамдығы оның концентрациясына пропорционал.
- Кез келген типтегі учаскелердің концентрациясы осындай учаскелерге жауап беретін қосылыстар реакциясының жылдамдығының константасына пропорционал.
- Реакцияның бірінші тәртібі.
- Катализатор қабаты бойынша белсенділік профилі жоқ.

**5.8.1.2 Белсенділігін жою моделін әзірлеу: шогу нәтижесінде диффузиялық кедергілердің болмауы.** Егер Ni катализатордағы кез келген түрдегi белсендi учаскелердiң концентрациясын бiлдiрсе, оны азайту жылдамдығы тиiстi бөлшектердiң концентрациясына пропорционал. I типтi учаскелер туралы былай жазуға болады:

$$-\frac{dN_1}{dt} = \alpha_1 N_1 \tag{5.81}$$

II типті учаскелердің шығыны үшін ұқсас теңдеуді былайша жазуға болады:

$$-\frac{dN_2}{dt} = \alpha_2 N_2 \tag{5.82}$$

II болжамға сүйене отырып, 5.81 және 5.82 екі теңдеуі келесі бастапқы жағдайларда тәуелсіз шешілуі мүмкін:

At 
$$t = 0, N_i = N_i^0$$

Осылайша, 5.81 және 5.82-теңдеулер үшін шешім шарттарын дұрыс ауыстырғаннан кейін

$$N_1 = N_1^0 N_1^0 e^{-\alpha_1 t} (5.83)$$

$$N_2 = N_2^0 e^{-\alpha_2 t} \tag{5.84}$$

Егер  $N = N_1 + N_2$  болса, онда:

$$N = N_1^0 e^{-\alpha_1 t} + N_2^0 e^{-\alpha_2 t}$$
(5.85)

мұнда N кез келген нақты реакция үшін қол жетімді учаскелердің жалпы концентрациясын білдіреді. 5.85-теңдеуге сәйкес I және II учаскелердің бастапқы концентрациясы болжанады:

$$\mathbf{N}^0 = N_1^0 + N_2^0 \tag{5.86}$$

 $\varphi_{_{\rm A}}$ белсенді учаскелерінің дезактивация функциясы былай анықталады:

$$\varphi_{\rm A} = \frac{N}{N^0} \tag{5.87}$$

5.85 және 5.86-теңдеулерді пайдалана отырып, 5.87-теңдеуді келесі түрде жазуға болады:

$$\varphi_{\rm A} = \frac{N_1^0 e^{-\alpha_1 t}}{N^0} + \frac{N_2^0 e^{-\alpha_2 t}}{N^0}$$
(5.88)

IV болжамға сәйкес, реакцияның жылдамдығының константасымен кез келген түрдегі белсенді учаскелердің концентрациясын байланыстыруға болады:

$$\varphi_{\rm A} = \frac{k_1}{k_0} e^{-\alpha_1 t} + \frac{k_2}{k_0} e^{-\alpha_2 t}$$
(5.89)

5.89-теңдеудің екі бөлігін  $(k_0/k_1) e^{-a_1t}$  көбейтіп, логарифмдерді қабылдап, мынаны аламыз:

$$\ln(\varphi_{\rm A}e^{-\alpha_1 t}k_0/k_1) = \ln\left(\frac{k_0}{k_1}\frac{k_1}{k_0}e^{-\alpha_1 t} + \frac{k_0}{k_1}\frac{k_2}{k_0}e^{-\alpha_2 t}\right)$$
(5.90)

5.90-теңдеуді жеңілдету және  $\phi$ А-ға арналған шешім:

$$\ln(\varphi_{\rm A}) = \ln\left(1 + \frac{k_2}{k_1}e^{(\alpha_1 - \alpha_2)t}\right) - \left[\ln\left(\frac{k_0}{k_1}\right) + \alpha_1 t\right]$$
(5.91)

**5.8.1.3 Депозиттер есебінен диффузиялық кедергіні есепке ала отырып, дезактивация моделі.** Циклдің ортасында металл сульфидінің шөгінділерінен және кокстың тозу салдарынан саңылаулар диаметрінің азаюы молекулалардың катализатордың саңылауларына қол жеткізуін қиындататын диффузиялық кедергіні тудырады. Сондай-ақ, катализатордың аздаған саңылауларын бітеуге болады. Катализаторды дезактивациялауды дұрыс моделдеу үшін (а) болмаған және (b) диффузиялық проблемалар шөгінділермен болған кезде I және II типті учаскелерді дезактивациялау комбинациясы ескерілуі тиіс. Әдеби дереккөздерге сәйкес (Корелла және Монзон, 1988ж.), екі себеп бойынша дезактивация (а, b) былай ұсынылуы мүмкін

$$\varphi = \varphi_{\rm A} \varphi_{\rm D} \tag{5.92}$$

 $\varphi_{\rm D}$  тиімділіктің бастапқы коэффициентімен ( $\eta_0$ ) және кез келген ЦУ ( $\eta_t$ ) кезінде тиімділік коэффициентімен былай байланысты болуы мүмкін:

$$\varphi_{\rm D} = \frac{\eta_{\rm t}}{\eta_0} \tag{5.93}$$

Кейбір жағдайларда катализатордың бөлшектерін тиісті сипаттамалық ұзындығын пайдалана отырып сфералық деп санауға болады. Осылайша, тиімділік коэффициенті келесі өрнектің көмегімен есептеледі:

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} [\phi \coth(\phi) - 1]$$
(5.94)

Бұл соңғы теңдеу дәлдігін жоғалтпай, келесідей жуықталуы мүмкін

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{1+\phi^2}} \tag{5.95}$$

5.95-теңдеуді ауыстыруға болады және 5.93-теңдеуге қойылғаннан кейін келесі өрнек алынады:

$$\varphi_{\rm D} = \frac{1}{\eta_0} \frac{1}{\sqrt{1 + \phi_{\rm t}^2}} \tag{5.96}$$

Бірінші тәртіптегі реакция кинетикасына арналған Тильдің бастапқы модулі

$$\phi_0 = \sqrt{k/D_0} \tag{5.97}$$

Ұзын циклдер үшін Тиль модулін былай анықтауға болады

$$\phi_{\rm t} = \sqrt{k/D_{\rm t}} \tag{5.98}$$

5.97 және 5.98-теңдеулерді байланыстыру арқылы:

$$\frac{\phi_0}{\phi_t} = \frac{\sqrt{k/D_0}}{\sqrt{k/D_t}} = \sqrt{\frac{D_t}{D_0}}$$
 (5.99)

5.98 теңдеуін 5.98 теңдеуіне қойып, 5.100 теңдеу алынады:

$$\phi_t^2 = \frac{\phi_0^2}{D_t/D_0} \tag{5.100}$$

Идей мен бірлескен авторлар (1998ж.) шөгінділерден шектеулі диффузия диффузияның бастапқы мүмкіндігімен байланысты болуы мүмкін деп болжады.

$$\frac{D_{\rm t}}{D_0} = \beta \left( 1 - \frac{t}{t_\infty} \right) \tag{5.101}$$

β 1-ге тең белгілеу арқылы 5.101-теңдеу былай болады:

$$\frac{D_{\rm t}}{D_0} = 1 - \frac{t}{t_\infty} \tag{5.102}$$

Осылайша, 5.96-теңдеуді былай ауыстыруға болады:

$$\varphi_{\rm D}^2 = \frac{1}{\eta_0^2 + \frac{\eta_0^2 \phi_0^2}{D_{\rm t}/D_0}} \tag{5.103}$$

5.95 және 5.102 теңдеулерді пайдалана отырып, 5.103 теңдеу былай түрленеді:

$$\varphi_{\rm D}^2 = \frac{1}{\eta_0^2 + \frac{1 - \eta_0^2}{1 - \frac{l}{t_{\rm CP}}}}$$
(5.104)

1

5.104 теңдеудің екі жағының логарифмдерін алып,  $\ln(\varphi_{\rm D})$  үшін мынадай шешім шығады:

$$\ln(\varphi_{\rm D}) = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1}{\eta_0^2 + (1 - \eta_0^2) / \left(1 - \frac{t}{t_{\infty}}\right)} \right)$$
(5.105)

1

5.91 және 5.105 теңдеулер 5.92 теңдеуге қойылады да, келесі соңғы өрнек алынады:

$$\ln(\varphi) = \ln\left(1 + \frac{k_2}{k_1}e^{(\alpha_1 - \alpha_2)t}\right) - \left[\ln\left(\frac{k_0}{k_1}\right) + \alpha_1 t\right] + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1}{\eta_0^2 + (1 - \eta_0^2)/(1 - \frac{t}{t_\infty})}\right)$$
(5.106)

5.106 теңдеу тәжірибелік ақпаратты пайдалана отырып анықталатын жеті параметрден  $(k_0, k_1, k_2, a_1, a_2, \eta_0$  және  $t_{\infty}$ ) тұрады. Жылжымалы және термодинамикалық қасиеттерді бағалау үшін бұрын ұсынылған корреляцияларды қолдануға болады (Медерос және бірл. авт., 2009ж.).

**5.8.1.4 Модельдік шешім.** 5.106 теңдеу сызықты емес функция болып табылады. Модель параметрлерін бағалау үшін олардың бастапқы мәндерін ескеру қажет. Піспек ағыны бар реактордың бірінші ретті кинетикасы және өнімділігі үшін тұрақты меншікті жылдамдық былай есептелуі мүмкін:

$$k_0^{\rm in} = \text{LHSV}\ln(C_{\rm f}/C_{\rm p}) \tag{5.107}$$

Егер массаның ішкі кедергісі бар болса, 5.108 теңдеуден тек жылдамдық константасын алуға болады:

$$k_0^{\text{app}} = \text{LHSV}\ln(C_{\text{f}}/C_{\text{p}}^*)$$
(5.108)

5.107 және 5.108 теңдеулерден константаға қатысты, 5.109 теңдеу шығады:

$$\eta_0 = k_0^{\rm app} / k_0^{\rm in} \tag{5.109}$$

5.109 теңдеу және эксперименттік ақпарат көмегімен әрбір реакцияға арналған тиімділіктің бастапқы коэффициентін алуға болады.

5.106 теңдеуді одан әрі талдау *a*<sub>1</sub> параметрін былайша бағалауға мүмкіндік береді: қысқа циклдарда, үшінші мүшені қоспағанда, 5.106 теңдеуді былай көрсетуге болады

$$(\varphi_{\rm A}) = \ln\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) - \ln\left(\frac{k_0}{k_1}\right) - \alpha_1 t \tag{5.110}$$

ол былай ауыстырылуы мүмкін

$$(\varphi_{\rm A}) = \ln\left(\frac{1 + k_2/k_1}{k_0/k_1}\right) - \alpha_1 t \tag{5.111}$$

5.111 теңдеу *а*, көлбеуі бар сызықтық функция болып табылады.

Екінші жағынан, айтарлықтай ұзақ цикл үшін 5.106 теңдеудің оң бөлігінің бірінші мүшесні келесідей жуықтауға болады:

$$\ln\left(1 + \frac{k_2}{k_1}e^{(\alpha_1 - \alpha_2)t}\right) \approx \ln\left(\frac{k_2}{k_1}e^{(\alpha_1 - \alpha_2)t}\right) = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) + (\alpha_1 t - \alpha_2 t)$$
(5.112)

және

$$-\left[\ln\left(\frac{k_0}{k_1}\right) + \alpha_1 t\right] = -\ln\left(\frac{k_0}{k_1}\right) - \alpha_1 t \tag{5.113}$$

5.112 және 5.113 теңдеулерді байланыстыра отырып, мынадай өрнекті алуға болады:

$$\ln(\varphi_{\rm A}) \approx \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) + (\alpha_1 t - \alpha_2 t) - \ln\left(\frac{k_0}{k_1}\right) - \alpha_1 t = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\frac{k_1}{k_0}\right) - \alpha_2 t \quad (5.114)$$

Бұдан 5.114 теңдеу  $\ln(k_2/k_0)$  қиылысумен және  $\alpha_2$  көлбеумен сызықтық функция болып табылады деген тұжырым жасауға болады.

5.111 және 5.114 теңдеулермен эксперименттік мәндердің графиктері үлгілердің кейбір параметрлерінің бастапқы мәндерін бағалауға мүмкіндік береді. Бұл бастапқы мәндер басқа мәндермен бірге сызықтық емес талдау көмегімен  $\ln(\varphi)$  эксперименттік және есептік мәндері арасындағы айырмашылықтарды азайту жолымен оңтайландырылады.

## 5.8.2 Эксперимент өткізу тәртібі

Эксперименттік қондырғы үш секциядан тұрады: беру секциясы, реакция секциясы және бөлу секциясы. Қондырғының ядросы ішкі диаметрі 2,54 см болатын қозғалмайтын қабаты бар катализдік реактор болып табылады. Мұндай реактор изотермиялық жұмысты қамтамасыз ету үшін электр кедергілерімен жабдықталған. Зертханалық қондырғы туралы толық ақпарат Анчита және бірлескен авторлардың еңбектерінде келтірілген. (2001ж.).

NiMo - алюминий тотығы негізінде коммерциялық катализатор қолданылды. Оның қасиеттері 5.18-кестеде келтірілген. Катализаторды активтендіру хаттама бойынша жүзеге асырылды, ол туралы бұрын хабарланған (Рана және бірл.авт., 2004ж.).

Ауыр мұнай (5.5-кестедегі ТСН) мынадай реакция жағдайларында гидротазалаудан өтеді: температура 400

° С, қысым 6,9 МПа, ССКЖ 1 сағ<sup>-1</sup> және сутегінің мұнайға қатынасы 890 <sup>3</sup> Н<sub>2</sub>/м<sup>3</sup> мұнай.

Шикізат пен өнімдер ASTM әдістерімен сипатталған: ASTM D70 бойынша үлес тығыздығы; ASTM D4294 бойынша күкірттің жалпы құрамы; және ASTM D3279 бойынша С<sub>7</sub>-де ерімейтін ретінде өлшенген асфальтен концентрациясы. Никель мен ванадий концентрациясы атомдық абсорбция әдісімен анықталды. ЦУ катализатордың дезактивациясына әсерін зерттеу үшін өнім үлгілері 500 сағат бойы тұрақты аралықпен іріктелді.

Жекелеген эксперименттерде катализатордың өлшемін түрлеу бөлшектердің ішіндегі массаның кедергісін азайтатын катализатордың бөлшектерінің тиісті өлшемін анықтау үшін және, демек, реакция жылдамдығының тұрақтарын анықтау мүмкіндігіне ие болу үшін бірдей жұмыс жағдайында жүргізілді (Перего және Паралелло, 1999ж.).

5.10 КЕСТЕ Катализатордың қа	acherrepi
Пішіні	Үшжапырақты экструдат
Диаметрі, мм	1.43
Ұзындығы, мм	3.2
Беттің меншікті ауданы, м <sup>2</sup> /г	175
Саңылауларының көлемі, см3/г	0.56
Саңылауларының орташа диаметрі, Å	127
Металдың мөлшері, % масс	
Mo	10.66
Ni	2.88

#### 5.8.3 Нәтижелер және талқылау

Кинетикалық бақылау басым болатын каталитикалық бөлшектің өлшемі 5.50-суретте көрсетілгендей асфальтты айналдыру үшін 0,25 мм (1/dp = 4)құрайтыны анықталды. Жылдамдық константалары асфальтендер, күкірт және металдар конверсиясының деректері бойынша алынды. Содан кейін коммерциялық өлшемдегі катализаторды пайдалану арқылы тиімділіктің бастапқы факторлары анықталды. Мұндай тәсілде металл мен күкіртті жою үшін тиімділік коэффициенттерінің әртүрлі мәндері табылды. Бұл мәндер  $a_1, a_2$  және  $\ln(k_2/k)$  графикалық бағаларымен бірге 5.106 теңдеу үшін бастапқы мән ретінде қолданылды. ГДНи есебінен дезактивациялау үшін бастапқы мәндерді бағалау мысалы 5.51-суретте көрсетілген. Цикл ортасын моделдеудің жеке тәсілі металдар тұрақты жылдамдықпен шөгеді, сондықтан олар катализаторды бірдей жолмен дезактивациялайды деген фактімен расталуы мүмкін. Осыған ұқсас тәсілдер ГДС және ГДМ дезактивация функциялары үшін пайдаланылуы мүмкін. Осыған ұқсас шикізатпен, катализатормен және реакция шарттарымен АҚ-ның басқа зерттеулерінен катализатордың қызмет ету мерзімі ( $t_{\infty}$ ) 9-10 айға жуық екені анықталды. (Анчита және бірл. авт., 2009ж.). Сәйкесінше, эталон ретінде 7000 сағ қолданылды. Осы ақпаратты пайдалана отырып, нысаналы функцияны азайту жүргізілді.



5.5-сурет Катализатор бөлшектерінің мөлшері 400°С кезінде асфальтендерді конверсиялауға әсер етеді, ССКЖ = 1 с<sup>-1</sup>, 890 м<sup>3</sup> / м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub> мұнайға қатынасы және 6,9 МПа.

Катализатордың белсенділігін жою моделдеу үшін екі тәсіл пайдаланылды: Бірінші тәсілде тек І және ІІ типті учаскелердің белсенділігін жою қарастырылды (5.106 теңдеудің оң бөлігіндегі бірінші және екінші қосындылар). Екінші тәсілде барлық қосындыларымен 5.106 теңдеу қолданылды. Бұл тәсілдер әрбір реакция үшін шешілді, атап айтқанда, учаскелердің белсенділігін жою тәуелсіздіктен никель мен ванадийді, сондайақ күкіртті жою, асфальтендер үшін тек бірінші тәсіл қолданылды, өйткені конверсияға маңызды термиялық әсер ету циклдің ортасында каталитикалық учаскелерді жоғалтудан басқа, елеулі өзгерістерсіз реакция жылдамдығын ұстап тұруға ықпал етуі мүмкін.

ЦУ функциясы ретінде ГДН-ды түрлендіру үшін 5.106 теңдеу моделінің оңтайландырылған параметрлері 5.19-кестеде екі тәсіл үшін көрсетілген. І және ІІ типті учаскелер үшін белсенділік жою жылдамдығының константалары ГДНи үшін белсенділік жою жылдамдығының екі тәсілімен және жалпы басқа реакциялар үшін өте ұқсас болды.

ГДН үшін белсенділік жоюдың эксперименттік деректері 5.52 суретте көрсетілген. Қысқа циклдарда белсенділіктің тез жоғалуы байқалады, ал 200 сағ асатын уақыт ішінде катализатордың тұрақты белсенділігі дерлік жетеді. Соңғы ерекшелік құрамында асфальт бар ауыр фракциялар кезінде байқалды (Хигаши және бірл. авт., 2002 ж.). Модель қолайлы түрде осы диапазонда ГДН-мен ЦУ реакциясының белсенділік жою үрдісін белгілейді.

Эксперименттік шарттар диапазонында ванадий мен күкіртті жоюға арналған белсенділік жою профильдері 5.53 суретте көрсетілген. Екі реакцияға арналған циклдің басында дезактивацияның ұқсас үрдістері байқалады, бірақ дезактивация жылдамдығы ГДС үшін жоғары. Бұл әрбір реакция цикл басында катализатордың белсенділігін жою салдарынан өз әсерін бар екенін растайды,бұл олардың жеке талдауын ақтайды. Моделдеу осы үрдістерге тығыз байланысты.

Асфальтендер үшін дезактивация профилі циклдің басында өте айқын, бірақ 200 сағаттан кейін 5.53 суретте көрсетілгендей дерлік тұрақты жағдайға жетеді.



**5.51-сурет** ГДН белсенділігін жою функциясына арналған модельдердің кейбір параметрлерін графикалық бағалау.

оастанды мәне оңтамлы параметрлері						
		Оңтайлы мәнде				
Параметр	Бастапқы мәні	1-тәсіл	2-тәсіл			
<i>a</i> <sub>1</sub>	$2.3 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-3}$	$9 \times 10^{-3}$			
a <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-5}$	$4.0  imes 10^{-5}$			
$k_{2}/k_{1}$	-	0.53	0.50			
$\ln(k_2/k_0)$	-0.32	-0.414	-0.40			
$\eta_0$	0.73	-	0.73			
t.c	7000	-	7000			



**5.52-сурет** Эксперименттік ЦУ диапазонына арналған ГДН үшін белсенділігін жою имитациясының профильдері: (шартты белгілер) эксперименттік, (сызық) моделдеу.



**5.53-сурет** Эксперименттік ЦУ диапазонына арналған ГДВ, ГДС және ГДНАсф үшін дезактивация имитациясының профилдері: (шартты белгілер) эксперименттік, (сызықтық) моделдеу.

5.19-КЕСТЕ Екі тәсілді пайдалана отырып, ГДН үшін белсенділігін жою функциясы моделінің бастапқы және оңтайлы параметрлері

ГДНи үшін ұзақ цикл кезінде белсенділіктің жоғалуын болжау үшін екінші тәсіл қолданылды. Сонымен қатар катализатордың қызмет ету мерзімі 6000-нан 8000 сағатқа дейін өзгерді. Моделдеу қысқа циклдар кезінде дезактивация профилдеріндегі елеулі өзгерістерді көрсете алмады. Бұл, әрине, дезактивацияның бастапқы кезеңінің дезактивацияның орташа және соңғы кезеңдерінен тәуелділігінің болмауына байланысты. Керісінше, ұзақ циклдерде айырмашылықтар байқалды (5.54-сурет).



**5.54-сурет** ГДНи үшін дезактивация профильдері ЦУ функциясы ретінде. Катализатор қызметінің әртүрлі мерзімдеріне арналған моделдеу: (— —) 6000 сағат, ( - - - ) 7000 сағат және ( - - - ) 8000 сағат, үш сызық қысқа циклде жабылады.

Циклдің басында, циклдің ортасында және циклдың соңында гдқ мен ГДС үшін катализатордың өнімділігін болжау үшін моделдеу модельдердің оңтайлы параметрлерімен және катализатордың екінші тәсілі мен қызмет ету мерзімін пайдалана отырып 7000 сағат жүргізілді. ГДНАсф үшін бұл мақсат үшін бірінші тәсіл қолданылды. Жинақталған нәтижелер 5.55 суретте көрсетілген. Модельдік тәсілге сәйкес, цикл соңында I типті учаскелерді жоғалту барлық реакциялар үшін тез жүреді. Барлық реакциялар үшін белсенділік азаяды, бірақ цикл ортасында жылдамдық аз болады. Металды жоюға келетін болсақ, бұл кезеңде дезактивацияның тұрақты жылдамдығы байқалады. Мұндай профильдер Кама мен бірлескен авторлардың бақылауымен үйлеседі. (2005ж.). Катализатордың ең нашар болжанатын тиімділігі цикл ортасында ГДС реакциясын жүргізу болып табылады,өйткені мұндай реакция үшін дезактивация профилі басқаларға қарағанда анағұрлым айқын. Бұл ГДС үшін учаскелерді дезактивациялайтын цикл ортасында металл шөгуінің байланысты болуы мүмкін (II түрі, дезактивацияға неғұрлым төзімді). Металдар катализатордың бетін саңылау аузын бұғаттауға қарағанда жылдам жабады, сондықтан металл дезактивациясының орындарымен салыстырғанда ГДС тиімділігінің тез төмендеуі күтіледі. Асфальтендердің конверсиясы белсенділігінің өзгеруі циклдің ортасы үшін елеусіз.

Диффузия әдісі диффузия ұзындығына, сондай-ақ катализатор бөлшектерінің өлшеміне, катализатор саңылауларының өлшеміне және молекуланың өлшеміне байланысты. Есептерде асфальтендердің радиусы 2-ден 15 нм-ге дейін, ал ванадий кешендерінің молекулалық мөлшері 2-8 нм-ге дейін екені көрсетіледі. Күкірт қосылыстарының молекулалары асфальтендер мен көмірсутегі бар металдар молекулаларына қарағанда аз. Әдебиетте 14-100 нм диапазонындағы саңылаулар диаметрінің асфальтендердің диффузия коэффициентіне (Балтус және Андерсон, 1983 ж.) өте күшті әсері туралы хабарланады, ал қысқа циклде саңылаулардың өлшемі неғұрлым үлкен болса, ГДМ белсенділігі соғұрлым жоғары екенін көрсетеді.



**5.55-сурет** Белсенділіктің жойылуы толық кезеңіне болжанатын белсенділік жоюдың профилдері. (\_\_\_\_) ГДНи, (\_\_\_\_) ГДНАсф, (\_\_\_\_) ГДВ, (\_\_\_\_) ГДС. (\_\_\_).

Моделдеу нәтижелері мен эксперименттік ақпараттан әртүрлі учаскелердің белсенділігін жою тәуелсіздігі АҚ кезінде катализаторлардың белсенділігін жоюды моделдеу үшін зерттеу тәсілі ретінде пайдаланылуы мүмкін деген қорытынды жасауға болады. Күтілгендей, бұл моделдеудің жасанды тәсілі. Әртүрлі реакциялар үшін белсенді болуы мүмкін, сондай-ақ күрделі параллель реакциялар катализаторға әсер ету тәсілінде әр реакцияны бөлу жолымен және бірге өзгерістер тудыруы мүмкін екені белгілі (Марафи және бірл. авт., 2010ж.). Техникалық және экономикалық көзқарас тұрғысынан іргелі зерттеу жүргізу күрделілігіне байланысты іздеу зерттеулеріне жақын тәсілдер пайдаланылуы мүмкін. Ұзақ циклде моделдеу әдеби есептермен келісетіндіктен, модель ұзақ циклде эксперименттік ақпаратты қоса алғанда, одан әрі зерттеу үшін пайдаланылуы мүмкін.

## 5.8.4 Қорытынды

ГТ негізгі реакцияларының белсенділігінің жойылуын моделдеу үшін ЦУ функциясы ретінде белсенділігін жою үш кезеңді моделі қолданылды. Белсенділік жою моделінің көмегімен ЦУ функциясы ретінде анықталған гидродеасфальтенизацияның, гидродеметаллизацияның, гидродесульфурацияның және гидродеасфальтенизацияның модельденген профильдері эксперименттік деректермен салыстырғанда ұшырап, эксперименттік жағдайлар шегінде қолайлы келісім табылды. Модель циклдің ортасы мен циклдің соңы жағдайында ГТ-ның барлық реакциялары үшін белсенділіктің жойылуы профильдерін дұрыс болжайды, бұл өз кезегінде нәтижелерден дәлел табады..

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- Alvarez, A., and Ancheyta, J. 2008. Modeling residue hydroprocessing in a multi-fixed-bed reactor system. Appl. Catal., A 351:148–158.
- Alvarez, A., Ancheyta, J., and Muñoz, J.A.D. 2009. Modeling, simulation and analysis of heavy oil hydroprocessing in fixed-bed reactors employing liquid quench streams. Appl. Catal., A 361:1–12.
- Almutairi, A., Bahzad, D., and Absi, H.M. 2008. A comparative study on the performance of a catalyst system for the desulfurization of two kinds of atmospheric residues. Catal. Today 125:203–210.
- Ammus, J.M., and Androutsopoulos, G.P. 1987. HDS kinetic studies on Greek oil residue in a spinning basket reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 26:494–501.
- Ancheyta J., and Sotelo R. 2000. Estimation of kinetic constants of a five-lump model for fluid catalytic cracking process using simpler sub-models. Energy Fuels 14:1226–1231.
- Ancheyta, J., Betancourt, G., Marroquin, G., Perez, A.M., Maity, S.K., Cortez, M.T., and del Río, R. 2001. An exploratory study for obtaining synthetic crudes from heavy crude oils via hydrotreating. Energy Fuels 15:120–127.
- Ancheyta, J., Betancourt, G., Centeno, G., Marroquín, G., Alonso, F., and Garciafigueroa, E. 2002. Catalyst deactivation during hydroprocessing of heavy crude oil. (I). Evaluation at constant operating conditions. Energy Fuels 16:1438– 1443.
- Ancheyta, J., Betancourt, G., Centeno, G., and Marroquín, G. 2003. Catalyst deactivation during hydroprocessing of

heavy crude oil. (II). Effect of temperature during time-on-stream. Energy Fuels 17:462-467.

- Ancheyta, J., Muñoz, J.A.D., and Macías, M.J. 2005a. Experimental and theoretical determination of the particle size on hydrotreating catalysts of different shapes. Catal. Today 109:120–127.
- Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., and Speight, J.G. 2005b. Asphaltene characterization as function of time onstream during hydroprocessing of Maya crude. Catal. Today 109:162–166.
- Ancheyta, J., Trejo, F., and Rana, M.S. 2009. Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils, CRC Press, New York.
- Baltus, R.E., and Anderson, J.L. 1983. Hindered diffusion asphaltenes through microporous membranes. Chem. Eng. Sci. 38:1959–1969.
- Beckman, J.W., and Froment, G.F. 1980. Catalyst deactivation by site coverage and pore blockage-finite rate of growth of the carbonaceous deposit. Chem. Eng. Sci. 35:805–815.

Beggs, H.D., and Robinson, J.R. 1975. Estimating the viscosity of crude oil systems. J. Pet. Technol. 1:1140–1141.

- Bej, S.K. 2002. Performance evaluation of hydroprocessing catalysts a review of experimental techniques. Energy Fuels 16:774–784.
- Bej, S.K., Dalai, A.K., and Adjaye, J. 2001. Comparison of hydrodenitrogenation of basic and nonbasic nitrogen compounds present in oil sands derived heavy gas oil. Energy Fuels 15(2):377–383.
- Bollas, G.M., Lappas, A.A., Iatridis, D.K., and Vasalos, I.A. 2007. Five-lump kinetic model with selective catalyst deactivation for the prediction of the product selectivity in the fluid catalytic cracking process. Catal. Today 127:31–43.
- Bondi, A. 1971. Handling kinetics from trickle-phase reactors. Chem. Technol. 1:185–188.
- Callejas, M.A., and Martínez, M.T. 1999. Hydroprocessing of a Maya residue. Intrinsic kinetics of sulfur-, nitrogen-, nickel-, and vanadium-removal reactions. Energy Fuels 13:629–636.
- Callejas, M.A., and Martínez, M.T. 2000a. Hydroprocessing of a Maya residue. I. Intrinsic kinetics asphaltene-removal reactions. Energy Fuels 14:1304–1308.
- Callejas, M.A., and Martínez, M.T. 2000b. Hydroprocessing of a Maya residue. II. Intrinsic kinetics of asphaltenic heteroatom and metal removal reactions. Energy Fuels 14:1309–1313.
- Callejas, M.A., Martínez, M.T., Fierro, J.L.G., Rial, C., Jiménez-Mateos, J.M., and Gómez-García, F.J. 2001. Structural and morphological study of metal deposition on an aged hydrotreating catalyst. Appl. Catal., A 220:93–104.
- Chang, J., Liu, J., and Li, D. 1988. Kinetics of resid hydrotreating reactions. Catal. Today 43:233–239.
- Chen, J., Yang, H., and Ring, Z. 2005. Study of intra-particle diffusion effect on hydrodesulphurization of dibenzothiophenic compounds. Catal. Today 109:93–98.
- Corella, J. 2004. On the modeling of the kinetics of the selective deactivation of catalysts: application to the fluidized catalytic cracking process. Ind. Eng. Chem. Res. 43:4080–4086.
- Corella, J., and Monzón, A. 1988. Modeling the deactivation kinetics of solid catalyst by two or more simultaneous causes. Ind. Eng. Chem. Res. 27:369–374.
- Corella, J., Bilbao, R., Molina, J.A., and Artigas, A. 1985. Variation with time of the mechanisms, observable order and activation energy of the catalyst deactivation by coke in FCC process. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24:625–636.
- Elizalde, I., and Ancheyta, J. 2011. On the detailed solution and application of the continuous kinetic lumping modeling to hydrocracking of heavy oils. Fuel 90:3542–3550.
- Elizalde, I., and Ancheyta, J. 2014. Modeling catalyst deactivation during hydrocracking of atmospheric residue by using the continuous kinetic lumping model. Fuel Process. Technol. 123:114–121.
- Elizalde, I., Rodríguez, M.A., and Ancheyta, J. 2009. Application of continuous kinetic lumping modeling to moderate hydrocracking of heavy oil. Appl. Catal., A 365:237–242
- Froment, G.F., de Wilde, J., and Bischoff, K.B. 2010. Chemical reactor analysis and design, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley and Sons Inc., New York, USA.
- Fuentes, G.A. 1985. Catalyst deactivation and steady-state activity: a general power-law equation model. Appl. Catal. 15:33–40.
- Goto, S., and Smith, J.M. 1975. Trickle-bed reactor performance. Part I. Holdup and mass transfer effects. AIChE J. 21:706–713.
- Haughey, D.P., and Beveridge, S.G. 1969. Structural properties of packed-beds: a review. Can. J. Chem. Eng. 47:130–140.
- Hauser, A., Stanislaus, A, Marafi, A., and Al-Adwani, A. 2005. Initial coke deposition on hydrotreating catalysts. Part II. Structure elucidation of initial coke on hydrodemetallation catalysts. Fuel 84:259–269.
- Higashi, H., Takashi, T., and Kai, T. 2002. The effect of start-up conditions on deactivation of hydrotreating catalyst for

heavy residue with high asphaltene content. Catal. Surv. Jpn. 5:111–119.

Ho, T.C. 1984. Some aspects of the constant-conversion policy dealing with catalyst deactivation. J. Catal. 86:48–54.

- Idei, K., Yamamoto, Y., and Yamazaki, H. 1995. Kinetic model and analysis method of catalyst deactivation in hydrodesulfurization of light and heavy oils. Kagaku Kogaku Ronbunshu 21:972–983.
- Idei, K., Yamamoto, Y., and Takehara, S. 1998. Generalized deactivation equation of catalyst in hydrodesulfurization of light and heavy oils. Kagaku Kogaku Ronbunshu 24:653–659.
- Idei, K., Takahashi, T., and Kai, T. 2003. Estimation of coke and metal deposition distribution within hydrodesulfurization catalyst pore at the last stage operation. J. Jpn. Pet. Inst. 46:45–52.
- Juraidan, M., Al-Shamali, M., Qabazard, H., and Kam, E.K.T. 2006. A refined multicatalyst deactivation and reactor performance model-pilot-plant accelerated test applications. Energy Fuels 20:1354–1364.
- Kabe, T., Aoyama, Y., Wang, D., Ishihara, A., Qian, W.H., Hosoya, M., and Zhang, Q. 2001. Effects of H2S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts. Appl. Catal., A 209(1–2):237–247.
- Kam, E.K., Al-Shamali, M., Juradain, M., and Qabazard, H. 2005. A hydroprocessing multicatalyst deactivation and reactor performance model-pilot plant life test applications. Energy Fuels 19:753–764.
- Khorasheh, F., Rangwala, H.A., Gray, M.R., and Dalla Lana, I.G. 1989. Interactions between thermal and catalytic reactions in mild hydrocracking of gas oil. Energy Fuels 3:716–722.
- Khorasheh, E., Zainali, H., Chan, E.C., and Gray, M.R. 2001. Kinetic modeling of bitumen hydrocracking reactions. Pet. Coal 43:208–218.
- Kodama, S., Nitta, H., Takatsuka, T., and Yokoyama, T. 1980. Simulation of residue hydrodesulfurization reaction based on catalyst deactivation model. J. Jpn. Pet. Inst. 23:310–320.
- Korsten, H., and Hoffmann, U. 1996. Three-phase reactor model pilot trickle-bed for hydrotreating in reactors. AIChE J. 42:1350–1360.
- Kressman, S., Morel, F., Harlé, V., and Kasztelan, S. 1998. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading. Catal. Today 43:203–215.
- Krishnaswamy, S., and Kittrell, J.R. 1981. Diffusional influences on deactivation rates. AIChE J. 27:120–130.
- Laxminarasimhan, C.S., Verma, R.P., and Ramachandran, P.A. 1996. Continuous lumping model for simulation of hydrocracking. AIChE J. 42:2645–2653.
- Macías, M.J., and Ancheyta, J. 2004. Simulation of an isothermal hydrodesulfurization small reactor with different catalyst particle shapes. Catal. Today 98:243–252
- Magnico, P., and Fongarland, P. 2006. CFD simulations of two stirred tank reactors with stationary catalytic basket. Chem. Eng. Sci. 61:1217–1236.
- Mahinsa, P., Sadeghi, M.T., and Ganji, H. 2012. Modeling and sensitivity analyses of hydrodesulfurization catalyst pellet. Pet. Coal 54:104–109.
- Marafi, A., Fukase, S., Al-Marri, M., and Stanislaus, A. 2003a. A comparative study of the effect of catalyst type on hydrotreating kinetics of Kuwaiti atmospheric residue. Energy Fuels 17:661–668.
- Marafi, A., Al-Bazzaz, H., Al-Marri, M., Maruyama, F., Absi, H.M., and Stanislaus, A. 2003b. Residual-oil hydrotreating kinetics for graded catalysts systems: effect of original and treated feedstocks. Energy Fuels 17:1191–1197.
- Marafi, A., Hauser, A., and Stanislaus, A. 2007. Deactivation patterns of Mo/Al2O3, Ni–Mo/Al2O3 and Ni–MoP/ Al2O3 catalysts in atmospheric residue hydrodesulphurization. Catal. Today 125:192–202.
- Marafi, A., Kam, E., and Stanislaus, A. 2008a. A kinetic study on non-catalytic reactions in hydroprocessing Boscan crude oil. Fuel 87:2131–2140.
- Marafi, A., Maruyama, F., Stanislaus, A., and Kam, E. 2008b. Multicatalyst system testing methodology for upgrading residual oils. Ind. Eng. Chem. Res. 47:724–741.
- Marafi, A., Stanislaus, A., and Furimsky, E. 2010. Kinetics and modeling of petroleum residues hydroprocessing. Catal. Rev. Sci. Eng. 52:204–324.
- Martínez, M.T., Benito, A.M., Callejas, M.A., and Trasobares, S. 1998a. Kinetics of sulfur removal from a liquid coal residue in thermal, hydrothermal, and hydrocatalytic cracking. Energy Fuels 12:365–370.
- Martínez, M.T., Benito, A.M., Callejas, M.A., and Trasobares, S. 1998b. Kinetics of sulfur removal from a liquid coal residue in thermal, hydrothermal, and hydrocatalytic cracking. Energy Fuels 12:365–370.
- McCoy, B., and Wang, M. 1994. Continuous-mixture fragmentation kinetics: particle size reduction and molecular cracking. Chem. Eng. Sci. 49:3773–3785.
- Mederos, F.S., Ancheyta, J., and Chen, J. 2009. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. Appl. Catal., A 355:1–19.
- Mitra-Kirtley, S., Mullins, O.C., van Elp, J., George, S.J., Chen, J., and Cramer, S.P. 1993. Determination of the

chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spec-troscopy. J. Am. Chem. Soc. 115:252–258.

- Nakamura, H., Amemiya, M., Koide, R., Hensen, E.J.M., van Santen, R.A., and Ishida, K. 2008. Development of hydrodesulfurization catalyst using comparative model feed reactions and quantum chemical studies, 18th Saudi Arabia–Japan Joint Symposium Dhahran, Saudi Arabia, November 16–17.
- Nuñez, I.M., Pachon, Z., Kafarov, V., and Resasco, D.E. 2000. Deactivation of Ni–Mo/Al2O3 catalysts aged in a commercial reactor during the hydrotreating of deasphalted vacuum residuum. Appl. Catal., A 199:263–273.
- Oleck, S.M., and Sherry, H.S. 1977. Fresh water manganese nodules as a catalyst for demetallizing and desulfurizing petroleum residua. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 16:525–528.
- Oyekunle, L.O., and Hughes, R. 1987. Catalyst deactivation during hydrodemetallization. Ind. Eng. Chem. Res. 26:1945–1950.
- Oyekunle, L.O., Ikpekri, O.B., and Jaiyeola, A. 2005. Modelling of hydrodesulfurization catalysts: II. Effect of catalyst pore structures on deactivation by metal deposits. Catal. Today 109:128–134.
- Papayannakos, N., and Marangozis, J. 1984. Kinetics of catalytic hydrodesulfurisation of a petroleum residue in a batch recycle trickle bed reactor. Chem. Eng. Sci. 39:1051–1061.
- Perego, C., and Paratello, S. 1999. Experimental methods in catalytic kinetics. Catal. Today 52:135-145.
- Philippopoulos, C., and Papayannakos, N. 1988. Intraparticle diffusional effects and kinetics of desulfurization reactions and asphaltenes cracking during catalytic hydrotreatment of a residue. Ind. Eng. Chem. Res. 27:415–420.
- Pitault, I., Fongarland, P., Koepke, D., Mitrovic, M., Ronze, D., and Forissier, M. 2005. Gas-liquid and liquid-solid mass transfers in two types of stationary catalytic basket laboratory reactor. Chem. Eng. Sci. 60:6240-6253.
- Rajagopalan, K., and Luss, D. 1979. Influence of catalyst pore size on demetallation rate. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 18:459–465.
- Ramírez, S., Ancheyta, J., Centeno, G., and Marroquín, G. 2011. Non-catalytic hydrodesulfurization and hydrodemetallization of residua. Fuel 90:3571–3576.
- Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., and Maity, S.K. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude. Catal. Today 98:151–160.
- Riazi, M.R. 1997. A continuous model for C7+ fraction characterization of petroleum fluids. Ind. Eng. Chem. Res. 36:4299–4307.
- Rodríguez, M.A., Elizalde, I., and Ancheyta, J. 2012. Modeling the performance of bench-scale reactor sustaining HDS and HDM of heavy crude oil at moderate conditions. Fuel 100:152–162.
- Sánchez, S., and Ancheyta, J. 2007. Effect of pressure on the kinetics of moderate hydrocracking of Maya crude oil. Energy Fuels 21:653–661.
- Sánchez, S., Rodríguez, M.A., and Ancheyta J. 2005. Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils. Ind. Eng. Chem. Res. 44:9409–9413.
- Scamangas, A., Papayannakos, N., and Marangozis, J. 1982. Catalytic hydrodesulfurization of a petroleum residue. Chem. Eng. Sci. 37:1810–1812.
- Shah, Y.T., and Paraskos, J.A. 1975 Criteria for axial dispersion effects in adiabatic trickle bed hydroprocessing reactors. Chem. Eng. Sci. 30:1169–1176.
- Toulhoat, H., Hudebine, D., Raybaud, P., Guillaume, D., and Kressmann, S. 2005. A new model for combined simulation of operation and optimization of catalysts in residue hydroprocessing units. Catal. Today 109:135–153.
- Trasobares, S., Callejas, M.A., Benito, A.M., Martínez, M.T., Severin, D., and Brouwer, L. 1999. Upgrading of a petroleum residue. Kinetics of Conradson carbon residue conversion. Ind. Eng. Chem. Res. 38:938–943.
- Trejo, F., and Ancheyta, J. 2005. Kinetics of asphaltenes conversion during hydrotreating of Maya crude. Catal. Today 109:99–103.
- Tyn, M.T., and Calus, W.F. 1975. Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures. J. Chem. Eng. Data 20(1):106–109.

## көрсеткіш

алкилдеу асфальтендер архипелаг түрі компоненттер құраушылар континеттік түр анықтама мұнай дистилляттары гипотетикалық құрылымдар ерімейтін және еритін физикалық қасиеттері ASTMC 1408-98 әдістемесі атмосфералық айдау атмосфералық айдау мазуты, HTSD әдісінің гидрокрекингі кинетикалық модель модель параметрлері дезактивация функциясы бағалау эксперимент нәтижесімен болжам нәтижелерін салыстыру реакция температурасы жұмыс уақыты қасиеттері реакцияның температуралық әсері реактор моделі жұмыс уақытының әсері Баррет-Джойнер-Халенда (БДХ) әдісі бойынша адсорбциялайтын және десорбциялайтын бет устел реакторы катализатордың белсенділігі сипаттамаларды анықтау С, S және металдардың тұнбасы сипаттамалардың егжей-тегжейлі сипаттамасы (сипаттамалардың егжей-тегжейлі сипаттамасын қараңыз) гидротазалау реакторы катализатордың қалдық белсенділігі улгілер құрылымдық қасиеттер стендте модельдеу тозу туралы деректер химиялық түйірлер және газдың шығуы дезактивация кисыктары модель негізіндегі болжамдармен эксперимент деректерін салыстыру ГДМ және КНМ өнімділігі

ІМР ГТ технологиясы реактордың өнімділік моделі КНМ-ның моделделген осьтік профилдері жұмыс уақыты/цикл ұзақтығы үлкен бөтелкемен сынау катализатор дезактивацияның шамамен алғандағы шкаласы және реактордың түрі сипаттамаларды анықтау белсенділік регенерациялану селективтілік тұрақтылық сыртқы қасиеттер құрылымдық қасиеттер қайнайтын қабаты бар реактор қозғалмайтын қабаты бар реактор гидротазалау белсенді металдар катализатор тасымалдағышы химиялық құрам ауыр шикі мұнай (ауыр шикі мұнайды гидротазалауды қараңыз) Майя шикі мұнайы (Майя шикі мұнайын қараңыз) механикалық қасиеттер саңылауларды өлшемдері бойынша бөлу пішіні және өлшемі жылжымалы қабаты бар реакторлар өлшенген тұнба қабаты бар реактор каталитикалық гидротазалау (ГТ) каталитикалық риформинг Коллоидтық тұрақсыздық индексін (КТИ) қараңыз кокстау процестері баяу кокстау флексикокинг флюидизацияланған кокстау коллоидтық тұрақсыздық индексі (КТИ) СоМо катализаторлары алюминий тотығы негізіндегі катализатор алюминий тотығы – титан диоксиді және алюминий тотығы – кремний диоксиді негізіндегі катализаторлар көміртегі жаңа және регенерацияланған катализаторлар ГДМ және ГДС белсенділігі ауыр мұнайды гидротазалау жоғары қысымды микроқондырғы бастапқы ылғалдау техникасы және бірге сіңдіру әдісі Перкин-Элмер ТГА 7-НТ моделі физикалық қасиеттері растрлық электрондық микроскопия Сокслет процесі термогравиметриялық талдау тиофенді сусыздандыру белсенділігі уздіксіз араластырылатын резервуарлық реактор

(CSROC) уздіксіз араластыратын реактор (CSTR) эксперименттер модель катализатордың қысқа мерзімді дезактивациясы катализаторды жүктеу және активтендіру эксперименттік қондырғы эксперимент және өнімді талдау кинетикалық модель (кинетикалық модельді қараңыз) масса алмасу бойынша шектеулер үйлестіріліп-қанықпаған учаскелер (ҮҚУ) шикі мұнайды араластыру косымша параметрлер бинарлық өзара әрекеттесу параметрі сызықтық араластыру артық функция жеңіл мұнай дистиллятты қоспалар таза араластыру қағидалары өзгергіштік қоспалардың тұтқырлығы индексі CSPOC. Үздіксіз араластырылатын резервуарлық реакторды қараңыз (CSROC) CSTR. Үздіксіз араластыратын реакторды қараңыз (CSTR) қышқыл сайттар ерекшеліктерінің егжей-тегжейлі сипаттамасы гидркрекинг белсенділігі және Бренстед қышқыл сайттары пиридиннің адсорбциясы 13С ЯМР қатты денелі спектрлері пайдаланылған және қалпына келтірілген үлгілер ΤΓΤ ТБТ-МС аймақтар және бөлінетін газдар тұзсыздандыру дизель отынымен сұйылтылған шикізат саңылаулардың орташа диаметрі катализатор тасымалдағышы ГДМ-ға қарсы ГДС құрылымдық қасиеттері мен құрамы TiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тасымалдағышындағы катализаторлар бөлінген активтендіру энергиясының модельдері (БАЭМ) ККР. Ұлғайтылған косалкы кабаты/кайнайтын кабаты бар реакторды қараңыз (ҚҚР) қайнайтын қабатты гидротазалау циклдің соңы ұлғайтылған қосалқы қабаты/қайнайтын қабаты бар реактор (ККР) артықшылықтары кемшіліктері Н-Ойл процесі ЛС-тазалау процесі КнКР. Қозғалмайтын қабаты бар реакторды қараңыз (КнКР)

бестүйірлі кинетикалық модель қозғалмайтын қабаты бар реактор (ҚнҚР) артықшылықтары каталитикалық қабаттың бітелуі кемшіліктері: катализаторлардың үлкен диаметрі мен көлемді фракциясы. Мультикаталитикалық қабат және әртүрлі суару технологиялары уш пленка теориясы жалын атомдық-абсорбциялық спектрометрия флюид-каталитикалық крекинг (ФКК) Фурье-турлендірумен ИК-спектроскопия (ФТИКС) Фридман әдісі газдандыру газды күкіртсіздендіру шайырдың тұрақтылығы ГДС. Гидрокукіртсіздендіру белсенділігін қараңыз (ГЛС) ауыр шикі мұнайды гидротазалау катализаторын дайындау катализатордың сипаттамаларын анықтау тасымаллағышты лайынлау алюминий бимодалдык тотығы гидролиздеуші агенттер аралас оксидті тасымалдағыштар ауыр мұнайдың стационарлық қабатын гидротазалау стендінде моделдеу катализатордың тозуы катализатордың дезактивациясы өнеркәсіптік реакторды моделдеу кинетикалық өлшемдер масса мен жылу теңгерімдері реакция кинетикасы масштабтау әсерін талдау реакция кинетикасын масштабтау шешім техникасы ауыр мұнайды гидротазалау ауыр мұнайды гидротазалау катализаторы колдану алгоритмі орташа қайнау температурасы каталитикалық құрылымдық қасиеттер өлшемсіз уақыт және бөлшек ішіндегі жағдай тиімділік коэффициенті эксперименттік деректер ГДМ-ның эксперименттік және болжамды конверсиясы жаңа және пайдаланылған катализаторлар бастапқы қайнау нүктесінің дистилляция қисықтары лездік саңылаулар кинетикалық модель кинетикалық параметрлер массалық баланстар металдардың мөлшері металл сульфидтерінің қалыңдығы

термодинамикалық және тасымалдау қасиеттері тасымалдау қасиеттері ауыр мұнай АМИ градустарындағы тығыздығы асфальтендер архипелаг түрі компоненттер құраушылар континеттік түр мұнай дистилляттары гипотетикалық құрылымдар ерімейтін және еритін физикалық қасиеттері талдау битум кокс түзілу аса ауыр шикі мұнай ауыр және парафинді мұнай мальтендер мұнай өңдеу зауыты алкилдеу атмосфералық немесе бастапқы айдау каталитикалық ГТ каталитикалық риформинг кокстау процестері тұзсыздандыру қайнайтын қабатты гидротазалау ФКК стационарлық қабатты гидротазалау газдандыру газды күкіртсіздендіру гидробұзылу үрдісі изомерлеу сұйықтықты күкіртсіздендіру жылжымалы қабатты гидротазалау полимерлеуші қондырғы ККОС EAC өлшенген тұнба қабатын гидротазалау еріткішпен экстракциялау және депарафиндеу қышқыл суды өңдеу вакуумдық немесе қайталама айдау висбрекинг (тұтқырлықты төмендету) физикалық және химиялық қасиеттері SARA талдауы тұрақтылық және үйлесімділік асфальтендер сипаттамалары де Бура диаграммасы анықтама тікелей сынау әдістері Heithaus титрлеу әдісі (Р-мәні) жанама сынау әдістері ішкі тұрақтылық (S-мәні) САРА талдауы

тұтқырлық аддитивті қасиеттер шикі мұнайды араластыру шикі мұнай аддитивті емес қасиеттер Heithaus титрлеу әдісі (Р-мәні) тұнықтығы жоғары электрондардың энергия шығынының спектроскопиясы (ТЖЭЭШС) жоғары температуралы моделдеу дистилляциясы (HTSD) ыстық сүзу тесті ТЖЭЭШС. Тұнықтығы жоғары электрондардың энергия шығынының спектроскопиясын қараңыз (ТЖЭЭШС) HTSD. Жоғары температуралы моделдеу дистилляциясын қараңыз (HTSD) гидрокукіртсіздендіру белсенділігі (ГДС) жаңа және пайдаланылған катализаторлар көміртек және ванадий шөгінділері кокс және ванадий шөгіндісі эксперименттер саңылауларды өлшемдері бойынша бөлу касиеттері құрылымдық қасиеттер дизельді отын NiMo касиеттері тікелей айдалатын дизельді отын: эксперименттер май температура және реакция аймағы регенерацияланған катализаторлармен салыстырғанда пайдаланылған катализаторлар тиофен гидротазалау катализаторларының дезактивациясы каталитикалық реакция қышқыл учаскелері активтенген сутегі асфальтендер катализатор бөлшектері және саңылаулар құрылымы шикізатты талдау еркін радикалдар ГДМ-мен салыстырғанда ГДА ГДС және ГДА ауыр және жеңіл фракциялар шикізаттың гидродеметаллизациясы азотты алып тастау құрылымдық ақпарат РКС артықшылықтары кемшіліктері Н-Ойл процесі ЛС-тазалау процесі КнКР артықшылықтары

каталитикалық қабаттың бітелуі кемшіліктері улкен диаметрлі және бос фракциялы катализаторлар мультикаталитикалық қабат және әртүрлі суару технологиялары уш пленка теориясы ЖыКР механизмдер адсорбция-десорбция изотермалары катализатордың қасиеттері және процесс шарттары кокс металдармен қайтымсыз улану сутегінің парциалды қысымы саңылаулардың бітелуі саңылаулар өлшемінің өзгеруі квази-қайтымсыз радиалды концентрация профильдері кайтымлы катализатор дезактивациясының S-тәрізді профилі қалыптасқан деңгей ванадил этиопорфиринмен процестің айнымалылары шикізат түрі Н\_/мұнай қатынасы және газдың кері айналу жылдамдығы сутегі қысымы реакция температурасы шикізаттың көлемді жылдамдығы және беру жылдамдығы температура сутегінің жалпы қысымы және парциалды қысымы ӨТКР артықшылықтары кемшіліктері үлгілік жеңілдетілген процесс жылу реакциясы кокс түзілу коллоидтық тұрақтылық ядро агрегациясы индукциялық кезең мезофазалы түзілу бақылау аспалы-ядросы бар модель фазалық инверсия мұнайдың реологиялық өзгерістері температура гидробұзылу үрдісі акваконверсия HYCAR өнеркәсіптік реакторды моделдеу КМ осьтік бейнесі салқындату жылдамдығы реактор құрылғысы реактор конструкциясының әсері уақыт бойынша өзгеретін осьтік температура

профилдері изомерлеу кинетикалық модель катализатор мен шикізаттың қасиеттері CSROC моделі пайдалы әсер ету және байланыс тиімділігі коэффициенттері өнімдердің эксперименттік және есептік құрамы бес түйір Тиле жалпыланған модулі қалдық гидрокрекингі гидрокрекинг жолдары ішкі диффузиялық шектеулер кинетикалық параметрлер ССКЖ нысаналы функция оң және теріс қалдық мәндері өнімнің құрамы статистикалық талдау екі және үш түйір сұйықтықты күкіртсіздендіру төмен энергия электрондарының дифракциясы (ТЭЭЛ) массалық баланстар өлшемсіз айнымалылар металл сульфидтерінің шөгінділері металл сульфидінің қосылыстарын көтеретін молекулалар саңылаулардың бітелуі реактор және идеалданған саңылаулы катализатор ең жоғары рұқсат етілетін температура (ЕРТ) Майя шикі мұнайы катализатордың белсенді учаскелері және белсенділігі көміртегі мен металл шөгіндісі катализаторлардың сипаттамалары химиялық талдау және құрылымдық қасиеттер шикізаттың қасиеттері ТЖЖЭМ сипаттамаларын анықтау ЯМР сипаттамаларын анықтау дайындау РЭМ-ЭДС талдауы сульфидті катализатордың белсенділігін сынау курамы дизель отынымен сұйылтылған шикізат саңылаулардың орташа диаметрі катализатор тасымалдағышы ГДМ-ға қарсы ГДС құрылымдық қасиеттері мен құрамы ТіО<sub>2</sub>-Аl<sub>2</sub>О<sub>2</sub> тасымалдағышындағы катализаторлар шикізат және сипаттамаларды анықтау әдістері катализаторды жүктеу және алдын ала өңдеу сұйылтылған шикізат нафты Майя таза шикі мұнайы пайдаланылған катализатор

катализатордың тұрақтылығы сипаттамаларды анықтау кокс түзілуіне қарсы жаңа катализаторлар саңылауларды өлшемі бойынша бөлу және адсорбция-десорбция изотермалары никельге қарсы ванадийді алып тастау саңылаулар дезактивациясын жартылай сандық талдау (саңылаулар аузының бітелуін қараңыз) пайдаланылған СоМо/Аl<sub>2</sub>О<sub>2</sub> катализаторы ванадий профилдері, РЭМ-ЭДРА талдау өрнектердің рентгендік дифракциясы катализатордағы металдар (КМ) циклдің ортасы Миура әдісі катализатордың дезактивациясын модельдеу атмосфералық айдау мазуты, дезактивация функциясының гидрокрекингі бағалау HTSD әдісі кинетикалық модель эксперимент нәтижесімен болжам нәтижелерін салыстыру қасиеттері реакция температурасы реактор моделі цикл уақытының әсері ΠУ каталитикалық гидротазалау шикізаттың әртүрлі мұнайлы түрлері кемшіліктері циклдің соңы ауыр фракциялар, коммерциялық катализатордың КМ осьтік профилдері эксперименттік қондырғы және рәсім ГДМ және ГДС белсенділігінің профилдері ГДС дезактивация функциясы қоспаларды жою металдың жиналуы физикалық және химиялық қасиеттері реакция шарттары үлгінің сипаттамаларын анықтау V және С шөгіндісі ауыр мұнайдың стационарлық қабатын гидротазалау стендте модельдеу катализатордың тозуы катализатордың дезактивациясы өнеркәсіптік реакторды моделдеу кинетикалық өлшемдер масса мен жылу теңгерімдері реакция кинетикасы масштабтау әсерін талдау реакция кинетикасын масштабтау шешім техникасы ауыр мұнайды гидротазалау катализаторы

колдану алгоритмі орташа қайнау температурасы каталитикалық құрылымдық қасиеттер өлшемсіз уақыт және бөлшек ішіндегі жағдай тиімділік коэффициенті эксперименттік деректер ГДМ-ның эксперименттік және болжамды конверсиясы жаңа және пайдаланылған катализаторлар бастапқы қайнау нүктесінің дистилляция қисықтары лездік саңылаулар кинетикалық моделдеу кинетикалық параметрлер массалық баланстар металдардың мөлшері металл сульфидтерінің қалыңдығы термодинамикалық және тасымалдау қасиеттері тасымалдау қасиеттері гидротазалау шоғырланған тәсіл EPT КМ циклдің ортасы каталитикалық емес гидротазалау параллель жылу және каталитикалық гидротазалау катализатордың дезактивация параметрлері тұрақты араластырылатын реактор моделі H<sub>a</sub>S тиімділік коэффициенттері эксперименттік қондырғы эксперименттік және есептік конверсиялар эксперимент және өнімді талдау кинетикалык параметрлер моделдік жорамалдар моделдік тұжырымдау моделдік шешім саңылауларды бұғаттау механизмі катализатордың қысқа мерзімді дезактивациясы катализаторды жүктеу және активтендіру эксперименттік қондырғы эксперимент және өнімді талдау кинетикалық моделдеу (кинетикалық моделді караныз) масса алмасу бойынша шектеулер учаскелерді жабу механизмі циклдің басы үш кезеңді тәсіл (үш кезеңді тәсілді қараңыз) жылжымалы қабатты гидротазалау жылжымалы қабаты бар реактор (ЖыҚР) NiMo/SiO<sub>2</sub> –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы атомдық абсорбция Көміртегі шөгіндісінің Фурье-түрлендірумен ИКспектроскопиясы сипаттамаларды анықтау
сульфидті фаза гидрокрекинг улгілер растрлық электрондық микроскопия құрылымдық қасиеттер ядролық магниттік резонанс (ЯМР) мұнай өңдеу зауыты алкилдеу атмосфералық немесе бастапқы айдау каталитикалық ГТ каталитикалық риформинг кокстау процестері тұзсыздандыру қайнайтын қабатты гидротазалау ФКК стационарлық қабатты гидротазалау газдандыру газды күкіртсіздендіру гидробұзылу үрдісі изомерлеу сұйықтықты күкіртсіздендіру жылжымалы қабатты гидротазалау Полимерлеуші қондырғы ККОС EAC өлшенген тұнба қабатын гидротазалау еріткішпен экстракциялау және депарафиндеу қышқыл суды өңдеу вакуумдық немесе қайталама айдау висбрекинг (тұтқырлықтың төмендеуі / бұзылуы) Полимерлеуші қондырғы саңылаулардың бітелуі БДХ адсорбция және десорбция бетінің учаскелері сияға арналған көпіршік тәрізді абсолюттік аудандар изотермасы азоттың адсорбция-десорбция изотермалары бастапқы айдау псевдогомогенді модель Раман спектрометриясы қалдық шикізаттың каткрекингі (КШКК) масштабтау әсерін талдау катализаторды сулау тиімділігі моделдік болжамдармен салыстырғанда жартылай өнеркәсіптік қондырғы деректері растрлық электрондық микроскопия (РЭМ) қайталама айдау РЭМ-ЭДС талдауы көміртегі және метал шөгіндісі, Майя шикі мұнайы ГДК реакциясы және металл-сульфидті шөгінді бөлшектері микрокондырғының пайдаланылған катализаторы пайдаланылған катализаторды тәжірибелік орнату радиалды талдау беттік экструдаттар V және Ni порфиринді молекулалар

сипаттамаларды анықтау әдістері катализатордың қысқа мерзімді дезактивациясы катализаторды жүктеу және активтендіру эксперименттік қондырғы эксперимент және өнімді талдау кинетикалық моделдеу (кинетикалық моделді қараңыз) масса алмасу бойынша шектеулер өлшенген тұнба қабатын гидротазалау өлшенген тұнба қабаты бар реактор (ӨТҚР) артыкшылыктары кемшіліктері улгілік жеңілдетілген процесс еріткішпен асфальтсыздандыру (ЕАС) еріткішпен экстракциялау және депарафиндеу қышқыл суды өңдеу пайдаланылған катализатор устел реакторы катализатордың белсенділігі сипаттамаларды анықтау С, S және металдардың тұнбасы сипаттамалардың егжей-тегжейлі сипаттамасы (сипаттамалардың егжей-тегжейлі сипаттамасын қараңыз) гидротазалау реакторы катализатордың қалдық белсенділігі улгілер құрылымдық қасиеттер көміртегі және метал шөгіндісі, Майя шикі мұнайы катализаторлардың сипаттамалары химиялық талдау және құрылымдық қасиеттер шикізаттың қасиеттері ТЖЖЭМ сипаттамаларын анықтау ЯМР сипаттамаларын анықтау дайындау РЭМ-ЭДС талдауы сульфидті катализатордың белсенділігін сынау себептері сипаттамаларды анықтау әдістері ЯМР Раман спектрометриясы Сканерлеуші электрондық микроскоппен (РЭМ-ЭРС) энергия таратушы рентгендік талдау ТГТ (Термогравиметриялық талдауларды (ТГТ) караныз) ТБТ Сокслеттің типтік аппараты СоМо катализаторлары алюминий тотығы негізінлегі катализатор алюминий тотығы – титан диоксиді және алюминий тотығы – кремний диоксиді негізіндегі катализаторлар көміртегі жаңа және регенерацияланған катализаторлар ГДМ және ГДС белсенділігі

ауыр мұнайды гидротазалау жоғары қысымды микроқондырғы бастапқы ылғалдау техникасы және бірге сіңдіру әдісі Перкин-Элмер ТГА 7-НТ моделі физикалық қасиеттері растрлық электрондық микроскопия Сокслет процесі термогравиметриялық талдау тиофенді сусыздандыру белсенділігі ГДС (Гидрокукіртсіздендіру белсенділігін (ГДС) қараңыз) NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> атомдық абсорбция Фурье түрлендірумен инфрақызыл спектроскопия гидрокрекинг үлгілер растрлық электрондық микроскопия құрылымдық қасиеттер дақ әдісімен сынау ӨТҚР. өлшенген тұнба қабаты бар реакторды қараңыз (OTKP) тікелей айдалатын дизельді отын. тікелей айдайтын дизельді отынды қараңыз жиынтық тұрақтылық кестесі (ЖТК) циклдің басы (циклдік басы) тікелей айдалатын дизельді отын: эксперименттер мұнай температура және реакция аймағы регенерацияланған катализаторлармен салыстырғанда пайдаланылған катализаторлар рентген сәулесін сіңіруді зерттеуге арналған ұзын жұқа құрылым (РССЗҰЖҚ) температура-бағдарламаланатын адсорбция (ТБА) температуралық-бағдарламаланатын десорбция (ТБД) температуралық-бағдарламаланған тотығу (ТБТ) сульфидтерді температуралық-бағдарламаланған қалпына келтіру (ТБҚ-С) ТГТ. Термогравиметриялық талдауларды (ТГТ) қараңыз термогравиметриялық талдау термогравиметриялық талдау (ТГТ) кокстау кинетикасы активтендіру энергиясы және экспоненциалды фактор ксилолды эквивалентке сынау БАЭМ

әртүрлі жылыту жылдамдықтары дифференциалдық әдіс Фридман әдісі Фридман рәсімі бастапқы реакция жылдамдығы интегралды әдіс кинетикалық параметрлер Миура әдісі изотермиялық емес кинетика сызықтық емес немесе циклдік қыздыру әдістері кезендер асфальтендердің ұшып кетуі эксперименттер изотермиялық емес техника уш кезеңді тәсіл катализатор бөлшектерінің диаметрі дезактивация моделі болжамдар әзірлеу диффузиялық кедергілер моделдік шешім эксперименттік қондырғы модельдің бастапқы және оңтайлы параметрлері никель, ванадий және күкіртті алып тастау моделденген нәтижелер I және II типті учаскелер цикл уақыты (ЦУ) атмосфералық айдау мазуты, гидрокрекинг стендте модельдеу ГДНи дезактивация функциясы никель, ванадий және күкіртті алып тастау ТБА. температура-бағдарламаланатын адсорбцияны қараңыз (ТБА) ТБД. Температуралық-бағдарламаланатын десорбция ны қараңыз (ТБД) ТБТ. Температуралық-бағдарламаланған тотығуды қараңыз (ТБТ) жарық түсіретін электрондық микроскопия (ЖТЭМ) трапеция тәрізді қағидаларды интеграциялау әдісі суармалы қабаты бар реактор (СҚР) вакуумды дистилляция висбрекинг (тұтқырлықты төмендету) рентгендік фотоэлектронды спектроскопия (РФС)

дифференциалдық-айырымдық әдіс