

УДК 544.478.1

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.21

**ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ  
ТЕТРАХЛОРАЛЮМИНАТА НАТРИЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОГЕНОЛИЗА  
ГЕКСИЛМЕРКАПТАНА****© С. Р. Сахибгареев<sup>1\*</sup>, М. А. Цадкин<sup>2</sup>,  
А. Д. Бадикова<sup>1</sup>, Е. В. Осипенко<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.<sup>2</sup>Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

\*Тел.: +7 (967) 788 48 66.

\*Email: samat.sax2014@yandex.ru

Сейчас в мировой промышленности довольно определенно обозначились два аспекта: проблемы химии и технологии органических соединений серы. Первый всецело связан с задачей получения высококачественных нефтепродуктов из сернистых и высоко сернистых нефтей, второй с получением серосодержащих химикатов. С любой точки рассмотрения этого вопроса необходимо знать фракционный состав сераорганических соединений.

В настоящее время актуальной является задача проведения процесса гидрогенолиза серосодержащих соединений нефти в виду большой сырьевой базы сернистой нефти на территории нашей страны.

Сераорганические соединения в нефти присутствуют в качестве компонентов очень сложных смесей, состоящих главным образом из метановых, нафтеновых, ароматических углеводородов сернистых соединений. Последние могут быть представлены сульфидами, тиофенами, меркаптанами и дисульфидами. В среднем количество сульфидов составляет 50–70% от общего количества серосодержащих соединений.

В ходе экспериментов была установлена зависимость каталитической активности катализаторов и каталитических систем гидрообессеривания от времени, температуры процесса. В результате проделанной работы получили качественно новую каталитическую систему на основе неорганических хлоридов. Экспериментально была подтверждена каталитическая активность новой каталитической системы, и показана целесообразность использования данной системы в процессах гидрообессеривания нефти. Параллельно были исследованы различные добавки, позволяющие улучшить каталитическую способность катализаторов гидрообессеривания.

Было показано, что катализатор ионной природы  $KAlCl_4$  проявляет высокую эффективность в процессе гидрообессеривания снижая общую серу в газовом конденсате с 0,62% масс. до 0,02% масс. Катализатор активен в мягких условиях:  $T = 220$  °С, при атмосферном давлении и без подачи водорода в зону реакции.

Добавки  $KCl$  и  $ZnCl_2$  к катализатору  $NaAlCl_4$  приводят к синергическому эффекту в отношении реакций гидрогенолиза гексилмеркаптана при соотношении  $KCl:NaAlCl_4 = 0,15:1$  мольных долей и  $ZnCl_2:NaAlCl_4 = 0,05:1$  мольных долей. При этом степень десульфирования гексилмеркаптана увеличивается на 9,52 и 65,36%, соответственно. Использование добавок  $KCl$  и  $ZnCl_2$  в сравнении с индивидуальным катализатором  $NaAlCl_4$  снижает образование асфальтосмолистых веществ в процессе гидрогенолиза гексилмеркаптана на 26,5 и 63%, соответственно.

**Ключевые слова:** гидрообессеривание, катализ, каталитическая система, сернистые нефти.

**Введение**

В промышленности в настоящее время не существует достаточно эффективных дешевых способов каталитического обессеривания нефтепродуктов [1–3].

Для того чтобы решить данную задачу были изучены активности комплексных катализаторов ионного типа  $MeAlCl_4$  ( $Me = Li, Na, K$ ), приготовленных на основе стехиометрических количеств хлорида алюминия и хлоридов щелочных металлов в процессах гидрообессеривания нефтепродуктов [4].

В процессе гидрообессеривания под действием  $MeAlCl_4$  происходит удаление серы из сераорганических соединений в виде сероводорода. В продуктах реакции обнаружено содержание олефиновых углеводородов и появление ароматических углеводородов, в частности бензола, толуола, этилбензола, орто-, пара-, мета-ксилола. Экспериментально выяснено, что по активности в отношении гидрогенизации сероорганических соединений изученные катализаторы располагаются в ряд:  $NaAlCl_4 > KAlCl_4$ , что обусловлено снижением кислотной силы солей.

### Экспериментальная часть

Гидрообессеривание нефтяных фракций проводили в трубчатом реакторе проточного типа [5]. Сырье с помощью перистальтического насоса подавали в верхнюю часть реактора, заполненного стационарным слоем катализатора. Температура в реакторе поддерживалась с помощью термопары, выведенной на потенциометр – она составляла 200–220 °С. После прохождения через реактор продукты реакции поступали в сепаратор, снабженный водяной рубашкой для разделения жидких и газообразных продуктов. Жидкие продукты отбирали из сепаратора через нижний штуцер, а газообразные поступали в холодильник с водяной рубашкой в газосборник.

Для проведения процесса каталитического обессеривания модельной смеси готовили 10%-ный раствор гексилмеркаптана в додекане. Соотношение катализатор: сырье составляло 1:4. Опыты по химическому моделированию проводились в стеклянном реакторе объемом 50 см<sup>3</sup> над расплавом катализатора [6–7].

### Обсуждение результатов

Для получения высококачественных моторных топлив из сернистого газового конденсата необхо-

димо использовать катализаторы на основе аквакомплексов двойных солей. Для получения такого сырья использовали катализатор  $KAlCl_4$  – тетра-хлоралюминат калия. Преимуществом катализатора является возможность проведения процесса в относительно мягких условиях (220 °С)

Полученные результаты свидетельствуют о высокой селективности  $KAlCl_4$  в процессе гидрообессеривания газовых конденсатов. Степень обессеривания газового конденсата Октябрьского месторождения достигает 97% масс. при 200 °С и скорости подачи 3 час<sup>-1</sup>. (табл. 1).

Наиболее эффективным в плане активности является катализатор  $NaAlCl_4$ , обеспечивающих достаточно высокие степени превращения сероорганических соединений с одновременно малым межрегенерационным периодом. Поэтому моделирование процесса гидрообессеривания с целью путей повышения качества нефтепродуктов проводили на натриевом катализаторе, а в качестве смягчающей кислотную силу добавки использовали  $KCl$ . Моделирование процесса дисульфирования проводили с использованием гексилмеркаптана, т.к. сера в газовых конденсатах в основном представлена в виде тиолов.

Таблица 1

Результаты гидрообессеривания нефти на катализаторе  $KAlCl_4$ 

Температурный режим		Через один час работы катализатора	Через 10 часов работы катализатора
200 °С	Содержание непрореаг. серы %	0.02	0.05
	Степень обессеривания	97.06	92.65
220 °С	Содержание непрореаг. серы %	0.03	0.06
	Степень обессеривания	95.16	90.32

Таблица 2

Влияние добавки  $KCl$  к индивидуальному катализатору  $NaAlCl_4$  на степень гидрообессеривания гексилмеркаптана в додекане

Соотношение компонентов в катализаторе, мольн. доли $NaCl:AlCl_3:KCl$	Содержание серы, % масс.	Степень обессеривания, %
1:01	1.73	89.63
1:1:0.05	1.96	19.48
1:1:0.10	1.58	15.15
1:1:0.15	2.01	31.6
1:1:0.20	2.01	12.99
1:1:0.25	2.01	12.55
1:1:0.30	1.85	19.91
1:1.7:0	0.28	87.88
1:1.7:0.05	1.4	39.4
1:1.7:0.10	1.55	32.9
1:1.7:0.15	1.9	27.75
1:1.7:0.20	1.33	42.42
1:1.7:0.25	1.44	37.66
1:1.7:0.30	1.65	28.57

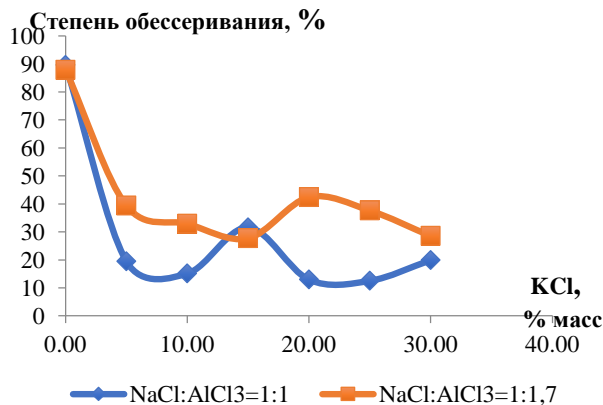


Рис. 1. Влияние добавки KCl к индивидуальному катализатору NaAlCl<sub>4</sub> на степень гидрообессеривания гексилмеркаптана в додекане

Из экспериментальных данных видно, что повышение концентрации серы в додекане до 2.31% приводит к резкому снижению степени обессеривания (с 89.32% до 22.08%), что обусловлено дезактивацией кислотных центров электрофильных катализаторов за счет комплексообразования с гетероатомами серы органических соединений. Из табл. 2 и рис. 1 видно, что введение KCl к катализатору NaAlCl<sub>4</sub> в количестве 5 и 10% масс. не повышает активности катализатора в процессе гидрообессеривания. А добавка в количестве 15% масс. приводит к некоторому улучшению показателей. Вклад вторичных процессов при этом невелик. Содержание асфальтосмолистых веществ на катализаторе составляет 2.55% масс.. Содержание асфальтосмолистых на индивидуальном катализаторе NaAlCl<sub>4</sub> в этих же условиях (T=200 °C, t=90 мин.) составляет 3.47% масс. Кроме того были проведены опыты на катализаторе NaAlCl<sub>4</sub> с мольными соотношениями

компонентов NaCl:AlCl<sub>3</sub>=1:1.7. Избыточное содержание AlCl<sub>3</sub> в катализаторе привело к резкому увеличению степени гидрообессеривания – 87.88%. Но повысился вклад вторичных процессов, так содержание асфальтосмолистых веществ на катализаторе, за 90 мин. работы составляет при T=200 °C – 12.78% масс.

Введение добавки KCl в каталитическую систему NaAlCl<sub>4</sub> при соотношении NaCl:AlCl<sub>3</sub>=1:1.7 в количестве 20% масс. сопровождается увеличением дисульфирования гексилмеркаптана по сравнению с использованием NaAlCl<sub>4</sub> с эквивалентным соотношением компонентов без добавки. Отмечено подавление вторичных процессов – асфальтосмолистых на катализаторе 4.34% масс. Таким образом, введение добавок KCl приводит к незначительному синергическому эффекту в отношении реакций гидрогенолиза, но к существенному подавлению протекания вторичных процессов, что ведет к увеличению межрегенерационного цикла катализатора.

Таблица 3

Влияние добавки ZnCl<sub>2</sub> к индивидуальному катализатору NaAlCl<sub>4</sub> на степень гидрообессеривания гексилмеркаптана в додекане

Соотношение компонентов в катализаторе, мольн. доли NaCl:AlCl <sub>3</sub> :ZnCl <sub>2</sub>	Содержание серы, % масс.	Степень обессеривания, %
1:1:0.05	0.29	87.44
1:1:0.10	0.96	60.61
1:1:0.15	1.16	49.78
1:1:0.20	1.2	48.05
1:1:0.25	1.42	38.53
1:1:0.30	1.59	31.17
1:1.7:0.05	1.86	19.48
1:1.7:0.10	1.82	21.21
1:1.7:0.15	0.56	75.76
1:1.7:0.20	0.66	71.42
1:1.7:0.25	0.75	69.26
1:1.7:0.30	1.25	45.89

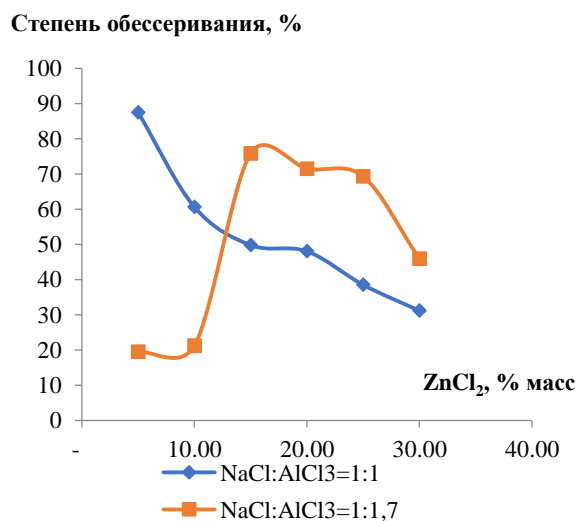


Рис. 2. Влияние добавки KCl к индивидуальному катализатору NaAlCl<sub>4</sub> на степень гидрообессеривания гексилмеркаптана в додекане.

Добавки хлорида цинка, который, как известно, используют в качестве катализатора электрофильных процессов, вводили в состав катализаторов с целью повышения глубины удаления сероорганических и октанового числа продуктов гидрообессеривания. Введение ZnCl<sub>2</sub> к катализатору NaAlCl<sub>4</sub> в количествах: 5, 10, 15, 20, 25, 30% масс. (табл. 3, рис. 2) сопровождается резким увеличением глубины обессеривания. Введение 5% масс. добавки ZnCl<sub>2</sub> приводит к резкому повышению степени сероочистки. Содержание асфальтосмолистых на катализаторе при 200 °С за 90 мин. работы составляет 1.25% на массу катализатора, что на 63% меньше, чем в случае индивидуального NaAlCl<sub>4</sub>. Однако дальнейшее повышение количества добавки (выше 10% масс.) не увеличивает степень обессеривания. Таким образом максимальный эффект достигнут при соотношении ZnCl<sub>2</sub>:NaAlCl<sub>4</sub>=0,05:1 мольн. долей.

В случае использования NaAlCl<sub>4</sub> с избытком AlCl<sub>3</sub> (NaCl:AlCl<sub>3</sub> = 1:1.7 мольн. долей) и синергической добавки ZnCl<sub>2</sub> процесс гидрогенолиза сопровождается максимальным десульфированием при соотношении NaAlCl<sub>4</sub>:ZnCl<sub>2</sub> = 1:0.15. Содержание асфальтосмолистых веществ на катализаторе в процессе реакции составляет 1.78% на массу катализатора.

Таким образом, высокая активность добавок ZnCl<sub>2</sub> в реакциях десульфирования и способность нивелировать вторичные процессы дают возможность использовать ZnCl<sub>2</sub>, как промотор к катализатору NaAlCl<sub>4</sub> с целью достижения высоких степеней превращения сероорганических соединений и увеличения межрегенерационного цикла катализатора и некоторого повышения качества продуктов гидроочистки.

### Выводы

Катализатор ионной природы KAlCl<sub>4</sub> проявляет высокую эффективность в процессе гидрообессерива-

ния снижая общую серу в газовом конденсате с 0.62 % масс. до 0.02% масс. Катализатор активен в мягких условиях: T= 220 °С, при атмосферном давлении и без подачи водорода в зону реакции.

Добавки KCl и ZnCl<sub>2</sub> к катализатору NaAlCl<sub>4</sub> приводят к синергическому эффекту в отношении реакций гидрогенолиза гексилмеркаптана при соотношении KCl:NaAlCl<sub>4</sub> = 0.15:1 мольных долей и ZnCl<sub>2</sub>:NaAlCl<sub>4</sub> = 0.05:1 мольных долей. При этом степень десульфирования гексилмеркаптана увеличивается на 9.52 и 65.36% соответственно. Использование добавок KCl и ZnCl<sub>2</sub> в сравнении с индивидуальным катализатором NaAlCl<sub>4</sub> снижает образование асфальтосмолистых веществ в процессе гидрогенолиза гексилмеркаптана на 26.5 и 63% соответственно.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Цадкин М. А., Бадикова А. Д. Пиролиз бензина в присутствии хлоридов металлов // Вестник БашГУ. 2015. Т. 20, №4. С. 1198–1200.
2. Kondrasheva N. K., Vasil'ev V. V., Boitsova A. A. Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega Oil // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. №6. P. 663–669.
3. Eletsky P. M., Mironenko O. O., Selishcheva S. A., Yakovlev V. A. Investigation of heavy oil catalytic steam cracking with dispersed catalysts. Choice of the optimal mode for steam cracking without catalyst // Catalysis in industry. 2016. №1. P. 50–56.
4. Kolesov S. V., Tsadkin M. A., Gimaev R. N. Development of pyrolysis catalysts based on barium chloride for industrial applications // Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol. 76. №3. Pp. 422–429.
5. Khalafova I. A., Guseinova A. D., Poladov F. M., Yunusov S. G. Catalytic upgrading of coking gasoline fraction // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2012. №4. Pp. 24.
6. Abdul H. A-K M., Karim K. E. Fluid catalytic cracking of petroleum fraction (vacuum gas oil) to produce gasoline
7. Афанасьева Ю. И., Кривцова Н. И., Иванчина Э. Д., Занин И. К., Татаурщиков А. А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // Известия Томского политех. ун-та. 2012. Т. 321. №3. С. 121–125.

Поступила в редакцию 23.11.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.21

**INFLUENCE OF SOME ADDITIVES ON THE CATALYTIC ACTIVITY  
OF SODIUM TETRAHLORALUMINATE IN THE PROCESS  
OF HYDROGENOLYSIS OF HEXYLMERCAPTAN**

© S. R. Sakhigareev<sup>1\*</sup>, M. A. Tsadkin<sup>2</sup>, A. D. Badikova<sup>1</sup>, E. V. Osipenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ufa State Petroleum Technological University  
1 Kosmonavtov Street, 450064 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>2</sup>*Bashkir State University  
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Phone: +7 (967) 788 48 66.*

*\*Email: samat.sax2014@yandex.ru*

Recently in the world industry, two aspects of the problem of chemistry and technology of organic sulfur compounds became quite clearly identified. The first one is entirely related to the problem of obtaining high-quality petroleum products from sulfurous and high-sulfurous oils. The second aspect is related to the production of sulfur-containing chemicals. From any point of consideration of these issues, it is necessary to know the fractional composition of organosulfur compounds. At present, the task of carrying out the process of hydrogenolysis of sulfur-containing oil compounds is urgent for Russian science due to the large raw material base of sulphurous oil on the territory of Russia. Organosulfur compounds in oil are present as components of very complex mixtures consisting mainly of methane, naphthenic, aromatic hydrocarbons, sulfur compounds. The latter can be represented by sulfides, thiophenes, mercaptans, and disulfides. On average, the amount of sulfides is 50–70% of the total amount of sulfur-containing compounds. In the course of the experiments, the dependence of the catalytic activity of catalysts and catalytic hydrodesulfurization systems on time and process temperature was established. As a result of the study, a qualitatively new catalytic system based on inorganic chlorides was obtained. The catalytic activity of the new catalytic system was experimentally confirmed, and the expediency of using this system in the processes of oil hydrodesulfurization was shown. In parallel, various additives were studied to improve the catalytic ability of hydrodesulfurization catalysts. It was shown that the catalyst of ionic nature  $\text{KAlCl}_4$  exhibits high efficiency in the hydrodesulfurization process, reducing the total sulfur in the gas condensate from 0.62 wt% up to 0.02% of the mass. The catalyst is active under mild conditions ( $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$  at atmospheric pressure) and without hydrogen supply to the reaction zone. The addition of  $\text{KCl}$  and  $\text{ZnCl}_2$  to the  $\text{NaAlCl}_4$  catalyst leads to a synergistic effect with respect to the hydrogenolysis reactions of hexyl mercaptan at the ratio of  $\text{KCl} : \text{NaAlCl}_4 = 0.15 : 1$  molar fractions and  $\text{ZnCl}_2 : \text{NaAlCl}_4 = 0.05 : 1$  molar fractions. In this case, the degree of desulfurization of hexyl mercaptan increases by 9.52% and 65.36%, respectively. The use of  $\text{KCl}$  and  $\text{ZnCl}_2$  additives in comparison with single  $\text{NaAlCl}_4$  catalyst reduces the formation of asphalt-resinous substances in the process of hexylmercaptan hydrogenolysis by 26.5% and 63%, respectively.

**Keywords:** hydrodesulfurization, catalysis, catalytic system, sulfurous oils.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Tsadkin M. A., Badikova A. D. Vestnik BashGU. 2015. Vol. 20, No. 4. Pp. 1198–1200.
2. Kondrasheva N. K., Vasil'ev V. V., Boitsova A. A. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. No. 6. Pp. 663–669.
3. Eletsky P. M., Mironenko O. O., Selishcheva S. A., Yakovlev V. A. Catalysis in industry. 2016. No. 1. Pp. 50–56.
4. Kolesov S. V., Tsadkin M. A., Gimaev R. N. Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol. 76. No. 3. Pp. 422–429.
5. Khalafova I. A., Guseinova A. D., Poladov F. M., Yunusov S. G. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2012. No. 4. Pp. 24.
6. Abdul H. A-K M., Karim K. E. Fluid catalytic cracking of petroleum fraction (vacuum gas oil) to produce gasoline
7. Afanas'eva Yu. I., Krivtsova N. I., Ivanchina E. D., Zanin I. K. Izvestiya Tomskogo politekh. un-ta. 2012. Vol. 321. No. 3. Pp. 121–125.

*Received 23.11.2020.*