

Б. ТУКТИН

ГИДРООЧИСТКА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ АЛЮМОНИКЕЛЬМОЛИБДЕНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПФК-5

Разработан новый наноразмерный модифицированный алюмоникельмолибденовый катализатор ПФК-5 для глубокой гидроочистки дизельных фракций нефти. Проведены испытания катализатора в лабораторной и укрупненно-пилотной установках при широком варьировании температуры, давления и объемной скорости подачи сырья. Исследованы физико-химические свойства катализатора.

В настоящее время ужесточаются требования к дизельному топливу по содержанию серы, что вызвано необходимостью сокращения выбросов оксидов серы, азота и других вредных веществ, поступающих в атмосферу с выхлопными газами. Согласно требованию Европейского стандарта EN 590 содержание серы в дизельном топливе не должно превышать 0,035%. Актуальной задачей является получение высококачественных дизельных топлив со сверхнизким содержанием серы (50 ppm и менее).

Эффективность процессов гидроочистки, в основном, определяется свойствами применяемых катализаторов [1–3]. Существующие катализаторы гидроочистки не удовлетворяют возросшим требованиям к качеству моторных топлив. Для проведения глубокой гидроочистки различных фракций нефти необходимо применение новых эффективных катализаторов и технологий. В различных странах мира проводится активный поиск и разработка новых катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций и усовершенствуется технология производства моторных топлив. При этом большое внимание уделяется разработке катализатора гидроочистки для определенного вида нефтепродукта.

Экспериментальная часть

Катализатор ПФК-5 готовили пропиткой смеси оксида алюминия и цеолита водными растворами нитрата никеля, парамолибдата аммония и введением модифицирующих добавок. Катализатор имеет следующие характеристики: удельная поверхность, измеренная методом БЭТ – 290 м²/г, суммарный объем пор 0,58 см³/г, механическая прочность на раздавливание 42,5 кг/см². По данным электронно-микроскопических исследований катализатор ПФК-5 высокодисперсен, наноразмерен в его составе преобладают частицы с размерами от 2 до 15 нм.

Перед испытанием катализатор сульфидировали элементарной серой и сероуглеродом.

Катализатор ПФК-5 испытан в процессе гидроочистки дизельных фракций НПЗ г. Шымкента и Китая (г. Жинси) на проточных установках со стационарным слоем катализатора при 320–400°C, давлении 3,5–5,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹ и соотношении Н₂:сырье = 400:1.

Результаты и обсуждение

Анализ фракционного состава дизельной фракции показал (табл. 1), что в процессе гидроочистки на катализаторе ПФК-5 наблюдается незначительное изменение температур кипения отдельных фракций. Выход жидких продуктов реакции при 400°C составляет 98,3%.

Таблица 1. Фракционный состав исходной и гидроочищенной дизельной фракции
(Т = 400 °С, Р = 3,5 МПа, V_{об.} = 4 ч⁻¹)

	Фракционный состав, °С				
	н.к.	10%	50%	90%	к.к.
Исходная дизельная фракция	195	245	275	343	356
Гидроочищенная дизельная фракция	190	243	274	341	354

При гидроочистке дизельной фракции на катализаторе ПФК-5 температура процесса оказывает значительное влияние на степень гидрообессеривания (табл. 2).

С увеличением температуры от 320 до 400°C гидрообессеривающая активность катализатора возрастает на 10,8%, достигает максимума при 400°C (98,9%). Выход дизельного топлива составляет 98,3%. Повышать температуру выше 400°C нецелесообразно, в связи с резким увеличением в гидрогенерате продуктов крекинга

Таблица 2. Гидроочистка дизельной фракции на катализаторе ПФК-5 ($P = 3,5 \text{ МПа}$, $V_{об.} = 2 \text{ ч}^{-1}$)

Температура, °С	Степень гидрообессеривания, %	Выход диз. топлива, %
320	88,1	98,9
350	92,7	98,6
380	97,5	98,5
400	98,9	98,3

углеводородов, что приводит к снижению выхода дизельного топлива с заданными характеристиками.

Исследовано влияние объемной скорости подачи сырья на степень гидрообессеривания дизельной фракции (табл. 3). Как видно из данных табл. 3, с ростом объемной скорости с 1 до 6 ч^{-1} наблюдается снижение степени гидрообессеривания от 99,1 до 95,6%, что обусловлено уменьшением времени контакта сырья с активными центрами катализатора. Катализатор ПФК-5 проявляет высокую гидрообессеривающую активность при объемных скоростях 1-4 час^{-1} . Способность катализатора работать при больших расходах сырья без существенного снижения активности – важный эксплуатационный показатель.

Таблица 3. Влияние объемной скорости подачи сырья на катализаторе ПФК-5 на степень гидрообессеривания дизельной фракции ($T = 380 \text{ °С}$, $P = 3,5 \text{ МПа}$)

Объемная скорость подачи сырья, ч^{-1}	Степень гидрообессеривания, %
1	99,1
2	98,9
3	98,3
4	98,0
5	97,3
6	95,6

Глубина гидроочистки нефтяных фракций зависит от количества и типа сероорганических соединений, содержащихся в перерабатываемом сырье. В дизельных фракциях преобладают соединения ряда сульфидов и тиофенов. В реакциях гидрообессеривания наиболее активны меркаптаны, сульфиды и дисульфиды, соединения тиофенового ряда малоактивны [4, 5]. По реакционной способности сероорганические соединения располагаются в ряд:

меркаптаны > дисульфиды > тиофены >
> бензотиофены > дибензотиофены.

С утяжелением фракционного состава перерабатываемого сырья увеличивается доля трудноудаляемых сернистых соединений. В прямой фракции выше 300°С сера, в основном присутствует в виде бензотиофенов и дибензотиофенов, которые трудно подвергаются гидрогенолизу. Представляет интерес исследование отдельных фракций, содержащих определенные типы сернистых соединений в процессе гидрообессеривания дизельной фракции. Для сравнительного изучения гидрообессеривающей активности катализатора, были выделены из дизельной фракции (180–360 °С) ее составные фракции в интервале температур 180–300 и 300–350°С (табл. 4). Как показывают данные табл. 4 степень гидрообессеривания фракции 300–350°С при всех изученных температурах значительно ниже степени гидрообессеривания дизельной фракции 180–360 °С (табл. 2) и ее составной фракции 180–300 °С. При температуре 400 °С степень гидрообессеривания фракции 180–300 °С составляет 98,9%. В этих условиях степень гидрообессеривания фракции 300–350 °С уменьшается до 91,1%, что объясняется преобладанием в этой тяжелой фракции трудно гидрируемых сернистых соединений тиофенового ряда. Это показывает достаточно высокую гидрообессеривающую активность катализатора ПФК-5 при гидрообессеривании тяжелой фракции нефти. Следует отметить, что для уменьшения содержания серы в дизельном топливе до 50 ppm необходимо удалять малореакционно-способные замещенные дибензотиофены [6].

Таблица 4. Гидрообессеривание нефтяных фракций (180–300 °С; 300–350 °С) на катализаторе ПФК-5 ($V_{об.} = 2 \text{ ч}^{-1}$, $P = 3,5 \text{ МПа}$)

Температура процесса, °С	Степень гидрообессеривания фракции, %	
	180-300°С	300-350°С
320	91,5	80,3
350	95,3	85,5
380	97,7	88,0
400	98,9	91,1

Приготовлена укрупненная партия катализатора ПФК-5. Проводилось пилотное испытание катализатора ПФК-5 в лаборатории НПЗ г. Жинси (КНР) в процессе гидроочистки дизельной фракции нефти (табл. 1). Испытания катализатора проводили на проточной пилотной установке

со стационарным слоем катализатора при температурах 350–400 °С, давлении 3,5–5,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и циркуляции водородсодержащего газа 400 м³/м³ (табл. 5). В качестве сырья использовали прямогонную дизельную фракцию нефти с содержанием серы 814 ppm. Сульфидирование катализатора проводили сероуглеродом по заводской технологии.

Таблица 5. Результаты пилотных испытаний катализатора ПФК-5 в процессе гидроочистки дизельной фракции нефти

Температура процесса, °С	P, МПа	V, ч ⁻¹	S, ppm	Цетановое число	Выход, %
Исходная дизельная фракция	–	–	814	71,6	–
325	3,5	2,0	220	–	99,5
340	3,5	2,0	200	–	99,4
360	3,5	2,0	119	73,8	98,9
370	3,5	2,0	83	–	98,7
380	3,5	2,0	57	73,7	98,2
380	5,0	2,0	31,0	–	98,5
400	3,5	2,0	34,0	73,8	99,1
400	5,0	2,0	2,0	–	99,2

Как видно из табл. 5 с повышением температуры до 400 °С при давлении 3,5 МПа содержание серы в дизельном топливе уменьшилось с 814 до 34 ppm. Повышение давления водорода оказывает значительное влияние на глубину гидрообессеривания. При повышении давления до 5,0 МПа при 400 °С наблюдается снижение содержание серы до 2 ppm. В этих условиях цетановое число повышается от 71,6 до 73,8. Выход дизельного топлива составляет 98,2–99,5%, что указывает на низкую активность катализатора при гидрокрекинге сырья до C₁–C₄ углеводородов, т.е. потери при гидрообработке дизельной фракции минимальны.

Таким образом, разработан и испытан в заводских условиях наноразмерный высокоэффективный катализатор глубокой гидроочистки ПФК-5, позволяющий получать малосернистое экологически чистое дизельное топливо, соответствующее международным стандартам. На основа-

нии результатов испытаний китайская компания проявила заинтересованность по приобретению технологии приготовления катализатора ПФК-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радченко Б.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. 227 с.
2. Барсуков О.В., Талисман Б.Л., Насиров Р.К. О перспективных катализаторах гидроочистки нефтяных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996. №9. С. 14-21.
3. Нефедов Б.К. Технологии и катализаторы глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4 // Катализ в промышленности. 2003. №2. С. 20-27.
4. Лебедев Б.Л., Логинов С.А., Коган Л.О., Лобзин Е.В., Капустин В.М., Луговской А.И., Рудяк К.Б. Исследование состава и реакционно-способности сернистых соединений в процессе гидрообессеривания дизельного топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. №11. С. 62-74.
5. Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Смирнов В.К. Проблемы производства малосернистых дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. 2003. №1-2. С. 21-24.
6. Нефедов Б.К., Антонов А.Е., Сабитова В.М. Новый способ интенсификации процесса гидрообессеривания прямогонных дизельных фракций // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2004. №5. С. 15-20.

Резюме

Гидротазалау терең жүретін алюминий-молибденде модифицирленген жаңа наноөлшемді (ПФК-5) катализаторы дайындалды. Катализатор температураның, қысым және шикізаттың көлемдік берілу жылдамдығын өзгерте отырып дизельдік фракцияны лабораториялық және іріленген-пилоттық кондырғыда гидротазалау процесінде сыналды. ПФК-5 катализаторының халықаралық талаптарға сай күкірт мөлшері аз экологиялық таза дизельдік отын алуға мүмкіндік беретіндігі анықталды.

Summary

The new nanosized catalyst (PFC-5) of profound hydro cleaning was designed by modification a aluminum-molybdenum catalyst. The catalyst was tested at laboratory and integrated pilot installation in process of diesel fraction hydro cleaning at variation of temperature, pressure and volumetric speed of a raw material stream. It was shown that the catalyst PFC-5 allows to get low sulphur contents, ecological clean diesel corresponding to international requirements.

УДК 541.128.13; 665.658.26

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского
МОН РК, г. Алматы

Поступила 19.03.09г.