



УДК 541.128.542

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ Х ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ.

Ахроров Б.Б.,

***Аннотация:** Проведены сравнительные характеристики катализаторов гидроочистки. Показано, что активность промышленных катализаторов гидроочистки АКМ и АНМС, как при испытании без предварительного осернения сероводородом, так и после осернения в реакции гидрогенолиза тиафена примерно в 2 раза ниже, чем активность лучшего из испытанных зарубежных образцов.*

***Ключевые слова:** катализатор, бензин, нефтепереработка, нефтехимия, сера, очистка, дизельное топливо.*

***Abstract:** Comparative characteristics of hydrotreating catalysts have been carried out. It is shown that the activity of industrial hydrotreating catalysts АКМ and АНМС, both when tested without preliminary sulphurization with hydrogen sulfide, and after sulphurization in the reaction of thiophene hydrogenolysis, is approximately 2 times lower than the activity of the best tested foreign samples.*

***Key words:** catalyst, gasoline, oil refining, petrochemistry, sulfur, purification, diesel fuel.*

Научно–техническая революция инициировала в 20-м столетии быстрый рост промышленности и транспорта, что в свою очередь привело к резкому ухудшению экологической обстановки во многих районах мира.



Одним из многочисленных источников загрязнения окружающей среды и атмосферы являются недостаточно очищенные от серы и других примесей дистиллятные топлива[1]. В середине 20-го столетия в промышленно – развитых странах были приняты меры к ограничению в дизельном топливе содержания серы. Это привело к созданию больших мощностей гидроочистки дистиллятного топлива. Для производство аналогичных топлив с содержанием серы 0,2 – 0,3 % масс. в США, Японии, Европейских странах были введены в эксплуатацию сотни крупных установок гидроочистки. Однако в настоящее время эти нормы недостаточны, и к концу прошедшего тысячелетия требования к качеству существенно ожесточились [2].

Действующие в настоящее время нормы содержания серы в разных странах предусматривают существенное снижение этого показателя до 10 ppm для прямогонного бензина – сырья риформинга и 0,01% масс. и менее для дизтоплива. Ограничение общего содержания ароматических углеводородов (не более 20 % масс.) заменено нормами содержания полициклических ароматических углеводородов (не более 6 – 10 %) и цетанового числа (45 и выше).

Важность создания производства по выпуску импортозамещающей продукции в период экономического кризиса и в качестве меры по его преодолению, отмечает Президент Ислам Каримов в своей книге «Мировой экономический кризис: пути и меры предотвращения его в условиях Узбекистана».

В настоящее время на Ферганском НПЗ вырабатывается дизельное топливо с содержанием серы не выше 0,05% масс. При этом на установке гидроочистки используется импортный катализаторНОР-463 (Япония),



недостатком, которого является низкие механические свойства приводящие, к частым остановкам производства.

В процессах риформинга на промышленных установках Бухарского нефтеперерабатывающего завода (БНПЗ) и Ферганского нефтеперерабатывающего завода (ФНПЗ) используется алюмоплатиново-рениевые катализаторы. Эти катализаторы успешно работают в процессах риформинга при условии, если содержание серы в перерабатываемом сырье не более 1,0 ppm и практически отсутствуют азотистые соединения. Обычно же содержание серы в сырье риформинга (в бензине прямой гонки) составляет от нескольких долей до 0,5% масс.

В настоящее время отечественные катализаторы гидроочистки, способные обеспечивать снижение содержания серы в очищенном бензине до 1,0 ppm, в дизельном топливе до 0,05% масс. и ниже практически отсутствуют или же только разрабатываются. Разработка нового высокоэффективного, механически прочного катализатора взамен импортного и установление корреляции между физико-химическими свойствами катализаторов, их генезисом и активностью является задачей наших исследований.

Процесс гидрообессеривания различных нефтепродуктов, играющих огромную роль в современной технологии переработки нефти, продолжает интенсивно совершенствоваться и ее значение непрерывно возрастает.

Исследование по разработке высокоактивных катализаторов гидроочистки дистиллятных видов сырья проводились на катализаторах, изготовленных в соответствии с выдаваемыми нами рекомендациями на основе данных физико-химических исследований и испытаний активности.

В основу исследований были, положены следующие вопросы:



1. Физико-химическое исследование свойств катализаторов на различных стадиях их синтеза, термической активации и эксплуатации с целью установления их связи с активностью.
2. Исследование влияния модифицирующих добавок на активность катализаторов.
3. Исследование влияния условий синтеза катализаторов на их активность.
4. Исследование влияния условий активации (термообработка, среда и температура при термообработке, восстановление и сульфидирование) на каталитическую активность.

Физико-химические исследования включали:

1. Изучение формирования поверхности катализаторов.
2. Изучение адсорбционных характеристик (изотермы адсорбции, объем удерживания и теплоты адсорбции) катализаторов.
3. Изучение кислотных свойств, включая общую кислотность и спектр кислотности катализаторов.
4. Определение количества коксовых отложений и степени сульфидирования катализаторов в период испытания их каталитической активности.
5. Изучение формирования активной поверхности катализаторов в процессе восстановления, преследующее цель изучение генезиса активных фаз катализаторов.
6. Дериватографическое исследование формирования фаз катализаторов и их стабильности при термообработке, также направленное на изучение генезиса катализаторов.

Применение методики физико-химических исследований свойств катализаторов разработаны ранее и описаны в работах [3].



Результаты проводимых физико-химических исследований в сочетании с данными по каталитической активности позволяли вести целенаправленный синтез катализаторов, обеспечивающий получение образцов, активность которых неуклонно возрастала.

Испытание синтезируемых образцов катализаторов проводилось тремя методами, на трех различных видах сырья.

1. Первичная оценка активности катализаторов проводилась в реакции гидрогенолиза тиофена по модифицированной методике БашНИИ НП [4], причем указанным методом были испытаны все синтезированные образцы катализаторов, включая опыты как с предварительным осернением катализаторов в токе $H_2 + H_2S$, так и без него.

2. Ряд образцов, характеризующих основные этапы совершенствования методики синтеза и предварительной активации катализаторов, испытывали на проточных установках под давлением водорода 4,0 МПа при объемной скорости сырья $1,0 \text{ час}^{-1}$, в качестве которого использовали модельную смесь бензола и тиофена, концентрация которого отвечала содержанию 0,5 мас. % серы. Примененная методика позволяла оценить на начальном этапе работы катализатора (длительность испытания 8 часов), такие функциональные свойства катализатора, как гидрообезсеривающую, гидрирующую (гидрирование бензола в циклогексан), изомеризующую (изомеризация циклогексана в метилциклопентана) и расщепляющую активность. Анализ гидрогенизатов осуществляли хроматографическим методом по специально разработанной методике.

Содержание остаточной тиофеновой серы в гидрогенизатах определяли фотоколориметрическим методом. Одновременно изучали влияние предварительного сульфидирования сероводородом на активность катализаторов.



3. Ряд образцов катализаторов, характеризующийся наибольшей активностью по результатам испытания двумя описанными выше методами, испытывали на лабораторных проточных установках высокого давления с использованием в качестве сырья прямогонного бензина с содержанием серы 0,02% масс и дизельного топлива с содержанием серы 1,02% масс с Ферганского НПЗ. Длительность испытания прямогонного бензина составляла 120 часов. Режимы испытания: давление 4,0 МПа и 2,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 3,0 и 5 час⁻¹ при температурах 300 и 360⁰С, остаточное содержание серы определяли по ГОСТ 13380-67. Фракционный состав гидрогенизаторов определяли методом хроматографической разгонки.

Наряду с вновь синтезированными образцами испытывали промышленные алюмокобальтмолибденовые (АКМ) типа ГО-70 (Российского производства), алюмоникельмолибденовый силикатный (АНМС), а также катализаторов фирмы Юнион ойл оф Калифорния (США) Н-6797 – Т21 и ряд других образцов. В ходе указанных испытаний на лабораторных проточных установках варьировали также условия ввода катализаторов в процесс:

- катализаторы без предварительного восстановления.
- предварительно восстановленные катализаторы.

Отправной точкой проводимых исследований являлось сопоставление активности промышленных образцов АКМ и АНМС катализаторов, имеющих в нашем распоряжении фирмы “Юнион ойл компании оф Калифорния”(США) Н-6797 Type 21 и НОР-463 цеолитсодержащего катализатора гидроочистки ГО-70 (Россия), а также лабораторных образцов АНМ и АНМС катализаторов (обр. ХАМ-2 и ХАМ-3).



Характеристика испытанных катализаторов гидроочистки приведена в табл.1. Результаты испытания перечисленных катализаторов приведены в табл. 2.

Таблица 1.

Характеристика зарубежных катализаторов гидроочистки

№ п/п	Наименование , тип, марка катализаторов	Насыпн ой вес, г/мл	Содержание в катализаторе, % масс.					Удельная поверхно сть м ² /г	Примечание
			Со О	МоО з	Ni О	SiO 2	P ₂ O 5		
1	Н-6797 тип 21 (США «Юнион Ойл оф Калифорния»)	0,75	0,8	15,9	9,5	4,0	3,5	187	Si и P ₂ O ₅ определен ы аналитиче ски
2	НОР-463 (Япония)	0,70	3,01	14,6	-	0,4	4,58	220	Si и P ₂ O ₅ определен ы аналитиче ски
3	Алюмо– кобальт– молибден (АКМ) (Россия)	0,78	4,5	12,5	-	-	-	164	FeO 0,21% NaO 0,1%
4	Алюмо-никель- молибден	0,64	-	12,5	4,25	-	-	234	FeO 0,21%



	(АНМ) (Россия)								NaO 0,1%
5	Алюмо-никель- молибден- силикатный (АНМС) (Россия)	0,72	-	12,6	4,9	7,7	-	242	FeO 0,21% NaO 0,1%
6	BASF M 880	0,65	4,8	10,6	-	-	-	315	
7	Harshow 400 T/E							309	
8	ГО – 70 (Россия)	0,77	4-5	12- 15	-	-	-	250	Na ₂ O – 0,08 Fe ₂ O ₃ – 0,08

Из приведенных данных очевидно, что АКМ и АНМС катализаторы, а также их лабораторные аналоги (обр. ХАМ-2 и ХАМ-3) характеризуются примерно одинаковой активностью при испытании как без предварительного осернения, так и с предварительным осернением газовой смесью водород-сероводород. Величина конверсии тиофена на указанных катализаторах при весовой скорости его подачи 2 час⁻¹ при этом составляла 16,0-20,3% и 31,0 - 31,5% соответственно.

Некоторое исключение представляет катализатор ГО-70. На данном катализаторе величина конверсии тиофена при испытании без предварительного осернения мало отличается от конверсии на АКМ, АНМ и



АНМС и составляет 21,0% однако, она резко возрастает до 51.0% при испытании предварительно осерненного образца катализатора, приближаясь к уровню конверсии на некоторых зарубежных образцах катализаторов.

Образцы катализаторов зарубежных фирм по своей активности делятся на две группы. К первой группе со средней активностью относятся катализаторы фирмы BASF, Харшау и НОР-463, конверсия тиофена на которых составляет 29,0-39,0% без предварительного осернения и 37,4 – 42,0% после сульфидирования. Ко второй группе высокоактивных катализаторов относятся образец "Юниол ойл" Н-6797 Туре 21, на которой конверсия тиофена без предварительного осернения составила 37,7 – 42,5% и после осернения 56,9 – 63,5%.

Таблица 2. Результаты сравнительных испытаний промышленных катализаторов гидроочистки

№п/п	Катализатор	Условия предварительной обработки катализатора				Удельная поверхность м ² /г	Активность катализатора, % масс.			Состав коксовых отложений	
		Прокалка			Осернение		Конверсия тиофена	Гидрирование	Расщепление	С %	S %
		Температура, °С	Время, час	Среда							
1	Al-Ni-	-	-	-	Осернен	242	31,5	0,127	0,012	0,42	0,28



№п/п	Катализатор	Условия предварительной обработки катализатора				Удельная поверхность м ² /г	Активность катализатора, % масс.			Состав коксовых отложений	
		Прокалка			Осернение		Конверсия тиофена	Гидрирование	Расщепление	С %	S %
		Температура, °С	Время, час	Среда							
	Mo-Si										
2	Al-Ni-Mo-Si	-	-	-	-	242	16,0	0,108	0,031	0,87	1,41
3	Al-Co-Mo	-	-	-	Осернен	164	31,0	0,135	0,020	0,56	2,26
4	Al-Co-Mo	-	-	-	-	164	20,3	0,145	0,040	0,53	2,07



№п/п	Катализатор	Условия предварительной обработки катализатора			Удельная поверхность м ² /г	Активность катализатора, % масс.			Состав коксовых отложений		
		Прокалка		Осернение		Конверсия тиофена	Гидрирование	Расщепление	С %	S %	
		Температура, °С	Время, час								Среда
5	ГО-70	580-590	12	-	Осернен	250	51,0	0,232	0,017	0,74	3,80
6	ГО-70	580-590	12	-	-	250	21,0	0,136	0,037		
7	Harslaw	-	-	-	Осернен	220	42,0	0,205	0,034	0,27	3,53
8	Harslaw	-	-	-	-	220	39,0	0,176	0,026	0,76	3,42
9	BASF	-	-	-	-	315	29,0	0,137	0,013	0,99	2,15
10	НОР-463	-	-	-	Осернен	192	37,4	0,147	0,023		



№п/п	Катализатор	Условия предварительной обработки катализатора				Удельная поверхность м ² /г	Активность катализатора, % масс.			Состав коксовых отложений	
		Прокалка			Осернение		Конверсия тиофена	Гидрирование	Расщепление	С %	S %
		Температура, °С	Время, час	Среда							
11	НОР-463	-	-	-	-	192	36,0	0,180	0,018	0,84	1,74
12	Н-6797 №21	-	-	-	Осернен	187	63,5	0,272	0,022	1,08	3,01
13	Н-6797 №21	-	-	-	-	187	40,3	0,185	0,017	1,68	0,84
14	ХА М-2	620	10	Воздух	Осернен	234	24,0	0,124	0,030	1,59	1,56
15	ХА М-2	620	10		-	234	16,4	0,098	0,029	0,88	1,60
16	ХА М-3	620	10	Воздух	-	213	16,2	0,141	0,028	1,57	2,13



Обращает на себя внимание тот факт, что различные катализаторы по-разному реагируют на предварительное осернение газовой смесью водород-сероводород. Катализаторы АКМ и АНМС после предварительного осернения повышают свою активность в 1,5-2 раза, ГО-70 – в 2,5 раза. Катализаторы "Харшау" и НОР-463 практически не меняют своей активности после предварительного осернения, а катализаторы «Юнион ойл» Н-6797 Туре 21 - повысили активность после предварительного осернения примерно на 50%. Причины различной реакции катализаторов на предварительное осернение при близком компонентом составе и суммарном содержании активных компонентов (табл.1) может быть связано с различием фазового состава композиций, включающих активные компоненты и носитель-окиси алюминия, с различной реакционной способностью фаз, составляющих каталическую композицию.

Это является, как показано дериватографическими исследованиями [5] и подтверждено также рассматриваемыми ниже данных следствием, в первую очередь, применения различных методов синтеза и термической активации рассмотренных катализаторов.

Полученные данные свидетельствует о том, что активность промышленных катализаторов гидроочистки АКМ и АНМС, как при испытании без предварительного осернения сероводородом, так и после осернения в реакции гидрогенолиза тиофена примерно в 2 раза ниже, чем активность лучшего из испытанных зарубежных образцов.

Литература

1. Алиев Р.Р., Ёлшин А.И., Резниченко И.Д. Проблемы и критерии выбора катализаторов для гидроочистки нефтяных фракций //Химия и технология



- топлив и масел// Москва, 2002. №2 - С. 16-18.
2. Смирнов В.К., Сайфулин Н.Р., Калимуллин Н.Р. и др. Отечественные катализаторы для производства дизельного топлива с улучшенными экологическими характеристиками. Химия и технология топлив и масел, – М. 1999. №4. - С. 6-9.
 3. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масагутов Р.М., Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М. Химия 1973. – С. 191.
 4. Хакимов А.М. Автореферат диссерт....д.т.н., Ташкент, 2020 г. -с.36.
 5. Михайлов Д.М. Автореферат диссерт....к.т.н., Москва, 2019 г. -с.22.