

**УЛУЧШЕНИЕ И ПОВЫШЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ,
ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

<https://doi.org/10.5281/zenodo.10492051>

Доц. Бадриддинова Ф.М

Магистр гр.14М -23

Хусанова Э.Э

Ташкентский Государственный Технический Университет имени И.А.Каримова

Гидроочистка является стандартным гидрогенизационным процессом на любом нефтеперерабатывающем заводе мира. Широкое распространение гидроочистка получила по ряду причин, основными из которых содержание в нефти серо-, кислородо- и азотосодержащих соединений, при сгорании которых в атмосферу выбрасываются токсичные вещества, негативное влияние серосодержащих веществ на работу двигателей внутреннего сгорания и коррозия оборудования при переработке и транспортировке нефтепродуктов. Следует так же учитывать, что большинство перерабатываемой нефти в Узбекистане является высокосернистой.

Процесс гидроочистки дизельного топлива предназначен для улучшения его качества путем удаления сернистых, смолистых, непредельных соединений и других примесей, ухудшающих эксплуатационные характеристики топлив, до требуемых значений [1] под давлением водорода в присутствии катализатора. В результате проведения процесса для топлив повышается термическая стабильность, снижается коррозионная агрессивность, уменьшается образование осадка при хранении, улучшаются цвет и запах [2].

Нами исследована активации алюмоникель-(кобальт) молибденовых катализаторов для процессов гидропереработки нефтяного сырья, позволяющего получить более полное осернение катализатора, улучшить механические свойства и повысить его гидрообессеривающую активность при переработке тяжелых видов нефтяного сырья, включающего большое количество полициклических ароматических углеводородов.

Наше исследование направлена на уменьшение коррозии оборудования оксидами серы, для получение экологически чистого, малосернистого дизельного топлива с содержанием серы 30-250 ppm, полициклических ароматических углеводородов - не более 8,0 мас.%, на повышение степени гидрирования непредельных углеводородов и уменьшение закоксовывания основного катализатора гидроочистки.

Достижение желаемого технического результата от активации катализатора гидроочистки нефтяных фракций путем обработки сульфидирующим агентом,

включающим сероорганическое соединение и нефтяную фракцию, в среде водорода при повышенном давлении и температуре достигается за счет того, что активацию катализатора осуществляется 1,0-2,0%-ным раствором диметилдисульфида (ДМДС) в облегченном дизельном топливе (фракция 160-340°C) при температуре 160-340°C в течение 20-30 часов.

Сульфидированию подвергается алюмоникельмолибденовый (АНМ) и/или алюмокобальтмолибденовый (АКМ) катализаторы, следующим соотношением компонентов, мас. %:

NiO и/или CoO	2,5-4,0
MoO ₃	8,0-12,0
Na ₂ O	0,01-0,08
La ₂ O ₃	1,5-4,0
P ₂ O ₅	2,0-5,0
B ₂ O ₃	0,5-3,0
Al ₂ O ₃	Остальное до 100

Используемый диметилдисульфид имеет следующие показатели: содержание серы - 68 мас.%, молекулярный вес - 94, плотность - 1,063 кг/дм³, давление насыщенных паров при 20°C - 2,9 КПа, температура начала разложения на катализаторе - 175-205°C.

Активацию катализатора осуществляли 1,0-2,0%-ным раствором диметилдисульфида (ДМДС) в облегченном дизельном топливе (фракция 160-340°C) при температуре 160-340°C в течение 20-30 часов. При этом использовали сероорганическое соединение - диметилдисульфид (мас. % серы - 68, молекулярный вес - 94, плотность, кг/дм³ - 1,063, давление насыщенных паров при 20°C, КПа - 2,9, температура начала разложения на катализаторе, °C - 175-205.

Гидроочистку нефтяных фракций - смесь прямогонного дизельного топлива (фракция с пределами выкипания 180-360°C, плотностью 0,857 кг/м³ и содержащая полициклические ароматические углеводороды, а также серу) и вторичных газойлей на сульфидированном по нашему способу катализаторе осуществляется при температуре 330-390°C, давлении 40-50 ати, циркуляции водородсодержащего газа 250-400 нм³/м³ сырья, объемной скорости подачи сырья 0,8-1,3 ч⁻¹.

На установку наливали сырье (облегченное дизельное топливо фракции 160-340°C) и начинается процесс смачивания катализатора. Постепенно производительность по сырью доводили до 70-80%. Затем блок переводили на работу по обычной технологической схеме с тем отличием, что из схемы исключается колонны, предназначенные для очистки циркулирующего ВСГ (ЦВСГ) моноэтаноламином (МЭА). При осуществлении процесса перепад температур по слою катализатора не превышает 20°C. Полученный при этом продукт выводили в линию некондиции.

После смачивания катализатора в течение четырех часов расход сырья и циркуляцию ВСГ увеличивали и переводили блок на работу по циркулирующей схеме. Дальнейшее смачивание катализатора с одновременным подъемом температуры со скоростью 10-15°C в час продолжали до достижения температуры в слое катализатора 160°C. После выравнивания температуры на уровне 160°C по всему слою катализатора в сырье (облегченное дизельное топливо фракции 160-340°C) вводили диметилдисульфид (ДМДС) в количестве 1,0-2,0 мас.% на сырье. Для достижения полной конверсии содержащейся в ДМДС серы в сероводород температуру в реакторе постепенно повышали до 230°C. При этом температура на выходе из реактора не должна превышать 240°C.

После этого подачу ДМДС прекращали и приступали к выводу реактора на режим гидроочистки, с момента приема сырья включали в работу колонны МЭА очистки ЦВСГ. Работу на названном сырье осуществляли в течение 4-5 суток с постепенным подъемом температуры (5°C в сутки) до значений, обеспечивающих требуемое содержание серы (30-250 ppm). В результате активации получили следующие сульфидированные катализаторы.

Алюмоникельмолибденовый (АНМ) и/или алюмокобальтмолибденовый (АКМ) катализаторы характеризуется следующим соотношением компонентов, мас. %:

Ni ₃ S ₂ и/или Co ₃ S ₂	2,75-4,40
MoS ₂	8,80-13,20
Na ₂ O	0,01-0,08
La ₂ O ₃	1,50-4,00
P ₂ O ₅	2,00-5,00
B ₂ O ₃	0,50-3,00
Al ₂ O ₃	Остальное до 100

Катализатор защитного слоя (КЗС), характеризуется следующим соотношением компонентов, мас. %:

MoS ₂	3,3-9,9
Ni ₃ S ₂ и/или Co ₃ S ₂	0,55-4,4
Оксид кремния	0,8-3,0
Оксид алюминия	Остальное до 100

Исследования показали возможность активации алюмооксидных катализаторов дизельной фракцией, включающей 1,0-2,0 мас.% диметилдисульфида, достижения при этом максимальной начальной активности катализатора, минимального его закоксовывания в начальный период работы и увеличения общего цикла реакции сульфидирования. Постепенная (ступенчатая) подача сульфидирующего агента обеспечивает более полное осернение каталитической системы при одновременном сокращении продолжительности процесса сульфидирования, более полное

поглощение сероводорода катализатором, за счет чего уменьшается коррозия технологического оборудования.

Условия и результаты осуществления сульфидирования и гидроочистки смесового сырья

Показатели		Примеры					
Условия проведения сульфидирования	Продолжительность сульфидирования, ч	20	30	28	20	30	28
	Содержание диметилдисульфида в дизельной фракции, мас.%	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0
Условия проведения гидроочистки	Температура, °С	330	390	360	360	380	360
	Циркуляция ВСГ, нм ³ /м ³ сырья	400	250	300	300	300	300
	Объемная скорость, ч ⁻¹	0,8	1,3	1,0	1,0	1,2	0,8
Содержание сырья, мас.%	Вторичных газойлей	10	30	10	10	20	10
	Серы	0,3	0,7	0,3	0,4	0,7	0,5
	Полициклических ароматических углеводородов	14	16	12	12	15	12
Содержание гидроочищенном продукте	Серы, ppm	250	30	110	130	80	100
	Полициклических ароматических углеводородов, мас. %.	8,0	4,0	7,0	7,0	4,0	5,0

Мы использовали в опытах 1-3 АНМ и АКМ катализаторы, которые характеризуются следующим соотношением компонентов, мас.%. NiO и/или CoO - 2,5; MoO₃ - 8,0; Na₂O - 0,01; La₂O₃ - 1,5; P₂O₅ - 2,0; B₂O₃ - 0,5; Al₂O₃. остальное до 100. КЗС характеризуется следующим соотношением компонентов, мас.%. оксид молибдена - 3,0; оксид никеля и/или кобальта - 0,5; оксид кремния - 0,8; оксид алюминия - остальное до 100.

В опытах 4-6 использовали АНМ и АКМ катализаторы, которые характеризуются следующим соотношением компонентов, мас.%. NiO и/или CoO - 4,0; MoO₃ - 12,0; Na₂O - 0,08; La₂O₃ - 4,0; P₂O₅ - 5,0; B₂O₃ - 3,0; Al₂O₃ - остальное до 100. КЗС характеризуется следующим соотношением компонентов, мас.%. оксид молибдена - 9,0; оксид никеля и/или кобальта - 4,0; оксид кремния - 3,0; оксид алюминия - остальное до 100.

В результате активации АНМ, АКМ и КЗС катализаторов указанных составов, получают сульфидированные формы катализаторов, которые в опытах 1-3 характеризуются следующим соотношением компонентов, мас.%. Ni₃S₂ и/или Co₃S₂ - 2,75; MoS₂ - 8,8; Na₂O - 0,01; La₂O₃ - 1,5; P₂O₅ - 2,0; B₂O₃ - 0,5; Al₂O₃ - остальное до 100.

K3C характеризуется следующим соотношением компонентов, мас. %: MoS_2 - 3,1; Ni_3S_2 и/или Co_3S_2 - 0,55; оксид кремния - 0,8; оксид алюминия - остальное до 100.

Исследования показали возможность активации алюмооксидных катализаторов дизельной фракцией, включающей 1,0-2,0 мас. % диметилдисульфида, достижения при этом максимальной начальной активности катализатора, минимального его закоксуывания в начальный период работы и увеличения общего цикла реакции сульфидирования. Постепенная (ступенчатая) подача сульфидирующего агента обеспечивает более полное осернение каталитической системы при одновременном сокращении продолжительности процесса сульфидирования, более полное поглощение сероводорода катализатором, за счет чего уменьшается коррозия технологического оборудования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Способ активации катализатора гидроочистки нефтяных фракций путем обработки сульфидирующим агентом, включающим сероорганическое соединение и нефтяную фракцию, в среде водорода при повышенном давлении и температуре, отличающийся тем, что активацию катализатора осуществляют 1,0-2,0%-ным раствором диметилдисульфида в дизельном топливе, при этом диметилдисульфид вводят в дизельное топливо поэтапно, термообработку катализатора при этом осуществляют также в виде поэтапного подъема температуры в интервале 160-340°C, после чего температуру снижают до 280-290°C, при общей продолжительности активации 20-30 ч.

2. Способ активации катализатора гидроочистки нефтяных фракций по п.1, отличающийся тем, что используют диметилдисульфид, содержащий 68 мас. % серы, имеющий молекулярный вес - 94, плотность - 1,063 кг/дм³, давление насыщенных паров при 20°C - 2,9 КПа, температуру начала разложения на катализаторе - 175-205°C.

3. Способ активации катализатора гидроочистки нефтяных фракций по п.1, отличающийся тем, что используют облегченное

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. K.G.Karimov, M.B.Umarova Neft va gaz sanoati katalizi. Darslik.Toshkent: Tafakkur nashriyoti, 2020.

2. GrinN.V., Bondarenko E.A. Theory of hydrofining diesel fuel OIL. Журнал: Современные технологии и научно-технический прогресс ТОМ 2019 № 1, 2019

3. Bekturdiyev G.M., Pulatov G.M., Mamatqulov N.N. Lightweight drilling fluids using new sulphanoles // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, Vol. 7, Issue 4, April 2020. P. 13245-13248.