

ОЧИСТКА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*И.А.Холов
Б.М.Назарбеков
И.Т.Уралов
А.О.Султонов
З.З.Маннонов
Ш.А.Дабилов*

Аннотация: В статье показаны результаты исследования каталитической активности модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторов с различным содержанием меди в реакциях гидрогенолиза серосодержащих и гидрирования в реакциях ароматических соединений.

Модифицированный алюмоникельмолибденовый катализатор показывает уменьшение количество сульфидирующихся веществ в гидрогенизате по сравнению с промышленными катализаторами и полученный дизельное топливо соответствует требованиям международных стандартов Евро-4 и Евро-5.

Ключевые слова: синтез, модифицированный катализатор, дизельное топливо, углеводороды, каталитическая активность, сульфидирующийся веществ,, гидрирования, окись алюминия.

Abstract: The article presents the results of the study of the catalytic activity of modified alumina-nickel-molybdenum catalysts with different copper content in the reactions of hydrogenolysis of sulfur-containing and hydrogenation in reactions of aromatic compounds.

The modified alumina-nickel-molybdenum catalyst shows a decrease in the amount of sulfonated substances in the hydrogenate compared to industrial catalysts and the resulting diesel fuel meets the requirements of international standards Euro-4 and Euro-5.

Key words: synthesis, modified catalyst, diesel fuel, hydrocarbons, catalytic activity, sulfonating substances, hydrogenation, aluminum oxide.

На сегодняшний день увеличение объема производства нефтепродуктов, увеличение его ассортимента и улучшение качества – основные задачи, поставленные перед нефтеперерабатывающей промышленностью Узбекистана.

Мировой рынок предъявляет жесткие требования к качеству нефтепродуктов, в том числе и к дизельному топливу. Особое внимание уделяется снижению содержания серы и ароматических углеводородов в их составе. Кроме того, сернистые соединения, присутствующие в нефтепродуктах,

резко ухудшают эксплуатационные качества топлив, вызывают коррозию аппаратуры, и антиокислительную стабильность топлива, повышают склонность их к смолообразованию.

Гидроочистка нефтяных дистиллятов является одним из наиболее распространенных процессов, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей. Основной целью гидроочистки нефтяных дистиллятов является уменьшение содержания в них сернистых, азотистых и металлоорганических соединений.

На сегодняшний день многие европейские государство переходят на топлива, соответствующие требованиям стандарта ГОСТ Р52368-2005 (ЕН 590:2009), в соответствие с которым содержание серы не должно превышать 0,005% масс. Для получения дизельных топлив, соответствующих современным требованиям необходимо совершенствование процесса гидроочистки.

Гидроочистка в современной мировой нефтепереработке получила среди вторичных процессов наибольшее распространение, в том, числе в составе любого нефтеперерабатывающего завода, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей.

Для этого необходимо использовать в нефтеперерабатывающих заводах страны катализаторы гидроочистки с улучшенными технологическими показателями, которые бы обеспечивали увеличение глубины их обессеривания. [1-2].

Для повышения гидродесульфурирующей и гидрирующей активности катализатора гидроочистки необходимо введение модификаторов, в качестве которых предложено многими исследователями множество разнообразных соединений. Оптимальное содержание этих добавок определяется, как правило, чисто эмпирически. Нами предложено влияние добавок меди на активность алюмоникельмолибденовых катализаторов в процессе гидроочистки нефти.

На экспериментальной стадии изучалась каталитическая активность модифицированных катализаторов с различным содержанием меди в реакциях гидрогенолиза серосодержащих и гидрирования в реакциях ароматических соединений. Катализаторы близки по содержанию к MoO_3 (12,0-13,3 % масс.) и NiO (4,0-4,4 % масс.), различаются количеством вводимой меди. Синтезированы носители с добавкой от 0,3 до 1,0% мас. меди в пересчете на CuO , которые были испытаны в процессе гидрирования дизельного топлива. Наилучшую активность проявил катализатор с содержанием 0,5% масс.

В качестве образца для сравнения изучен также промышленный алюмоникельмолибденовый носитель, не имеющий в своем составе меди.

Синтез проводили следующим способом: 1000 г катализатора с добавкой 14,4 %масс. окислов никеля (NiO) и молибдена (MoO_3) (в соотношении 4,9:9,5) перемешивали при комнатной температуре в течение 25-30 мин, 445 мл 12 % - го водного раствора аммиака смешивали со 195 мл очищенной воды, с 250 мл 25 %-го аммиака водного ($0,908 \text{ г/см}^3$), при этом плотность составляла $0,908 \text{ г/см}^3$. Комплексный раствор солей металлов (268 мл или 1370 г) концентрацией 187,7 г/л и плотностью $1,057 \text{ г/см}^3$ получали путем растворения 101,3 г никеля углекислого основного и 136,7 г аммония молибденовокислого 4-водного в 500 мл химически очищенной воды и 720 мл 25 %-го аммиака водного.

Активную окись алюминия (890 г) загружали в аппарат-пропитыватель на тарелку, которая в течение 5-7 мин вращалась со скоростью 5-6 оборотов в минуту, и орошали 445 мл 10-12 %-го водного раствора аммиака, затем 5-10 мин – 320 мл комплексного раствора солей металлов. Далее гранулы катализатора 60-70 мин сушили при 80-100 °С в струе горячего воздуха (100-110°C). После этого катализатор около 6 мин орошали 170 мл комплексного раствора солей активных компонентов солей и сушили таким же способом в течение 20 минут.

Пропитанные, предварительно просушенные и охлажденные гранулы засыпали на противни слоям 5-6 см и направляли в сушильно-прокалочную печь с температурой 325°C на 17-18 часов. Время охлаждения катализатора до комнатной температуры составляло не менее 2 часов.

Режим прокали: 100-110°C -2 ч, 125-1 ч, 175- 1ч, 200-3ч, 225-1ч, 250-1 ч, 275-1ч, 300 – 1ч, 325 – 3ч; охлаждения до 200°C – 1 ч, 100 – 1 ч, 30-40 – 1 ч, итого 18 часов.

Охлажденные гранулы из прокалочной печи переносили тарельчатый пропитыватель и 5-7 мин разбрызгивали на них оставшийся комплексный раствор солей активных компонентов (768 мл), далее 15-20 мин сушили в струе горячего воздуха при температуре 100-110 °С, затем засыпали в противни, которые помещали в печь для окончательной сушки и прокали при 550 °С.

Готовый катализатор (1000 г), содержащий 14,4 % масс. Окислов никеля и молибдена в соотношении 4,9:9,5, 80,2 % активной окиси алюминия, 0,5 % окиси меди, 4,9 % воды и других примесей, испытан в процессе гидроочистки дизельной фракции, включающей 26,5 % сульфидирующихся веществ и 1,8 % серы. Давление составляло 3,0 МПа, объемная скорость подачи сырья – 2 ч^{-1} , кратность водородсодержащего газа к сырью – 300 н. л/л. Результаты показывают, что количество сульфидирующихся веществ в гидрогенизате снижается до 15,5 % масс. (глубина превращения 17,0 %)

Разработанный, модифицированный АНМ катализатор более активен, чем промышленный алюмоникельмолибденовый, катализатор результаты

испытаний и сравнительные данные гидрообессеривающих и гидрирующих способностях представлены в таблице.

Указанное выше можно объяснить следующим образом. Комплексные соединения никельмолибдата намного реакционно способнее и восстанавливаются быстрее, чем оксиды молибдена. Поэтому степень сульфирования катализаторов на их основе выше. При этом связь дисульфида молибдена с поверхностью Al_2O_3 ослабляется, что также способствует повышению каталитической активности.

Таблица 1.

Сравнительные данные гидрообессеривающих и гидрирующих способностях промышленного и модифицированного АНМ катализаторов при давлении 4,0 МПа

Показатель	Исходное сырье	Температура, °C							
		300	350	380	400	300	350	380	400
		АНМ пром.				АНМ модиф.			
Плотность при 20°C, кг/м ³	850,0	847,0	844,0	830,0	820,0	842,0	840,0	838,0	830,0
Фракционный состав, % об., °C Н.К.	195	195	194	193	180	195	195	194	185
10	235	235	234	231	225	235	233	230	222
50	279	277	276	270	265	276	275	272	262
95	350	348	345	342	337	347	345	340	332
К.К.	350	355	352	347	340	354	350	345	322
Содержание сульфидирующихся веществ, %	26,5	23,1	22,0	19,2	17,6	18,0	15,5	15,0	14,0
Глубина гидрирования, %		13,9	17,0	25,3	33,6	32,1	41,8	43,4	47,2
Содержание серы, % мас.	1,80	1,00	0,82	0,52	0,30	0,75	0,40	0,20	0,11

Установлено, что активные центры реакций как гидрогенолиза, так и гидрирования сульфидированных алюмоникельмолибденовых катализаторов представляют собой апротонные кислотные центры на кристаллитах MoS_2 , различающиеся только электроноакцепторной способностью. В процессе синтеза образуется комплекс, в сульфидной форме которого содержится наибольшее количество таких активных центров. Возможно, их кислотность

будет выше в случае образования комплекса никеля молибдата в гидротермальных условиях синтеза катализатора, что подтверждают полученные результаты исследования.

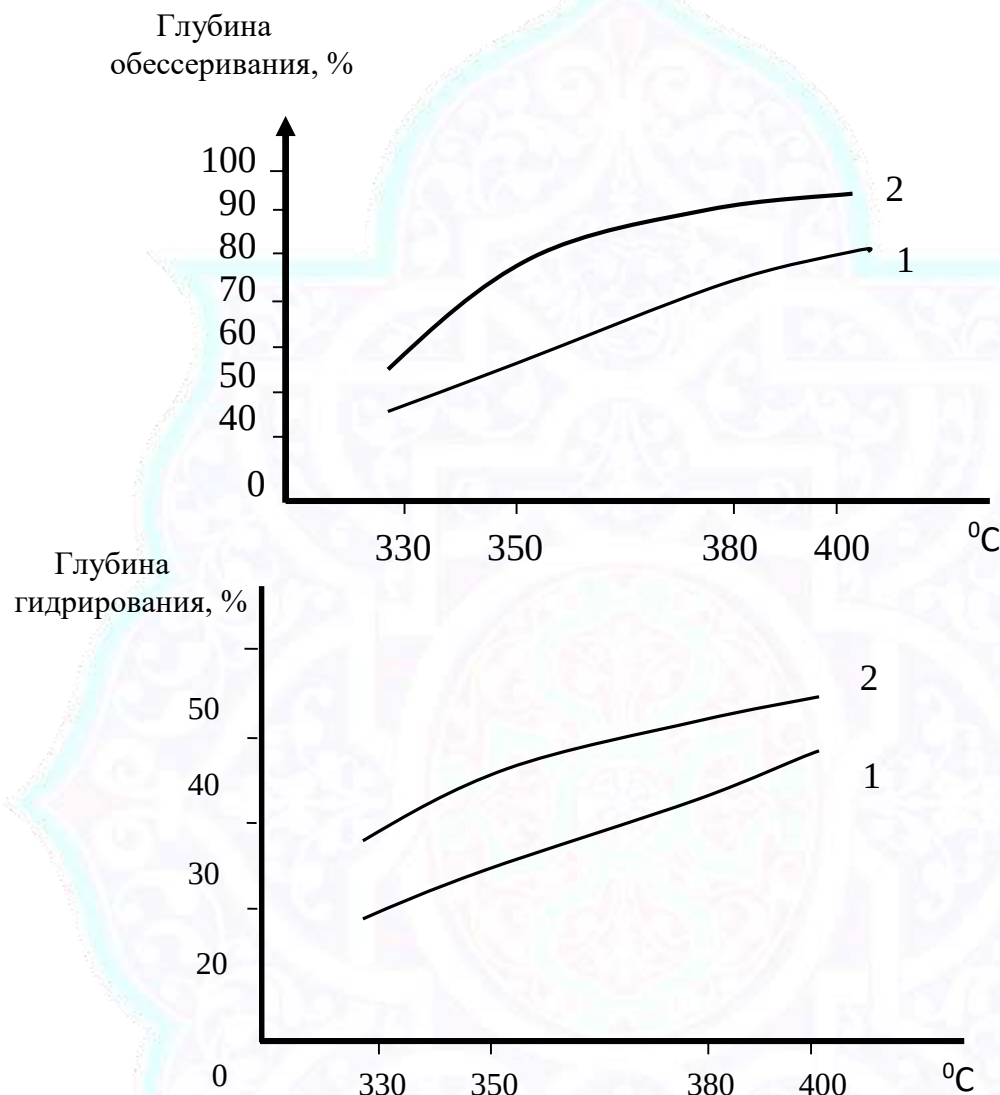


Рис. 1. Испытание катализаторов в процессе гидроочистки дизельного топлива:

1-АНМ пром.; 2-АНМ модиф.

Процесс гидроочистки фракций дизельного топлива относится к наиболее массовым процессам переработки нефти. Типовые установки для этого процесса были разработаны еще в начале 70-х годов прошлого века. На сегодняшний день с течением времени изменились требования к качеству дизельного топлива, для этого необходимо внедрять инновационные и прогрессивные технологические процессы, модернизировать действующие установки и использовать катализаторы нового поколения.

Использовать в нефтеперерабатывающих заводах страны для производства дизельных топлив катализаторы гидроочистки с улучшенными технологическими показателями один из путей решения вопроса.

Синтезированный модифицированный алюмоникельмолибденовый катализатор (рис. 1) обладает весьма высокой селективностью в реакциях разрыва связей C-S, термической стойкостью, длительным сроком службы. Также важным преимуществом является стойкость к каталитическим ядам. Они обладают достаточно высокой активностью в реакциях насыщения непредельных углеводородов разрыва связей C-N, C-O, поэтому они могут использоваться даже при высокосернистых нефтяных фракциях.

Таким образом, синтезированный катализатор показывает уменьшение количества сульфлирующихся веществ, что позволит производить дизельное топливо отвечающее стандартам и нормативных документов Республики Узбекистан и требованиям международных стандартов Евро-4 и Евро-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Турабжанов С.М., Юлдашев Р.Х., Назарбеков М.К. Получение и исследование катализатора для облагораживания нефтяных дистиллятов // Вестник Таш ГТУ, 2005, №3. С. 87-90.
2. Назарбеков М.К., Юлдашев Р.Х., Д.К.Мусаева. Гидрооблагораживание дизельного топлива на модифицированных АНМ катализаторах //Журнал Проблемы энерго- и ресурсосбережения, 2010, №1-2. С.86-89.
3. Сеньков Г.М., Козлов Н.С. Промышленные катализаторы риформинга. Минск. «Наука и техника» 1986. -264с.
4. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Raximqulov Sh.R., Muratqulov O.K. Development of a Technology for Producing Calcium Peroxide by Converting Calcium Nitrate with Hydrogen Peroxide in the Presence of Ammonia // ISSN: 2350-0328 International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 8, Issue 9 , September 2021
5. Xolov I.A., Turabdjano S.M., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Toirov Z.K.. Study of the Rheological Properties of the Suspension Formed during the Obtaining of Calcium Peroxide // UNIVERSUM: CHEMISTRY AND BIOLOGY. Issue: 10(88) October 2021, Part 2 (02.00.00, No. 1)
6. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Turdiqulov T.N. Obtaining calcium peroxide at a reduced molar ratio of the initial reagents // ISSN:2181-1458 Scientific Bulletin of Namangan State University, 2022, part 6., 91-98 p.
7. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Reymov A.M., Maxamatqulova D.X. Study of the influence of technological parameters on the quality of calcium peroxide // ISSN:2181-9203 Science and education in Karakalpakstan, 2022, part 1/1., 104-114 p.
8. Xolov I.A., Mixliyev O.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U. Evaporation of mother liquors in the process of obtaining calcium peroxide by the conversion method // ISSN:2782-4365 Education and science in the 21st century, Scientific and educational electronic journal, September, 2022, issue No. 30, volume 3., 477-485 p.