

## Исследования и подбор катализаторов процесса гидроочистки

Акромов А.Б. Омилжонов М., Тиллашайхов М.С.

Ташкентский химико-технологический институт

В промышленной практике наибольшее распространение получили катализаторы, представляющие собой сочетание оксидов и сульфидов кобальта или никеля с оксидами либо сульфидами молибдена или вольфрама. Химический состав, структура носителя, условия введения активных компонентов оказывают существенное влияние на глубину удаления сернистых и азотистых соединений и непредельных углеводородов. В научно-технической литературе постоянно рассматриваются возможности увеличения активности катализаторов гидроочистки за счёт введения в их состав различных промоторов. Одним из таких способов является введение в состав катализатора щелочных металлов. Образцы АНМ и АКМ по разному реагируют на введение оксидов калия и лития. Катализатор АКМ, в состав которого введён оксид лития, имеет повышенную каталитическую активность. Добавка же оксидов калия и лития уменьшает активность АНМ образца, но повышает - АКМ-катализатора. Дезактивирующее действие калия и лития проявляется при их концентрации выше 1,5%. Введение в катализаторные композиции до 1,5% калия и лития позволяет на 10-20% увеличить стабильную активность катализатора, особенно при переработке утяжелённых фракций, за счёт снижения скорости закоксовывания. Дезактивирующее действие катионов натрия резко увеличивается при его содержании более 1,0% и состоит в переходе катионов молибдена и кобальта из октаэдрической координации в тетраэдрическую с образованием соответственно  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . [1-2] Активирующее действие добавок, содержащих фтор и хлор, заключается, по-видимому, в повышении льюисовской кислотности молибденовых центров и электроноакцепторной силы анионных вакансий. Фосфор в состав катализаторов вводят также с целью повышения их активности и стабильности. При смешении соединений фосфора с лепёшкой гидроксида алюминия за счёт образования фосфата алюминия происходит увеличение прочностных свойств гранул катализатора. Фосфор, как промотор, увеличивает прежде всего гидродеазотирующую и в меньшей степени гидрообессеривающую активность. Большое число работ посвящено исследованию цеолитсодержащих композиций. Лучшей катионной формой цеолита Y является кобальтовая или никелевая, тогда как аммонийная форма неактивна. [3] Наличие в составе катализаторов высококремнезёмных цеолитов необходимо для катализаторов депарафинизации. При переработке остаточного сырья для повышения стабильности работы катализатора используют оксиды циркония и церия, введение которых в количестве 3-10% способствует увеличению межрегенерационного срока эксплуатации катализатора. Промышленные катализаторы обладают весьма высокой избирательностью. В присутствии АКМ-катализатора реакции разрыва связей C-C или насыщения ароматических колец практически не протекают. Однако этот катализатор высокоактивен в реакциях разрыва связей C-S и обладает высокой термической стойкостью. Он достаточно активен в реакциях насыщения непредельных соединений, разрыва связей C-N, C-O и практически пригоден для гидроочистки любых нефтяных фракций. Алюмоникель молибденовый катализатор значительно более активен в реакциях насыщения ароматических углеводородов и гидрирования азотистых соединений и менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений. Большинство катализаторов гидроочистки довольно устойчивы к отравлению. Несколько снижает активность катализатора присутствие оксида углерода. При гидроочистке остаточных нефтяных фракций активность катализатора может резко падать вследствие отложения в его порах металлов и металлоорганических соединений, содержащихся в сырье. Большое значение для активности катализаторов гидрогенизационных процессов имеют их структурные свойства: удельная поверхность, объём и размер пор, их распределение по радиусам. Во внутренних порах катализатора происходит диффузия сорбирующихся и реагирующих компонентов, причем большая часть активных центров катализаторов расположена внутри пор. На первых отечественных установках гидроочистки использовали АКМ-катализатор, (Табл. 1) который обладал механической прочностью, стойкостью к примесям и сохранял активность в течение 3-х лет. Другой массовый катализатор – алюмоникель молибденовый, его использование предпочтительно при переработке сырья с повышенным содержанием соединений азота и полициклических ароматических углеводородов. Модифицирование АНМ-композиции диоксидом

кремния позволило увеличить механическую прочность и повысить термическую стабильность катализатора. В последние годы наметилась тенденция к созданию промышленных катализаторов, связанная с вовлечением в переработку вторичных фракций, необходимостью увеличения глубины удаления серо- и азотсодержащих соединений. В связи с указанным, разработаны катализаторные системы, промотированные различными добавками. Большинство из них выпускают в виде мелких гранул, обладающих высокими прочностными свойствами. Характеристика катализаторов гидроочистки 1-го поколения

Показатели АКМ АНМС	ГК-35	ГО-117	ГКД-202	ГКД-205
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	670	670	800	830
Диаметр гранул, мм	4,5	4,5	3,0	3,0
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	120	140	247	190
Промоторы - SiO <sub>2</sub> Цеолит - Цеолит	Цеолит	В2О5	Химический состав, %:	
-NiO	4,5	7,0	8,0	4,5
-CoO	4,5	-	-	-
-0,5 -MoO <sub>3</sub>	13,0	13,0	18,0	20,0
Индекс прочности, кг/мм	1,1	1,1	1,8	1,2
			1,8	2,1

#### Литература

1. Алиев Р.Р. Ёлшин А.И., Сердюк Ф.И., Технологические аспекты выбора эффективного катализатора гидропроцессов нефтяного катализатора гидро и нефтехимия, 2001 - № 6. –С. 15.
2. Смирнов В.К. Ирисова К.Н., Томсон Е.Л. и др. Влияние состава на глубину гидроблагоживания среднеистеятных фракций II Там же, 2005 – № 1 – С. 10.
3. Чертяков А.Я., Спиркин В.Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. М: Химия – 1991 – С -307