

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ГАЗОЙЛЯ КОКСОВАНИЯ К ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА ПРОЦЕСС ГИДРООЧИСТКИ В ПРИСУТСТВИИ $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРА

© П. В. Александров, Г. А. Бухтиярова, С. И. Решетников

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: alexsandrov@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 28 ноября 2018 г.

После доработки 25 марта 2019 г.

Принята к публикации 25 мая 2019 г.

Проведено экспериментальное исследование поведения $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции с высоким содержанием серы (более 2 мас%) и ее смеси (до 30 мас%) с легким газойлем коксования в интервале температур 335–365°C и объемной скорости подачи сырья 0.8–2.5 ч⁻¹. Показано, что добавка газойля к прямогонной дизельной фракции при гидроочистке в условиях, соответствующих рабочим условиям существующих отечественных установок гидроочистки [Л-24-5, Л-24-6, Л(Ч)-24-7], действует разнонаправленно в зависимости от температуры и скорости подачи сырья. Так, в интервале температур 335–350°C добавки приводят к увеличению содержания серы в продуктах гидроочистки. При температуре 365°C более низкие показатели по сере достигаются при переработке сырья, содержащего легкий газойль коксования. Наблюдаемые зависимости объясняются тем, что разбавление прямогонной дизельной фракции добавками легкого газойля коксования приводит к уменьшению содержания труднопревращаемых серосодержащих соединений, но увеличивает содержание азотсодержащих соединений — ингибиторов реакции гидрообессеривания, влияние которых на скорость реакции уменьшается по мере увеличения температуры.

Ключевые слова: гидроочистка нефтяных фракций; прямогонная дизельная фракция; легкий газойль коксования

DOI: 10.1134/S004446181908005X

Процесс гидроочистки нефтяных фракций является одним из ключевых процессов в нефтепереработке. Основные задачи этого процесса — обеспечение экологической чистоты при сжигании получаемых из нефти топлив. Следует отметить, что содержание серы в нефти и как следствие в различных нефтяных дистиллятах сильно различается в зависимости от региона добычи: общее количество серы в прямогонных дизельных фракциях (ПрДФ) обычно колеблется от 0.3–0.4 до 2.1–2.2 мас%.* Кроме того, наряду с ПрДФ сырьем для получения дизельного топлива стано-

вятся дизельные дистилляты вторичных процессов, такие как легкий газойль каталитического крекинга и гидрокрекинга, газойли висбрекинга и коксования (легкий газойль коксования, ЛГКО). Причиной постепенного увеличения доли вторичных дистиллятов в сырье для производства дизельного топлива является уменьшение доли легких фракций в нефтяном сырье и наметившаяся тенденция увеличения глубины переработки нефти [1, 2]. Активность современных сульфидных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов достаточно хорошо изучена в процессе гидроочистки сернистых и малосернистых прямогонных дизельных фракций (0.1–1 мас% серы) [3–6], в то время как гидроочистка высокосернистых дизельных дистиллятов с содержанием серы около 2 мас%, ха-

* Рудин М. Г., Сомов В. Е., Фомин А. С. // Карманный справочник нефтепереработчика. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. С. 93.

рактерным для нефтей, добываемых на территории Башкортостана, Татарстана и среднего Поволжья, исследована мало.

Вторичные дизельные дистилляты (газойли каталитического крекинга и коксования), как правило, характеризуются высоким содержанием серы (до 2.5%), азота (до 0.25%), полиароматических соединений, высокой плотностью и низким цетановым индексом [7–9]. Это делает их сложным сырьем для гидроочистки и приводит к тому, что совместная переработка ПрДФ с такими видами сырья требует значительного ужесточения условий проведения процесса, повышения температуры и давления водорода [10, 11].

В литературе достаточно много работ, посвященных анализу состава ЛГКО и его непосредственной гидроочистке [7, 12–14], однако более технологичным и простым для промышленной реализации является процесс совместной гидроочистки смесей ПрДФ с вторичными дистиллятами.

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование влияния состава сырья и условий проведения процесса на поведение $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции с высоким содержанием серы (более 2 мас%) и ее смеси (до 30 мас%) с ЛГКО. Изучена возможность уменьшения содержания серы до уровня менее 10 ppmw при гидроочистке указанных смесей в условиях эксплуатации установок гидроочистки на российских НПЗ; проанализировано влияние ЛГКО на результаты гидрообессеривания ПрДФ.

Экспериментальная часть

В качестве носителя катализатора использовался гранулированный в виде трилистника оксид алюминия (высота 1.2 мм, длина 4–6 мм) производства ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) с удельной поверхностью $285 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, объемом пор $0.82 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и средним диаметром пор 115 Å.

Носитель пропитывали раствором, содержащим биметаллический комплекс Mo и Co с лимонной кислотой. Содержание Co и Mo в катализаторе составило 3.5 и 11.2% соответственно (химический анализ проводили после прокаливании катализатора при температуре 550°C в течение 4 ч) [15].

Эксперименты по гидроочистке проводили на проточной пилотной установке с трубчатым реактором диаметром 26 мм и длиной изотермичной зоны 300 мм (рис. 1) [16]. Сульфидирование катализатора проводилось непосредственно в реакторе прямогонной дизельной фракцией, содержащей дополнительно 0.6% серы в виде диметилдисульфида. Общее содержание серы и азота в исходном сырье и гидрогенизатах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора LabX3500 и анализатора серы/азота Antek 9000TNS в соответствии со стандартными методиками ASTM D 5762 и ASTM D 5453. Определение индивидуальных серосодержащих соединений проводили с помощью хроматографа Agilent 6890N с атомно-эмиссионным детектором JAS, селективным по сере.

Процесс проводили при температурах 335, 350 и 365°C , объемных скоростях подачи сырья $0.8\text{--}3.5 \text{ ч}^{-1}$, давлении водорода 3.5 МПа и величине отношения $\text{H}_2/\text{сырье} = 300 \text{ Нм}^3 \text{ водорода}/\text{м}^3 \text{ сырья}$.

В качестве исходного сырья использовали высокосернистые прямогонную дизельную фракцию и легкой газойль коксования, химические и фракционные составы которых приведены в табл. 1 и 2.

Обсуждение результатов

Гидроочистку ПрДФ и ее смесей с ЛГКО проводили при постоянном давлении (3.5 МПа) и соотношении водород/сырье ($300 \text{ Нм}^3 \text{ водорода}/\text{м}^3 \text{ сырья}$) при температуре 335, 350 и 365°C , изменяя объемную скорость подачи сырья при фиксированной температуре (табл. 3).

Таблица 1
Химический состав и плотность сырья

Сырье	S, мас%	N, ppm	ρ , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Ароматические соединения, мас%		
				моно	ди	три+
ПрДФ	2.08	186	0.8574	22.92	11.15	1.84
85% ПрДФ/15% ЛГКО	2.11	270	0.8592	24.63	12.56	1.45
70% ПрДФ/30% ЛГКО	2.13	360	0.8597	25.10	13.06	1.36
ЛГКО	2.29	766	0.8630	26.12	14.67	0.79

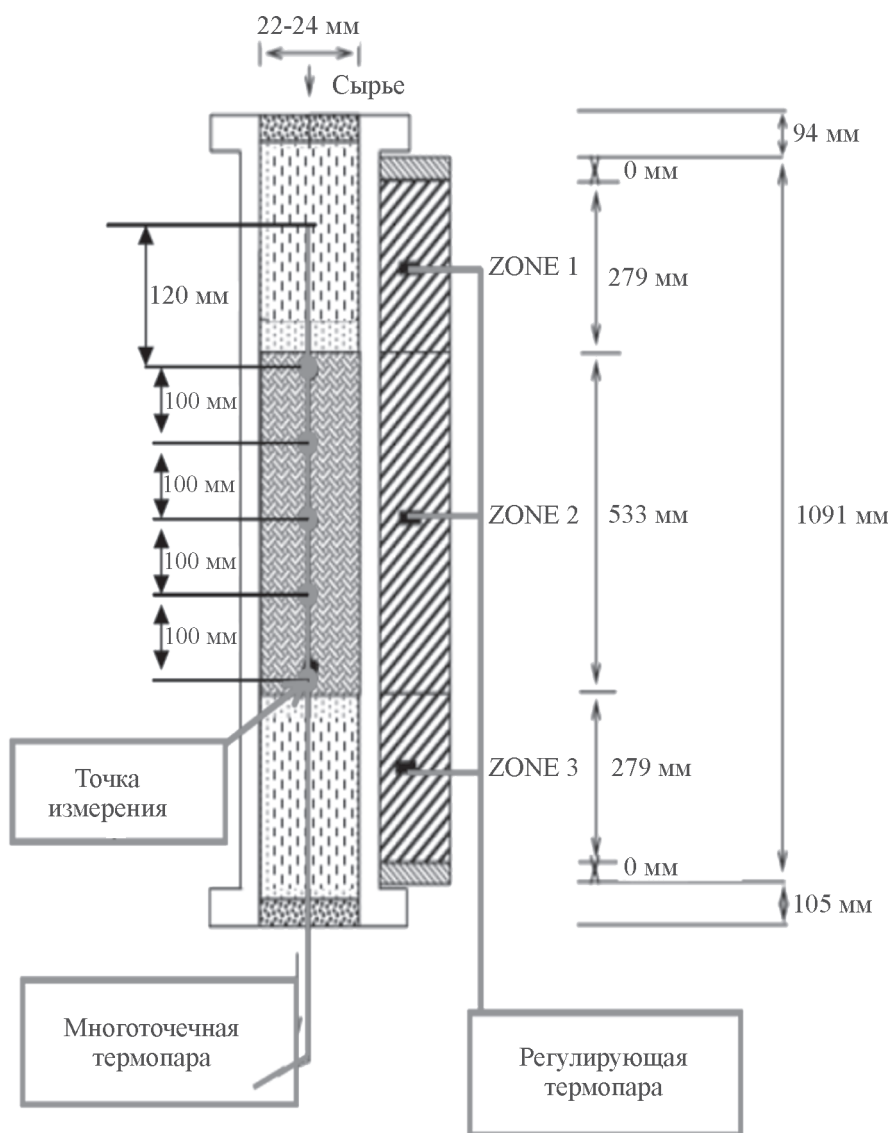


Рис. 1. Схема загрузки катализатора в реактор и размещение контролирующих термопар.

Таблица 2
Фракционный состав (имитированная дистилляция D86)

Фракция	Температура, °С			
	ПрДФ	ЛГКО	15% ЛГКО/85% ПрДФ	30% ЛГКО/70% ПрДФ
н.к. 0.5%	202	207	203	204
5.0%	227	224	225	227
30.0%	264	242	255	256
50.0%	286	257	276	277
70.0%	308	275	298	299
95.0%	351	311	344	344
к.к. 99.5%	358	326	355	355

Установлено, что при температуре проведения процесса 335°C добавки ЛГКО приводят к увеличению остаточного содержания серы, в целом ухудшая показатели процесса (табл. 3). Однако степень ингибирования для разных объемных скоростей разная; если при объемной скорости (ОСПС) 1.8 ч⁻¹ разницы между смесями практически нет, то при снижении скорости подачи сырья (или, что то же самое, увеличении глубины сероочистки) ингибирующий эффект усиливается, а именно смесь ЛГКО очищается от серы все хуже по сравнению с ПрДФ. Однако степень ингибирования реакции гидрообессеривания для разных объемных скоростей разная: по мере снижения объемной скорости влияние ЛГКО на содержание серы в продуктах гидроочистки усиливается. Так, при скорости подачи 1.8 ч⁻¹ в продуктах гидроочистки ПрДФ остаточное содержание серы составляет 492 ppm, а в продуктах гидроочистки смеси 70% ПрДФ/30% ЛГКО — 535 ppm. При скорости подачи сырья 0.8 ч⁻¹ в продуктах гидроочистки ПрДФ и смеси 70% ПрДФ/30% ЛГКО содержится 60 и 132 ppm S соответственно.

При увеличении температуры до 350°C количество серы в продуктах гидроочистки, полученных в одинаковых условиях, заметно снижается, при этом характер влияния ЛГКО на количество серы сохраняется. При степени сероочистки до 200–250 ppm

(ОСПС = 2.5 ч⁻¹) разница между содержанием серы в продуктах гидроочистки ПрДФ и ее смесей с ЛГКО практически отсутствует. Однако при более глубокой очистке (при уменьшении ОСПС) остаточное содержание серы в продуктах гидроочистки смесей ПрДФ–ЛГКО все больше отличается от результатов очистки ПрДФ в сторону увеличения (табл. 3). Так, при ОСПС, равной 0.8 ч⁻¹, разница становится кратной: в продуктах гидроочистки ПрДФ содержится 10.3 ppm S, а в продуктах гидроочистки смесей, содержащих 15 и 30 мас% ЛГКО, — 18 и 29.5 ppm S соответственно.

При дальнейшем увеличении температуры проведения процесса до 365°C характер влияния добавок ЛГКО на результаты гидроочистки ПрДФ существенно изменяется (табл. 3). Показатели процесса гидроочистки смеси, содержащей 30% ЛГКО, практически не отличаются от показателей, полученных при гидроочистке ПрДФ во всем интервале объемных скоростей (0.9–3.5 ч⁻¹). В этих условиях самое низкое содержание серы в продуктах достигается при гидроочистке смеси, содержащей 15% ЛГКО.

Таким образом, добавки ЛГКО по-разному влияют на остаточное содержание серы в продуктах гидроочистки в зависимости от объемной скорости и температуры проведения процесса. Влияние ЛГКО становится более заметным при уменьшении темпе-

Таблица 3

Содержание серы в продуктах гидроочистки прямогонной дизельной фракции и ее смесей с легким газойлем коксования

Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Остаточное содержание серы, ppm		
	ПрДФ	85% ПрДФ + 15% ЛГКО	70% ПрДФ + 30% ЛГКО
Температура 335°C			
0.8	59.3	76.2	132
1.2	204	210	268
1.8	492	483	535
Температура 350°C			
0.8	10.3	18.0	29.5
1.8	96.5	128	155
2.5	235	263	249
Температура 365°C			
0.9	9.6	7.9	11.7
2.2	67.0	63.6	72.0
3.5	234	—	204

ратуры и объемной скорости подачи сырья. При этом глубина сероочистки напрямую связана с температурой проведения процесса и с объемной скоростью подачи сырья: в частности, остаточное содержание серы тем меньше, чем меньше объемная скорость.

Согласно данным табл. 1 ЛГКО незначительно отличается от прямогонной дизельной фракции как по общему содержанию серы, так и по количеству ароматических соединений, однако содержит в несколько раз больше азотсодержащих соединений, которые являются сильными ингибиторами реакции гидрообессеривания [6].

Для выяснения различий в составе серосодержащих соединений в различном сырье ПрДФ и ЛГКО были проанализированы с использованием хроматографа Agilent 6890, укомплектованного атомно-эмиссионным детектором, позволяющим определять распределение серосодержащих соединений в нефтяных фракциях [16]. Сравнение хроматограмм серосодержащих соединений в ЛГКО и ПрДФ позволяет сделать вывод, что в ПрДФ сера представлена соединениями с более высокими температурами кипения, значительное количество серы находится в области температур кипения замещенных дибензотиофенов, которые превращаются со значительно меньшей скоростью (рис. 2). В результате смешения ПрДФ с ЛГКО концентрация труднопревращающихся соединений серы фактически уменьшается, следствием этого должно быть снижение остаточного содержания серы в продуктах гидроочистки, полученных в сопоставимых условиях.

Таким образом, добавки ЛГКО к ПрДФ действуют разнонаправленно: с одной стороны, снижение концентрации труднопревращаемых серосодержащих соединений способствует снижению остаточного содержания серы в продуктах гидроочистки; с другой — увеличение содержания азотсодержащих соединений, ингибирующих реакции гидроочистки, приводит к замедлению реакций гидрообессеривания и увеличению содержания серы в продуктах.

При низких конверсиях сера в смесях ПрДФ с ЛГКО превращается быстрее, чем в ПрДФ, за счет более легкого состава серосодержащих соединений. Однако по мере протекания процесса доля труднопревращаемых серосодержащих соединений в сырье постоянно возрастает, при глубокой степени очистки практически вся сера представлена в виде труднопревращаемых соединений (замещенные дибензотиофены). Содержание труднопревращаемых серосодержащих соединений в ПрДФ и ее смесях с ЛГКО к этому моменту выравнивается из-за того, что в смесях с ЛГКО они превращались медленнее, чем в ПрДФ, а общее содержание серы снижалось примерно одинаково за счет превращения легкопревращающихся соединений, которых больше в смесях с ЛГКО.

Таким образом, к некоторому уровню остаточного содержания серы, 200–250 ppm S (при температуре 350°C), количество труднопревращающихся соединений в процессе очистки ПрДФ и ее смесей с ЛГКО сравнивается. При этом в смесях с ЛГКО по-прежнему остается значительно больше азотсодержащих соединений (табл. 4), а также аммиака в газовой фазе,

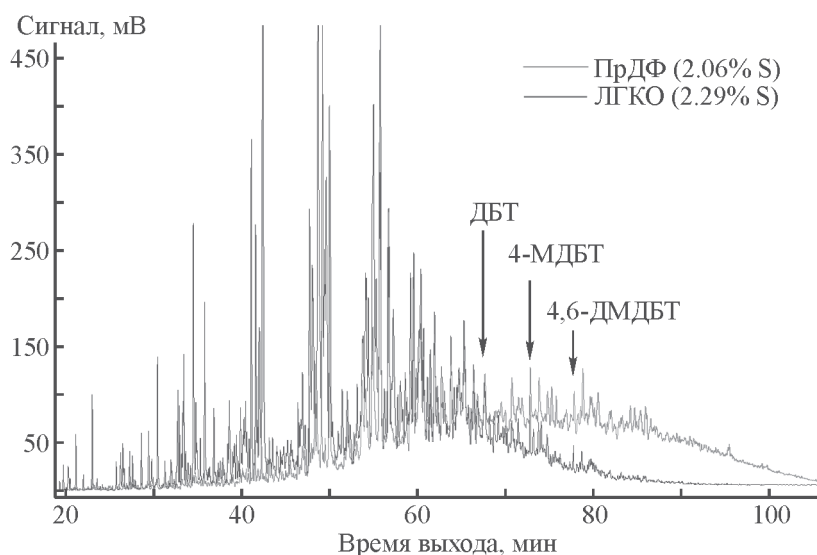


Рис. 2. Хроматограмма S^{181} серосодержащих соединений в газойле коксования в сравнении с прямогонной дизельной фракцией.

Таблица 4

Результаты экспериментов по гидроочистке смесей прямогонной дизельной фракции с легким газойлем коксования при температуре 350°C

Объемная скорость подачи, ч ⁻¹	Остаточное содержание азота, ppm		
	ПрДФ	85% ПрДФ + 15% ЛГКО	70% ПрДФ + 30% ЛГКО
0.8	3.7	7.0	23.2
1.8	30.9	54.1	94.7
2.5	65.5	90.8	133.5

которые сильнее ингибируют процесс дальнейшей гидроочистки. При увеличении степени очистки за счет уменьшения объемной скорости показатели процесса гидроочистки смесей ПрДФ с ЛГКО будут хуже показателей процесса гидроочистки ПрДФ, и тем больше, чем глубже степень очистки и чем больше доля ЛГКО в исходном сырье.

Известно, что ингибирующий эффект азотсодержащих соединений, аммиака и сероводорода обусловлен конкурентной адсорбцией на активных центрах и зависит от температуры [17]. При повышении температуры влияние ингибиторов уменьшается за счет уменьшения доли активных центров катализатора, занятых адсорбированными ингибиторами. По-видимому, снижение влияния азотсодержащих соединений на скорость гидрообессеривания и объясняет тот факт, что при температуре 365°C остаточное содержание серы в продуктах гидроочистки смеси ПрДФ с ЛГКО было практически таким же или даже ниже, чем в продуктах гидроочистки ПрДФ, не содержащей добавок.

Таким образом, добавление ЛГКО к ПрДФ при гидроочистке не всегда приводит к увеличению остаточного содержания серы и к снижению производительности установок гидроочистки. Результирующий эффект будет зависеть от рабочей температуры, которая в свою очередь будет определяться требованиями к глубине гидроочистки и производительностью установки. Точное описание результатов гидроочистки смесей ПрДФ и ЛГКО возможно посредством моделирования с учетом различного химического состава серосодержащих соединений ЛГКО и ПрДФ, а также разной реакционной способности серосодержащих соединений.

Выводы

Показана возможность реализации процессов гидроочистки прямогонных дизельных фракций с высоким содержанием серы (более 2 мас%) и их смесей с легким газойлем коксования — до 30 мас% с полу-

чением сверхчистого дизельного топлива (<10 ppm серы) в условиях, соответствующих рабочим условиям существующих отечественных установок гидроочистки [Л-24-5, Л-24-6, Л(Ч)-24-7] при использовании CoMoS/Al₂O₃ катализатора нового поколения. Парциальное давление водорода в таких установках не превышает 3.5–4.0 МПа, отношение H₂/сырье ~300.

Разбавление прямогонной дизельной фракции добавками легкого газойля коксования действует разнонаправленно, его влияние на условия проведения процесса зависит от глубины гидроочистки и температуры проведения процесса. Так, при температуре 350°C и степени очистки глубже 200–250 ppm S добавки газойля ухудшают показатели процесса тем больше, чем больше содержание газойля и выше уровень очистки. А при температуре 365°C показатели гидроочистки смеси газойля сравниваются или даже превосходят показатели процесса гидроочистки прямогонной дизельной фракции вплоть до сверхглубокого уровня очистки (10 ppm S).

Поскольку добавление легкого газойля коксования к прямогонной дизельной фракции в процессе гидроочистки может приводить как к снижению производительности установок, так и к увеличению, для более точного описания работы реактора гидроочистки с использованием таких смесей в качестве сырья необходима разработка математических моделей, учитывающих различия химического состава серосодержащих соединений легкого газойля коксования и прямогонной дизельной фракции.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Александров Павел Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1216-8500>

Бухтиярова Галина Александровна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6988-5749>

Решетников Сергей Иванович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3072-2341>

Список литературы

- [1] Левинбук М. И., Котов В. Н. // Мир нефтепродуктов. Вестн. нефтяных компаний. 2015. Т. 2. С. 4–20.
- [2] Чернышева Е. // Бурение и нефть. 2015. Т. 5. С. 4–8.
- [3] Klimov O. V., Nadeina K. A., Vatutina Y. V., Stolyarova E. A., Danilova I. G., Gerasimov E. Y., Prosvirin I. P., Noskov A. S. // Catal. Today. 2018. V. 307. P. 73–83.
- [4] Hoekstra G. // Catal. Today. 2007. V. 127. N 1. P. 99–102.
- [5] Song C. // Catal. Today. 2003. V. 86. N 1–4. P. 211–263.
- [6] Stanislaus A., Marafi A., Rana M. // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1–68.
- [7] Soni K., Boahene P. E., Chandra Mouli K., Dalai A. K., Adjaye J. // Appl. Catal. A: General. 2011. V. 398. N 1. P. 27–36.
- [8] Томина Н. Н., Пимерзин А. А., Жилкина Е. О., Еремина Ю. В. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 2. С. 130–136 [Tomina N. N., Pimerzin A. A., Zhilkina E. O., Eremina Y. V. // Petrol. Chem. 2009. V. 49. N 2. P. 114–119].
- [9] Якупов И. П., Юрченко В. В., Ахметов А. В., Иمامева М. У., Ахметов А. Ф. // Нефтегаз. дело. 2014. Т. 5. С. 209–222.
- [10] Babich I. V., Moulijn J. A. // Fuel. 2003. V. 82. N 6. P. 607–631.
- [11] Солманов П. С., Максимов Н. М., Еремина Ю. В., Жилкина Е. О., Дряглин Ю. Ю., Томина Н. Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 199–202 [Solmanov P. S., Maximov N. M., Eremina Y. V., Zhilkina E. O., Dryaglin Y. Y., Tomina N. N. // Petrol. Chem. 2013. V. 53. N 3. P. 177–180].
- [12] Kumar S., Bajwa N. S., Rana B. S., Nanoti S. M., Garg M. O. // Fuel. 2018. V. 220. P. 754–762.
- [13] Soni K. K., Boahene P. E., Rambabu N., Dalai A. K., Adjaye J. // Catal. Today. 2013. V. 207. P. 119–126.
- [14] Sheng Q., Wang G., Liu Y., Husein M. M., Gao C., Gao J. // Fuel. 2018. V. 226. P. 27–34.
- [15] Klimov O. V., Pashigreva A. V., Bukhtiyarova G. A., Budukva S. V., Fedotov M. A., Kochubey D. I., Chesalov Y. A., Zaikovskii V. I., Noskov A. S. // Catal. Today. 2010. V. 150. N 3–4. P. 196–206.
- [16] Александров П. В., Бухтиярова Г. А., Носков А. С. // Катализ в пром-сти. 2014. Т. 5. С. 88–94.
- [17] Alvarez A., Escobar J., Toledo J.A., Pérez V., Cortés M. A., Pérez M., Rivera E. // Fuel. 2007. V. 86. N 9. P. 1240–1246.