

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Введение

Гидрогенизационные процессы относятся к каталитическим процессам. Однако их отличительной особенностью является осуществление каталитических превращений в присутствии водорода или водородсодержащего газа.

К гидрогенизационным обычно относят следующие процессы: гидрокрекинг, гидрирование, гидродеароматизацию, гидродепарафинизацию и гидроочистку нефтяных фракций. Риформинг и изомеризацию бензиновых фракций, как правило, рассматривают отдельно, так как они имеют существенные отличия от процессов, перечисленных ранее.

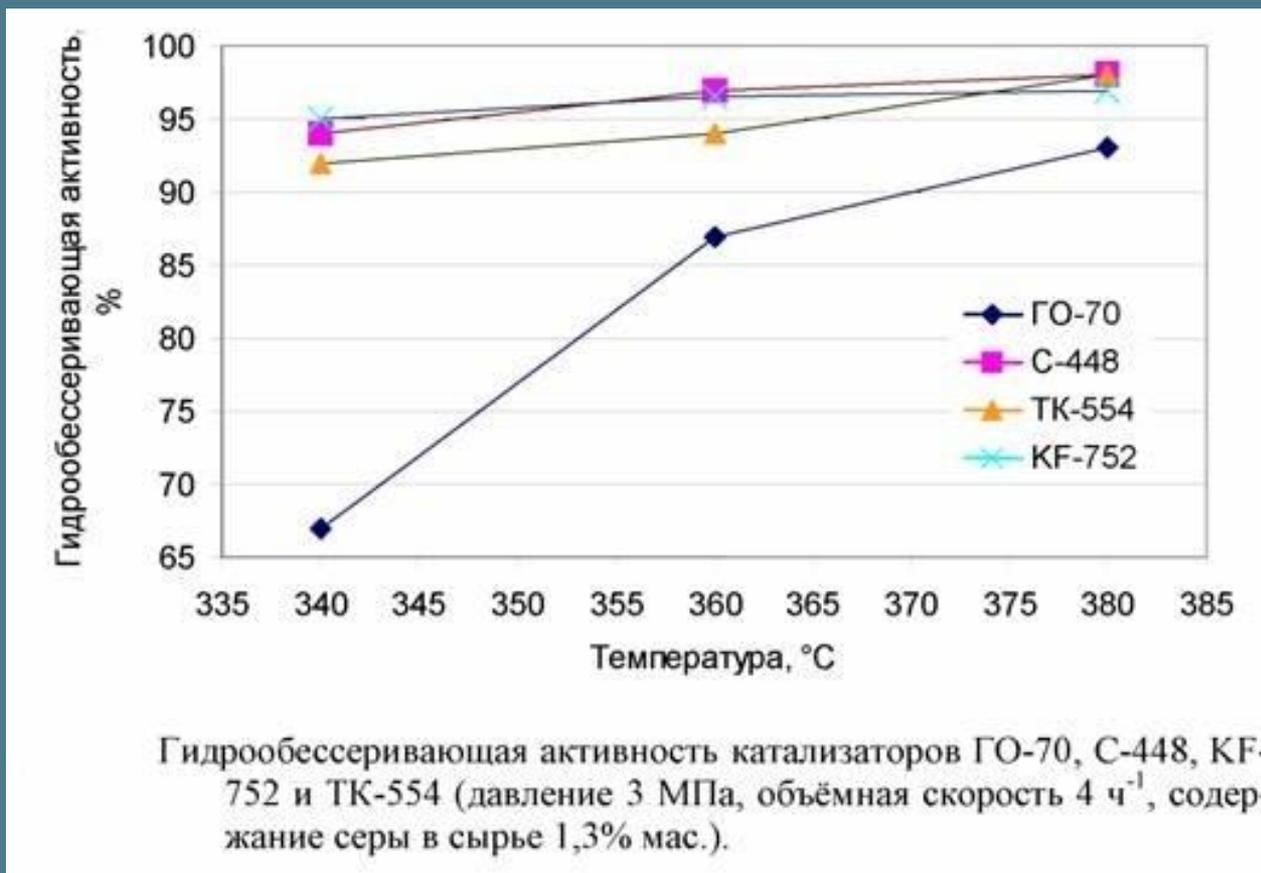
Четкой границы между гидрогенизационными процессами провести нельзя вследствие протекания не одной, а целой группы реакций. Для каждого процесса путем изменения природы сырья, технологических условий и катализатора обеспечивают предпочтительное протекание той или иной группы реакций. Поэтому очень часто для обозначения процесса вводят такие названия как гидрооблагораживание, гидроконверсия и т.п.

К примеру, чем отличается процесс легкого гидрокрекинга вакуумного газойля от глубокой гидроочистки дизельного топлива. Только глубиной превращения сырья, которая достигается изменением состава катализатора и некоторым ужесточением технологического режима.

Катализаторы гидроочистки. Наиболее распространенными гидрогенизационным процессом является гидроочистка или гидрообессеривание различных нефтяных фракций (от углеводородных газов и легких бензиновых до остаточных фракций). Катализаторы гидроочистки широко распространены в основном в виде алюмокобальтмолибденовых АКМ и алюмоникельмолибденовых АНМ. В качестве носителя (матрицы) чаще всего используется активный оксид алюминия. Для различных видов сырья выбирается оптимальное количество оксидов никеля, молибдена и кобальта, вид и количество промотирующей добавки, а так же другие способы активации и модификации. Оксиды никеля, молибдена и кобальта, как правило, сульфидируют (переводят в сульфидную форму).

<p>ГО-38А ТУ 38.40183-92 ОАО АНХК НПФ "Химтек"</p>	<p>Гидроочистка сырья для выработки белых медицинских масел гидрированием.</p>	<p>Содержит соединения молибдена и никеля на оксиде алюминия. Экструдаты диаметром 3 мм.</p>	
<p>ГКД-205А, АГКД-205А СТП 010710-401060-93 ВНИИНП</p>	<p>Гидроочистка дизельных фракций.</p>	<p>Содержит соединения молибдена и никеля на алюмоборцеолите. Экструдаты диаметром 2,5 – 3,5 мм.</p>	<p>Обеспечивает получение дизельного топлива с содержанием серы менее 0,1%.</p>
<p>ГО-30-7 ТУ 38.101800-86 НПФ "Химтек"</p>	<p>Гидроочистка широких фракций дистиллятных конденсатов, высокосернистых бензиновых фракций перед риформингом дизельных и керосиновых фракций.</p>	<p>Содержит соединения молибдена и никеля на активном оксиде алюминия. Экструдаты диаметром 2 мм.</p>	<p>Снижает содержание серы в дизельном топливе с 1% до 0,15%.</p>
<p>КГУ-941 ТУ 21-139-04749189-95 С.-Петербург, НПФ "Олкат" НПО "ВНИИНефтехим"</p>	<p>Гидроочистка бензиновых, керосиновых и дизельных фракций путем удаления сернистых, азотнокислых и кислородсодержащих соединений.</p>	<p>Представляет собой алюмоникельмолибденовую (АНМ) или алюмокобальтмолибденовую (АКМ) систему и выпускается в виде экструдатов диаметром 1,8-2,2 мм повышенной прочности.</p>	<p>Обеспечивает полное очищение бензиновых фракций от сернистых соединений.</p>
<p>КГУ-950 ТУ 2177-002-23092878-99 С.-Петербург, НПФ "Олкат"</p>	<p>Удаление серо-, азото- и кислородсодержащих соединений из бензиновых фракций-сырья каталитического риформинга керосиновых и бензиновых фракций.</p>	<p>Представляет собой алюмоникельмолибденовую (АНМ) или алюмокобальтмолибденовую (АКМ) систему и выпускается в виде экструдатов диаметром 2,0-3,0 мм повышенной прочности. Кпр= не менее 1,8 кг/мм</p>	<p>Обеспечивает полное очищение бензиновых фракций от сернистых соединений.</p>
<p>ДС ТУ 2172-007-04706192-98 Краснодар, ОАО "НПП Нефтехим"</p>	<p>Предназначен для процесса гидроочистки дистиллятных продуктов первичного и вторичного происхождения.</p>	<p>Представляет собой кобальт-никель-молибденовый комплекс на носителе-оксиде алюминия модифицированном титаном и выпускается в виде экструдатов.</p>	

Испытания катализаторов на ОАО Славнефть Ярославнефтеоргсинтез показали их различную гидрообессеривающую активность.



Результаты испытаний фиксировались при температурах 340, 360 и 380°C, а также объемной скорости 3 и 4 ч⁻¹. Следует отметить, что при температурах 360 и 380°C и объемной скорости 3 ч⁻¹ все катализаторы позволяли получить дизельное топливо с содержанием серы менее 0,05% мас., однако при увеличении объемной скорости до 4 ч⁻¹ и снижении температуры до 340°C наблюдалась заметная разница в активности испытанных катализаторов.

Катализаторы гидрирования - вещества, ускоряющие присоединение водорода к ненасыщенным органическим соединениям.

К **катализаторам гомогенного гидрирования** относятся растворимые комплексные соединения на основе платиновых (Pt, Ru, Rh, Ir) и др. переходных металлов, например, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (катализатор Уилкинсона), $[\text{CoH}(\text{CN})_5]^{3-}$ и др. Их наиболее часто используют для гидрирования олефинов, ацетиленов, кетонов; они обладают высокой селективностью.

Катализаторы гетерогенного гидрирования - обычно многокомпонентные каталитические системы на основе платиновых и др. переходных металлов, а также их оксидов или сульфидов.

Получение. Нанесенные оксидные К. г., применяемые обычно для гидрирования в газовой фазе, получают осаждением гидроксидов металлов из растворов их солей на пористый носитель или пропиткой последнего раствором соли активного компонента, затем следует сушка и восстановление. Пористые К., применяемые обычно для гидрирования в жидкой фазе, готовят выщелачиванием сплавов, содержащих активный в реакции гидрирования металл, например, Ni, Co, Fe, Cu, Pt, Re.

Применение. Наибольшее распространение такие К. г. получили в нефтеперерабатывающей промышленности в процессах гидроочистки и гидрообессеривания нефтяных фракций и остатков, гидрокрекинга, каталитического риформинга. Для промышленного гидрирования растительных масел и животных жиров используют обычно никельсодержащие катализаторы, промотированные Cu, Ti, Zr и Mo, при деструктивной гидрогенизации угля - некоторые соединения Sn, MoS_2 , WS_2 и $\text{WS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$, обладающие высокой каталитической активностью.

При **гидрировании ароматических соединений** в качестве катализаторов используют Ni, Pd или Pt. **Гидрирование бензола** в присутствии Ni или Pt обычно проводят в стационарном слое катализатора при температурах от 65 до 250°C, давлении 0,5-3,5 МПа; селективность катализаторов около 95%. Для **гидрирования фурана** в ТГФ используют Ni, Os или Pd на оксидных носителях (Al_2O_3 , алюмосиликат, кизельгур); процесс проводят при 80-140°C, давлении 0,5-1,5 МПа; селективность катализаторов около 75%.

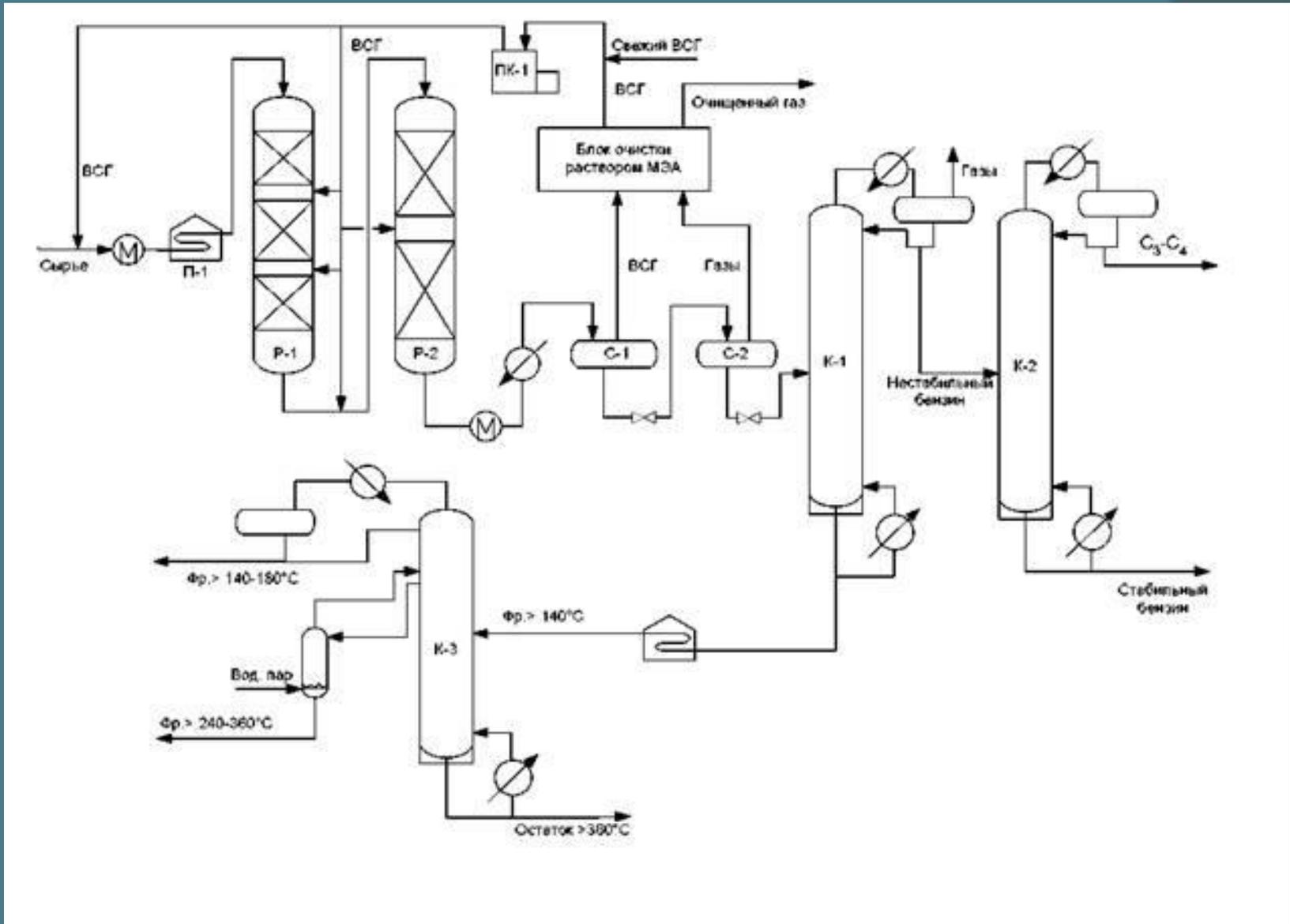
<p>Наименование катализатора</p> <p>№№ ТУ, институт разработчик</p>	<p>Область применения</p>	<p>Краткая характеристика</p>	<p>Примечание</p>
<p>АП-15</p> <p>ТУ 38.101283-80</p> <p>НПО "ВНИИНефтехим"</p>	<p>Селективное гидрирование непредельных соединений продуктов каталитического риформинга. Применяются на установках каталитического риформинга всех типов.</p>	<p>Содержит сульфид платины на оксиде алюминия. Экструдаты диаметром 2,6 – 3 мм, длиной » 5 мм.</p>	<p>Устойчиво работает на сырье, не подвергнутом гидроочистке.</p>
<p>АП-10</p> <p>ТУ 38.101283-80</p> <p>НПО "ВНИИНефтехим"</p>	<p>Селективное гидрирование непредельных соединений продуктов каталитического риформинга.</p>	<p>Содержит сульфид платины на оксиде алюминия. Экструдаты диаметром 2,6 – 3 мм, длиной » 5 мм.</p>	<p>Применяется на установках риформинга гидроочищенного сырья.</p>
<p>ПК-50</p> <p>ТУ 38.40120-86</p> <p>НПФ "Химтек"</p>	<p>Гидрирование олефинов на синтетических маслах на основе полиальфаолефинов.</p>	<p>Содержащий палладий, на оксиде алюминия. Экструдаты диаметром 2,6 – 3 мм, длиной » 3-7 мм.</p>	
<p>НВС-А</p> <p>ТУ 38.602-01-237-92</p> <p>ВНИИНП</p>	<p>Гидрирование нефтяного сернистого сырья для получения специальных видов топлив.</p>	<p>Сульфиды никеля и вольфрама, на активном оксиде алюминия. Таблетки диаметром 9,5 – 10,5 мм, высотой 9,0 — 11,0 мм.</p>	
<p>АНВС</p> <p>ТУ 38.101403-78</p> <p>ВНИИНП</p>	<p>Гидрирование различных нефтяных дистиллятов.</p>	<p>Сульфиды никеля и вольфрама, нанесенные на гранулы активного оксиде алюминия. Таблетки диаметром 9,5 – 10,5 мм, высотой 9,0 — 11,0 мм.</p>	
<p>ГПВ</p> <p>ТУ 38.40184-92</p> <p>НПФ "Химтек"</p>	<p>Гидрирование сероорганических соединений в природном и нефтезаводских газах на установках производства водорода, синтез-газа, аммиака.</p>	<p>Содержит соединения никеля и молибдена, на оксиде алюминия. Экструдаты диаметром 2 мм.</p>	<p>Обеспечивает отсутствия меркаптанов после гидрообессериванию.</p>

<p>ГИПХ-108 ТУ 6-02-672-84 РНЦ ПХ</p>	<p>Гидрирование различных органических соединений.</p>	<p>Палладий на рекуперационном активном угле. Гранулы диаметром 3,0-5,0 мм.</p>	
<p>А-601М ТУ 2172-016-23351179-95 ОАО АНХК, НПФ "Химтек"</p>	<p>Гидрирование масляного альдегида в бутиловые спирты.</p>	<p>Содержит соединения меди, цинка, хрома и промоторов. Таблетки диаметром и высотой 5,0 мм. Экструдаты диаметром 4,0, высотой — 5,0 мм.</p>	<p>Степень конверсии масляного альдегида не менее 99,7%, обладает высокой прочностью.</p>
<p>АПКГС ТУ 2172-007-23351179-95 НПФ "Химтек"</p>	<p>Селективное гидрирование ацетиленовых и диеновых компонентов в жидких и газообразных фракциях пиролиза нефтепродуктов (гидростабилизация в промышленных установках ЭП-60, ЭП-250, ЭП-300, ЭП-450).</p>	<p>Содержит уксуснокислый палладий на оксиде алюминия. Выпускается 6 марок в виде шариков и экструдатов.</p>	<p>Длительность эксплуатации катализатора увеличилась в 3 раза.</p>
<p>ГД-24 ТУ 301-03-100-90 НПО "ВНИИНефтехим"</p>	<p>Гидродеалкилирование толуола ("Детол") и фракции пироконденсата ("Пиротол") для получения бензола.</p>	<p>Содержит соединения хрома на оксиде алюминия. Промотирован соединениями натрия. Экструдаты диаметром 3 мм.</p>	
<p>ГДА-15 СТП 010710-401037-94 ОАО АНХК</p>	<p>Гидродеалкилирование фракции пироконденсата для получения бензола.</p>	<p>Содержит соединения хрома и бора на оксиде алюминия. Промотирован соединениями натрия. Экструдаты диаметром 2,6-3,0 мм.</p>	<p>Обеспечивает по сравнению с катализатором фирмы "Гудри" снижение коксообразования в процессе работы.</p>
<p>Д-53М ТУ 38.602-01-189-90 ВНИХТИ</p>	<p>Окислительное дегидрирование метанола в формальдегид.</p>	<p>Содержит серебро на алюмосиликате. Шарик диаметром 3-5 мм.</p>	<p>Устойчиво работает также на дегидрировании низкомолекулярных спиртов (изопропанола в ацетон и вторичного бутилового спирта в метилэтилкетон).</p>

Катализаторы гидрокрекинга. В промышленности получили распространение катализаторы гидрокрекинга двух типов: аморфные и цеолитсодержащие. Выход целевых продуктов на цеолитсодержащих катализаторах гидрокрекинга выше, чем на аморфных, поэтому они считаются более перспективными. В качестве гидрирующих металлов они содержат никель, кобальт, молибден. Для усиления расщепляющей активности в катализаторы вводят аморфный алюмосиликат или цеолитсодержащий компонент. Расщепляющие и гидрирующие свойства катализаторов регулируют варьированием количества и природой соответствующих компонентов.

Наименование катализатора №№ ТУ, институт разработчик	Область применения	Краткая характеристика	Примечание
СГК-1 ТУ 2177-338-05742746-99 ВНИИ НП	Селективный гидрокрекинг парафиновых углеводородов.	Молибденосодержащий на цеолите со связующим, промотирован бором. Экструдаты диаметром 3-4 мм.	
ГКД-5Н ТУ 38.602-01-190-90 ВНИИ НП	Селективный гидрокрекинг прямогонных бензиновых и дизельных фракций.	Содержит соединения никеля и молибдена на алюмоборцеолите. Экструдаты диаметром 2-3 мм.	В зависимости от используемого сырья позволяет получать высокооктановые бензины либо зимнее дизельное топливо.
ГКМ-21М ДК 04-21303-40-98 ВНИИ НП	Гидрокрекинг тяжелого сырья с получением основы изоляционных масел.	Никельмолибденосодержащий на алюмосиликатном носителе. Экструдаты диаметром 2,0-4,0 мм.	Устойчиво работает в процессе гидрокрекинга тяжелого сернистого и азотосодержащего сырья.
КДМ-10 ТУ 2172-268-05742746-94 "Нефтекатализ"	Гидрооблагораживание нефтяных фракций.	Молибденосодержащий на цеолите со связующим, промотирован фосфорными соединениями. Экструдаты диаметром 3-4 мм.	Обеспечивает выпуск масел и топлив с температурой застывания не выше минус 48 ⁰ С.

Принципиальная технологическая схема установки гидрокрекинга высокого давления



Катализаторы гидродепарафинизации - основная цель процесса гидродепарафинизации - получение нефтепродуктов с заданными вязкостными и низкотемпературными свойствами за счет перевода n-алканов в изоалканы. В основе этих катализаторов лежит СВК цеолит ZSM -5. В этих цеолитах модуль (Si/Al) может изменяться от 150 до 500 и выше. Регулирование свойств катализаторов гидродепарафинизации возможно изменением соотношения реагентов и введением поливалентных металлов, таких как кальций, барий, никель, кобальт, церий, платина, палладий и др. На основе СВК цеолитов в России разработаны такие промышленные катализаторы, как СГК-1М, БФК, ҚДМ-1, не уступающие лучшим зарубежным аналогам.

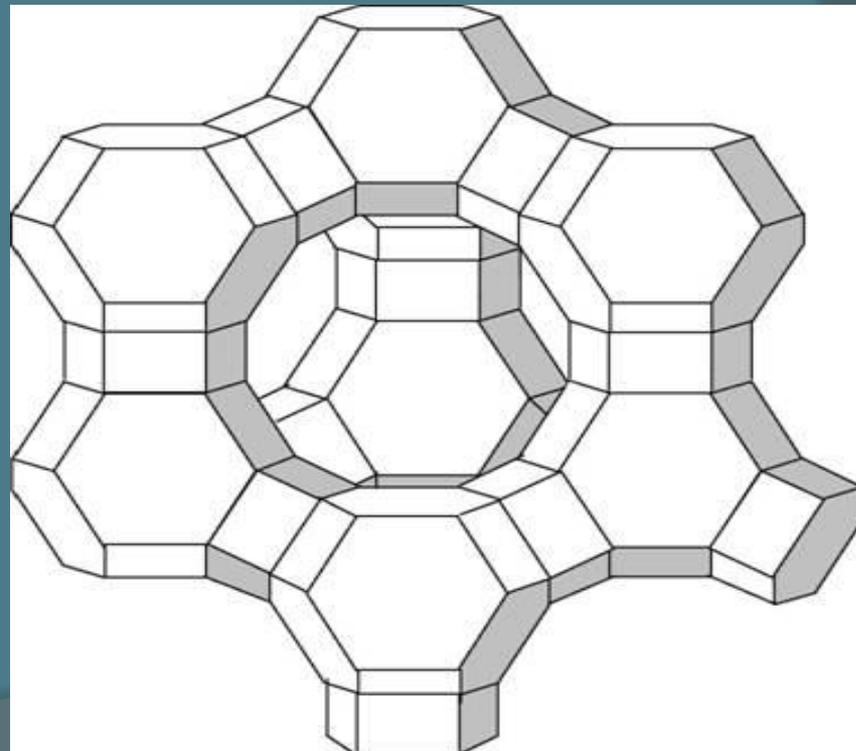
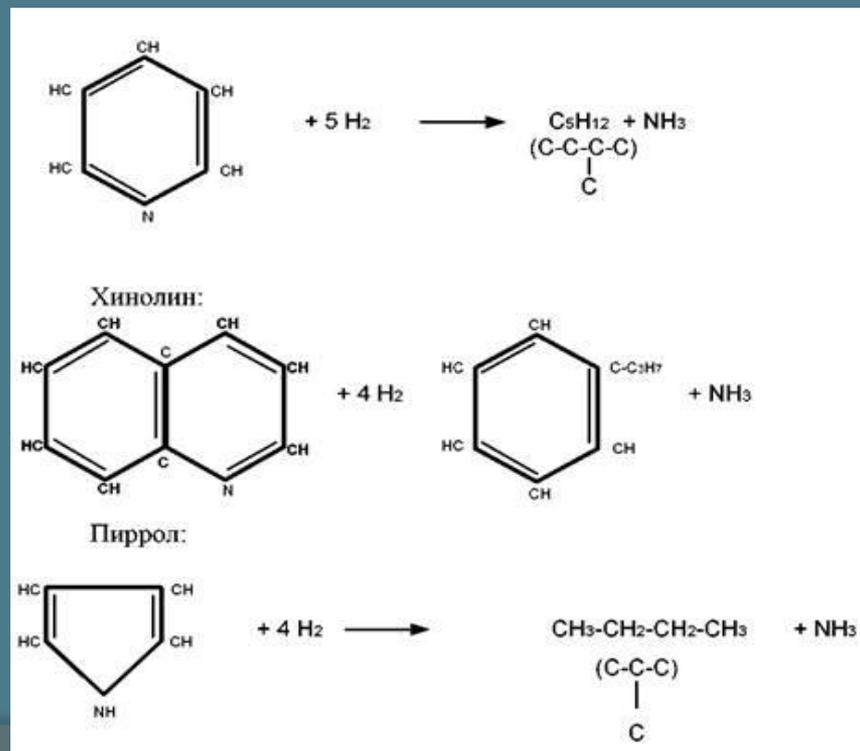
Характеристики:

- диаметр экструдатов - 2-3 мм
- насыпная плотность – 650-750 кг/м³
- механическая прочность – не менее 2,0 кг/мм



Катализаторы гидродеароматизации дизельного топлива были испытаны в лабораторных и полупромышленных условиях, Испытания проводили с использованием в качестве сырья прямогонного дистиллята с 36 % серы и 1.7 % ароматических соединений.

На цеолитовых носителях можно получать катализаторы, гидрирующие ароматические углеводороды при содержании, серы в сырье 0 5 % (масс.) и более. По данным Е. Д. Радченко, в настоящее время разработаны сероустойчивые композиции катализаторов гидрирования ароматических углеводородов при помощи более или менее эффективных методов синтеза. В ближайшие годы следует ожидать дальнейшего прогресса в этой области и появления новых, более эффективных методов модифицирования поверхности носителей с целью усиления их электрооакцепторных свойств.



Модифицирование катализаторов. С целью улучшения термической стабильности, механической прочности, регулирования пористости и каталитической активности в носитель вводятся активирующие добавки: оксид кремния в количестве 5-20%, фосфорную кислоту до 3%, диоксид титана 1-10%, оксид бария 3-10%, оксид циркония и др. Каталитическая активность алюмомолибденовой системы также меняется экстремально при введении в нее различного количества таких металлов, как марганец и цинк.

Различное соотношение активных компонентов кобальта и молибдена, никеля и молибдена оказывает значительное влияние на активность катализатора. Для различного по фракционному составу сырья необходимо различное соотношение активных компонентов, уже не говоря о различных гидрогенизационных процессах. Оптимальное содержание молибдена, никеля или кобальта определяется по экстремальным зависимостям свойств данных катализаторов от их состава.

Для активирования катализаторов АКМ и АНМ проводится предварительное сульфидирование. **Сульфидирование** - это оказание внешнего воздействия на поверхность катализатора, в результате чего происходит изменение фазового состава катализатора: оксиды молибдена приобретают структуру отличную от слоистой структуры сульфида молибдена, что делает необходимым подбор оптимального соотношения этих структур. Это достигается введением определенного количества серы в катализатор. В промышленных условиях сульфидирование проводится чаще всего в токе водорода с содержанием 3-10% сероводорода.

Полное сульфидирование достигается при температуре 400-450°C. Осернение также можно проводить сернистым сырьем и сырьем с добавлением свободной серы или другого осерняющего агента. Содержание серы в катализаторе может достигать 5-7%.

Введение цеолита в АКМ и АНМ катализаторы оказывает большое влияние на их структурные и физико-химические свойства. В промышленных катализаторах в основном применяют декатионированный цеолит типа У с введенным в него ионами РЗЭ, никеля или кальция. Добавка цеолита У оказывает существенное влияние на формирование оксидных соединений никеля, молибдена и алюминия, на дисперсность и количество металлического никеля, увеличивает каталитическую активность всего катализатора.

Активность катализатора. Чем выше активность катализатора, тем с более высокой объемной скоростью можно проводить процесс и достигать большей глубины превращения сырья. Причины потери активности катализаторов, а следовательно и уменьшения глубины гидроочистки и гидрокрекинга, могут быть следующие:

- ❖ повышение температуры – стремление увеличить скорость реакции повышением температуры может привести к нежелательным реакциям, протекание которых трудно контролировать, в результате чего катализатор дезактивируется, при этом снижается выход целевых продуктов за счет образования кокса и газа;
- ❖ изменение состава катализатора – например, при 760°C оксид никеля на активном оксиде алюминия превращается в неактивный алюминат никеля, происходит спекание катализатора с уменьшением поверхности его пористой структуры;
- ❖ потеря активного компонента катализатора – при температуре около 600°C испаряется триоксид молибдена;
- ❖ недостаточная скорость десорбции образующихся продуктов с поверхности катализатора при малом парциальном давлении водорода.

Дезактивация. Потеря каталитической активности вызывается несколькими причинами. При нормальном режиме работы дезактивация катализатора происходит непрерывно и постепенно в течение всего цикла работы за счет коксообразования, однако существует несколько моментов, объясняющих высокие скорости дезактивации.