

Не важно, какой у Вас катализатор: свежий или регенерированный. Используя DMDS от RADOIL в качестве осерняющего агента, Вы всегда можете быть уверены в успехе! Группа компаний RADOIL работает по всей России, прямо или косвенно обеспечивая благосостояние страны.

Группа компаний RADOIL ООО «НАТАНА ГРУПП» — дистрибьютор Hebei Elan Co., Ltd. на территории РФ, стран СНГ и Литвы. Торговый дом Hebei Elan Co., Ltd. представляет интересы HEBEI YANUO Chemical Industry Co., Ltd., г. Шицзячжуан, провинция Хебей, КНР (www.yanuo.com). HEBEI YANUO Chemical Industry Co., Ltd. выпускает диметилдисульфид на собственном заводе в г. Ухай, автономный регион Внутренняя Монголия



УДК 665.658.2

С.Б. ПЕТРЫКИН, Д.О. КАПУСТИН, Ж. КСИНПИНГ, Е.Г. МЕДВЕДЕВ, Д.А. ГОНЧАРОВ
(Группа компаний RADOIL ООО «НАТАНА ГРУПП», Hebei Elan Co, Ltd.)
E-mail: info@radoil.ru

Опыт применения осерняющего агента DMDS YANUO для катализаторов процесса гидроочистки

Ключевые слова: катализаторы гидроочистки, сульфидирующие агенты, диметилдисульфид.

Данные о различных серосодержащих веществах могут быть использованы специалистами, занимающимися проблемами сульфидирования катализаторов для процессов гидроочистки. Группа компаний RADOIL провела сравнительные испытания промышленного катализатора гидроочистки, осерненного диметилдисульфидом (DMDS) производства HEBEI YANUO Chemical и ЕвроСоюза.

Установлено, что DMDS производства HEBEI YANUO Chemical Industry Co., Ltd. не уступает европейскому аналогу.

Стремительное развитие современных автомобилей привело к изменению эксплуатационных требований на моторные топлива и прочие нефтепродукты, например, смазочные материалы. Кроме того, в течение последних 20 лет коренным образом ужесточились требования к автомобильным бензинам и дизельным топливам с экологической точки зрения, что привело к прорыву в области катализаторов гидроочистки. Никогда ранее прогресс в этой области науки и практических знаний не был столь стремителен: активность лучших современных образцов катализаторов гидроочистки в 3–4 раза превышает показатели 1990-х гг.

Поменялись и эксплуатационные требования к катализаторам гидроочистки и гидрокрекинга в связи с общей тенденцией увеличения срока межремонтного пробега и сокращения сроков ремонта оборудования. Катализаторы должны набирать номинальную активность (или максимально близкую к ней) за возможно короткий срок. Активность, меньшая от номинальной, автоматически приводит к сокращению длительности пробега до регенерации. Номинальная активность обеспечивается структурой катализатора гидроочистки и не может быть увеличена в рамках НПЗ. При недостаточной фактической активности имеющегося катализатора гидроочистки его заменяют на новый, в том числе другой марки, характеризующейся большей номинальной активностью.

Свежий или регенерированный катализатор гидроочистки представляет собой анионы полимолибдата, распределенные на подложке из оксида алюминия. Данная каталитическая система имеет некоторую активность в удалении гетероатомных соединений (S- и N-содержащих). Более того, катализатор промотирован кобальтом или (и) никелем. Однако наивысшая активность достигается при переходе из оксидов в сульфиды. В процессе совершенствования катализаторов гидроочистки для повышения активности требовалось внедрять в его структуру большее количество серы.

1. Физические свойства некоторых серосодержащих органических веществ

Сульфидирующий агент	Молекулярная масса	Содержание серы, % масс.	Плотность, г/см ³	Давление насыщенных паров при 20°С, кПа (мм. рт. ст.)	Температура, °С		
					кипения	вспышки	самовоспламенения
DMDS (диметилдисульфид) CH ₃ -S ₂ -CH ₃	94,2	68	1,063	29,3 (21,98)	109,6	16	> 300
TBPS (<i>ди-трет</i> -бутилполисульфид) (CH ₃) ₃ -C-S _x -C-(CH ₃) ₃	248*	54	1,082	< 0,01 (< 0,08)	170**	≈ 100	170**
DMS (диметилсульфид) CH ₃ -S-CH ₃	62,1	52	0,843	50,5 (378,78)	37	-34	206
EM (этилмеркаптан) C ₂ H ₅ -SH	35	52	0,830	53,5 (401,28)	35	-54	300
TNPS (<i>ди-трет</i> -нонилполисульфид) C ₉ H ₁₉ -S _x -C ₉ H ₁₉	414*	36	1,050	0,003 (0,02)	160**	120	160**
DES (диэтилсульфид) C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	90	36	0,837	6,0 (45,00)	92	-10	> 300
nBM (<i>н</i> -бутилмеркаптан) C ₄ H ₉ -SH	98	36	0,834	4,8 (36,00)	98	0	> 300

* Средняя молекулярная масса.

** Температура термического разложения.

Как известно, далеко не всегда имеется возможность начинать пробег на предварительно сульфидированных катализаторах гидроочистки, которые обеспечивают минимально возможные сроки получения товарной продукции. Как правило, катализаторы загружают в реактор в оксидной форме. В таком случае катализатор сульфидируют чистым прямогонным сырьем или в смеси с серосодержащим агентом. Метод осернения сырьем требует самые большие сроки до того момента, когда фактическая активность катализатора приблизится к номинальной. Поэтому в настоящее время им практически не пользуются. Введение в сырье установки сульфидирующих агентов позволяет резко сократить время до получения товарной продукции.

Известно множество серосодержащих веществ, которые могут использоваться в качестве сульфидирующих агентов (табл. 1). К ним предъявляются требования по разложению в требуемом для осернения диапазоне температур. Представленные в таблице сульфидирующие агенты, как правило, обладают неприятным запахом и легколетучи. Предпочтительны вещества, воздействие которых на человека минимально, что оценивается такими показателями как давление насыщенных паров и температура кипения. Температуры вспышки и самовоспламенения характеризуют пожароопасность указанных соединений.

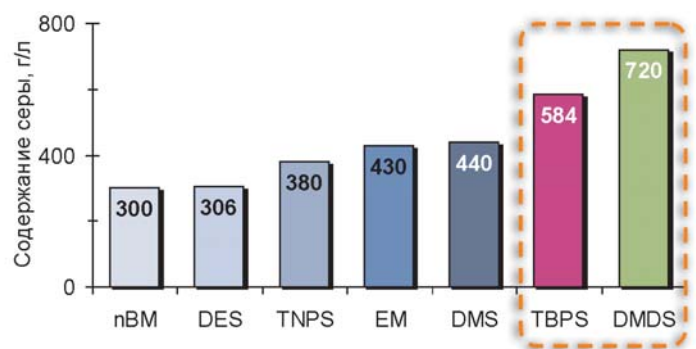


Рис. 1. Содержание серы в различных сульфидирующих агентах

Наибольшее промышленное распространение получили диметилдисульфид (DMDS) и *ди-трет*-бутилполисульфид (TBPS). Данные сульфидирующие агенты характеризуются наибольшим содержанием серы (рис. 1), следовательно для активации катализатора потребуется минимальный объем осерняющего агента. TBPS, в отличие от DMDS, не обладает неприятным запахом, однако химизм его разложения не исключает возможности образования серы в чистом виде, что может привести к некоторому закоксуванию катализатора гидроочистки уже в начале его эксплуатации.

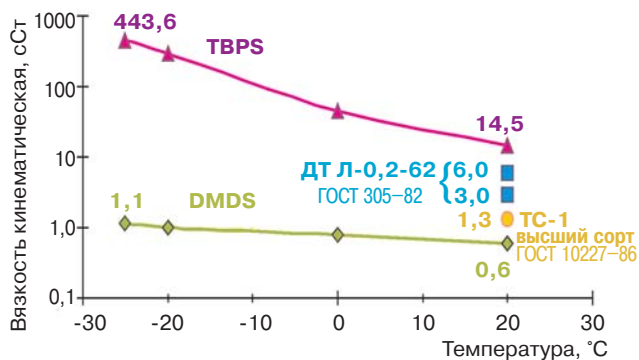


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости сульфидирующих агентов от температуры

В последние годы нередко возникает необходимость проведения осернения при отрицательных температурах. TBPS, более вязкий, чем DMDS (рис. 2), создает определенные трудности при его прокачивании и вводе в сырье. Для сравнения: допустимый диапазон вязкости летнего дизельного топлива ДТ Л-0,2-62 при 20°C – 3–6 сСт (ГОСТ 305–82); минимальная вязкость реактивного топлива ТС-1 высшего сорта при 20°C – 1,3 сСт (ГОСТ 10227–86). По мере понижения температуры вязкость TBPS увеличивается многократно.

Каждая компания-поставщик катализатора имеет свою уникальную методику осернения, обеспечивающую достижение катализатором номинальной активности. Как правило, методики сульфидирования основаны на осернении прямогонным сырьем с вводом DMDS, реже – только сырьем. Практически отсутствуют методики сульфидирования сырьем с вводом TBPS.

При выборе осерняющего агента должны учитываться такие факторы, как содержание серы в его объеме и плотность, поскольку стоимость доставки потребителю меньшего объема осерняющего агента с требуемым количеством серы ниже. Особенно это актуально для производств, выпускающих сверхнизкосернистые моторные топлива (50 и 10 ppm). Установки этих производств оборудованы реакторами увеличенного объема, используются только высокоактивные катализаторы, для обеспечения номинальной активности которых требуется большое количество серы. Снижение транспортных расходов уменьшает итоговую стоимость осерняющего агента.

На рис. 3 представлена последовательность химических превращений при сульфидировании катализатора диметилдисульфидом.

В диапазоне температур 150–200°C DMDS разлагается до метилмеркаптана (MeSH) с последующим разложением при 180–240°C MeSH до DMS и при 200–270°C – до метана (в обоих случаях выделяется сероводород, используемый для осернения катализатора гидроочистки). DMS при 240–270°C разлагается на метан и сероводород.

Специалисты группы компаний RADOIL¹ ООО «НАТАНА ГРУПП» заказали сравнительные испыта-

ния в ООО «Объединенный центр исследований и разработок»², цель которых – установление зависимости активности катализатора гидроочистки от качества DMDS. В условиях, идентичных промышленным, на прямогонной дизельной фракции исследовали два образца катализатора гидроочистки, сульфидированных DMDS разных производителей. Сравнительные испытания выполняли на полностью автоматизированной микропилотной установке производства PID Eng&Tech³. Условия гидроочистки, сырье, марка промышленного катализатора и методика сульфидирования – идентичны.

Характеристика сырья – прямогонной дизельной фракции

Относительная плотность при 20°C	0,8378
Содержание серы, % масс.	0,896
Фракционный состав (ASTM D86), °C	
НК	178
10% об.	219
30%	244
50%	264
70%	291
90%	332
95%	349
КК (96% об.)	355

Условия гидроочистки

Температура, °C	350, 365
Давление, МПа	4,5
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,0
Соотношение «H ₂ : Сырье», нм ³ /м ³	300 : 1

Результаты гидроочистки

Температура процесса, °C	Содержание серы (ppm) в гидрогенезате. DMDS производства:	
	EC	YANUO
350	40	45
365	13	11

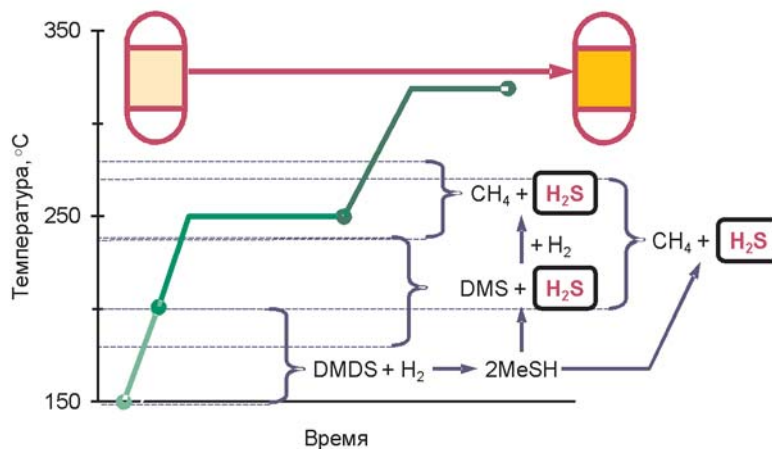


Рис. 3. Реакции разложения DMDS в процессе сульфидирования катализатора гидроочистки

² www.yrd.ru.

³ www.pidengtech.com.

¹ www.radoil.ru.

2. Соответствие показателей качества DMDS YANUO требованиям спецификации

Содержание	По спецификации	По факту
DMDS, % масс.	≥ 99,5	≥ 99,9
MeSH, ppm	≤ 1000	≤ 100
H ₂ O, ppm	≤ 600	≤ 300

Для справки. Порог ощущения запаха: DMDS – 8–10 ppb; MeSH – 1–2 ppb.

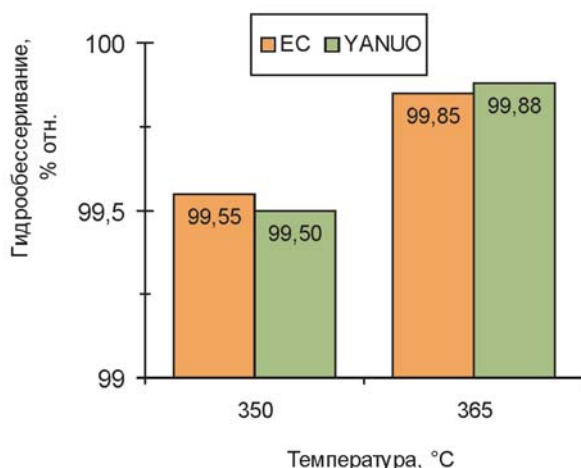


Рис. 4. Степень обессеривания дизельной фракции при различных температурах гидроочистки на исследуемых образцах катализатора

Исследования показали, что качество диметилдисульфида производства ЕС (ЕвроСоюза) и YANUO обеспечивают достижение катализатором номинальной активности, определяемой структурой катализатора. Образцы катализатора, сульфидированные как DMDS ЕС, так и DMDS YANUO, обеспечили получение дизельного топлива с содержанием серы 50 и 10 ppb. Различия по содержанию серы в полученных при одинаковых температурах гидрогенизатах не носят принципиального характера. Пределы повторяемости и воспроизводимости исследованных проб в разы меньше регламентированных для данного метода определения содержания серы (EN ISO 20847). Во всех представленных случаях обессеривающая способность катализатора была не менее 99,5% (рис. 4).

DMDS YANUO по своему качеству превышает требования стандартной спецификации (табл. 2). В частности в целях борьбы с неприятным запахом содержание метилмеркаптана в вырабатываемом компанией HEBEI YANUO Chemical Industry Co., Ltd. осерняющем агенте снижено в 10 раз против нормы – до 100 ppb. К сожалению, полностью устранить проблему запаха невозможно, так как порог ощущения метилмеркаптана человеком крайне низок.

DMDS YANUO разрешен к применению на катализаторах Albemarle и АЗКиОС (ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»). По решению специалистов нефтеперерабатывающих заводов DMDS YANUO применим на катализаторах Haldor Topsoe, Criterion, ART Grace, «Компани «КАТАХИМ» (производители катализаторов не возражают против использования DMDS YANUO в качестве осерняющего агента). С 2008 г. DMDS YANUO выведен на российский рынок и многократно с успехом применялся на установках гидроочистки Волгоградского, Ухтинского и Кстовского НПЗ, входящих в группу «ЛУКОЙЛ».

Результаты исследований и опыт промышленного применения DMDS производства HEBEI YANUO Chemical Industry Co., Ltd. доказывают, что для процесса осернения катализаторов подобным химически чистым продуктом не имеет принципиального значения, кто производитель осерняющего агента. Продукт любого производителя отвечает предъявляемым требованиям. Главным критерием при выборе осерняющего агента становятся два фактора: цена и срок поставки.

Petrykin S.B., Kapustin D.O., Zhang Xinpeng,
Medvedev E.G., Goncharov D.A.

Application experience of sulphiding agent DMDS YANUO for hydrotreating catalysts

Keywords: hydrotreating catalysts, sulphiding agents, dimethyl-disulphide.

Refiners concerning hydrotreating catalysts sulfiding can use data of different sulfur-containing substances. RADOIL group of companies have made pilot tests to compare sulfiding of commercial hydrotreating catalyst by DMDS, manufactured at HEBEI YANUO and in European Union. It has been determined that DMDS manufactured by HEBEI YANUO Chemical Industry Co., Ltd. is not worse than a European counterpart.