

*На правах рукописи*



**Самсонов Максим Витальевич**

**ГИДРООЧИСТКА ЛЕГКОГО ГАЗОМЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
КРЕКИНГА НА Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРАХ**

05.17.07 – Химическая технология топлива  
и высокоэнергетических веществ

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Самара – 2017**

**Работа выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»**

Научный руководитель кандидат химических наук  
**Максимов Николай Михайлович**

Официальные оппоненты: **Харлампиди Харлампиий Эвклидович**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
главный научный сотрудник Научно-исследовательского управления, заведующий кафедрой «Общая химическая технология»

**Смоликов Михаил Дмитриевич**  
кандидат химических наук,  
ФГБУН «Институт проблем переработки углеводородов» СО РАН,  
старший научный сотрудник  
лаборатории синтеза моторных топлив

Ведущая организация ПАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (НК «Роснефть»)

Защита диссертации состоится «20» сентября 2017 года в 16-30 на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Дизельное топливо (ДТ) широко используется для заправки наземных транспортных средств. Получение дизельных топлив, отвечающих требованиям регламента (содержание серы не более  $10 \text{ млн}^{-1}$  для топлив класса 5 при цетановом числе 51), сопряжено с необходимостью глубокого гидрирования компонентов сырья гидроочистки, в особенности содержащего газойли вторичного происхождения. Данный аспект гидроочистки в литературе рассмотрен недостаточно полно.

Рост глубины переработки нефти и повышение объема переработки тяжелых нефтей увеличивают долю легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) в сырье для производства ДТ. Эта доля при использовании современных вариантов каталитического крекинга может составлять до 70 % в смеси с прямогонными дизельными фракциями (ПДФ). По химическому составу ЛГКК и ПДФ существенно различаются: в составе ЛГКК намного выше содержание ароматических углеводородов; присутствуют олефины, которых нет в ПДФ; серосодержащие соединения отличаются по структуре и более устойчивы в условиях гидроочистки; значительно больше азотсодержащих соединений. Все это затрудняет получение ДТ с содержанием серы менее  $10 \text{ млн}^{-1}$ , поэтому исследование процесса гидроочистки ЛГКК и подбор каталитической системы из числа Ni(Co)-Mo(W)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов являются актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение № 14.577.21.0173 от 27.10.2015, уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (проекта) – RFMEFI57715X0173).

**Цель работы.** Целью работы является разработка технологии производства компонента глубоко очищенного дизельного топлива путем гидроочистки

смеси легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) и прямогонной дизельной фракции (ПДФ) на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах.

### **Задачи работы**

1. Исследование группового химического состава – содержания серы, ПАУ, олефинов, насыщенных углеводородов в ЛГКК и его смесях с ПДФ и зависимости их цетанового числа от химического состава.

2. Выбор кинетической модели, описывающей процесс гидродесульфуризации ЛГКК в процессе гидроочистки на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах на основе гетерополисоединений.

3. Исследование зависимости констант скорости реакций ГДС, содержания ароматических углеводородов различных классов, олефинов и насыщенных углеводородов в гидрогенизатах при гидроочистке ЛГКК от условий проведения процесса на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах на основе гетерополисоединений.

4. Исследование глубины протекания реакции ГДС при гидроочистке ЛГКК в присутствии Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, используемых в отечественной промышленности, в зависимости от состава смесей дизельных фракций и условий проведения реакций.

5. Разработка технологии производства компонента глубоко очищенного дизельного топлива путем гидроочистки смеси легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) и прямогонной дизельной фракции (ПДФ) на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах.

**Научная новизна.** Предложена кинетическая модель, описывающая процесс ГДС ЛГКК на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах, проверена ее применимость. Впервые определены кинетические закономерности протекания каталитических реакций ГДС сераорганических соединений в составе ЛГКК на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах на основе гетерополисоединений (ГПС).

Найдены зависимости констант скорости реакций гидродесульфуризации (ГДС), концентрации ПАУ и олефинов, содержания насыщенных углеводоро-

дов в гидрогенизатах при гидроочистке ЛГКК от условий проведения реакций на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах на основе гетерополисоединений.

Показана высокая активность сульфидных Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов на основе гетерополисоединений в гидрировании полициклических ароматических углеводородов и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов на основе гетерополисоединений в гидрировании олефинов в составе ЛГКК в мягких условиях (4,0–6,0 МПа, 300–360°C).

Показана возможность получения гидрогенизата с цетановым числом 54 и содержанием серы менее 10 млн<sup>-1</sup> из ПДФ на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе на основе гетерополисоединений. Найдено максимальное количество ЛГКК в составе смеси фракций, позволяющее получить стабильный гидрогенизат, соответствующий требованиям класса 5 технического регламента в одностадийном процессе гидроочистки на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе (до 9 % об. ЛГКК) и в двухстадийном процессе (до 57 % об. ЛГКК).

Предложена система Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидроочистки для производства компонента дизельного топлива класса 5 из легкого газойля каталитического крекинга.

**Практическая значимость.** Предложенные в данной работе катализаторы гидроочистки могут быть использованы для производства компонента дизельного топлива класса 5 из легкого газойля каталитического крекинга и смесового сырья. Двухступенчатая гидроочистка позволяет провести процесс в мягких условиях при температурах 340–360 °С и давлении 5 МПа. Предложен состав и способ синтеза Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов для гидроочистки смешанного сырья с высоким содержанием легкого газойля каталитического крекинга.

На основе проведенных экспериментов разработана технология получения компонента глубоко очищенного дизельного топлива путем гидроочистки смеси ЛГКК и ПДФ с использованием системы Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов для производства дизельного топлива класса 5 из легкого газойля каталитического крекинга.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на трех международных конференциях: 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2015; Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2016», Уфа, ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», 2016; XIII Международная научно-практическая конференция «Ашировские чтения», Туапсе, 2016, а также на IV Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)», Самара, 2016.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, 5 тезисов, получен 1 патент РФ.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Общее число страниц диссертации – 164. Работа содержит 210 ссылок, 29 таблиц и 57 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** показана роль каталитического крекинга в углублении переработки обычных и тяжелых нефтей, а также особенности гидроочистки газойля каталитического крекинга и необходимость дальнейших исследований в области катализаторов этих процессов.

В **первой главе** приведено обоснование выбора объектов исследования, представлены литературные данные о химическом составе прямогонных нефтяных фракций и газойля каталитического крекинга, использующихся в качестве сырья процесса гидроочистки при производстве дизельного топлива. Приведены механизмы и кинетика реакций соединений прямогонных дизельных фракций и легкого газойля каталитического крекинга. Рассмотрены особенности современных катализаторов глубокой гидроочистки смесевых дизельных фракций: носители катализаторов гидроочистки; состав, структура и модели ак-

тивной фазы катализаторов гидроочистки; предшественники активной фазы, способы их нанесения и сульфидирования.

Во **второй главе** представлены сведения об объектах и методах исследования.

В процессе синтеза катализаторов в качестве носителя для них использовали образцы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовленные из порошка  $\text{AlOOH}$  Sasol TH-80. Характеристики пористой структуры оксида алюминия, оксидных и отработанных катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb – 1. Расчет удельной площади поверхности образцов проводился по уравнению Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) при относительном давлении  $p/p_0 = 0,2$ . Распределение пор по размерам получали по десорбционной ветви изотермы с использованием модели ВЈН.

Катализаторы готовили методом пропитки  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  по влагоемкости совместным раствором соединений-предшественников активных компонентов: фосфорномолибденовой кислоты  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.), фосфорновольфрамовой кислоты  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.), карбонатов кобальта или никеля (ч.д.а.), комплексообразователя – лимонной кислоты. Сушку готовых катализаторов проводили при температурах 60, 80, 110 °С по 2 ч.

В готовых катализаторах содержание  $\text{MoO}_3$  ( $\text{WO}_3$ ) и  $\text{CoO}$  ( $\text{NiO}$ ) определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX-800HS по предварительно построенным калибровочным зависимостям.

Активацию катализаторов проводили методом жидкофазного сульфидирования раствором диметилдисульфида в керосиновой фракции непосредственно перед испытанием.

Каталитическую активность образцов катализаторов определяли на проточной установке под давлением водорода. Предварительные опыты с использованием модельных видов сырья и ПДФ показали, что при уменьшении размера гранул с 3 до 0,5–0,25 мм происходит снижение содержания серы

в гидрогенизате. Дальнейшее уменьшение размера гранул не приводит к снижению содержания серы в гидрогенизате. Таким образом, были подобраны условия испытаний, обеспечивающие протекание процесса гидроочистки в кинетической области.

Эксперимент проводили при температурах 300–360 °С с шагом 20 °С, под давлением водорода 3,0–6,0 МПа, при объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 0,5–40 ч<sup>-1</sup>, отношении водорода к сырью 500 : 1 нл/л сырья. Загрузка катализатора (фракция 0,50–0,25 мм) – от 1 до 15 см<sup>3</sup>. Температура в реакторе поддерживалась с точностью ±1°С; давление ±0,1 МПа; расход сырья ±0,2 мл/час; расход водорода ±0,2 л/час. После отбора пробы гидрогенизатов обрабатывали водным раствором гидроксида натрия (х.ч.) с целью удаления сероводорода и меркаптанов.

Сульфидированные катализаторы анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборах JEM-100СХ и JEM-2010. Для сульфидных катализаторов также определены характеристики пористой структуры.

Термоаналитические исследования отработанных катализаторов проводили на дериватографе Netzsch STA 449F3 в температурном диапазоне 30–600°С, при скорости нагрева 10°С/мин, среда – воздух. Содержание углерода на катализаторах после испытания определяли количественным окислением до СО<sub>2</sub> с последующим его газохроматографическим определением.

Определение содержания общей серы в сырье и гидрогенизатах проводили с помощью элементных анализаторов Shimadzu EDX800HS и Multi EA 5000. Калибровки по элементам проведены по сертифицированным образцам.

Количественное определение ароматических углеводов (АУ) выполняли методом ВЭЖХ в изотермическом режиме на жидкостном хроматографе Prominence (Shimadzu, Япония). Отдельно определяли содержание моноциклических (МАУ), бициклических (БАУ) и трициклических (ТАУ) ароматических углеводов. Йодное число определено по ГОСТ 2070-82. Количество



насыщенных углеводородов определяли методом сульфирования. Полноту сульфирования определяли по реакции Настюкова (формалитовая реакция). Определение цетановых чисел исходных фракций и их гидрогенизатов осуществляли согласно ГОСТ 3122-67.

**Третья глава** состоит из трех разделов.

В **первом** разделе описаны результаты тестирования промышленных образцов катализаторов в процессе гидроочистки прямогонных дизельных фракций и смесового сырья. Приведена характеристика промышленных катализаторов гидроочистки дизельных фракций. Описано испытание этих катализаторов и выбор лучшего промышленного образца. На этом образце были наработаны две пробы стабильного гидрогенизата для проведения квалификационных испытаний: из ПДФр и смесового сырья. Во **втором** разделе описаны результаты исследования влияния условий процесса (температуры, давления, ОСПС и кратности циркуляции  $H_2$ /сырье) на содержание серы в гидрогенизатах. Подобраны условия для гидроочистки прямогонных и смесовых дизельных фракций с целью получения компонента товарного дизельного топлива. Условия наработки стабильного гидрогенизата из ПДФ (образец 1): температура 350 °С; ОСПС 2,0 ч<sup>-1</sup>; давление 4,0 МПа; кратность циркуляции водород/сырье 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Нарботку стабильного гидрогенизата из смесового сырья, содержащего 68 % ПДФ, 16 % ЛГКК, 11,5 % ЛГЗК, 4,5 % ТБ (образец 2), проводили при следующих условиях: температура 350 °С, ОСПС 2,0 ч<sup>-1</sup>, давление 4,0 МПа, кратность циркуляции водород/сырье 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Сравнение физико-химических показателей полученных образцов стабильных гидрогенизатов с требованиями к товарному дизельному топливу согласно техническому регламенту (ТР) приведено в таблице 1.

Синтез и исследование каталитической активности Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидроочистки дизельных фракций на основе гетерополисоединений описаны в **третьем** разделе. Обоснован выбор носителя для син-

теза катализаторов гидроочистки, выбор способа синтеза катализаторов гидроочистки.

*Таблица 1 – Показатели качества стабильных гидрогенизаторов и требования к товарному ДТ согласно техническому регламенту (ТР)*

Наименование показателя	Норма ТР Класс 5	Полученное значение	
		Образец 1	Образец 2
Цетановое число, п., не менее	51,0	52,6	51,4
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	–	833	837
Содержание серы, млн <sup>-1</sup> , не более	10	45	34
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, выше	40	70	88
Содержание ПАУ, % масс., не более	11,0	2,5	3,4

В **четвертом** разделе приведена характеристика синтезированных катализаторов гидроочистки дизельных фракций (таблица 2).

*Таблица 2 – Характеристика синтезированных катализаторов гидроочистки*

Обозначение образца	Параметры пористой структуры			Содержание, % мас.	
	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Эффективный радиус пор, Å	MoO <sub>3</sub> (WO <sub>3</sub> )	CoO (NiO)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,815	180	90	–	–
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,584	170	79	17,0	4,0
Ni-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,441	147	79	27,0	4,0

В **пятом** разделе рассмотрены химические превращения компонентов ЛГКК на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах.

В таблице 3 приведена характеристика прямогонной дизельной фракции (ПДФр), ЛГКК и их смесей, использованных в качестве сырья. Как видно из данных таблицы 3, в двух образцах ЛГКК близки содержания серы. ПДФр содержит несколько меньше серы. Однако отличия в содержании ненасыщенных углеводородов намного более существенны: суммарное содержание ароматических углеводородов в ЛГКК-1 составляет 65,74 % масс., в ЛГКК-2 – 51,00 % масс., в то время как в ПДФр – 32 % масс. В ЛГКК содержатся также заметные

количества олефинов: йодные числа газойлей – 6,35 и 35,4. ЛГКК-2 использовался только с целью наработки проб для квалификационных испытаний.

Таблица 3 – Характеристика ПДФр, ЛГКК и их смесей

Название фракции	Содержание, % масс.							Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г
	серы	МАУ	БАУ	ТАУ	ПАУ	Сумма	ПНУВ	
ПДФ	0,9090	25,38	0,90	1,67	2,57	27,95	70,6	4,52
ЛГКК-1	1,3037	46,04	16,00	3,70	19,70	65,74	48,6	6,35
ЛГКК-2	1,3630	46,51	13,12	4,92	18,04	64,55	54,6	35,4
Смесь ПДФр + ЛГКК-2, 1:1 об.	1,1360	39,72	2,87	1,87	6,03	58,27	71,4	7,49

Проведены исследования химических превращений компонентов ЛГКК в ходе гидроочистки на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах в зависимости от давления водорода (4, 5 и 6 МПа) при различных температурах (300–360°C с шагом 20°C) и объемных скоростях (0,5; 1 и 3 ч<sup>-1</sup>). В гидрогенизатах определялось общее содержание серы, йодное число (пропорциональное содержанию олефинов), содержание МАУ, БАУ и ТАУ, парафинонафтеновых углеводородов.

В таблице 4 приведены кинетические уравнения для обработки результатов реакции ГДС в интегральной форме и форма их линеаризации. Для ответа на вопрос о применимости данных кинетических моделей в случае реакции ГДС ЛГКК в условиях гидроочистки проводился эксперимент при фиксированных температурах и разных объемных скоростях подачи сырья.

Для полученных данных осуществлялась линеаризация МНК. В случае возможности линеаризации и получения адекватных значений адсорбционных параметров (для моделей Ленгмюра – Хиншельвуда) выполнялся расчет констант скорости реакции и их линеаризация в координатах Аррениуса. Совпадение констант скорости реакции, рассчитанных для разных объемных скоростей, и возможность их линеаризации в координатах Аррениуса свидетельствовали об адекватности используемой модели.

Таблица 4 – Уравнения для обработки результатов реакции ГДС в интегральной форме и форма их линейаризации

№	Кинетическое уравнение при нулевом порядке реакции по водороду	Форма линейаризации
1	$-r = kC_s$	$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$
2	$-r = kC_s^n$	$\frac{1}{(n-1)}\left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}}\right) = kt$
3	$-r = k\frac{C_s}{1+KC_s}$	$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) - K(C - C_0) = kt$
3а	$-r = k\frac{C_s^n}{1+KC_s^n}$	$\frac{1}{(n-1)}\left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}}\right) - K(C - C_0) = kt$
4	$-r = \frac{k'K_{ДБТ}C_{ДБТ}}{1+K_{ДБТ}C_{ДБТ}+K_{H_2S}C_{H_2S}}$	$\frac{(K_{H_2S} - K_{ДБТ})(C - C_0) - (K_{H_2S}C_0 + 1) \ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{K_{ДБТ}} = kt$

Для анализа были выбраны степенные зависимости 1-го порядка (таблица 4, уравнение 1), 1,5-порядка (уравнение 2) и зависимости Ленгмюра – Хиншельвуда (Л-Х) 1,5-порядка (уравнение 3а), учитывающие адсорбцию сероводорода. Расчет проведен для Со-Мо/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 1) и Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 2) катализаторов. Условия эксперимента: проточный реактор; T = 573, 593, 613, 633 К; P = 4,0 МПа; ОСПС = 0,5; 1,0; 3,0 ч<sup>-1</sup>; соотношение H<sub>2</sub>/сырье = 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

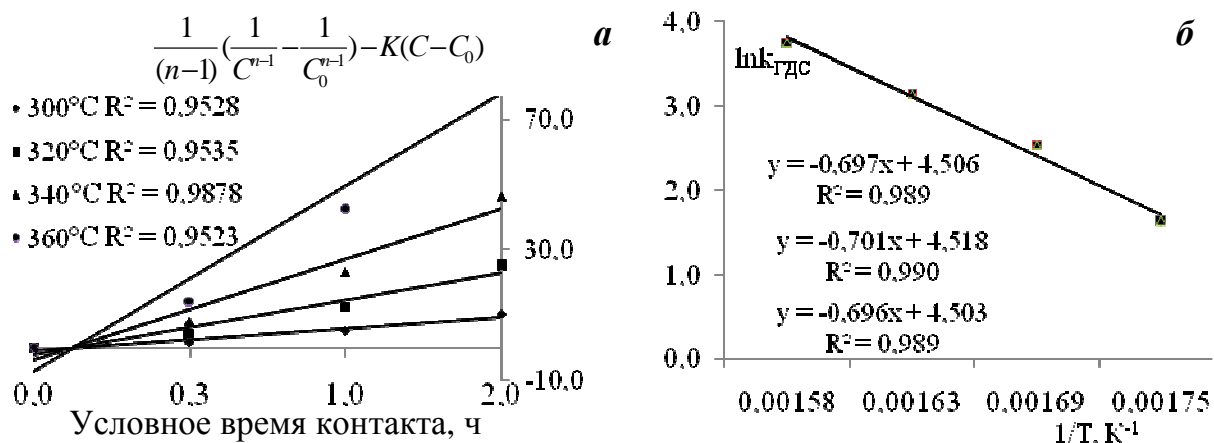


Рисунок 1 – Линейаризация данных в модели Л-Х 1,5-порядка для Со-Мо/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора: а – в зависимости от условного времени контакта (1,5-порядок); б – в аррениусовых координатах (1,5-порядок)

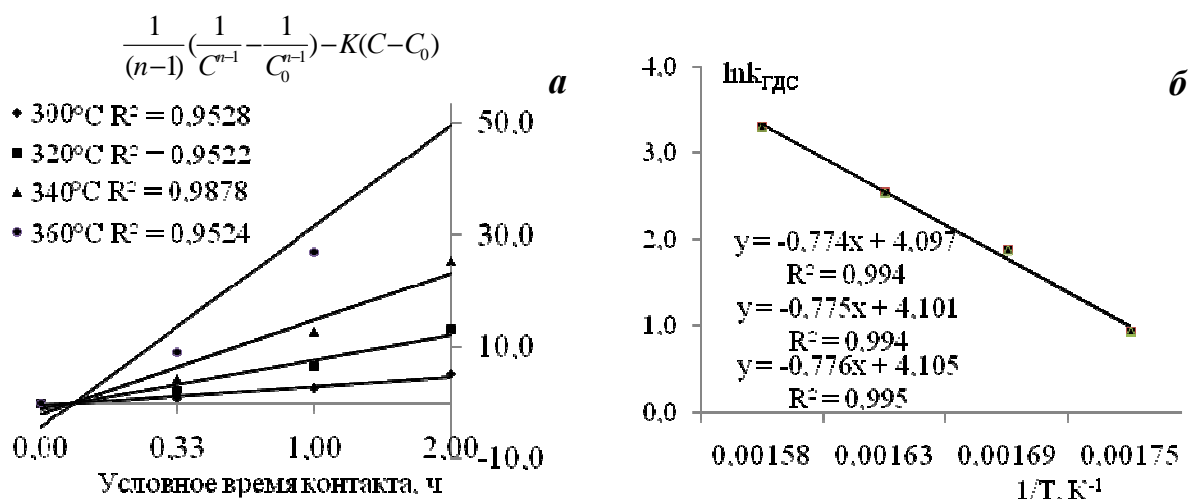


Рисунок 2 – Линеаризация данных в модели Л-Х 1,5-порядка для Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора: *а* – в зависимости от условного времени контакта (1,5-порядок); *б* – в аррениусовых координатах (1,5-порядок)

Адекватность полученной модели была дополнительно проверена при гидроочистке ЛГКК на более высоких ОСПС, что гарантировало протекание реакции с конверсией по сераорганическим соединениям менее 80 % (ОСПС = 10, 20, 40 ч<sup>-1</sup>). Результаты обработки полученных данных приведены на рисунке 3. Условия эксперимента: проточный реактор; T = 593, 613, 633 К; P = 4,0 МПа; ОСПС = 10,0; 20,0; 40,0 ч<sup>-1</sup>; соотношение H<sub>2</sub>/сырье = 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

С использованием предложенной модели были рассчитаны константы скорости реакции ГДС при различных температурах. На основе рассчитанных значений констант скорости реакции и значений температур, соответствующих им, были рассчитаны наблюдаемые энергии активации реакций ГДС ЛГКК (таблица 5).

Как следует из представленных данных, Со-Мо/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор активнее Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> во всем температурном интервале в реакциях ГДС. Полученные значения наблюдаемых энергий активации реакций ГДС дизельных фракций согласуются с представленными в литературе.

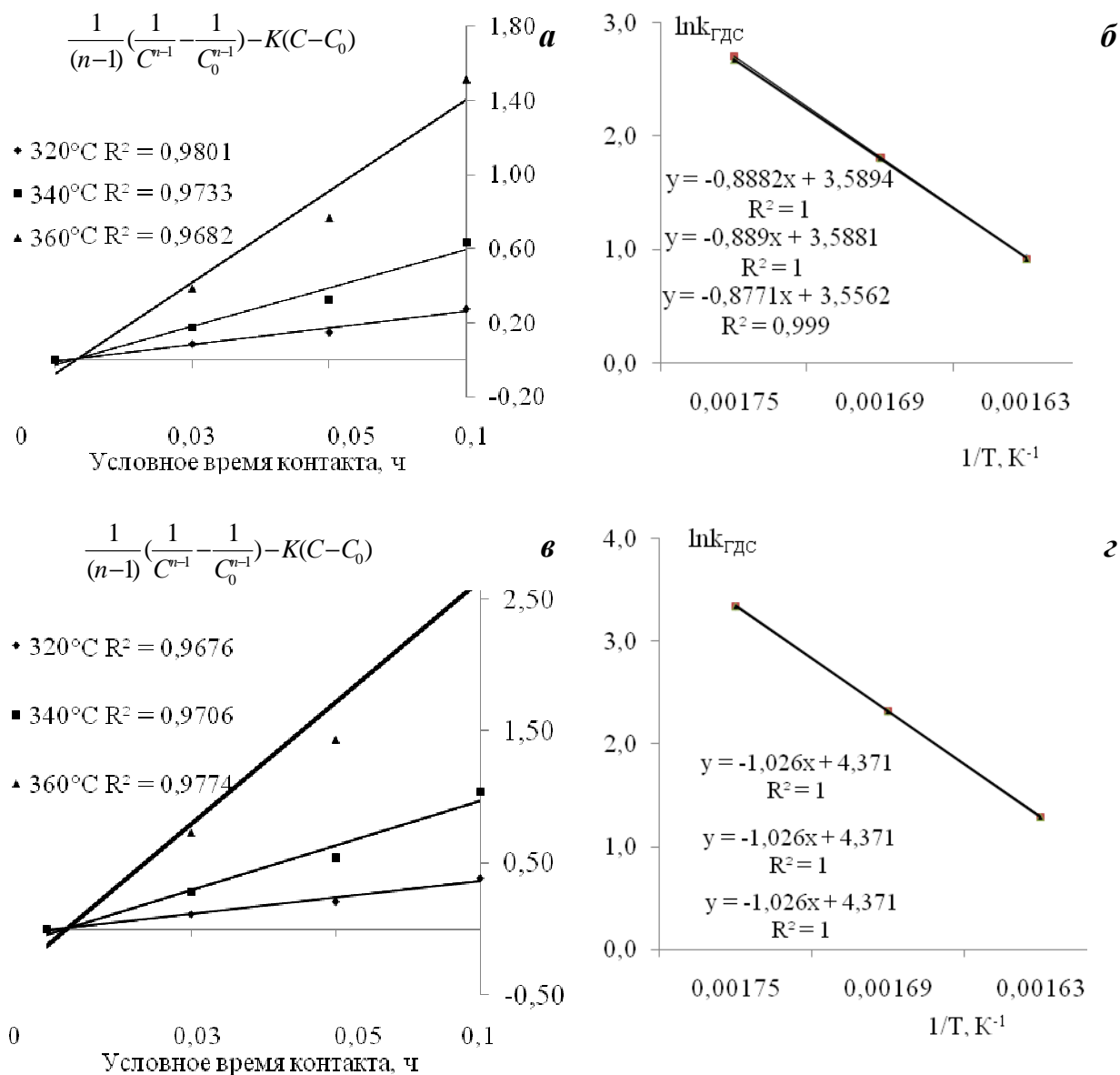


Рисунок 3 – Линейаризация данных в модели Л-Х 1,5-порядка, полученных в процессе гидроочистки: *а* – в зависимости от условного времени контакта; *б* – в аррениусовых координатах (*а*, *б* – Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор); *в* – в зависимости от условного времени контакта; *г* – в аррениусовых координатах (*в*, *г* – Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор)

В ЛГКК-1, который был использован в качестве сырья в данном эксперименте, по данным ВЭЖХ, присутствует 46,04 % масс. моноциклических ароматических углеводородов, 16,0 % масс. производных бициклических углеводородов и 3,7 % масс. производных трициклических углеводородов.

Таблица 5 – Константы скорости и наблюдаемые энергии активации  
реакций ГДС ЛГКК (ОСПС = 1 ч<sup>-1</sup>; давление 5,0 МПа)

Катализатор	Константы скорости реакции, % масс. <sup>-0,5</sup> ·ч <sup>-1</sup> , при температуре, °С				Наблюдаемая энергия активации реакций процесса ГДС ЛГКК, кДж/моль
	300	320	340	360	
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,10	12,59	23,21	42,46	106
Ni-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,55	6,54	12,68	27,19	119

На рисунках 4–6 представлены зависимости содержания ароматических углеводородов различных классов от температуры при разных давлениях. Сравнение данных для двух катализаторов показывает, что характеры зависимостей содержания ароматических углеводородов от температуры для двух катализаторов сильно различаются. Содержание МАУ для Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образца во всем температурном интервале существенно выше, чем для Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание МАУ для Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора максимально при температурах 320–340°С. Однако при высоких температурах гидрирующая активность Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по отношению к МАУ достаточно высока.

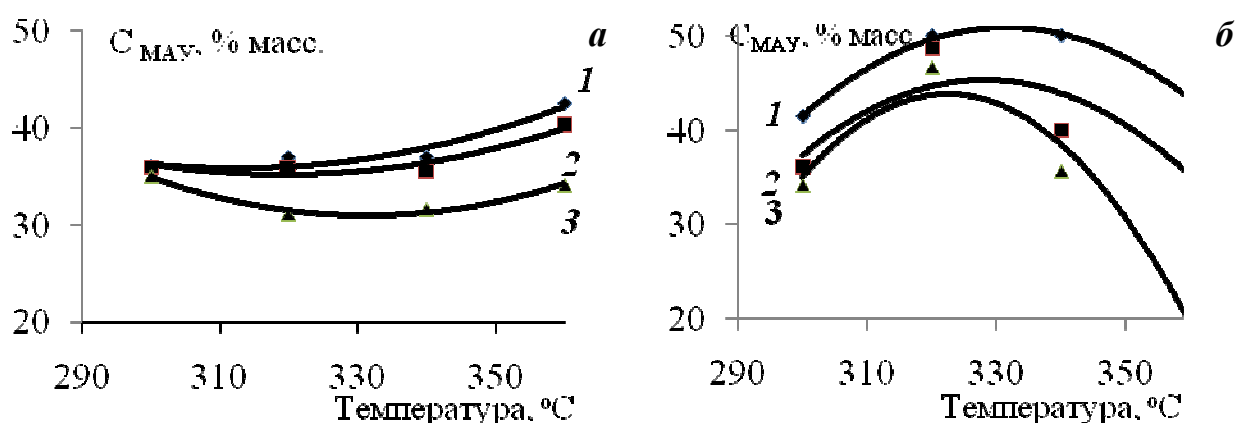


Рисунок 4 – Зависимость содержания МАУ ( $C_{МАУ}$ ) в гидрогенизатах от температуры процесса. ОСПС = 0,5 ч<sup>-1</sup>;

1 – 4 МПа; 2 – 5 МПа; 3 – 6 МПа; а – Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б – Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

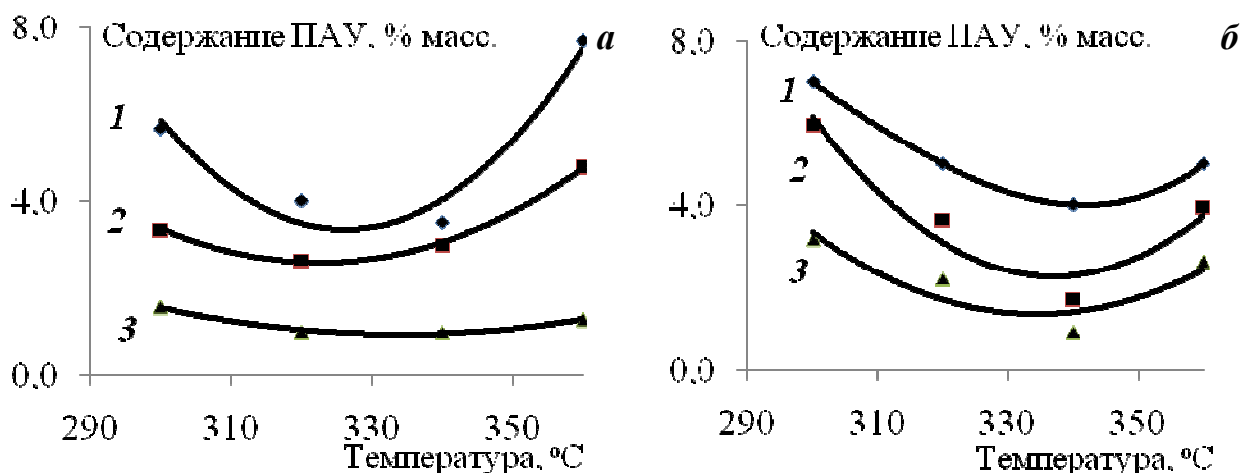


Рисунок 5 – Зависимость содержания ПАУ в гидрогенизатах от температуры процесса. ОСПС = 0,5 ч<sup>-1</sup>:

1 – 4 МПа; 2 – 5 МПа; 3 – 6 МПа; а – Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б – Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Характер изменения содержания ПАУ для двух катализаторов одинаков, т.е. содержание ПАУ проходит через минимум, хотя для Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора этот минимум находится при более высоких температурах.

В случае Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора гидрирование ПАУ до нафтеноароматических углеводородов приводит к накоплению МАУ при средних температурах процесса. Наличие минимума содержания МАУ для NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора при средних температурах процесса свидетельствует об их гидрировании до нафтеновых углеводородов, что является важным для достижения высокого цетанового числа гидрогенизатов.

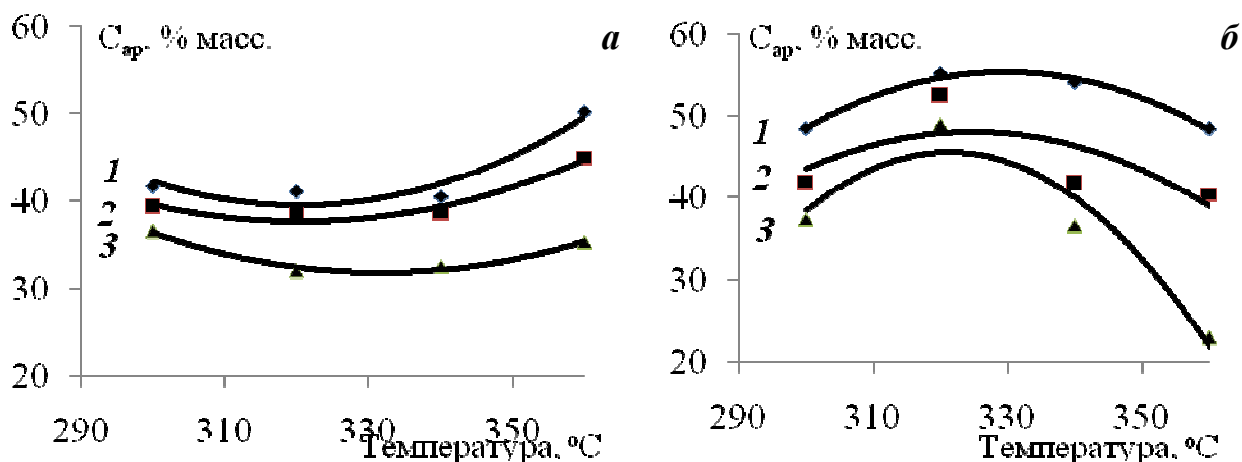


Рисунок 6 – Зависимость суммарного содержания ароматических углеводородов (C<sub>ар</sub>) в гидрогенизатах от температуры процесса. ОСПС = 0,5 ч<sup>-1</sup>:

1 – 4 МПа; 2 – 5 МПа; 3 – 6 МПа; а – Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б – Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Исследована зависимость йодного числа от температуры при разных давлениях и ОСПС (рисунок 7).

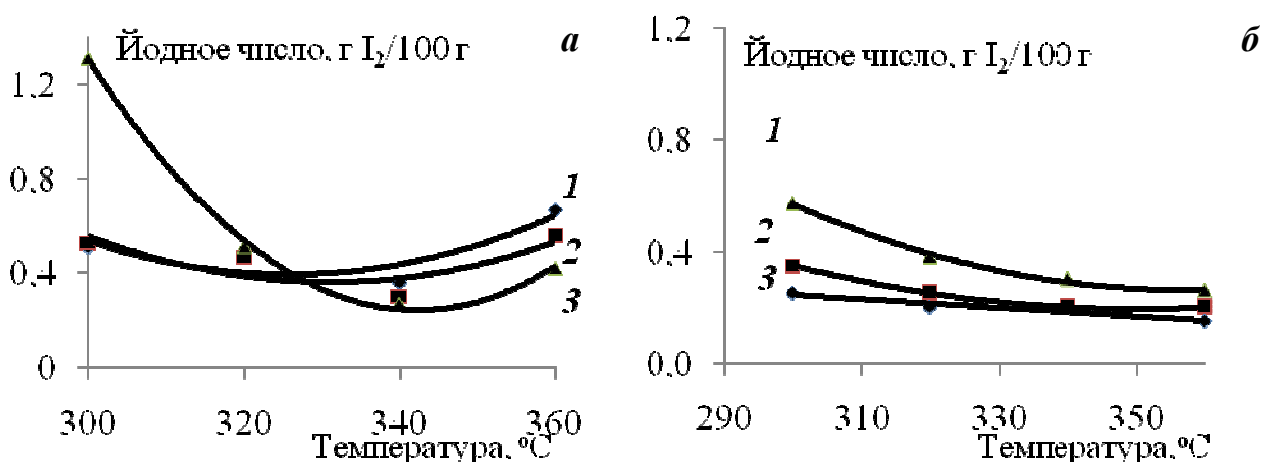


Рисунок 7 – Зависимость йодного числа от температуры процесса. ОСПС = 0,5 ч<sup>-1</sup>:  
 1 – 4 МПа; 2 – 5 МПа; 3 – 6 МПа; а – Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б – Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор обладает более высокой гидрирующей активностью по отношению к олефиновым углеводородам. Однако оба катализатора позволяют получать гидрогенизаты с йодным числом меньше 5 г I<sub>2</sub>/100 г нефтепродукта, что соответствует требованиям технического регламента. Эта норма достигается при умеренных условиях процесса. Содержание предельных углеводородов на Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ниже, чем на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе (представлено на рисунке 8), что согласуется с их активностью в гидрировании ароматических углеводородов.

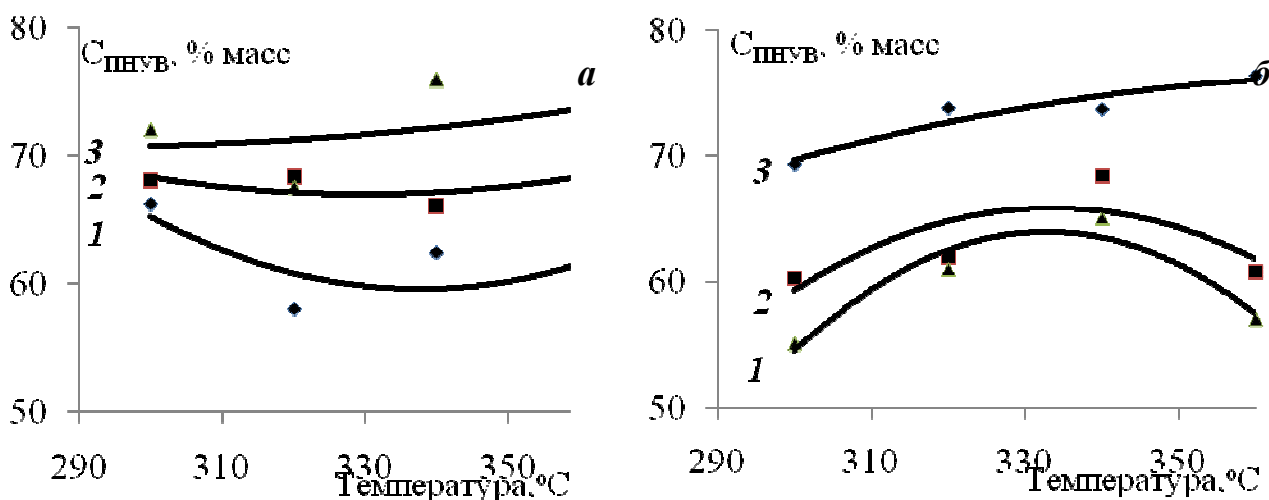


Рисунок 8 – Зависимость содержания предельных углеводородов (С<sub>пнчв</sub>) от температуры. ОСПС = 0,5 ч<sup>-1</sup>: 1 – 4 МПа; 2 – 5 МПа; 3 – 6 МПа

**Четвертая глава** состоит из пяти разделов. В **первом** разделе приведены результаты определения цетанового числа гидрогенизатов, полученных из сырья различного состава.

Цетановые числа смесевое сырья существенно зависят от доли ЛГКК и могут изменяться от 52,9 (ПДФр) до 35,4 (ЛГКК). На рисунке 9 приведена зависимость содержания серы в смеси фракций и цетанового числа от содержания ЛГКК.

В процессе гидроочистки на  $\text{Ni-W/Al}_2\text{O}_3$  катализаторе при температуре  $340^\circ\text{C}$ , давлении 5 МПа, кратности циркуляции  $500 \text{ м}^3/\text{м}^3$  сырья,  $\text{ОСПС} = 1 \text{ ч}^{-1}$  цетановые числа увеличиваются до 54 и 42 п. соответственно. В выбранных условиях проведения процесса максимальная доля ЛГКК может составлять 57 % при производстве дизельного топлива с цетановым числом 51 п. (рисунок 10).

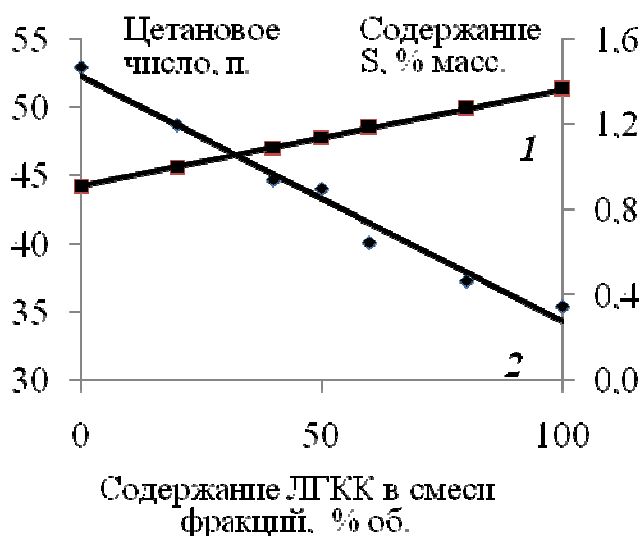


Рисунок 9 – Зависимость содержания серы (1) в смеси фракций и их цетанового числа (2) от содержания ЛГКК

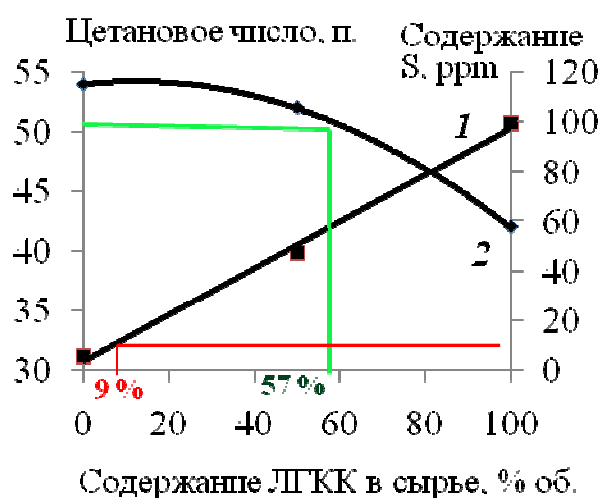


Рисунок 10 – Зависимость содержания серы в гидрогенизате и цетановых чисел от содержания ЛГКК в исходном сырье

Во **втором** разделе приведены физико-химические характеристики отработанных катализаторов. Текстульные характеристики отработанных образцов промышленных катализаторов и содержание в них кокса представлены в таблице 6. Наибольшее содержание кокса (5,4 % масс.) зафиксировано на образце

катализатора № 2. Для этого образца характерна также наименьшая удельная площадь поверхности и наименьший удельный объем пор после испытания.

**Таблица 6 – Характеристики отработанных в лабораторных условиях образцов промышленных катализаторов**

№ катализатора	Содержание углерода, % масс.	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний радиус пор, Å
1	3,1	180	0,449	31,6/19,0
2	5,4	169	0,350	31,0/19,0
3	3,4	173	0,385	32,0/19,0

Данные синхронного термического анализа указывают на сравнимую термическую стабильность коксовых отложений, выгорающих в среде воздуха от 350 до 500 °С. Параметры пористой структуры закоксованных катализаторов приведены в таблице 7. Сравнение данных для свежих и отработанных катализаторов демонстрирует более высокую стабильность к закоксовыванию Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора по сравнению с Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Таблица 7 – Характеристики отработанных образцов Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов**

Катализатор	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний радиус пор, Å
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	0,294	54
Ni-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	0,298	51

Деактивированные катализаторы были исследованы методом ДТА – ТГА. Сравнения данных показало, что коксовых отложений существенно меньше на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе благодаря его высокой гидрирующей активности. Закоксованность Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора меньше, чем закоксованность Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора и промышленных катализаторов.

В третьем разделе описаны современные технологии гидрооблагораживания дизельных фракций. Технология, реализованная фирмой Topsoe на двухступенчатой HDS/HDA установке, дает возможность получать из сырья с со-

держанием серы 0,65 % масс. гидрогенизат с содержанием серы 9 млн<sup>-1</sup> на первой ступени и 1,1 млн<sup>-1</sup> на второй ступени при общем содержании ароматических углеводородов в сырье 33 % масс. Процесс проводят при давлении 7 МПа и температуре на первой ступени 367°С.

В **четвертом** разделе приводится описание технологий гидрооблагораживания дизельных фракций, используемых на предприятиях РФ. Анализ данных показывает, что современными технологиями гидроочистки дизельных фракций располагают только два из девяти рассмотренных предприятий (процессы SynTechnologies и Prime-D ABB Lummus Global и IFP соответственно). Основная часть процессов гидроочистки реализуется на установках Л-24-6 и Л-24-7 (построены в 60-е и 70-е годы). Интервал максимальных температур эксплуатации реакторов этих установок составляет 400–425°С, максимальных давлений – 4–6 МПа, объемных скоростей подачи сырья – 0,5–4,5 ч<sup>-1</sup>, минимальных кратностей циркуляции ВСГ – 180–300 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья. В настоящее время практическая эксплуатация оборудования установок гидроочистки Л-24-6 и Л-24-7 проходит в режимах, близких к предельным, и реализация технологий, подобных Topsue, на заводах РФ невозможна.

В **пятом** разделе на основании экспериментальных данных и предложенной кинетической модели проведен расчет содержания серы и необходимых температур для производства из ЛГКК компонента дизельного топлива класса 5 по требованиям технического регламента по содержанию серы.

Процесс гидроочистки по предложенной технологии может быть реализован на существующих установках в одном реакторе или при минимальных затратах на дооборудование установки в двух реакторах. На рисунке 11 представлены варианты блок-схем реакторного блока.

Проведение двухстадийного процесса возможно при следующих параметрах: I стадия – Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, температура 340–400 °С, давление 5–6 МПа, K<sub>ц</sub> = 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья, ОСПС = 1 ч<sup>-1</sup>; II стадия – Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, температура 340 °С, давление 5–6 МПа, K<sub>ц</sub> = 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья, ОСПС 1 ч<sup>-1</sup>.

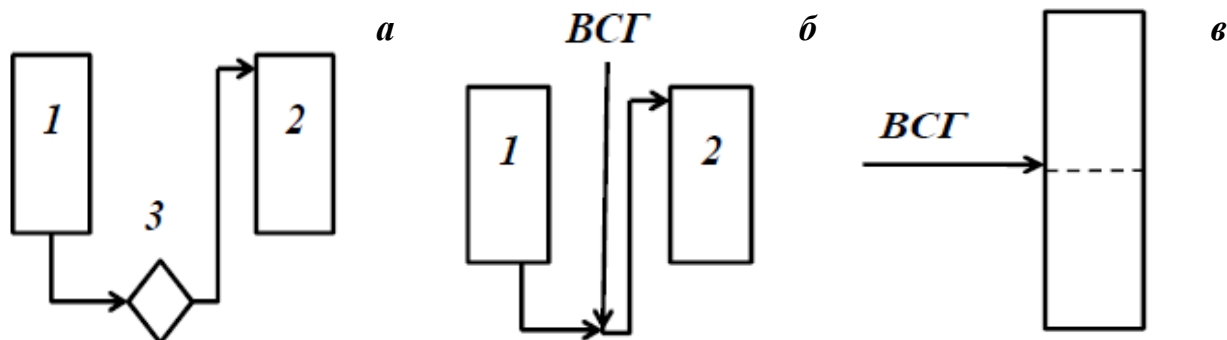


Рисунок 11 – Варианты реализации процесса на существующих промышленных установках:

*a* – схема двухстадийной гидроочистки с промежуточным охлаждением ГПС: 1 – первая стадия; 2 – вторая стадия; 3 – холодильник; *б* – схема двухстадийной гидроочистки с промежуточным вводом ВСГ: 1 – первая стадия; 2 – вторая стадия; *в* – схема одностадийной гидроочистки в двухсекционном реакторе с промежуточным вводом ВСГ

Как следует из представленных данных, разработанная технология может быть внедрена практически на всех установках НПЗ РФ. Исключение составляет установка «Парэкс», которая имеет слишком низкие значения по допустимому давлению водорода и температуре в зоне реакции.

## ВЫВОДЫ

1. Выбрана кинетическая модель, описывающая процесс гидродесульфурзации ЛГКК в гидроочистке на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах на основе гетерополисоединений. Предложено кинетическое уравнение, являющееся вариантом уравнения Ленгмюра – Хиншельвуда с  $n > 1$ :

$$-r = k \frac{C_s^n}{1 + KC_s^n}.$$

С использованием предложенной модели определены кинетические параметры реакций и рассчитаны наблюдаемые энергии активации.

2. Определены кинетические характеристики реакции ГДС соединений ЛГКК на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах в широком интервале температур – 300–360 °С, при давлениях 4–6 МПа, ОСПС = 0,5; 1 и 3 ч<sup>-1</sup>, кратности циркуляции 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. В гидрогенизатах определялось содержание серы,

ароматических соединений разных классов, предельных соединений, йодное число.

3. Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор обладает значительно более высокой гидрирующей активностью по отношению к ароматическим углеводородам всех классов, чем Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор. В гидрогенизатах, полученных на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, содержание насыщенных углеводородов больше, чем в полученных на Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, при всех условиях гидроочистки.

4. Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор обладает более высокой гидрирующей активностью по отношению к олефиновым углеводородам, чем Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако оба катализатора позволяют получать гидрогенизаты с йодным числом меньше 5 г I<sub>2</sub>/100 г нефтепродукта, что соответствует требованиям технического регламента.

5. Впервые показана возможность получения гидрогенизата с цетановым числом 54 и содержанием серы менее 10 млн<sup>-1</sup> из ПДФ на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе на основе гетерополисоединений. Найдено максимальное количество ЛГКК в составе смеси фракций, позволяющее получить стабильный гидрогенизат, соответствующий требованиям класса 5 технического регламента в одностадийном процессе гидроочистки на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе (до 9 % об. ЛГКК) и в двухстадийном процессе (до 57 % об. ЛГКК).

6. На основании данных порометрии оксидных и закоксованных катализаторов, а также данных ДТА-ТГА показана высокая стойкость к закоксовыванию Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора.

7. На основе проведенных экспериментов разработана технология получения компонента глубоко очищенного дизельного топлива путем гидроочистки смеси ЛГКК и ПДФ с использованием системы Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов для производства дизельного топлива класса 5 из легкого газойля каталитического крекинга.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Пивсаев, В.Ю. Рекуперация дизельной фракции нефтешламов путем вовлечения в процесс глубокой гидроочистки для получения ультрачистых дизельных топлив [Текст] / В.Ю. Пивсаев, М.С. Кузнецова, М.В. Самсонов, В.В. Ермаков, П.А. Никульшин, А.А. Пименов, А.А. Пимерзин, Д.Е. Быков // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 3. – С. 185-192.
2. Томина, Н.Н. Гидрогенолиз дибензотиофена на модифицированных цинком Ni-MoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах гидроочистки [Текст] / Н.Н. Томина, С.А. Антонов, Н.М. Максимов, М.В. Самсонов, А.А. Пимерзин // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 5. – С. 434-440.
3. Пимерзин, А.А. Исследование превращений рафинатов селективной очистки и депарафинированных масел в процессе гидрооблагораживания на Co<sub>6</sub>-PMo<sub>12</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni<sub>6</sub>-PW<sub>12</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах [Текст] / А.А. Пимерзин, Н.Н. Томина, Т.Н. Сафронова, Л.П. Кутузова, М.В. Самсонов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества). – 2015. – Т. LIX. – № 5-6. – С. 42-49.
4. Томина, Н.Н. Гидроочистка смесей прямогонной дизельной фракции с газойлями коксования на модифицированных Co(Ni)-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах [Текст] / Н.Н. Томина, Н.М. Максимов, П.С. Солманов, М.В. Самсонов, А.В. Моисеев, А.А. Пимерзин [Текст] // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества). – 2016. – Т. LX. – № 2. – С. 1-8.
5. Томина, Н.Н. Hydrotreating of oil fractions on Ni<sub>6</sub>-PMo<sub>n</sub>W<sub>(12-n)</sub>(S)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [Текст] / Н.Н. Томина, А.В. Моисеев, П.С. Солманов, Н.М. Максимов, М.В. Самсонов, А.А. Пимерзин // 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2015. – P. 902-903.
6. Моисеев, А.В. Гидрооблагораживание смесей «прямогонная дизельная фракция – газойль коксования» на модифицированных фосфором Co(Ni)-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах [Текст] / А.В. Моисеев, Н.Н. Томина, Н.М. Максимов, П.С. Солманов, М.В. Самсонов, А.А. Пимерзин // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2016». Уфа, ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», 2016. – С. 102.

7. Самсонов, М.В. Влияние количества легкого газойля каталитического крекинга в смешанном сырье гидроочистки на содержание серы и цетановое число [Текст] / М.В. Самсонов, А.А. Роганов, А.В. Моисеев, Н.М. Максимов, Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин // Материалы XIII Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения». Туапсе, 2016. – С. 252-254.
8. Самсонов, М.В. Сравнительная каталитическая активность Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в гидроочистке легкого газойля каталитического крекинга [Текст] / М.В. Самсонов, А.А. Роганов, А.В. Моисеев, Н.М. Максимов, Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин // Материалы XIII Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения». Туапсе, 2016. – С. 255-258.
9. Самсонов, М.В. Гидроочистка легкого газойля каталитического крекинга на Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах [Текст] / М.В. Самсонов, Н.М. Максимов, Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин // Тезисы IV Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)». Самара, 2016. – С. 229-230.
10. Пат. 2569682 Российская Федерация. Состав и способ приготовления носителя и катализатора глубокой гидроочистки углеводородного сырья [Текст] / Самсонов М.В., Никульшин П.А., Пимерзин А.А., Можяев А.В., Пимерзин Ал.А. – Заявл. 14.11.2012; опубл. 20.05.2014, Бюл. № 14. – 18 с.

*Автор выражает глубокую признательность профессору кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» д.х.н., профессору Томиной Наталье Николаевне за доброжелательное обсуждение материалов работы, советы и замечания, высказанные при подготовке рукописи.*