

На правах рукописи

Александров Павел Васильевич

**ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОСЕРНИСТОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ПРИ
ГИДРОПЕРЕРАБОТКЕ ГАЗОЙЛЕВЫХ ФРАКЦИЙ И РАПСОВОГО
МАСЛА НА СУЛЬФИДНЫХ $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.15 - Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Бухтиярова Галина Александровна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Максимов Антон Львович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
директор

кандидат химических наук
Пимерзин Алексей Андреевич
Самарский государственный технический
университет
научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Защита состоится "18" декабря 2019 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного
совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,
адрес сайта <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан

"17" октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

Актуальность работы. Устойчивое развитие мировой экономики и тенденция к улучшению качества жизни населения Земли ведет к постоянному росту объема потребления энергоносителей, в том числе моторных топлив. Увеличение спроса происходит на фоне снижения мировых запасов нефти и ухудшения ее качества: снижения доли легких фракций в нефти, увеличения количества серы и азота, что стимулирует внедрение углубляющих процессов переработки: гидрокрекинга, каталитического крекинга, коксования и т.д. Дополнительными источниками получения дизельного топлива становятся высокосернистые прямогонные дизельные фракции и низкокачественные дизельные дистилляты вторичных процессов нефтепереработки, характеризующиеся высоким содержанием серо- и азотсодержащих примесей, ароматических углеводородов.

В последнее десятилетие на законодательном уровне стимулируется вовлечение в производство моторных топлив из возобновляемых ресурсов. Эта тенденция обусловлена не столько увеличением спроса на топливо, сколько стремлением уменьшить эмиссию парниковых газов для контроля климатических изменений. Перспективным является сырье на основе триглицеридов жирных кислот (ТЖК) - непищевые и отработанные растительные масла, животные жиры, которые при гидродеоксигенации превращаются в смесь C₁₃-C₁₈ алканов, ценных компонентов моторных топлив.

В процессах гидроочистки (ГО) нефтяных дизельных фракций и для гидродеоксигенации ТЖК широко используются сульфидные Co(Ni)Mo/Al₂O₃ системы. Актуальным становится исследование влияния добавок вторичных дизельных дистиллятов и ТЖК на условия получения низкосернистых дизельных топлив и на основные свойства продуктов гидроочистки (содержание S-, N- и содержащих и ароматических соединений, плотность, цетановый индекс), изменение которых обусловлено протеканием химических реакций; выбор оптимального способа интеграции сырья на основе ТЖК в процессы гидроочистки нефтяных фракций.

Диссертация представлена к защите в рамках выполнения прикладных научных исследований по теме: “Разработка методов совместной переработки нефтяных фракций и непищевых растительных масел в биоавиакеросин и низкозастывающее дизельное топливо”; Соглашение о предоставлении субсидии №14.575.21.0128 реализуется в соответствии с мероприятием 1.2 (2 очередь) федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы”, уникальный идентификатор проекта – RFMEFI57517X0128.

Целью работы является определение кинетических закономерностей превращения серо-, азот и кислородсодержащих соединений и выбор оптимальных условий применения сульфидных Co(Ni)Mo/Al₂O₃ катализаторов для получения низкосернистого дизельного топлива в зависимости от состава и свойств используемого сырья.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

1. Исследование состава S-, N-содержащих соединений в дизельных фракциях и влияния добавок вторичных дистиллятов на качество продуктов глубокой гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ);
2. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей превращения модельных S-содержащих соединений;
3. Экспериментальное исследование процесса гидроочистки высокосернистой (2 масс.% серы) ПДФ и ее смесей с легким газойлем коксования (ЛГКО);
4. Построение и анализ кинетических моделей для описания гидроочистки нефтяных дизельных фракций;
5. Сравнение эффективности схем, отличающихся составом и последовательностью расположения катализаторов ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), количеством реакторов, для получения низкосернистого дизельного топлива при совместной гидропереработке нефтяных дизельных фракций и рапсового масла (РМ).

Научная новизна

1. Впервые показано, что добавки ЛГКО к ПДФ, в зависимости от условий гидропереработки, могут приводить как к увеличению, так и к снижению содержания серы в продуктах. Это объясняется изменением состава сырья: с увеличением доли ЛГКО уменьшается концентрация труднопревращаемых S-содержащих соединений, что способствует снижению содержания серы, но увеличивается количество ингибиторов (N-содержащих соединений), замедляющих реакции гидрообессеривания.
2. Установлено, что зависимости скорости гидрообессеривания от ингибиторов реакции (сероводорода, аммиака, азотсодержащих соединений) заметно отличаются для различных серосодержащих соединений и не могут быть описаны в рамках одного кинетического уравнения.
3. Впервые показано, что скорость превращения рапсового масла практически не зависит от концентрации S- и N-содержащих соединений в условиях процесса совместной гидропереработки нефтяных фракций и РМ.
4. Предложена оригинальная схема совместной гидропереработки нефтяных фракций и рапсового масла, отличающаяся от известных технологических решений последовательностью расположения $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов и введения сырья.

Теоретическая и практическая значимость работы. Показана возможность получения сверхчистого дизельного топлива ($<10 \text{ ppm S}$) в условиях эксплуатации отечественных установок гидроочистки (Л-24-6, Л-24-7) из сырья, содержащего от 100 до 70 масс.% высокосернистой прямогонной дизельной фракции (2.1 % S) и 0-30 масс.% газойля коксования. Разработана кинетическая модель превращения S-, N-содержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракции, в основу которой положены представления о механизмах протекания реакций и разделение S-содержащих соединений на группы по их реакционной способности. Модель позволяет прогнозировать

изменение остаточного содержания серы в широком интервале концентраций (до уровня <10 ppm), что в современных условиях является обязательной компонентой сервисного обеспечения катализаторов гидроочистки. Предложена оригинальная схема для совместной гидропереработки нефтяных фракций и рапсового масла, использование которой позволяет снизить содержание CO_x и CH_4 в циркулирующем водороде, решая тем самым ряд технологических проблем. Результаты могут использоваться при адаптации существующих и разработке новых процессов переработки ископаемого и растительного сырья в низкосернистые дизельные топлива.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы с помощью экспериментальных методов изучены состав S-, N-содержащих и ароматических соединений в различном сырье, влияние добавок различных дистиллятов и РМ на свойства низкосернистого дизельного топлива и условия его получения, исследованы закономерности превращения индивидуальных S-содержащих соединений в модельных растворах и в нефтяном сырье различного состава. Анализ совокупности экспериментальных данных позволил объяснить влияние различных добавок на свойства дизельных топлив и условия их получения; предложить кинетическую модель для описания превращения S-содержащих соединений в дизельных фракциях; предложить новую схему для реализации совместной гидропереработки нефтяных дизельных фракций и РМ. В работе использовались современные методы тестирования катализаторов и анализа исходного сырья и продуктов гидроочистки; а также селективный атомно-эмиссионный детектор для определения индивидуальных S-, N-содержащих соединений в нефтяных фракциях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности превращения различных S-содержащих соединений дизельной фракции в условиях гидроочистки.
2. Данные о влиянии добавок вторичных дистиллятов на глубину гидрообессеривания ПДФ, объяснение результатов с учетом данных о свойствах сырья и о закономерностях превращения модельных S- и N-содержащих соединений.
3. Кинетические закономерности превращения S-содержащих соединений дизельных фракций в присутствии $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, в основу которых положены представления о детальных механизмах протекания реакций и разделение серосодержащих соединений на группы по реакционной способности.
4. Схема совместной гидропереработки нефтяных дизельных фракций и рапсового масла, заключающаяся в гидродеоксигенации рапсового масла в смеси с частью гидрогенизата из нефтяного сырья на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе в отдельном реакторе.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов исследования гарантируется использованием современных методов тестирования катализаторов и анализа продуктов реакций.

Результаты работы представлены на конференциях: III Международная школа-конференция по катализу для молодых ученых «Каталитический дизайн» (Чусовая, Россия, 2009); VII Международная конференция «Химия нефти и газа» (Томск, Россия, 2009); 9-ая международная конференция «Chemical and Process Engineering» (Рим, Италия, 2009); конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Самара, Россия, 2009); Азербайджано-российский симпозиум с международным участием «Катализ для решения проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Баку, Азербайджан, 2010); Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, Россия, 2011); Научно-Технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (Санкт-Петербург, Россия, 2014); 4-th International Conference Catalysis for Renewable sources (Габичче-Маре, Италия, 2017); XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, Россия, 2018).

Личный вклад автора

Диссертант принимал активное участие в планировании и проведении каталитических экспериментов, осуществлял анализ индивидуальных S-, N - содержащих соединений в модельных смесях и нефтяных фракциях. Автор самостоятельно выполнял математическую обработку экспериментальных данных, построение и теоретическое обоснование полученных кинетических зависимостей превращения серосодержащих соединений; принимал участие в подготовке полученных материалов к публикации. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей, 1 патент, 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5-ти глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 156 наименований. Работа изложена на 151 странице, содержит 52 таблицы и 45 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность тематики работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе приводится литературный обзор, состоящий из трех частей. В первой части описаны технические аспекты эксплуатации промышленных реакторов гидроочистки; свойства нефтяного сырья различного происхождения и современные тенденции в изменении сырьевой базы для производства низкосернистого дизельного топлива, а также свойства и особенности приготовления современных катализаторов гидроочистки. Во второй части обобщены литературные данные о механизмах основных реакций гидроочистки, рассмотрены различные подходы к описанию кинетических закономерностей реакций гидрообессеривания и гидродеазотирования. В третьей части рассмотрены механизмы превращения

ТЖК на сульфидных катализаторах гидроочистки и проанализированы различные аспекты совместной гидропереработки ТЖК с нефтяными дизельными фракциями.

Вторая глава содержит описание методик проведения каталитических экспериментов, методов анализа сырья и продуктов гидроочистки, характеристики исходных веществ и катализаторов.

В разделе 2.1 содержатся характеристики материалов и реактивов.

В разделе 2.2 описаны методы приготовления катализаторов и приведены их характеристики (Таблица 1). Катализаторы готовили пропиткой гранул оксида алюминия (диаметр 1.1-1.2 мм, длина - 3-5 мм) растворами соединений Mo, Ni, лимонной и фосфорной кислот, с последующей сушкой при температуре 110 °С и 200 °С.

Таблица 1 – Перечень катализаторов, использованных в работе

Обозначение	Исходные вещества для синтеза	Содержание, масс. %*			Глава
		Co(Ni)	Mo	P	
CoMo/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ×4H ₂ O; Co(CH ₃ COO) ₂ ×4H ₂ O; C ₆ H ₈ O ₇ ×H ₂ O	3.6	12.2	-	3.4
Mo/Al ₂ O ₃	MoO ₃ ; H ₃ PO ₄ ; C ₆ H ₈ O ₇ ×H ₂ O	-	13.3	2.0	5
NiMo/Al ₂ O ₃	NiCO ₃ ×Ni(OH) ₂ ×xH ₂ O; MoO ₃ ; H ₃ PO ₄ ; C ₆ H ₈ O ₇ ×H ₂ O	3.7	12.1	1.6	5
CoMoP/Al ₂ O ₃	Co(OH) ₂ ; MoO ₃ ; H ₃ PO ₄ ; C ₆ H ₈ O ₇ ×H ₂ O	3.5	12.5	1.8	5

* - концентрацию активных компонентов в образцах определяли после прокалики при температуре 550 °С в течение 4-х часов

В разделе 2.3 приведено описание физико-химических методов исследования: химический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

В разделе 2.4 описано оборудование и методика исследования закономерностей превращения модельных S-содержащих соединений. Гранулированный CoMo/Al₂O₃ катализатор объемом 10 мл разбавляли карбидом кремния с размером частиц 0.1-0.2 мм (при соотношении 1:2) и загружали в среднюю часть лабораторного реактора (диаметр – 16 мм, длина – 570 мм, длина изотермичной зоны – 150 мм). Сырье и водород подавали в верхнюю часть реактора с помощью жидкостного насоса фирмы Gilson и автоматического дозатора фирмы Bronkhorst. В качестве сырья использовали раствор ДБТ, 4-МДБТ и 4,6-ДМДБТ (500, 250 и 80 ppm S) в предварительно гидроочищенном дизельном топливе (ГО-ДТ) с содержащем ~8 ppm S, ~7 ppm N; 21.7 масс.% моно-, 1.89 масс.% ди- и 0.81 масс.% полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

В разделе 2.5 описано оборудование для исследования катализаторов в реакциях гидроочистки нефтяных дистиллятов и их смесей с рапсовым маслом. Эксперименты проводили на пилотной установке, в состав которой входят два одинаковых реактора (диаметр – 22 мм, длина – 1300 мм). В

экспериментах использовали 30 мл гранулированных катализаторов, разбавленных частицами карбида кремния при соотношении 1:4; перед испытаниями катализаторы сульфидировали смесью ДМДС в ПДФ (давление: 3.5 МПа; Н/С: 300 Нм³/м³; ОСПС: 2 ч⁻¹; Т: 340°C). Состав сырья и условия проведения экспериментов приведены в соответствующих разделах.

В разделе 2.6 описаны методы анализа сырья и продуктов гидропереработки. Содержание серы определялось с использованием анализатора Lab-X 3500SC1 (ASTM D4294, ГОСТ 50442-92). Для определения серы и азота в продуктах с глубокой степенью очистки использовался анализатор серы/азота ANTEK 9000NS (ASTM D5762, ASTM D5453). Определение концентрации индивидуальных S- и N-содержащих соединений проводились с помощью хроматографа Agilent 6890N с атомно-эмиссионным детектором (АЭД), по эмиссионным линиям серы (S¹⁸¹) и азота (N¹⁷⁴) с длиной волны 181 и 174 нм, соответственно. Свойства сырья и продуктов гидроочистки определяли с применением соответствующих методов анализа моно-, ди- и полициклических ароматических углеводородов (EN 12916), фракционного состава (ASTM D2887), плотности (ASTM D4052) и цетанового индекса (ASTM D4737-04).

В разделе 2.7 описаны методы, использованные для расчета кинетических параметров и анализа технологических схем в среде Aspen Hysys.

В **третьей главе** приведены свойства прямогонных дизельных фракций, легких газойлей коксования (ЛГКО) и каталитического крекинга (ЛГКК), характеристики сульфидного CoMo/Al₂O₃ катализатора; описаны результаты экспериментального исследования кинетических закономерностей превращения ДБТ, 4-МДБТ, 4,6-ДМДБТ, а также влияния состава нефтяного сырья на свойства низкосернистого дизельного топлива.

Использование селективного по сере и азоту атомно-эмиссионного детектора позволило сравнить распределение индивидуальных S- и N-содержащих соединений в нефтяных дизельных фракциях различного происхождения. Показано, что прямогонные и вторичные дизельные фракции отличаются не только количеством гетероатомных и ароматических соединений (таблица 2), но и долей индивидуальных S-, N- содержащих соединений с различным строением молекул (рис. 1-5).

Таблица 2 – Свойства дизельных фракций различного происхождения

Сырье	S, масс.%	N, ppm	ρ, г/см ³	Ароматические соединения, масс.%		
				Моно-	Ди-	Три+
ПДФ-1*	1.076	113	0.851	21.48	8.32	1.05
ПДФ-2**	2.082	186	0.857	22.92	11.15	1.84
ЛГКО**	2.286	766	0.863	26.12	14.67	0.79
ЛГКК***	0.132	498	0.951	15.88	42.34	10.9

* - сырье предоставлено ЗАО "Рязанский НПЗ";

** - сырье предоставлено ОАО "Уфимский НПЗ";

*** - сырье предоставлено АО "Газпромнефть-МНПЗ"

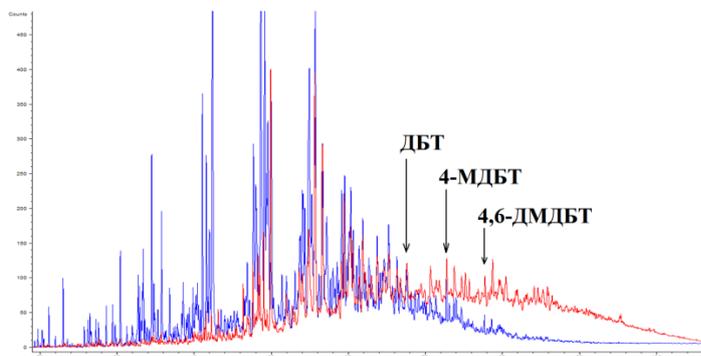


Рисунок 1 – Хроматограмма S^{181} серосодержащих соединений в ПДФ-2 (красная линия) и ЛГКО (синяя линия)

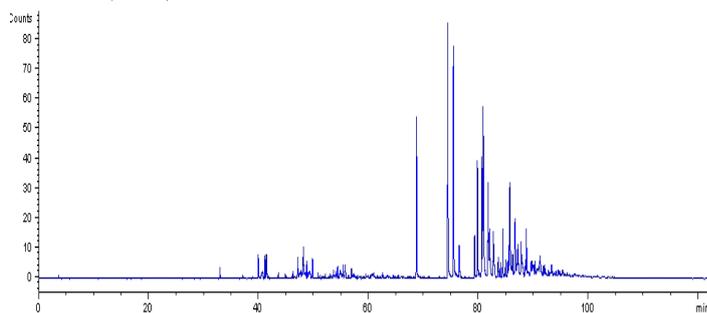


Рисунок 2 – Хроматограмма S^{181} серосодержащих соединений в ЛГКО

Так, в ЛГКО доля соединений с температурами кипения, превышающими температуру кипения 4,6-DMDBT значительно ниже по сравнению с ПДФ-2 (рис. 1), а в ЛГКО серосодержащие соединения представлены, в основном, труднопревращаемыми производными DBT (рис. 2). В ПДФ-2 и в ЛГКО (рис. 3, 4) соединения азота представлены главным образом производными карбазола, в то время как в ЛГКО содержатся в основном индол и его производные (рис. 3). Различия в составе S-, N-содержащих соединений могут повлиять на глубину гидрообессеривания

различных дизельных фракций.

Для исследования закономерностей превращения S-содержащих соединений и гидроочистки дизельных фракций (Главы 3, 4) использовался $CoMo/Al_2O_3$ катализатор (таблица 1). На поверхности образцов после каталитических экспериментов методом ПЭМ наблюдались сульфидные наночастицы со средним размером 3.4-3.9 нм; увеличения частиц не обнаружено после испытаний в течение 720 часов.

Для исследования закономерностей превращения модельных S-содержащих смесей использовали растворы DBT, 4-MDBT и 4,6-DMDBT (500, 250 и 80 ppm S) в ГО ДТ, в то время как в большинстве опубликованных работ в качестве растворителя используются алканы или декалин. Эксперименты проводили при различных давлениях водорода, концентрациях ингибиторов реакции гидрообессеривания, H_2S и NH_3 , а также N-содержащих соединений (индола, акридина или карбазола).

Показано, что влияние ингибиторов на превращение индивидуальных S-содержащих соединений в целом хорошо описывается уравнениями конкурентной адсорбции:

$$\frac{dC_i}{dt} = - \frac{k_i C_i}{(1 + K_j C_j)} \quad (1)$$

где i – индивидуальное серосодержащее соединение, j – один из ингибиторов реакции.

Обнаружено, что изменение концентраций H_2S , NH_3 , N-содержащих соединений, давления водорода по-разному влияют на скорость превращения различных S-содержащих соединений (ДБТ, 4-МДБТ и 4,6-ДМДБТ):

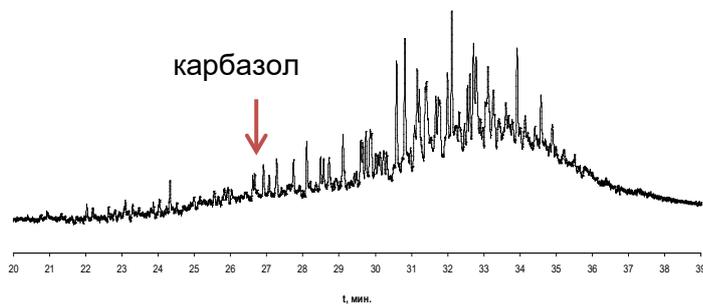


Рисунок 3 – Хроматограмма N¹⁷⁴ азотсодержащих соединений в прямогонной дизельной фракции ПДФ-2

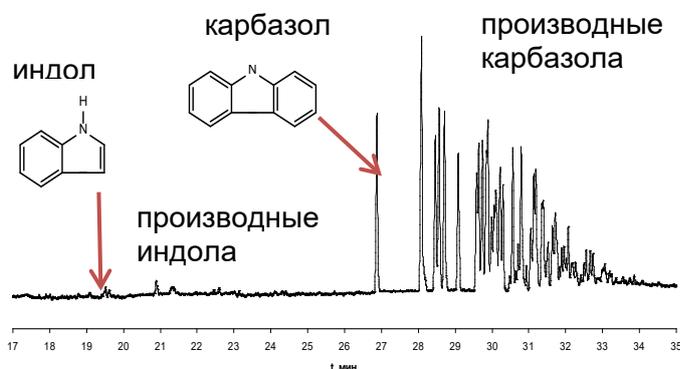


Рисунок 4 – Хроматограмма N¹⁷⁴ в ЛГКК

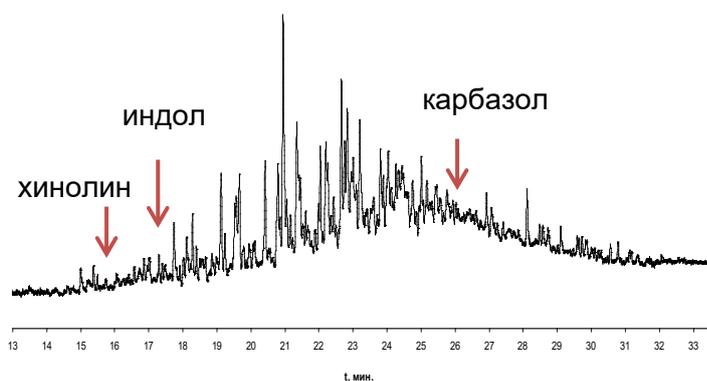


Рисунок 5 – Хроматограмма N¹⁷⁴ в газойле коксования ЛГКО

- H_2S уменьшает скорость превращения ДБТ и не влияет на скорость гидрообессеривания 4,6-ДМДБТ;
- NH_3 примерно в одинаковой степени снижает скорость превращения 4-МДБТ и 4,6-ДМДБТ, и гораздо меньше влияет на реакцию гидрообессеривания ДБТ;
- давление водорода оказывает сильное влияние на скорость превращения 4,6-ДМДБТ и значительно более слабое на скорость превращения ДБТ и 4-МДБТ.

Таким образом, превращение различных S-содержащих соединений не может быть описано в рамках одного кинетического уравнения, что необходимо учитывать при описании процесса гидрообессеривания нефтяных фракций для оптимизации условий эксплуатации катализаторов гидроочистки.

При исследовании влияния состава сырья на качество продукта гидроочистки с содержанием серы < 10 ppm, показана принципиальная возможность получения низкосернистого

дизельного топлива, удовлетворяющего требованиям ГОСТ Р 52368 – 2005 по содержанию ПАУ, плотности и цетановому индексу, из ПДФ-2 с высоким содержанием серы (~2 % масс.%), а также из ее смесей с ЛГКО (таблица 3). Для оценки содержания серы при ГО смесей ПДФ-2 и ЛГКО разного состава необходимо разработать кинетические модели, учитывающие различия в

составе и реакционной способности индивидуальных серосодержащих соединений ЛГКО и ПДФ (Глава 4).

При гидроочистке сырья, содержащего добавки ЛГКК, проблемой становится получение продукта, удовлетворяющего требованиям ГОСТ Р 52368 – 2005 по плотности, из-за повышенного содержания в сырье ароматических соединений. Одним из вариантов решения проблемы может стать совместная переработка нефтяного сырья и ТЖК (Глава 5).

Таблица 3 – Свойства продуктов гидроочистки (температура: 340-360 °С; ОСПС: 0.9-1 час⁻¹)

Сырье	Условия гидроочистки		Свойства продуктов гидроочистки					
	P, МПа	Н ₂ /сырьё	S, ppm	N, ppm	ρ, г/см ³	АУ, масс.%		
						Моно-	Ди-	Три+
ПДФ-2	3.5	300	10.3	3.7	0.833	24.5	3.4	0.6
30%ЛГКО/ 70%ПДФ-2	3.5	300	11.7	13.3	0.838	29.6	4.6	0.8
30%ЛГКК/ 70%ПДФ	4.0	600	14	2.1	0.852	35.9	6.3	0.4
	7.0	600	5	1.6	0.852	35.8	4.8	0.3

Четвёртая глава посвящена экспериментальному исследованию влияния добавок ЛГКО в количестве 15 и 30 масс.% к ПДФ-2 на свойства продуктов ГО. Исследование катализатора СоМо/Al₂O₃ в процессе ГО дизельных фракций проводилось при объёмных скоростях 0.8-3.5 ч⁻¹, температурах 335, 350 и 365 °С, отношении Н₂/сырьё 300 Нм³/м³, давлении водорода 3.5 МПа.

Результаты экспериментов, приведенные в таблице 4, показывают, что содержание серы сложным образом зависит от добавок ЛГКО. Так, при температуре 350 °С и содержании серы ниже 200-250 ppm, добавки газойля ухудшают показатели процесса тем больше, чем больше содержание ЛГКО и выше уровень очистки. А при температуре 365 °С показатели гидроочистки смеси ЛГКО сравниваются или даже превосходят показатели процесса гидроочистки ПДФ-2.

Такое поведение объясняется изменением состава сырья: с увеличением доли ЛГКО в смеси концентрация труднопревращаемых S-содержащих соединений (замещенных ДБТ) снижается, что способствует снижению содержания серы при глубокой гидроочистке; но в то же время увеличивается количество N-содержащих соединений, замедляющих реакции гидрообессеривания. Увеличение температуры реакции уменьшает влияние ингибиторов, обусловленное конкурентной адсорбцией компонентов.

Для надежного описания зависимости остаточного содержания серы в продуктах гидроочистки при изменении доли ЛГКК в сырье необходимо использовать кинетические модели, учитывающие: а) различия в распределении индивидуальных серосодержащих соединений, отличающихся реакционной способностью; б) различия в количестве азотсодержащих соединений, ингибирующих реакцию гидрообессеривания. Набор различных

S-содержащих соединений в дизельной фракции нефти очень велик, поэтому было принято решение о распределении всех S-содержащих соединений

Таблица 4 – Содержание серы в продуктах гидроочистки ПДФ-2 и ее смесей с ЛГКО

ОСПС , ч ⁻¹	Содержание серы, ppm		
	ПДФ-2	15%ЛГКО/ ПДФ-2	30%ЛГКО/ ПДФ-2
	Температура 335 °С		
0.8	59.3	76.2	132
1.2	204	210	268
1.8	492	483	535
	Температура 350 °С		
0.8	10.3	18.0	29.5
1.8	96.5	128	155
2.5	235	263	249
	Температура 365 °С		
0.9	9.6	7.9	11.7
2.2	67.0	63.6	72.0
3.5	234		204

двумя заместителями вблизи атома серы, поэтому 4,6-диалкилдибензотиофены объединены в одну группу (группа 4). Следующая группа объединяет 4-алкилпроизводные ДБТ, имеющие один заместитель вблизи атома серы (группа 3). В группу 2 включены ДБТ и его производные, не имеющие заместителей в положениях 4 и 6. Все остальные легкопревращающиеся серосодержащие соединения также объединены в отдельную группу (группа 1).

Таблица 5 – Разбиение на группы по активности (сырьё: ДТ; Т: 340 °С; объёмная скорость: 2 ч⁻¹; P_{H2}: 3.5 МПа; соотношение H₂/сырьё: 400)

Номер группы	Константа превращения, ч ⁻¹
1	>8.5
2	5.1-8.5
3	2.8-5.1
4	<2.8

процесса условиях (таблица 5). Основой для разработки моделей, способных прогнозировать изменения остаточного содержания серы (до уровня ~ 10 ppm) при изменении состава сырья и условий ГО послужили данные о количестве и распределении S-содержащих соединений в исходном сырье (таблица 6) и продуктах превращения.

между небольшим количеством групп, с близкими кинетическими характеристиками внутри каждой группы.

Основной интерес для описания представляют наиболее труднопревращаемые S-содержащие соединения: ДБТ и его алкилпроизводные.

Ключевым фактором, влияющим на их реакционную способность, является экранирование атома серы алкильными заместителями в соседних к атому серы положениях. Наиболее устойчивы производные ДБТ с

Границы по активности групп определялись по активности представителей групп: ДБТ, 4-МДБТ, 4,6-ДМДБТ, имеющих минимальную активность в своих группах. Для упрощения процедуры разбиения, группа для серосодержащих соединений определялась по их активности при проведении гидроочистки в типичных для промышленного

Вид дифференциального кинетического уравнения для N-содержащих и каждой группы S-содержащих соединений определялся отдельно; за основу было взято уравнение, учитывающее конкурентную адсорбцию реагентов и ингибиторов реакции:

$$\frac{dC_i}{dt} = - \frac{k_i C_i K_H P_{H_2}}{(1 + \sum_j K_j C_j)(1 + K_H P_{H_2})} \quad (2)$$

где i – группа S-содержащих соединений или N-содержащие соединения, а j – ингибиторы реакции. Окончательный вид дифференциальных уравнений определялся по соответствию экспериментальных и расчетных данных. Вид полученных дифференциальных уравнений для N-содержащих соединений и четырёх групп S-содержащих соединений представлен ниже:

$$\frac{dC_N}{dt} = - \frac{k'_N C_N}{(1 + K_N C_N)} \cdot \frac{P_{H_2}^2}{(1 + K_H P_{H_2})^2} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{S_1}}{dt} = -k_{S_1} C_{S_1} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{S_2}}{dt} = - \frac{k_{S_2} C_{S_2} P_{H_2}}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3} + K_{H_2S} P_{H_2S})(1 + K_H P_{H_2})} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{S_3}}{dt} = - \frac{k_{S_3} C_{S_3} P_{H_2}}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3} + K_{H_2S} P_{H_2S})(1 + K_H P_{H_2})} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{S_4}}{dt} = - \frac{k_{S_4} C_{S_4}}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3} + K_{H_2S} P_{H_2S})(1 + K_N C_N)^2} \cdot \frac{P_{H_2}}{(1 + K_H P_{H_2})} \quad (7)$$

Температурная зависимость кинетических констант определялась по уравнению Аррениуса:

$$k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \quad (8)$$

Для групп 2-4 были получены близкие значения энергии активации, и соответствующие параметры были объединены в один (E_{as2}).

Таблица 6 – Содержание различных групп S-содержащих и N-содержащих соединений в ПДФ-1, ПДФ-2 и ЛГКО

Сырьё	Группа серы, ppm				N, ppm
	1	2	3	4	
ПДФ-1	4226	5573	714	287	113
ПДФ-2	10290	9110	950	277	186
ЛГКО	19780	2820	206	56	766

Оказалось, что на скорость превращения соединений из первой группы не оказывают существенного влияния ни ингибиторы реакции, ни давление водорода. Скорость превращения S-содержащих соединений из групп, соответствующих ДБТ (группа 2), 4-МДБТ (группа 3) и 4,6-ДМДБТ (группа 4), имеет зависимость от давления водорода, близкую к первому порядку. Превращение этих соединений (группы 2-4) ингибируется сероводородом и

аммиаком, скорость гидрообессеривания соединений из группы 4,6-ДМДБТ дополнительно ингибируется N-содержащими соединениями. Расчёт параметров модели проводился градиентным методом Гаусса-Ньютона, минимизируемая функция - уравнение (9), полученные значения параметров модели представлены в таблице 7.

$$F = \sum_{i=1}^{49 \text{ (эксп точки)}} \left(\sum_{j=1}^4 \text{(группы серы)} \frac{(C_{S,ij \text{ эксп}} - C_{S,ij \text{ расч}})^2}{C_{S,ij \text{ эксп}}} + \frac{(C_{N,ij \text{ эксп}} - C_{N,ij \text{ расч}})^2}{C_{N,ij \text{ эксп}}} \right) \quad (9)$$

Различия во влиянии ингибиторов на превращения серосодержащих соединений в модельных растворах и реальном сырье, можно объяснить на основе механизма реакции, предполагающего два типа активных центров. В случае больших концентраций ингибиторов маршрут с непосредственным отрывом атома серы ингибируется значительно сильнее и вклад другого, двухстадийного маршрута с предварительным гидрированием ароматического кольца, увеличивается для всех производных ДБТ, что обуславливает унификацию кинетических зависимостей. Кроме того, вторая стадия этого маршрута, на которой происходит отрыв атома серы, также замедляется настолько, что начинает играть роль и даёт вклад в уравнение скорости в виде зависимости от сероводорода. Это и объясняет зависимость скорости превращения 4-ой группы от давления сероводорода в этих условиях.

На рисунке 6 приведены зависимости концентраций различных групп серосодержащих соединений от времени контакта (ОСПС), общее содержание серы при этом рассчитывается суммированием всех групп. Используя один набор констант (таблица 7), можно прогнозировать результаты гидроочистки любой смеси ДПФ-2 с ЛГКО в исследованном диапазоне пропорций. На рисунках 7-9 можно видеть, что модель хорошо описывает экспериментальные данные.

Таблица 7 – Рассчитанные значения параметров

Параметр	Значение
$k_{0N}, \text{ c}^{-1}$	$1.27 \cdot 10^3$
$E_{aN}, \text{ кДж/моль}$	83.1
$K_N, \text{ ppm}^{-1}$	0.012
$K_H, \text{ МПа}^{-1}$	0.053
$K_{H_2S}, \text{ МПа}^{-1}$	64.3
$K_{NH_3}, \text{ ppm}^{-1}$	0.098
$E_{aS1}, \text{ кДж/моль}$	119.6
$E_{aS2}, \text{ кДж/моль}$	131.0
$k_{0S1}, \text{ c}^{-1}$	$5.1 \cdot 10^7$
$k_{0S2}, \text{ c}^{-1}$	$2.2 \cdot 10^9$
$k_{0S3}, \text{ c}^{-1}$	$1.4 \cdot 10^9$
$k_{0S4}, \text{ c}^{-1}$	$1.4 \cdot 10^8$

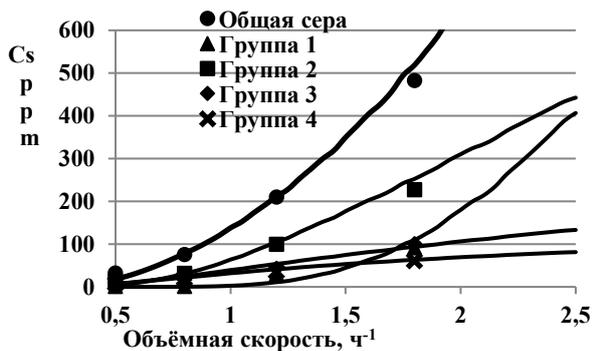


Рисунок 6 – Зависимость концентрации S-содержащих соединений от ОСПС (символы – экспериментальные значения, линии – расчётные)

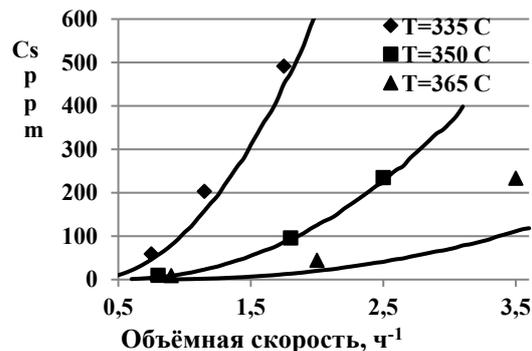


Рисунок 7 – Остаточное содержание серы в продуктах ГО ПДФ-2 в зависимости от ОСПС и температуры

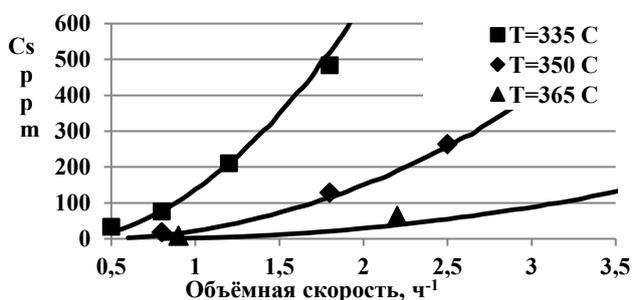


Рисунок 8 – Остаточное содержание серы в продуктах ГО смеси 15% ЛГКО/85% ПДФ-2

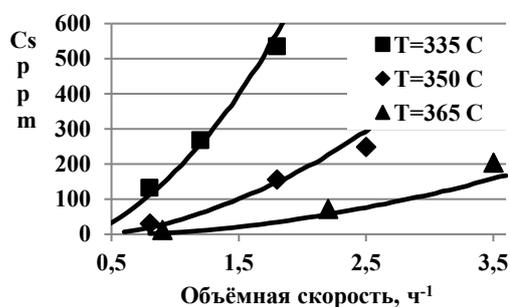


Рисунок 9 – Остаточное содержание серы в продуктах ГО смеси 30% ЛГКО/70% ПДФ-2

Апробация разработанной кинетической модели выполнена с использованием ПДФ-1, отличающейся от ПДФ-2 содержанием серы (таблица 2). В качестве исходных использовались данные о содержании серы и азота, а также количественное распределение серосодержащих соединений по группам (таблица 6). Общее содержание серы в сырье составило 1,076 масс.%, азота - 113 ppmw(N). При расчёте использовался полученный ранее набор констант (таблица 7). С целью сравнения, аналогичные расчёты были выполнены с использованием степенной модели:

$$\frac{dC_S}{dt} = - \frac{k_S \cdot C_S^n \cdot P_{H_2}}{(1 + K_H \cdot P_{H_2})} \quad (10)$$

Кинетические параметры для степенной модели рассчитаны из данных по гидроочистке ПДФ-2 и смесей, содержащих 15 и 30 масс.% ЛГКО (набор параметров № 1, 2 и 3, соответственно). В таблице 8 представлены экспериментальные и расчётные данные по гидроочистке ПДФ-1 на двух типах моделей – степенной и с разбиением на группы.

Таблица 8 – Сравнение экспериментальных и расчётных значений остаточного содержания серы при ГО ПДФ-1

№	ОСПС, ч ⁻¹	P, бар	T, °C	H/L (л/л)	S _{эксп} , ppm	S _{расч} , ppm по модели с разбиением	S _{расч} , ppm по степенной модели, набор параметров №		
							1	2	3
1	2	35	340	300	69	63	311	375	363
2	1	35	340	400	9.5	1.3	58	116	110
3	1	35	344	400	4.1	0.5	39	81	80
4	1	50	335	400	5.9	3.6	36	96	87
5	1	50	330	400	12.5	11.3	60	152	132
6	1.5	50	342	400	8.2	7.2	54	106	102
7	1.5	50	336	400	26	25	96	180	165
8	1.5	70	336	400	28	24.5	40	100	91
9	1.5	70	342	400	4.8	6.8	22	58	55

Видно, что, несмотря на различия свойств ПДФ-1 и сырья, использованного для построения модели, результаты расчёта остаточного содержания серы по предложенной модели совпадают практически для всех полученных экспериментальных точек. В то же время, при использовании степенной модели не получается удовлетворительных результатов ни с одним из наборов параметров.

Таким образом, предложенная модель позволяет прогнозировать изменение содержания серы в широком интервале условий до сверхглубокого уровня гидроочистки при гидроочистке нефтяных дизельных фракций различного происхождения, и может быть использована для прогнозирования поведения катализатора при гидроочистке другого сырья той же фракции на основании данных о количественном распределении S-содержащих и концентрации N-содержащих соединений.

В пятой главе рассматриваются различные варианты возможной реализации совместной переработки ископаемого и возобновляемого (на примере рапсового масла (РМ)) сырья и проводится их сравнение на основе математического моделирования технологической схемы реакторного блока установки гидроочистки средствами среды Aspen Hysys. Процесс гидродеоксигенации (ГДО) протекает гораздо быстрее, чем обессеривание; при этом сильный экзотермический эффект реакций ГДО ограничивает количество РМ в смеси, а выделяющийся в процессе оксид углерода создает технологические проблемы при очистке водородсодержащего газа.

В качестве основных катализаторов процесса в работе рассматриваются NiMo/Al₂O₃ и Mo/Al₂O₃ катализаторы. NiMo/Al₂O₃ катализатор, в отличие от CoMo/Al₂O₃, слабо ингибируется продуктами разложения РМ, в частности СО, а Mo/Al₂O₃ катализатор обеспечивает проведение процесса ГДО с высокой селективностью (94-98 %) по маршруту полного гидрирования, без выделения СО, но обладает низкой активностью в реакции гидрообессеривания.

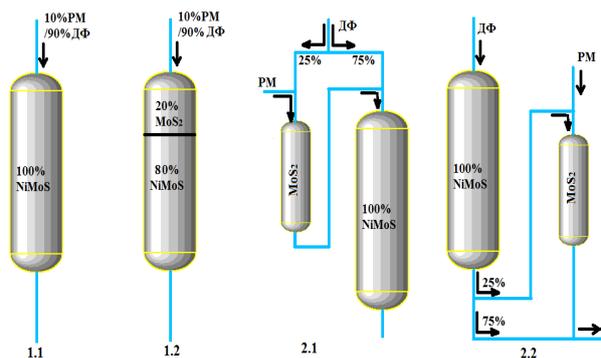


Рисунок 10 – Варианты совместной переработки дизельных фракций и РМ

На рисунке 10 представлены варианты совместной переработки дизельных фракций (ДФ) и РМ. Всего рассмотрено 4 схемы: две из них реализуются в одном реакторе и две – в последовательно расположенных реакторах. Схема 1.1 рассматривает гидропереработку смеси нефтяного сырья и РМ на NiMo/Al₂O₃ катализаторе. В схеме 1.2 для этой же цели используется послойная загрузка Mo/Al₂O₃ и

NiMo/Al₂O₃ катализаторов: в первом слое протекает селективная ГДО РМ, во втором – гидроочистка нефтяного сырья. Двухреакторные схемы 2.1 и 2.2 отличаются последовательностью расположения катализаторов, при этом их общей особенностью является возможность разделения потоков сырья (рис.10). Согласно схеме 2.1, реакция ГДО РМ протекает в первом реакторе в смеси с ДФ, а реакции гидроочистки нефтяного сырья – во втором реакторе в смеси с продуктами ГДО. Согласно схеме 2.2, в первом реакторе проводится гидроочистка нефтяных фракций на NiMo/Al₂O₃ катализаторе, а во втором – ГДО РМ на Mo/Al₂O₃ катализаторе в смеси с продуктами гидроочистки из первого реактора.

Экспериментальное сравнение рассмотренных схем технически сложно из-за необходимости разделения потоков и учёта накопления СО в циркулирующем водороде, поэтому сравнение проводилось на основе математического моделирования в среде Aspen Hysys с использованием кинетических моделей процессов ГДО рапсового масла на Mo/Al₂O₃ катализаторе и гидрообессеривания ДФ на NiMo/Al₂O₃ катализаторе.

Таблица 9 – Расчётные значения констант скорости ГДО в ГО ДТ и в ПДФ при 300°C без самоингибирования и при ингибировании при 0,1% O

Константа	Значение, *10 ⁻³ с ⁻¹
k _{ГО}	2,72
k _{ПДФ}	3,17
k _{ГО} (0.1% O)	2,62
k _{ПДФ} (0.1% O)	2,92

На этапе построения **кинетической модели ГДО на MoS₂-катализаторе** было проведено сравнение влияния состава нефтяного сырья на скорость процесса с использованием в качестве растворителей ПДФ и предварительно гидроочищенной смеси 30%ЛГКК/ПДФ (9 ppm S, 2 ppm N). Установлено, что скорость ГДО слабо зависит от состава сырья (таблица 9), что позволило объединить описание кинетики ГДО для этих двух случаев, т.е. не учитывать зависимость ГДО от количества S- и N-содержащих соединений.

На основе экспериментальных данных, полученных при различных температурах, ОСПС и концентрациях РМ в сырье, была построена кинетическая модель превращения О-содержащих соединений. Расчёт параметров проводился по уравнению следующего вида:

$$\frac{dC_O}{dt} = -\frac{kC_O}{1 + K_{Ad}C_O} \quad (11)$$

где C_O – концентрация кислорода, k – кинетическая константа, зависящая от температуры по уравнению Аррениуса, K_{ad} – константа самоингибирования О-содержащими соединениями, также зависящая от температуры. Было получено, что энергия активации, рассчитанная для константы k , сильно зависит от температуры, поэтому в модели для неё было использовано два значения: E_A при $T < 300$ °С и E_{A2} при $T > 300$ °С. Полученные значения параметров представлены в таблице 10 (k и K_{Ad} рассчитывались через опорное значение при 573 К), а сравнение экспериментальных и расчётных значений остаточного содержания кислорода - на рисунке 11.

Для описания превращения S-содержащих соединений на $NiMo/Al_2O_3$ катализаторе построена простая степенная модель для смесей, содержащих 15 и 25 масс.% ЛГКК в ПДФ. Вид кинетического уравнения гидрообессеривания получился схожим с уравнением превращения 2-ой и 3-ей групп серосодержащих соединений из модели в 4-ой главе, с добавлением показателя степени n :

$$\frac{dC_S}{dt} = -\frac{k_S \cdot C_S^n \cdot P_{H_2}}{(1 + K_{H_2S} \cdot P_{H_2S} + K_{NH_3} \cdot C_{NH_3}) \cdot (1 + K_H \cdot P_{H_2})} \quad (12)$$

Превращение N-содержащих соединений описывалось аналогично модели из 4-ой главы:

$$\frac{dC_N}{dt} = -\frac{k_N \cdot C_N \cdot P_{H_2}^2}{(1 + K_H \cdot P_{H_2})^2} \quad (13)$$

Таблица 10 – параметры модели ГДО

Пар-р	Значение	Размерность
k_{573}	$7.93 \cdot 10^{-4}$	$c^{-1} \cdot MPa^{-1}$
E_A	32.2	кДж/моль
E_{A2}	61.1	кДж/моль
$K_{Ad 573}$	0.0585	$ppm(O)^{-1}$
ΔH_{Ad}	61.1	кДж/моль

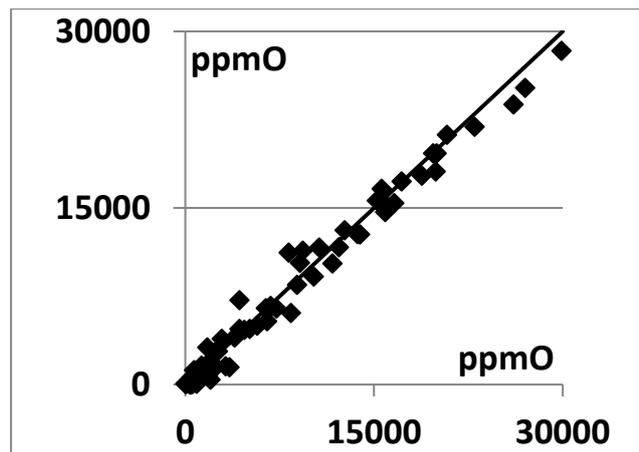


Рисунок 11 – Сравнение экспериментальных и расчётных значений для реакции ГДО РМ

Значения параметров модели приведены в таблице 11, сопоставление расчётных и экспериментальных значений остаточного содержания серы - на рисунке 12.

Поскольку активность $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в процессе гидрообессеривания незначительная, при построении общей модели она не учитывалась. При рассмотрении схемы 1.1 принято допущение, что кинетика превращения РМ на $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах идентична, поскольку условия эксплуатации $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора при гидроочистке

Таблица 11 – Параметры модели гидрообессеривания на $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе

Константа	Значение	Размерность
k_{OS}	$6,73 \cdot 10^6$	$\text{с}^{-1} \cdot \text{МПа}$
E_{AS}	112,06	кДж/моль
n	1,19	-
$K_{\text{H}_2\text{S}}$	13,11	МПа^{-1}
K_{H}	0,16	МПа^{-1}
k_{ON}	$8,46 \cdot 10^6$	$\text{с}^{-1} \cdot \text{МПа}^2$
E_{AN}	122,56	кДж/моль
K_{NH_3}	$2,51 \cdot 10^{-3}$	ppm^{-1}

заведомо избыточны для процесса ГДО и кислород в этих условиях превращался полностью. Селективность процесса ГДО на $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ по маршруту декарбонилирования, согласно экспериментальным данным, составляла 40 %. Оценочно также учитывалась реакция гидрирования CO в CH_4 , рассчитанная по экспериментальным данным, полученным при ГО ПДФ с добавлением в газовую фазу CO (при 340°C и варьировании ОСПС).

Моделирование различных схем реакторного блока проводилось при одинаковых удельных входных потоках сырья (ОСПС= $2,2 \text{ ч}^{-1}$) и свежего H_2 , в качестве сырья использовались потоки ДФ и РМ в соотношении 9 к 1 по массе. В схемах 1.1 и 1.2 это соответствует составу смеси 10 масс % РМ и 90 % ДФ, в схемах 2.1 и 2.2 поток ДФ делится на две части и только 1/3 часть вместе с РМ поступает в реактор ГДО, содержащий $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор. Концентрация РМ в такой смеси 2/7 по массе, что близко к предельному значению (30 масс.%), обусловленному экзотермичностью реакции ГДО. Соотношение свежего H_2 к объёму сырья (РМ+ДФ) во всех схемах составляло $80 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$, давление - 4.0 МПа, отношение объёма газа, возвращаемого по рециклу, к объёму идущего на сброс - 9 к 1, остаточное содержание серы в продукте < 10 ppm, а кислорода < 50 ppm.

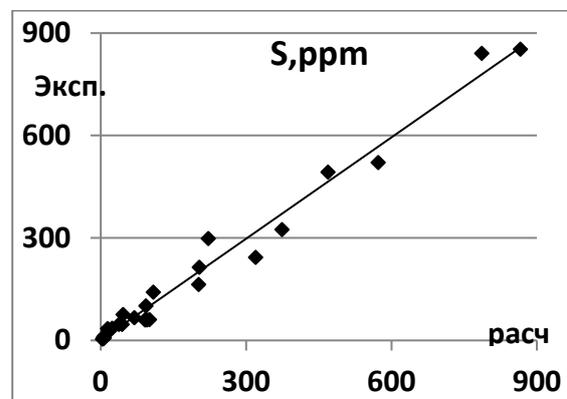


Рисунок 12 – Расчётные и экспериментальные значения остаточного содержания серы

В таблице 12 обобщены наиболее важные различающиеся параметры рассмотренных схем. Одним из наиболее важных эксплуатационных параметров является температура каталитического слоя - чем она выше, тем

быстрее катализатор дезактивируется и тем меньше длительность эксплуатационного пробега катализатора. Самая низкая температура на выходе из слоя NiMo/Al₂O₃ катализатора получена для схемы 2.2. Самая высокая температура получена для схемы 1.2, в данном случае сказывается то, что NiMo/Al₂O₃ катализатора в этой схеме на 20 % меньше, чем в остальных, поэтому требуются более высокие температуры для достижения уровня очистки от серы на выходе < 10 ppm. Это означает, что для использования такой схемы на практике потребуется либо снижать общую производительность (уменьшать ОСПС), либо снизится длительность пробега катализатора между перегрузками (примерно в 2 раза, если перезагрузка потребует при температуре 380-385 °С).

Схема 1.1 имеет сопоставимую со схемами 2.1 и 2.2 температуру на выходе каталитического слоя при той же производительности. Однако, при использовании схемы 1.1 образуется значительно больше побочных продуктов в виде СО и СН₄, которые накапливаются в циркулирующем газе, снижая тем самым парциальное давление Н₂. Очистка циркулирующего водорода от СО и СН₄ является сложной технологической проблемой, решение которой приведет к увеличению капитальных и эксплуатационных затрат. Кроме того, гидрирование СО в СН₄ увеличивает потребление Н₂, нивелируя выигрыш по потреблению водорода при ГДО части РМ по маршруту декарбонилирования вместо полного гидрирования.

Таблица 12 – Основные различающиеся параметры рассмотренных технологических схем возможной реализации совместной переработки дизельных фракций и РМ

Вариант технологической схемы, №	1.1	1.2	2.1	2.2
Температура на входе NiMo слоя, °С	335	362.5	352	347
Температура на выходе NiMo слоя, °С	354	366	355	350
Потребление Н ₂ (Нм ³ /м ³ сырья)	39	44	50	50
Содержание СО на входе в реактор, об. %	2.73	0.60	0.19	0.18
Содержание СН ₄ на входе в реактор, об. %	2.27	0.42	0.44	0.40
Выход жидких продуктов от массы сырья, %	97.37	97.77	97.80	97.85
Выход СО, кг/тонну сырья	1.88	0.376	0.098	0.092
Выход СН ₄ кг/тонну сырья	1.36	0.260	0.225	0.204

Схемы 2.1 и 2.2 по своим показателям очень похожи, схема 2.2 позволяет проводить процесс гидроочистки при температуре на 5 градусов ниже, за счёт того, что через реактор гидроочистки протекает меньший объём жидкой фазы и время контакта реакционной смеси и катализатора получается больше.

Если принять, что средняя скорость подъёма температуры в реакторах гидроочистки для компенсации дезактивации катализатора равна примерно 1°С/месяц, а срок работы катализатора до перезагрузки составляет 2-4 года, то выигрыш схемы 2.2 в рабочей температуре на 5 °С даёт увеличение срока службы на ~10-20 %, а снижение температуры на 16 °С по сравнению со схемой 1.2 – на 33-50 %.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показана возможность реализации процессов гидроочистки прямогонных дизельных фракций (ПДФ-2) с высоким содержанием серы (>2 % масс.) и их смесей с лёгким газойлем коксования (ЛГКО) - до 30 масс.%, с получением низкосернистого дизельного топлива (<10 ppm серы), удовлетворяющего требованиям ГОСТ Р 52368 – 2005 по плотности, содержанию ПАУ и цетановому индексу, в условиях, характерных для существующих отечественных установок гидроочистки (Л-24-5, Л-24-6, Л(Ч)-24-7), при использовании $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора.

2. Установлено, что разбавление прямогонной дизельной фракции ПДФ-2 добавками ЛГКО, в зависимости от условий эксплуатации катализатора, может приводить как к увеличению, так и к снижению остаточного содержания серы в продуктах. Полученные результаты объясняются: а) разным составом индивидуальных S-содержащих и количеством N-содержащих соединений в ПДФ-2 и ЛГКО; б) изменением состава сырья с увеличением доли ЛГКО в смеси, в результате которого снижается доля труднопревращаемых S-содержащих соединений (замещенных ДБТ) и увеличивается количество N-содержащих соединений; в) разным характером зависимости скорости гидрообессеривания от ингибиторов реакции (сероводорода, аммиака, азотсодержащих соединений) для различных групп S-содержащих соединений.

3. Предложена и апробирована на сырье разного состава кинетическая модель процесса гидрообессеривания дизельных фракций, в основу которой положено условное разделение S-содержащих соединений нефтяных фракций на группы по принципу схожести величины и характера зависимостей скоростей реакций гидрообессеривания от условий процесса, а также раздельное кинетическое описание четырех групп S-содержащих соединений (группа меркаптанов и три группы дибензотиофенов с разным уровнем реакционной способности). Предложенная модель позволяет прогнозировать изменение содержания серы при гидроочистке нефтяных дизельных фракций различного происхождения в интервале температур 320-360 °С, давлений 3.5-6.5 МПа и соотношения водород/сырьё 200-600 на основании данных о количестве и составе S-содержащих и концентрации N-содержащих соединений.

4. С использованием предложенной модели определены условия, обеспечивающие сверхглубокую гидроочистку (10 ppm S) смесей высокосернистых ($\approx 2\%$ S) дизельных дистиллятов с ЛГКО с использованием отечественного $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора: при давлении водорода 3.5 МПа, объёмной скорости 1 ч⁻¹, начальная температура увеличивается от 352 до 360 °С при увеличении концентрации ЛГКО в смеси от 0 до 30 %.

5. Предложен новый способ совместной гидропереработки нефтяных дизельных фракций и триглицеридов жирных кислот, в котором гидроочистку нефтяных фракций проводят на сульфидном $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе в первом реакторе, а гидродеоксигенацию ТЖК – на сульфидном $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

катализаторе во втором реакторе в смеси с продуктами превращения дизельных фракций.

6. Реализация совместной гидропереработки нефтяных дизельных фракций и рапсового масла (10 масс.%) по предложенной схеме позволяет снизить образование CO и CH₄ в 11 раз (с 3.2 до 0.30 кг/тону сырья) и увеличить выход дизельного топлива на 0.4 % по сравнению с использованием одного реактора, содержащего NiMo/Al₂O₃ катализатор. По сравнению с послойной загрузкой Mo/NiMo катализаторов в одном реакторе, предложенная схема позволяет добиться той же удельной производительности установки при меньшей температуре (на 16 °C), что увеличивает время межрегенерационного пробега катализаторов на 12-18 месяцев или 33-50 %.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Aleksandrov P.V. Effect of H₂S on hydrodesulphurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on CoMo/Al₂O₃ catalyst / P.V. Aleksandrov, G.A. Bukhtiyarova, V.N. Kashkin, A.S. Noskov // Chemical Engineering Transactions. – 2009. – № 17. – С. 1437-1442.
2. Александров П.В. Современные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций / Г.А. Бухтиярова, О.В. Климов, А.В. Пашигрева, П.В. Александров, В.Н. Кашкин, А.С. Носков // Oil and gas J. – 2010. – №3. – С. 58-64.
3. Александров П.В. Гидрооблагораживание смесей прямогонной дизельной фракции с легким газойлем каталитического крекинга с использованием сульфидного NiMo катализатора на цеолитсодержащем носителе / Г.А. Бухтиярова, Е.Н. Власова, П.В. Александров, А.В. Токтарев, Ю.В. Патрушев, А.С. Носков, Д.О. Кондрашев, В.А. Головачев, А.В. Клейменов, П.А. Абрашников, С.Е. Кузнецов, В.В. Галкин // Катализ в промышленности. – 2016. – № 6. – С. 23-32.
4. Aleksandrov P.V. Use of a Dual-Bed System for Producing Diesel Fuel from a Mixture of Straight-Run Diesel and Rapeseed Oil over Sulfide Catalysts / E.N. Vlasova, I.V. Deliy, E.Y. Gerasimov, P.V. Aleksandrov, A.L. Nuzhdin, G.I. Aleshina, G.A. Bukhtiyarova // Petroleum Chemistry. – 2017. – Т. 57. – № 12. – С. 1156-1160.
5. Александров П.В. Исследование влияния добавок газойля коксования к прямогонной дизельной фракции на процесс гидроочистки в присутствии CoMo/Al₂O₃ катализатора / П.В. Александров, Г.А. Бухтиярова, С.И. Решетников // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – № 8. – С. 993-999.
6. Пат. 2652991С1 Российская Федерация. Способ гидрооблагораживания триглицеридов жирных кислот в смеси с нефтяными фракциями / Г.И. Алешина, Е.Н. Власова, Г.А. Бухтиярова, А.А. Порсин, И.В. Делий, А.Л. Нуждин, П.В. Александров, В.И. Бухтияров. – № 2017146490; заявл. 28.12.17; опубл. 4.05.18.
7. Aleksandrov P.V. The catalytic activity of CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts in the hydrodesulfurization of the substituted dibenzothiophenes /

Kirichenko E., Bukhtiyarova G.A., Klimov O.V., Pashigreva A.V., Aleksandrov P.V., Noskov A.S. // 3-rd International School-conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst design”. P-II-4, July 13-18, The tourist centre “Chusovaya”, Ekaterinburg region, Russia. – С.126-127.

8. Александров П.В. Влияние H_2S на активность $CoMo$ катализатора гидроочистки в реакциях гидрообессеривания алкилзамещённых дибензотиофенов / П.В. Александров, Г.А. Бухтиярова, В.Н. Кашкин, А.С. Носков // Химия нефти и газа: Материалы VII Международной конференции. Томск: Изд. Инст. Оптики атмосферы СО РАН, 2009. – С. 794-798.

9. Александров П.В. Ингибирование процесса глубокой гидроочистки дизельного топлива аммиаком и ароматическими N-содержащими соединениями / П.В. Александров, Г.А. Бухтиярова, В.Н. Кашкин, А.С. Носков // “Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения: тезисы докладов”, 22-25 октября, Самара: Самар. Гос. Техн. ун-т, 2009, 156с. – С. 13-14.

10. Aleksandrov P.V. The solvent effect on the catalyst’s ranking in hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene / G.A. Bukhtiyarova, E.N. Kirichenko, A.V. Pashigreva, P.V. Aleksandrov, A.S. Noskov // Azerbaijan-Russian Symposium with international participation “Catalysis for solving the problems of petrochemistry and oil refining”, September 28 – 30. Baku, Azerbaijan Republic, 2010. – OP-1-10. – С. 75-76.

11. Александров П.В. Глубокая гидроочистка дистиллятов различного происхождения на катализаторе нового поколения ИК-ГО-1 / Г.А. Бухтиярова, О.В. Климов, А.Л. Нуждин, Е.Н. Власова, П.В. Александров, А.В. Пашигрева, В.Н. Кашкин, А.С. Носков // Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 3-7 октября 2011г. Сборник тезисов. Новосибирск, 2011. – УД IV-10. – Т. 1.– С.175.

12. Александров П.В. Математическое моделирование процесса глубокой гидроочистки дизельных фракций / П.В. Александров, В.Н. Кашкин, Г.А. Бухтиярова, А.С. Носков // Научно-технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и процессы», г.Пушкин, Санкт-Петербург, 20-23 мая 2014г. – УД II-9. – С. 76.

13. Александров П.В. Исследование влияния рапсового масла и CO на активность сульфидных $CoMo/Al_2O_3$ и $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции / Е.Н. Власова, П.В. Александров, Г.А. Бухтиярова, И.В. Делий, А.А. Порсин, А.Л. Нуждин, В.И. Бухтияров // Сборник тезисов докладов XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии, 17–21 сентября, г. Звенигород: ИНХС РАН, 2018. – С.646-650.

АЛЕКСАНДРОВ Павел Васильевич

**ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОСЕРНИСТОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ПРИ
ГИДРОПЕРЕРАБОТКЕ ГАЗОЙЛЕВЫХ ФРАКЦИЙ И РАПСОВОГО МАСЛА
НА СУЛЬФИДНЫХ $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 16.10.2019. Заказ № 56. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
<http://catalysis.ru>