

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра нефтехимии техногенной безопасности

**РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ НА  
ПЕРСПЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института Химии

Янковского Алексея Сергеевича

Научный руководитель  
доцент, к.х.н.

И.А. Никифоров

Заведующий кафедры  
профессор, д.х.н.

Р. И. Кузьмина

**Введение** Бакалаврская работа Янковского А.С. посвящена расчету эффективности процесса гидроочистки на перспективных катализаторах.

Увеличение потребления энергии, особенно ископаемого топлива, привело к увеличению загрязняющих веществ. Многие из этих вредных продуктов в последнее время вызывают серьезную экологическую озабоченность. Хотя спрос на энергию будет продолжать расти из-за массовой урбанизации и индустриализации. Способность удалять такие загрязнители еще не достигнута. Поэтому политика всегда предусмотрена с учетом существующей реальности минимизации количества загрязняющих веществ, выделяемых в окружающую среду на ежедневной основе. Диоксид серы, основной загрязнитель окружающей среды, попадает в окружающую среду за счет сжигания серосодержащего топлива в двигателе автомобилей. В наше время регулирующие органы, такие как Европейский стандарт выбросов, установили ограничения на количество серы в транспортном топливе для защиты окружающей среды. В последнее время лимит на чистое топливо специфицируется в отношении содержания серы установленной почти на ноль частей от миллиона. Эта политика пришла одновременно, когда сырая нефть испытала большое снижение цены, в дополнение к увеличению содержания серы. Соблюдение этого жесткого регламента будет означать, что нефтеперерабатывающие заводы либо модифицируют свои установки гидроочистки, которые являются капиталоемкими, либо применят надежные катализаторы, в результате исследований, которые могут работать в сочетании с существующими обычными катализаторами гидроочистки для снижения уровня серы до необходимого предела. [1]

Целью выпускной квалификационной работы является проведение расчета возможности замены катализатора на действующем оборудовании, чтобы добиться получения бензина соответствующего более высоким стандартам Евро.

Выпускная квалификационная работа Янковского Алексея Сергеевича «Расчет эффективности процесса гидроочистки на перспективных катализаторах» состоит из 54 страниц и содержит следующие разделы:

Раздел 1 – Гидроочистка моторных топлив

Раздел 2 – Схема реакторного блока гидроочистки установки ЛЧ 35-11/600

Раздел 3 – Технологический расчет

**Основное содержание работы.** Первый раздел выпускной квалификационной работы посвящен гидроочистке моторных топлив, в котором предоставлена информация об основах промышленного процесса гидроочистки, в том числе: сущность процесса гидроочистки, основные реакции протекающие в процессе гидроочистки, поиск перспективных катализаторов.

Особое внимание уделено катализаторам процесса гидроочистки, их классификации, свойствам, ряду ключевых компонентов, входящих в их состав.

Наилучшим катализатором оказался катализатор  $\text{Ni}_2\text{P} / \text{ZSM-5-M}$ .

Сравнение было сделано с двумя коммерческими катализаторами,  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cr344) и  $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cr424) Константы скорости приведены в таблице 1 на весовой и (активные центры) основе.

По весу общая активность, определяемая как  $k_1 + k_2$ , сопровождалась порядком:

$\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}_2\text{P}/\text{USY} > \text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Однако на основе активных центров порядок был

$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}_2\text{P}/\text{USY} > \text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Количество активных сайтов оценивали по хемосорбции

$\text{CO}$  для фосфидов и низкотемпературная хемосорбция

$\text{O}_2$  для сульфидов. Метод  $\text{CO}$  является разумным для подсчета

числа поверхностных атомов металла в фосфидах [2,3]  $O_2$  аналогичным образом целесообразно оценивать центры по сульфидам [4,5], так как он применяется при температуре сухого льда в ацетоне импульсным образом, поэтому коррозионная хемосорбция сведена к минимуму [6].

В результате  $Ni_2P$  имеет более высокую активность, чем на сульфидных центрах, основание является значительным, так как на начальных этапах открытия катализатора цель состоит в том, чтобы найти материалы с высокими внутренними показателями. К тому же,  $Ni_2P / SiO_2$  дал очень высокое отношение  $k_1 / k_2$  со значением 10,1, которое намного выше, чем значение 1,2 для сульфида  $CoMo$  и 3,2 для сульфида  $NiMo$ . Признаки того, что  $Ni_2P$  очень эффективен в гидродесульфурации, который обычно медленен в сульфидах. Исследования по гидрированию ацетонитрила над  $MoP$ . [7,8] подтвердил высокую гидрирующую активность фосфидов. Кроме того, Montesinos-Castellanos сообщил о прямой связи между способностями адсорбции водорода на носителе  $Al_2O_3$   $MoP$  и их соответствующие действия гидродесульфизации [9]. Исследование Родригеса и сотрудников электронных свойств  $SiO_2$  нанесенных на  $Ni_2P$ ,  $MoP$  и  $MoS_2$  катализаторы с использованием расчета функционала плотности [10] показал, что электронная плотность вокруг металла следовала за порядком,  $MoS_2 / SiO_2 < MoP/SiO_2 < Ni_2P/SiO_2$ , который хорошо коррелирует с тиофеновой гидродесульфидионной активностью катализаторов. Было высказано предположение, что высший электрон плотность на катионе металла может повысить активность гидродесульфурации путем облегчение диссоциации  $H_2$  и адсорбции тиофена [10,11]. Присутствие  $P$  в  $Ni_2P$  препятствует соединению будучи объемным сульфидированным и позволяет ему сохранять металлические свойства для гидрирования.[12]

Таблица 2 - Сравнение констант скорости для сульфидов и фосфидов (573 К и 20,4 атм).

Константа скорости $10^{-5} \text{ с}^{-1}$ г кат <sup>-1</sup> или ( $\text{с}^{-1}$ активные центры <sup>-1</sup> )	СоМо сульфид	NiМо сульфид	Ni <sub>2</sub> P/USY	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>
k1 + k2	34,1 (4,0)	83,2 (8,8)	51,5 (15,2)	66,4 (23,7)
k1/k2	1,2	3,2	5,2	10,1
k1	18,8 (2,2)	63,3 (6,7)	43,2 (12,7)	60,4 (21,6)
k2	15,3 (1,8)	19,9 (2,1)	8,3 (2,5)	6,0 (2,1)

Таблица 3 - Свойства носителей и соответствующих катализаторов

Соединения	Суд. (м <sup>2</sup> /г)	V <sub>пор</sub> (см <sup>3</sup> /г)	Адсорбция СО (ммоль/г)
ZSM-5-M	372	0,09	-
HZSM-5-M	384	0,09	-
Beta-M	655	0,20	-
SiO <sub>2</sub>	663	0,12	-
HMS	687	-	-
ZSM-5	347	0,12	-
Ni <sub>2</sub> P/ZSM-5-M	165	0,05	98,8
Ni <sub>2</sub> P/HZSM-5-M	234	0,06	125,3
Ni <sub>2</sub> P/Beta-M	315	0,09	81,3
Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	263	0,02	19
Ni <sub>2</sub> P/HMS	178	-	34,1
Ni <sub>2</sub> P/ZSM-5	153	0,05	12

Таблица 4 - Собственная активность катализаторов Ni<sub>2</sub>P / ZSM-5-M, Ni<sub>2</sub>P / HMS и Ni<sub>2</sub>P / SiO<sub>2</sub> в гидрировании фенантрена.

Катализатор	ГДС моль/кг*с
Ni <sub>2</sub> P/ZSM-5-M	4,2
Ni <sub>2</sub> P/HZSM-5- M	13,2
Ni <sub>2</sub> P/HMS	3,5
Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	2,7

Условия реакции: 0,05 г катализатора, общее давление 5,0 МПа, температура 280°C, поток H<sub>2</sub> 60мл · мин<sup>-1</sup> и 1,0 мас.% фенантрена в декалине (конверсия фенантрена на катализаторах контролируется около 40% путем изменения веса (часовая объемная скорость)).

Мезопористый цеолит ZSM-5 был синтезирован и применен для приготовления высокоактивного Ni<sub>2</sub>P катализатора. По сравнению с Ni<sub>2</sub>P-катализаторами, нанесенными на SiO<sub>2</sub> и HMS, Ni<sub>2</sub>P-катализаторы, нанесенными на мезопористые цеолитные катализаторы ZSM-5 проявляют очень высокую активность при глубоком гидрировании фенантрена, а также в гидродесульфидировании 4,6-DM-DBT. Это связано с изменением поверхностных свойства цеолитов по сравнению с SiO<sub>2</sub> и HMS. Гидроксильные группы на мезопористом цеолите могут сильно взаимодействовать с Ni, что способствует образованию высокодисперсной активной фазы Ni<sub>2</sub>P с маленьким размером частиц при восстановлении, которые демонстрируют высокую гидрирующую активность. [13]

Второй раздел описывает схему реакторного блока гидроочистки установки ЛЧ 35-11/600.

Сырье установки риформинга (бензиновая фракция 100-180 °С), из товарно-резервуарного парка (ТРП) № 102, 103 или «прямым питанием» с установки ЭЛОУ-АВТ-6 через фильтры Ф-603, Ф-604, или помимо них поступает на прием сырьевых насосов Н-601а,б. Сырье с давлением не более 45 кгс/см<sup>2</sup> и расходом не более 130 м<sup>3</sup>/ч, подается в тройник смешения блока гидроочистки с водородсодержащим газом (ВСГ).

Для осуществления процесса предварительной гидроочистки сырья используется балансовый избыток ВСГ блока риформинга, который выводится с нагнетания центробежного компрессора ТК-601 в приемный коллектор поршневых компрессоров ПК-3, ПК-4, ПК-6 установки Л-35-11/300. Циркуляция ВСГ по реакторному блоку высокого давления, в количестве не менее 7000 м<sup>3</sup>/час, осуществляется одним из поршневых компрессоров (ПК-3, ПК-4, ПК-6) установки Л-35-11/300. Соотношение циркулирующего ВСГ и сырья, подаваемого в тройник смешения реакторного блока (кратность циркуляции) определяется расчетным путем и должна быть не менее 150. Смесь сырья и ВСГ – газосырьевая смесь (далее ГСС), от тройника смешения проходит последовательно межтрубное пространство теплообменников Т-601г,а,б,в, где нагревается газопродуктовой смесью (далее ГПС) до температуры не выше 270°С. Далее ГСС поступает в коллектор печи П-601, откуда четырьмя потоками проходит конвекционную и радиантную камеры печи. На трубопроводе каждого потока, перед входом ГСС в конвекционную камеру, установлена запорная арматура. Температура на выходе 1÷4 потоков из печи П-601 измеряется приборами поз. ТІ 22.1÷4, разница температур по потокам, на выходе из печи, определяется расчетным путем и не должна превышать 50 °С. Показания приборов позиции TISA1002÷1005 не должны превышать 370°С. Разряжение в печи измеряется и регистрируется прибором поз. PISA 2009, при разряжении -10 Па и менее срабатывает световая и звуковая сигнализация, при разряжении -5 Па и менее закрываются клапаны-отсекатели PVS-2002, NS-8006 на трубопроводах топливного газа к основным и



пилотным горелкам печи. Температура перевалов печи измеряется и регистрируется прибором поз. TISA16, TISA18 и не должна превышать не выше 550 °С. В печи П-601 ГСС нагревается и объединившись в один поток, с температурой не более 370 °С поступает в реактор Р-601. Реактор гидроочистки Р-601 – реактор с аксиальным вводом сырья. В реакторе Р-601 на катализаторах KF-841-1.3Q осуществляется процесс гидрирования серо-, азот-, кислород-, металл-, галогенсодержащих органических соединений, при этом металлы осаждаются на катализаторе, а образующиеся сероводород, аммиак, вода, галогеноводороды вместе с ГПС выводятся из реактора. Так как абсолютные количества элементоорганических соединений незначительны, то тепловой эффект гидрирования не высок и температуры на входе и выходе Р-601 не должны значительно отличаться. Тепловой эффект реакций определяется по разнице показаний температур на входе и выходе реактора, результат отражается в позиции поз. TDIA 27.

Третий раздел включает в себя технологический расчет реакторного блока гидроочистки. Проведен расчет реакторного блока установки гидроочистки бензина, показано, что применение перспективного катализатора позволит достигать экологических требований по содержанию серы на уровне не ниже Евро-V.

## **Выводы:**

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

Гидрогенизационные процессы в современной нефтепереработке занимают одно из ведущих мест, поскольку позволяют решать важнейшие задачи. Среди этих процессов по объему производства первенство принадлежит гидроочистке. Особое значение процесс приобрел в последние годы в связи с резким ужесточением экологических требований ко всем видам топлива. В связи с разработкой современных катализаторов, чувствительных к ядам, повысились требования к сырьекаталитическим процессам. Основными задачами в области гидроочистки, как и других каталитических процессов, является разработка эффективных катализаторов, позволяющих максимально удалять нежелательные компоненты (серо-, азот-, металлосодержащие соединения).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гидроочистка топлив: учебное пособие /Н.Л. Солодова, Н.А.Терентьева. Казань: Изд-во Казан.гос. технол. ун-та, 2008.–63 с. ISBN 978-5-7882-0595-3
2. X. Wang, Y. Lee, W.J. Chun, S.T. Oyama, F. Requejo. Synthesis of an Ni<sub>2</sub>P catalyst supported on Na-MCM-41 with highly activity for dibenzothiophene HDS under mild condition // J. Catal. - 210 (2002) 207.
3. P.A. Clark, S.T. Oyama. Dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoP/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared with sol-gel method // J. Catal.- 218 (2003) 78.
4. S.J. Tauster, T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, Comparison of the catalytic properties in hydrodesulfurization reaction of unsupported MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> catalysts: Influence of surface areas // J. Catal.- 63 (1980) 515.
5. W. Zmierzak, G. MuraliDhar, F.E. Massoth, Characterization of hydrodenitrogenation catalysts by O<sub>2</sub>chemisorption // J. Catal. - 77 (1982) 432.
6. T.A. Bodrero, C.H. Bartholomew, K.C. Pratt, Mechanism of Hydrodenitrogenation over Carbide and Sulfide Catalysts. // J. Catal. - 78 (1982) 253.
7. P. Yang, Z. Jiang, P. Ying, C. Li, Chin. Progress of nanoscience in China // J. Catal. - 28 (2007) 670.
8. P. Yang, Z. Jiang, P. Ying, C. Li, Liquid-phase hydrogenation of nitrobenzene and *o*-nitrochlorobenzene in the presence of phosphorus-containing palladium nanoparticles // J. Catal. - 253 (2008) 66.
9. A. Montesinos-Castellanos, T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, J.A. de los Reyes, Chem. Mater. Hydrodeoxygenation of phenolics in liquid phase over supported MoO<sub>3</sub> and carburized analogues // Chem. Mater. - 19 (2007) 5627.

10. J.A. Joser , A. Rodriguez, J.-Y. Kim, J.C. Hanson, S.J. Sawhill, M.E. Bussell, B Catalytic Properties of Molybdenum Carbide, Nitride and Phosphide: A Theoretical Study // J. Phys. Chem. - 107 (2003) 6276.
11. J.A. Rodriguez, Characterization of pure and sulfided NiMoO<sub>4</sub> catalysts using synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy (XAS) and temperature-programmed reduction (TPR) // J. Phys. Chem. B - 101 (1997) 7524.
12. Yongchun Hong, Alyssa Hensley, Jean-Sabin McEwen, Yong Wang Perspective on Catalytic Hydrodeoxygenation of Biomass Pyrolysis Oils: Essential Roles of Fe-Based Catalysts // J. Catal. 14.03. 2009. p 94–107
13. Mesoporous Zeolite ZSM-5 Supported Ni<sub>2</sub>P Catalysts with High Activity in the Hydrogenation of Phenanthrene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene / Wenqian Fu, Lei Zhang, Dongfang Wu, Quanyong Yu, Ting Tang, and Tiandi Tang. 13 Jun 2016