

На правах рукописи

Сафронова Татьяна Николаевна

**ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ И ГИДРИРОВАНИЕ
КОМПОНЕНТОВ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НА
Ni(Co)Mo(W)/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.13 – Нефтехимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

САМАРА – 2014

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

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор

ПИМЕРЗИН Андрей Алексеевич

зав. кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор

АХМЕТОВ Арслан Фаритович

зав. кафедрой «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

доктор химических наук,
профессор

БЕЛЫЙ Александр Сергеевич

зав. лабораторией синтеза моторных топлив ФГБУН «Институт проблем переработки углеводородов СО РАН», г. Омск.

Ведущая организация:

ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» г. Новокуйбышевск

Защита состоится «11» ноября 2014 г. в 13.00 на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел./факс. (846) 3335255 e-mail: kinterm@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации и должность.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета Д 212.217.05 [http:// d21221705.samgtu.ru](http://d21221705.samgtu.ru).

Автореферат разослан «09» октября 2014 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.217.05

кандидат химических наук, доцент

В.С. Саркисова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Производство высококачественных масел всегда основывалось на специально отобранном сырье. Сегодня такая возможность отсутствует, и в производство масел вовлекаются смеси нефтей далеко не лучшего качества. Для обеспечения требований, предъявляемых к базовым маслам, используются зарубежные гидропроцессы сориентированные на высокие давления, порядка 15-20 МПа. Однако, имеющийся в литературе опыт показывает, что требования к маслам по содержанию сернистых и азотистых соединений, насыщенных углеводородов, а в отдельных случаях и значениям индекса вязкости, могут быть достигнуты в условиях гидроочистки при более низких технологических параметрах. При этом данных для экспериментальной реализации технологии, удовлетворяющей перечисленные показатели базовых масел в комплексе, явно недостаточно.

В современной литературе, как правило, приводятся сведения по кинетике гидрогенолиза модельных соединений в газовой фазе. Представленная информация применима для процессов гидроочистки относительно легкого сырья, полностью испаряющегося в промышленных условиях. Для тяжелых фракций, к которым относятся масляные погоны, эти данные не подходят; к ним обычно применяют другой подход. Для кинетического описания вводят псевдокомпоненты, объединяющие в себе, например, все серосодержащие соединения, моно-, би-, три- и полициклические ароматические углеводороды, основные и нейтральные азотсодержащие компоненты. Очевидно, что полученный в этом случае результат носит интегральный характер, не всегда отражает реальное поведение индивидуальных соединений и весьма чувствителен к составу нефтяных фракций. Изучение кинетики реакций реперных веществ и её уточнение при исследовании реального сырья являются фундаментом для построения адекватных кинетических моделей, особенно если эти исследования моделируют промышленные процессы. В настоящее время сведения по кинетике гидрогенолиза и гидрирования модельных веществ в реальных условиях переработки вакуумных фракций весьма малочисленны. Практически не изучены ограничения по температуре и давлению для производства гидрогенизаторов, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к базовым маслам второй группы по API, при использовании сульфидных катализаторов на основе гетерополисоединений (ГПС) металлов переменной валентности. Таким образом, решение вопросов получения высококачественных базовых масел при невысоких давлениях и температурах являются актуальной задачей.

Цель работы. Изучение кинетики реакций гидрирования (ГИД) и гидродесульфуризации (ГДС) нежелательных компонентов масляных фракций с использованием модельных веществ и промышленного сырья, а также подбор высокоактивных каталитических систем на основе ГПС Mo(W) для формирования гидрокаталитической технологии получения базовых масел II группы при невысоких давлениях и температурах.

Задачи работы.

1. Исследование кинетических закономерностей протекания реакций гидродесульфуризации дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования фенантрена в инертных средах (циклогексан, вазелиновое масло), моделирующих промышленные условия, в присутствии сульфидных катализаторов $Co_6-PMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$, $Ni_6-PMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$, $Co_6-PW_{12}/\gamma-Al_2O_3$ и $Ni_6-PW_{12}/\gamma-Al_2O_3$.

2. Обоснование выбора катализаторов ГДС и гидрирования для проведения экспериментов на промышленном сырье – рафинате селективной очистки и депарафинированном масле, полученных на базе второго масляного погона.

3. Определение закономерностей изменения химического состава гидрогенизаторов в зависимости от химического состава катализаторов, параметров процесса (температура, объемная скорость подачи сырья), типа промышленного сырья.

4. Выбор оптимальных условий процесса гидроочистки в присутствии $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сульфидных катализаторов для получения базовых масел II группы.

5. Разработка поточной схемы производства базовых масел II группы по API с использованием сольвентных технологий и гидрогенизационных процессов при давлении 4,0 МПа, включающих гидрооблагораживание рафината селективной очистки или депарафинированного масла.

Научная новизна. Впервые установлено, что скорость реакции ГДС ДБТ подчиняется различным кинетическим уравнениям в зависимости от того, в какой фазе она протекает. Скорость газофазной реакции описывается уравнением псевдопервого порядка, а в жидкой фазе – кинетикой Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией ДБТ. Для указанных условий впервые определены согласованные значения констант скорости, активационных параметров реакции ГДС, констант и термодинамических характеристик адсорбции ДБТ на четырех $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})$ катализаторах.

Впервые показано, что скорость реакции ГИД фенантрена на сульфидных катализаторах в жидкой и газовой фазе описывается уравнением Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией фенантрена. В рамках этой кинетической модели получены согласованные величины констант скорости и активационных параметров реакции ГИД, констант адсорбции и термодинамических характеристик адсорбции фенантрена для серии из четырех $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})$ сульфидных катализаторов в условиях реализации промышленных процессов гидроочистки масляных фракций. Установлено, что для изученной серии наблюдается кинетический компенсационный эффект, который говорит о соблюдении общего механизма реакции ГИД фенантрена на рассмотренных катализаторах.

На основании результатов исследования снимков просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (**ПЭМ ВР**), анализа морфологии активной фазы и каталитической активности синтезированных катализаторов впервые показано, что высокая дисперсность активной фазы сульфидных катализаторов не является обязательным требованием, обеспечивающим их высокую активность в реакциях ГДС серосодержащих и ГИД полициклических ароматических соединений, присутствующих в масляных фракциях. Вероятно, существуют оптимальные размеры кластеров, которые обеспечивают максимальную активность сульфидных катализаторов в реакциях ГИД и ГДС конкретных видов сырья.

Впервые получены образцы $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора, проявляющие высокую активность в гидрировании полициклических ароматических углеводородов (**ПАУ**) и смол, содержащихся в промышленных образцах рафината селективной очистки и депарафинированного масла. Синтезированные образцы катализаторов позволили обеспечить получение базового масла II группы по классификации API по гидрогенизационной или смешанной технологии в мягких условиях (давление 4.0 МПа, температура 300-330°C).

Практическая значимость. Предложенные в данной работе наноразмерные катализаторы и технология процесса гидроочистки представляют интерес для компаний ОАО «Лукойл», НК «Роснефть», ОАО «Газпром» и других, т.к. могут быть использованы в производстве базовых масел II группы по API как при давлении до 4.0 МПа на действующих установках гидроочистки масляного сырья типа Г-24, так и на установках, использующих более высокое давление водорода. Результаты работы пополнят базы данных по кинетике реакций гидрирования фенантрена и гидрогенолиза ДБТ, будут полезны при формировании кинетических моделей гидропроцессов вакуумных дистиллятов, аналитическом контроле содержания ароматических углеводородов в масляных погонах и вакуумном газойле.

Основные положения, выносимые на защиту.

– результаты исследования кинетики реакций ГДС ДБТ и ГИД фенантрена в газовой и жидкой фазе (растворители циклогексан и вазелиновое масло соответственно), моделирующие условия промышленных процессов гидроочистки легких и тяжелых масляных фракций в присутствии сульфидных Co(Ni)Mo(W) катализаторов;

– образцы синтезированных CoMo/ γ -Al₂O₃ и NiW/ γ -Al₂O₃ катализаторов, обладающие высокой активностью в реакциях ГДС сернистых и ГИД ароматических соединений, содержащихся в полупродуктах масляного производства – рафинате селективной очистки и депарафинированном масле;

– закономерности изменения физико-химических свойств и химического состава гидрогенизатов в зависимости от химического состава сульфидных катализаторов, параметров процесса гидроочистки и типа промышленного сырья;

– варианты поточной схемы производства базовых масел II групп по смешанной сольвентной и гидрогенизационной технологии, включающие гидроочистку рафината селективной очистки или гидроочистку депарафинированного масла при давлении 4,0 МПа, температуре 300-330°C на сульфидных CoMo/ γ -Al₂O₃ и NiW/ γ -Al₂O₃ катализаторов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на IX Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения», Туапсе, 27-30 августа 2012 г., на Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии – нефтегазовому региону», Тюмень, 20-22 мая 2013 г., и на научно-технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы», Санкт-Петербург, 20-22 мая 2014 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи, в том числе в изданиях по списку ВАК 4, и 4 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Автором самостоятельно выполнены постановка задачи и организация экспериментальных исследований, систематизация, обработка, анализ, интерпретация полученных данных и формулирование выводов по работе. Автор лично участвовал в планировании исследований, обсуждении и обобщении полученных результатов, подготовке и написании научных публикаций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, приложения и списка литературы. Общее число страниц диссертации – 165. Работа содержит 220 ссылок, 21 таблицу и 39 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** показана роль гидроочистки различных потоков масляного производства и вакуумных дистиллятов в производстве базовых масел, а также

необходимость дальнейших исследований в области кинетики и катализаторов этого процесса на современном этапе развития отечественной нефтепереработки и нефтехимии.

В **первой главе** представлены литературные данные о химическом составе нефтей и нефтяных фракций, использующихся для производства базовых масел. Рассмотрено современное состояние источников сырья для производства базовых масел, физико-химические свойства, групповой и индивидуальный химический состав типового сырья для производства базовых масел. Представлены требования к базовым маслам, зависимость основных эксплуатационных характеристик базовых масел (показателей качества) от их фракционного, группового и индивидуального химического состава. Рассмотрены кинетические особенности реакций гидродесульфуризации, гидрирования в технологии производства базовых масел, возможности и варианты совмещения сольвентных и гидрогенизационных технологий при их производстве. Приводятся сведения о современных сульфидных катализаторах гидрооблагораживания масляного сырья. Литературный обзор заканчивается разделом «Постановка задачи».

Во **второй главе** приведены сведения об объектах и методах исследования¹. Объектами исследования были вакуумные дистилляты, отобранные с различных установок АВТ нефтеперерабатывающих заводов Самарского региона, рафинат селективной (фенольной) очистки и депарафинированное масло Новокуйбышевского завода масел и присадок (НЗМП) из II погона установки АВТ-9 Новокуйбышевского НПЗ (НК НПЗ), гидрогенизаты, полученные на катализаторах, синтезированных для данного исследования, а также сами катализаторы. Для всех нефтепродуктов и гидрогенизатов определяли физико-химические свойства и групповой химический состав по стандартным методикам. Определение содержания общей серы проводили с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора (РФА) Shimadzu EDX800HS. Групповой углеводородный состав определялся с помощью жидкостно-адсорбционного разделения углеводородов на силикагеле АСК по методике СвНИИ НП. Содержание насыщенных (парафино-нафтеновых углеводородов) также находили сульфированием пробы 100 %-ной H₂SO₄ с контролем полноты сульфирования с помощью реакции Настюкова.

Групповой состав полициклических ароматических углеводородов определяли методом УФ-спектроскопии на приборе Shimadzu UV-1700. Суммарное содержание ароматических углеводородов в гидрогенизатах находили методом ЯМР на спектрометре JEOL JNM ECX-400. Содержание исходных веществ и продуктов гидрогенолиза модельных соединений (фенантрена (Ф) и дибензотиофена (ДБТ)) определяли методом ГЖХ на хроматографе Кристалл-5000 и ВЭЖХ на приборе Shimadzu «Prominence». Идентификацию продуктов реакции выполняли с помощью хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra и по временам удерживания коммерчески доступных стандартов. Количественный анализ проводили методом внешнего стандарта. Коэффициент детерминации градуировок был не менее 0.999.

В качестве носителя катализаторов применяли промышленные образцы γ -Al₂O₃ компании «The Chemical Company BASF» марки Engelhard, компании «SASOL» марки TH-80, TH-60.

¹ Работа проведена с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» Самарского государственного технического университета.

Катализаторы готовили пропиткой оксида алюминия по влагоемкости пропиточным раствором, содержащим соединения активных элементов. В качестве прекурсоров для введения в катализатор атомов молибдена и вольфрама использовали реактивы гетерополиоксидов $H_3[P(MoO_3)_{12}] \cdot nH_2O$, $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ и комплексообразователь – лимонную кислоту. Атомы Со и Ni вводили, используя их карбонаты. Квалификация применяемых реактивов была не ниже чем х.ч. или ч.д.а. После пропитки катализаторы сушили на воздухе, последовательно повышая температуру до 80, 100 и 120°C через 2 часа выдержки. Контроль содержания металлов в предварительно прокаленных при 550°C катализаторах выполняли методом РФА (Shimadzu EDX800HS) с учетом построенных калибровок. Активацию катализаторов проводили с помощью жидкофазного сульфидирования раствором диметилдисульфида в керосиновой фракции непосредственно перед испытанием.

Содержание серы в отработанных катализаторах определяли окислением навески катализатора в токе воздуха при 900°C с последующим поглощением оксидов серы раствором Na_2CO_3 и обратным титрованием раствором HCl. Содержание углерода в катализаторах после испытаний контролировали методом окисления в токе кислорода с последующим газохроматографическим определением CO_2 .

Текстурные характеристики носителей, оксидных и отработанных катализаторов определяли методом адсорбции азота при температуре 77K на порозиметре Quantochrome Autosorb-1. Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ). Общий объем пор и распределение пор по радиусам находили по десорбционной кривой с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенда (БДХ). Для определения геометрических характеристик кластеров активной фазы применяли просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения на приборах JEM-100CX, JEM – 2010, Tecnai G2 30.

Термоаналитические исследования отработанных катализаторов проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Каталитическую активность образцов катализаторов изучали при использовании модельных соединений и промышленного сырья на проточной установке под давлением водорода в реакциях ГДС ДБТ и ГИД Ф. После выхода на режим через каждый час отбирали пробы до установления стационарного состояния, о достижении которого судили по постоянству концентраций ДБТ или Ф в отобранных пробах. Изученные образцы катализаторов сохраняли свою активность и селективность неизменными в течение всего периода непрерывных испытаний. Эксперименты на промышленном сырье (рафинат селективной очистки или депарафинированное масло) проводили под давлением водорода при температурах 300-390°C, давлении 4.00 ± 0.04 МПа, ОСПС 0.5-2.0 ч⁻¹, соотношении водород/сырье 500 нл/л.

Третья глава посвящена анализу потенциальных источников сырья, сосредоточенных в Самарском регионе, для производства базовых масел. Для этого были отобраны вакуумные дистилляты с НПЗ Самарского региона: Новокуйбышевского (НК НПЗ), Куйбышевского (КНПЗ) и Сызранского (СНПЗ), а также масляные фракции с НЗМП. Исследовались физико-химические свойства, групповой и индивидуальный химический состав вакуумных погонов, рафината селективной очистки и депарафинированного масла. Результаты представлены в табл. 1, 2. Анализ данных табл. 1 показывает, что содержание общей серы в вакуумных

дистиллятах высокое и находится на уровне 1.7-2.4 мас. %, что существенно осложняет задачу достижения требуемого значения по содержанию серы, равного 0.03 мас. % – для базовых масел. Содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) составило 10.4-14.9 мас. %, смолистых веществ до 2.9 %.

Таблица 1

Физико-химические характеристики вакуумных дистиллятов
НПЗ Самарской области

Показатель	НКНПЗ			СНПЗ		КНПЗ
	АВТ-9 I погон	АВТ-9 III погон	АВТ-11 III погон	легкий ВГ	тяжелый ВГ	ВГ
Пределы выкипания, °С	306-429	372-488	327-496	340-445	423-500	326-515
Индекс вязкости (ИВ)	70	62	26	75	71	61
Содержание, мас. %:						
серы	1.75	2.17	2.08	2.25	2.39	2.26
насыщенных УВ	58.1	43.6	48.4	58.6	49.4	70.9
аренов, в том числе:	40.8	53.5	48.7	39.5	48.3	26.9
тяжелых	25.0	41.5	32.4	30.0	31.7	17.3
смолистых веществ	1.1	2.9	2.9	1.9	2.3	2.2
Сумма ПАУ	14.9	14.9	14.5	12.1	11.6	11.3

Значительное содержание ПАУ и предъявляет к катализаторам гидропереработки этих фракций повышенные требования в отношении гидрирующих свойств. Сравнительный анализ группового углеводородного состава отобранных дистиллятов и вязкостно-температурных характеристик показывает, что строгая корреляция между ними и индексом вязкости для исследованных фракций отсутствует; можно говорить лишь о тенденциях. Низкий индекс вязкости исследованных фракций (26-75) и низкое содержание насыщенных углеводородов (43.6-58.6) также свидетельствуют о сложности производства масел II и III групп из рассматриваемого сырья. В вакуумном газойле КНПЗ содержание предельных углеводородов составляет 70.9 %, однако фракционный состав этого дистиллята не позволяет говорить о возможности его использования для производства базовых масел.

Физико-химические свойства сырья и промежуточных продуктов сольвентной технологии производства базовых масел на НЗМП, даны в табл. 2. Как видно из данных таблицы, II погон характеризуется высокой плотностью, вязкостью, коэффициентом рефракции, содержанием серы и тяжелых ароматических углеводородов. ИВ достаточно высокий, однако, содержание парафино-нафтеновых углеводородов низкое. В целом этот вакуумный дистиллят не является благоприятным для производства высококачественных базовых масел по требованиям API, даже с использованием гидрогенизационных технологий.

В процессе селективной очистки за счет удаления значительной части нежелательных компонентов ИВ рафината становится выше, в данном случае повышается с 75 до 108 пунктов, снижается содержание серы (до 0.63 %, что намного больше требуемых 0.03 %) и смол. Тяжелые ароматические углеводороды с низким индексом вязкости удаляются полностью. Содержание парафино-нафтеновых углеводородов повышается, однако не достигает требуемого уровня – 90 мас. %.

Показатели качества сырья и промежуточных продуктов сольвентной технологии получения базовых масел

Наименование показателя	Сырьё	Продукты	
	II погон АВТ-11 НК НПЗ	рафинат	депарафинированное масло
Пределы выкипания фракций, °С	334-454		
Цвет на приборе ЦНТ, ед. ЦНТ	3.0	2.0	1.5
Вязкость кинематическая, мм ² /с			
при 100°С	4.6	4.1	4.4
при 50°С	18.4	14.0	16.0
Индекс вязкости	75	108	91
Плотность при 20°С, кг/м ³	901	864	869
Температура застывания, °С	24	22	-15
Содержание серы, % мас.	1.79	0.63	1.00
Температура начала кипения	334	358	332
Температура конца кипения	454	490	479
Углеводородный состав, %			
парафинонафтеновые	49.7	73.3	63.8
легкие ароматические	11.5	12.1	11.2
средние ароматические	10.8	14.3	24.5
тяжелые ароматические	26.4	отсутствие	отсутствие
смолы	1.62	0.36	0.46

Сольвентная депарафинизация призвана понизить температуру застывания масел, однако при этом существенно снижается ИВ и содержание насыщенных углеводородов, повышается содержание общей серы (см. табл. 2). В заключение главы делается вывод о невозможности достижения показателей качества, соответствующих требованиям АРІ ко II группе базовых масел, на основе имеющегося сырья и сольвентных технологий. Также указывается на необходимость использования при переработке масляных фракций катализаторов гидрогенизационных процессов, обладающих высокой активностью.

В **четвертой** главе, состоящей из трех разделов, приведены результаты исследования кинетики реакций гидрогенолиза серосодержащих соединений и гидрирования ароматических углеводородов на примере модельных соединений в процессе гидроочистки с использованием наноразмерных сульфидных Co(Ni)Mo(W)/Al₂O₃ катализаторов. На основании достоверных сведений о кинетике реакций ГДС и ГИД модельных веществ выполнен подбор наиболее активного катализатора и текстурных свойств носителя для его синтеза. Дано трактование изменению каталитических свойств испытанных образцов от химического состава активной композиции с точки зрения геометрического строения кластеров CoMoS (NiWS) фазы. Полученные данные послужили основой выбора наиболее эффективных катализаторов для применения в процессе гидропереработки промышленных фракций, а также для обоснования программы эксперимента и условий испытаний.

В разделе 4.1 представлено обоснование выбора модельных веществ для определения ГДС и ГИД активности катализаторов гидроочистки масляных фракций, в качестве которых выбраны ДБТ и фенантрен. Для ответа на вопрос о влиянии фазового состояния реакционной системы на кинетические параметры реакций были взяты растворители с различными температурами кипения, в частности циклогексан (ЦГ) и вазелиновом масле (ВМ). В случае ЦГ реакционная система представляет собой газообразную фазу, а при использовании ВМ – систему жидкость-газ, которая обычно реализуется в промышленных процессах переработки тяжелых фракций. Доля ВМ, находящегося в парах при неизменном общем давлении 3.0 МПа, парциальном давлении водорода 2.55 МПа, соотношении водород/сырье = 300 нл/л, составляла 7-34 % в диапазоне температур 573-633К. Расчет был выполнен с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона.

В разделе 4.2 приводятся кинетические исследования реакции ГДС ДБТ на синтезированных катализаторах. Схема превращения ДБТ (рис. 2) в условиях гидроочистки на сульфидных катализаторах хорошо известна и описывается двумя параллельными реакциями: прямой десульфуризацией ДБТ (DDS) с образованием бифенила (БФ) и траекторией, включающей стадию гидрирования ароматического кольца ДБТ (HDS), где конечные продукты – циклогексилбензол (ЦГБ) и бициклогексил (БЦГ).

В литературе для описания экспериментальных данных по этому превращению наиболее часто используют кинетическое уравнение реакции первого порядка. Как правило, в этом случае речь идет о превращениях в газовой фазе. Для ответа на вопрос о применимости данной кинетической модели в случае реакции ГДС ДБТ в условиях гидропереработки масляных фракций (система газ-жидкость) необходим эксперимент.

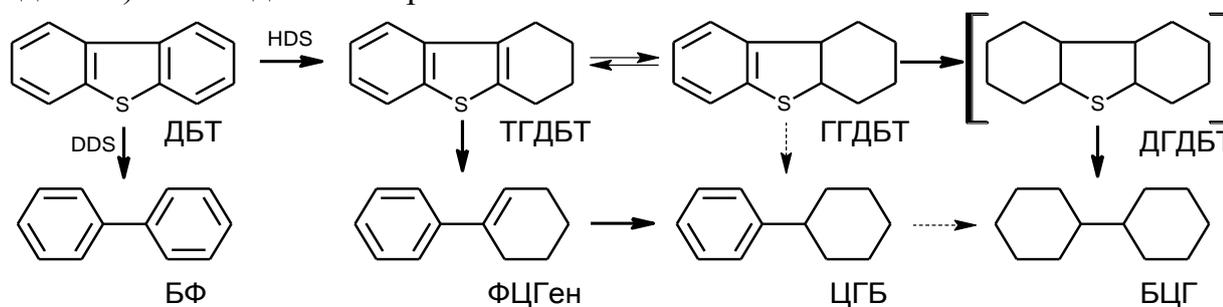


Рис. 2. Промежуточные и конечные продукты гидродесульфуризации ДБТ.

ТГДБТ – тетрагидродибензотиол, ГГДБТ – гексагидродибензотиол, ДГДБТ – додекагидродибензотиол, ФЦГен – 1-фенилциклогексен, ЦГБ – циклогексилбензол, БЦГ – бициклогексил.

Кинетику реакции ГДС ДБТ изучали на двух сериях катализаторов, синтезированных на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ различной текстуры. Характеристики катализаторов приведены в табл. 2. Типичные газофазные кинетические кривые расходования ДБТ при использовании синтезированных образцов катализаторов приведены на рис. 3. Основными продуктами реакционных смесей были БФ и ЦГБ, продукты гидрирования ДБТ (ТГДБТ и ГГДБТ) и бициклогексил (БЦГ) были обнаружены в реакционных смесях только в следовых количествах.

С целью кинетического описания экспериментальные данные были обработаны с помощью кинетических уравнений:

- псевдопервого порядка по каждому из двух маршрутов DDS и HDS (в предположении их независимости, рис. 2):

$$r_{DDS} = -k_{DDS} \cdot P_{ДБТ} P_{H_2} \text{ принимая } k_{эф, DDS} = k_{DDS} \cdot P_{H_2} \approx k_{DDS} \cdot P_{0, H_2} \text{ получаем}$$

$$r_{DDS} = -k_{эф, DDS} \cdot P_{ДБТ},$$

$$r_{HDS} = -k_{HDS} \cdot P_{ДБТ} P_{H_2} \text{ принимая } k_{эф, HDS} = k_{HDS} \cdot P_{H_2} \approx k_{HDS} \cdot P_{0, H_2} \text{ получаем}$$

$$r_{HDS} = -k_{эф, HDS} \cdot P_{ДБТ};$$

- Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией на поверхности катализатора ДБТ:

$$r_{DDS} = -k_{DDS} \cdot \frac{K_{ад ДБТ} P_{ДБТ} P_{H_2}}{1 + K_{ад ДБТ} P_{ДБТ}}, k_{эф, DDS} = k_{DDS} K_{ад ДБТ} P_{H_2}, r_{DDS} = -k_{эф, DDS} \cdot \frac{P_{ДБТ}}{1 + K_{ад ДБТ} P_{ДБТ}},$$

$$r_{HDS} = -k_{HDS} \cdot \frac{K_{ад ДБТ} P_{ДБТ} P_{H_2}}{1 + K_{ад ДБТ} P_{ДБТ}}, k_{эф, HDS} = k_{HDS} K_{ад ДБТ} P_{H_2}, r_{HDS} = -k_{эф, HDS} \cdot \frac{P_{ДБТ}}{1 + K_{ад ДБТ} P_{ДБТ}},$$

- Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией на поверхности катализатора продуктов реакции:

$$r_{DDS} = -k_{DDS} \cdot \frac{K_{ад БФ} P_{ДБТ} P_{H_2}}{1 + K_{ад БФ} P_{БФ}}, k_{эф, DDS} = k_{DDS} K_{ад БФ} P_{H_2}, r_{DDS} = -k_{эф, DDS} \cdot \frac{P_{ДБТ}}{1 + K_{ад БФ} P_{БФ}},$$

$$r_{HDS} = -k_{HDS} \cdot \frac{K_{ад ЦГБ} P_{ДБТ} P_{H_2}}{1 + K_{ад ЦГБ} P_{ЦГБ}}, k_{эф, HDS} = k_{HDS} K_{ад ЦГБ} P_{H_2}, r_{HDS} = -k_{эф, HDS} \cdot \frac{P_{ДБТ}}{1 + K_{ад ЦГБ} P_{ЦГБ}}.$$

Таблица 2

Физико-химические характеристики катализаторов, синтезированных на основе ГПК, и выбранных носителей.

№	Катализатор (носитель)	Текстурные характеристики			Содержание в кат-ре, мас. %			
		$S_{БЭТ}^1$, м ² /г	V_p^2 , см ³ /г	$R_{эф}^3$, нм	MoO ₃	WO ₃	CoO	NiO
	Носитель ТН-80	182	0.815	8.7				
	Носитель ТН-60	183	0.677	6.2				
	Носитель Engelhard	197	0.550	3.8				
1	Ni ₆ -PW ₁₂ /ТН-80 (окс)	159	0.609	7.9		21.5		4.1
2	Ni ₆ -PW ₁₂ /ТН-60 (окс)	165	0.637	7.9		21.6		4.1
3	Ni ₆ -PW ₁₂ /Engelhard (окс)	173	0.392	4.0		21.4		4.1
4	CoMo/ТН-80 (окс)	146	0.708	9.9	13.4		4.0	
5	CoMo/ТН-60 (окс)	155	0.661	7.8	13.5		4.2	
6	CoMo/Engelhard (окс)	162	0.395	3.8	13.4		4.1	

Примечание. ¹– удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ; ²– общий объем пор, рассчитанный по десорбционной кривой с использованием модели БДХ; ³– средний радиус пор, рассчитанный по десорбционной кривой с использованием модели ВЛН; окс – оксидная форма катализатора.

Для обработки были использованы уравнения в интегральной форме. Специальными расчетами было показано, что уменьшением объема во время реакции ГДС ДБТ можно пренебречь, поскольку изменение объема при полной конверсии ДБТ менее 0.5 %.

Анализ полученных результатов показал, что единственным уравнением, адекватно описывающим эксперимент с растворителем ЦГ, является уравнение реакции псевдопервого порядка. Кинетику Ленгмюра-Хиншельвуда пришлось

отбраковать. На рис. 4 приведены результаты обработки концентрационных зависимостей продуктов реакции ГДС ДБТ (БФ и ЦГБ) от условного времени контакта. Показано, что в координатах реакции псевдопервого порядка ($W_k P_{0,ДБТ}/F_0 - [-\ln(1 - P_{пр}/P_{0,ДБТ})]$), где W_k – навеска катализатора, г; $P_{0,ДБТ}$ – начальное парциальное давление ДБТ, бар; $P_{пр}$ – парциальное давление продукта, бар; F_0 – мольный поток, моль·с⁻¹), полученные кинетические данные линейризуются. Обработкой МНК линейных зависимостей были определены значения констант скорости реакций DDS и HDS, которые вместе с погрешностями, представленными стандартным отклонением, приведены в табл. 3.

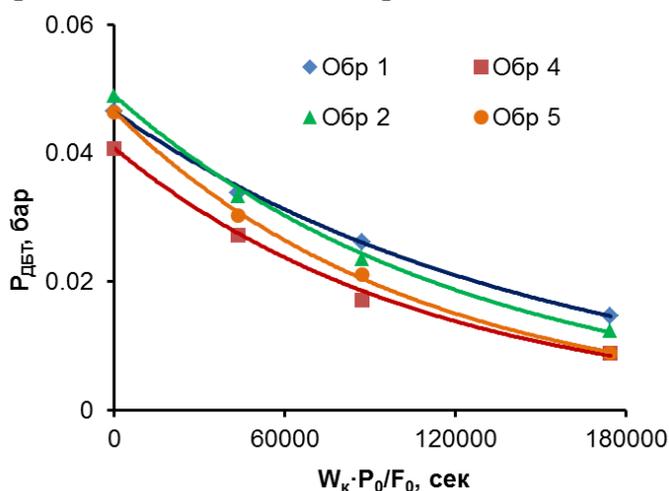


Рис 3. Зависимость парциального давления ДБТ от условного времени контакта.

Условия: проточный реактор, T=613K, P=3.0МПа, водород/сырье 300 нл/л, растворитель ЦГ.

Адекватность полученных кинетических уравнений подтверждается совпадением экспериментальных и рассчитанных значений парциальных давлений ДБТ, БФ и ЦГБ (рис. 3-4 сплошные линии). Анализ данных табл.3 показывает, что значения k_{DDS} в 15-40 раз превышают величины k_{HDS} . Это хорошо согласуется с литературными сведениями для $Co(Ni)Mo(W)/Al_2O_3$ катализаторов. Обращает на себя внимание тот факт, что константы скорости реакции HDS на NiW образцах в среднем в 1.8 раза выше, чем у

CoMo аналогов; k_{DDS} наоборот более высокие у CoMo катализаторов. Полученные результаты. ГДС ДБТ показывают, что NiW системы обладают более высокой гидрирующей функцией, а CoMo – десульфуризующей. К текстурным характеристикам носителя рассмотренные газофазные превращения оказались малочувствительными.

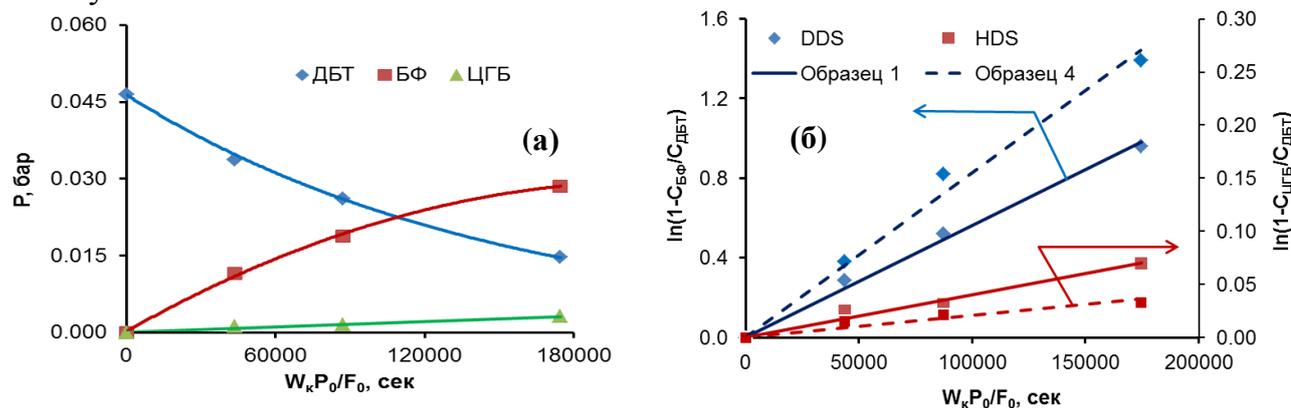


Рис 4. Аппроксимация (а) и линеаризация (б) кинетических данных ГДС ДБТ в газовой фазе (растворитель ЦГ) в координатах реакции псевдопервого порядка. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет. Условия эксперимента см. рис. 3.

Исследование реакции ГДС ДБТ в жидкой фазе выполнены в присутствии растворителя ВМ. Зависимости парциального давления ДБТ от условного времени контакта приведены на рис. 5а для 6 образцов синтезированных катализаторов, свойства которых приведены в табл. 2.

Кинетические параметры реакции ГДС ДБТ в газовой фазе, растворитель ЦГ

№	Катализатор	$P_{0,ДБТ}$, бар	Константа скорости $\times 10^8$, моль $c^{-1} \Gamma^{-1} бар^{-1}$			Φ_{HDS} , %
			k_{DDS}	k_{HDS}	k_{Σ}	
1	Ni ₆ -PW ₁₂ /TH-80	0.046	31.0±0.9	2.2±0.1	33.0±0.9	0.066
2	Ni ₆ -PW ₁₂ /TH-60	0.049	37.2±1.4	2.4±0.2	39.5±1.5	0.060
3	Ni ₆ -PW ₁₂ /Engelhard	0.044	36.1±1.5	2.1±0.2	38.0±1.6	0.054
4	Co ₆ -PMo ₁₂ /TH-80	0.041	45.5±1.8	1.1±0.1	46.5±1.8	0.025
5	Co ₆ -PMo ₁₂ /TH-60	0.046	46.8±0.6	1.2±0.1	48.0±0.6	0.026
6	Co ₆ -PMo ₁₂ / Engelhard	0.046	52.1±1.2	1.4±0.1	53.0±1.2	0.026

Примечание. Условия эксперимента: проточный реактор, T=613K, P=3.0 МПа ($P_{0,H_2} = 18.2$ бар), ОСПС=20; 40; 80 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье = 300 нл/л. Константы скорости рассчитаны через парциальные давления ДБТ, БФ и ЦГБ. Φ_{HDS} – интегральная селективность реакции по каналу HDS; рассчитана по уравнению $\Phi_{HDS} = P_{ЦГБ} / (P_{БФ} + P_{ЦГБ}) = k_{HDS} / (k_{DDS} + k_{HDS})$.

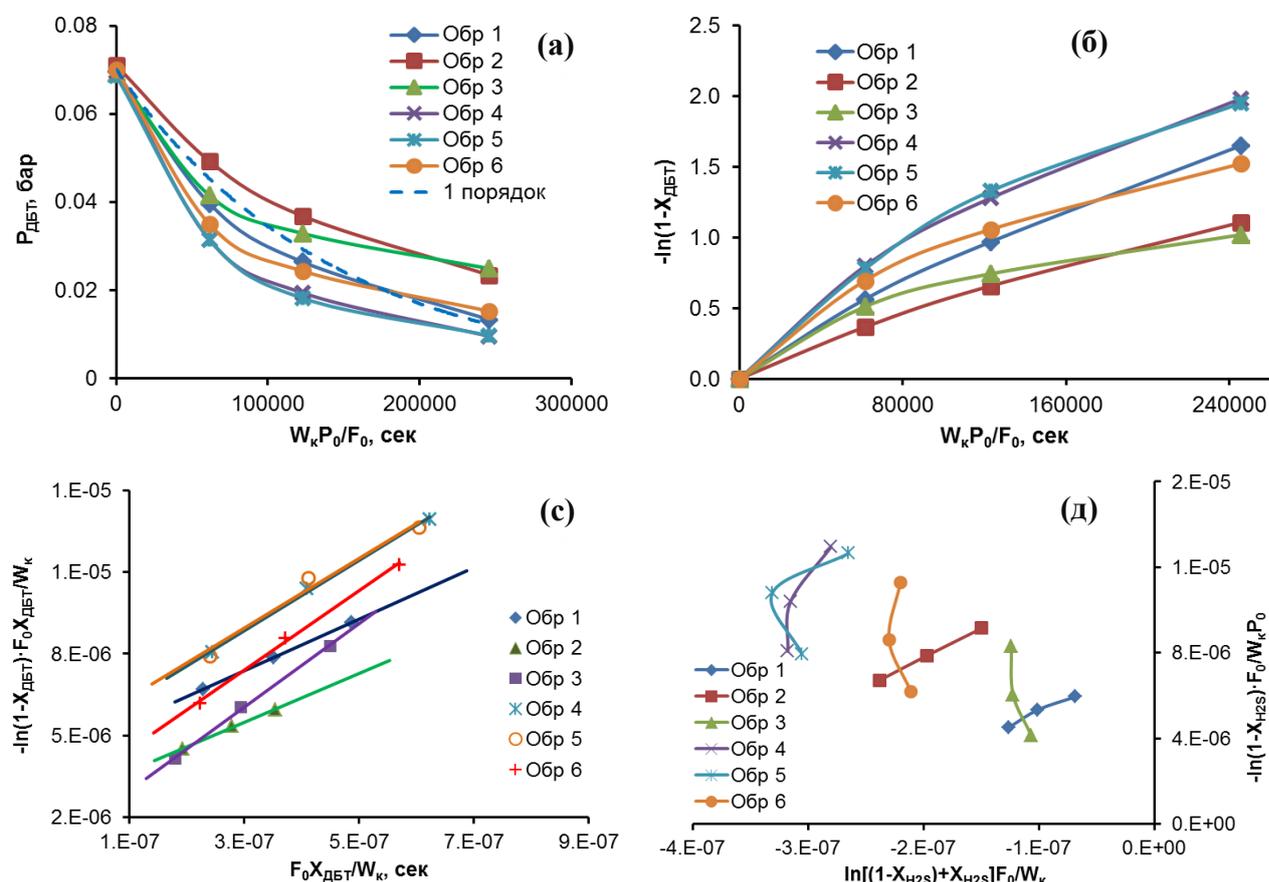


Рис. 5. Аппроксимация (а) и линейаризация кинетических данных для реакции ГДС ДБТ в растворителе VM в координатах реакции 1 порядка (б), в координатах кинетики Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией ДБТ (с), с адсорбцией H₂S (д).

Условия эксперимента: проточный реактор, T=613K, P=3.0 МПа, ОСПС=20; 40; 80 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье = 300 нл/л.

Для описания скорости жидкофазного гидрогенолиза ДБТ была выполнена обработка экспериментальных данных с помощью интегральных кинетических уравнений аналогичных тем, которые использованы при описании газофазной

реакции. Результаты линеаризации зависимостей парциального давления ДБТ от условного времени контакта приведены на рис. 5б-5д в координатах реакции псевдопервого порядка, кинетики Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией ДБТ и с адсорбцией продукта реакции (H_2S). Единственный вариант, согласующийся с экспериментом, это кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией ДБТ (рис. 5с). Линеаризация кинетических кривых была достигнута для всех изученных катализаторов. В результате обработки экспериментальных данных наряду с константами скорости реакции были получены значения констант адсорбции ДБТ, которые также приведены в табл. 4 вместе с погрешностями.

Основной вывод, который вытекает из сопоставления результатов, полученных для жидкой и газовой фазы, состоит в том, что реакция ГДС ДБТ описывается различными кинетическими моделями. Как было показано выше, в газовой фазе работает уравнение псевдопервого порядка, а в жидкой – кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда. Причем в жидкой фазе определяющим является вклад адсорбции молекул ДБТ на поверхности катализатора. Такое адсорбционное поведение ДБТ вполне согласуется с теорией – именно эта молекула имеет наибольшую электронную плотность среди всех компонентов рассматриваемой реакционной системы.

Правильное понимание кинетики позволяет иначе взглянуть на полученные результаты. Для вакуумных дистиллятов, т.е. при протекании реакции ГДС ДБТ в жидкой фазе, адсорбционные явления на поверхности катализатора становятся значимыми (см. значения $K_{ад}$ в табл.4). Это находит отражение и в тенденции изменения константы скорости реакции ГДС ДБТ в зависимости от пористой структуры носителя. Наблюдается практически 2-5 кратное понижение скорости реакции при уменьшении радиуса пор катализатора от 80 до 40 Å, как для CoMo катализаторов, так и для NiW образцов.

Таблица 4

Кинетические параметры реакции ГДС ДБТ в вазелиновом масле

№	Катализатор	$P_{0,ДБТ}$, бар	$K_{ад,ДБТ}$, бар ⁻¹	$k_{\Sigma} \times 10^8$, моль с ⁻¹ г ⁻¹ бар ⁻¹
1	Ni ₆ -PW ₁₂ /ТН-80	0.070	9.4±0.4	1.9±0.1
2	Ni ₆ -PW ₁₂ /ТН-60	0.071	9.0±0.5	1.2±0.1
3	Ni ₆ -PW ₁₂ /Engelhard	0.069	15.4±0.5	0.4±0.1
4	Co ₆ -PMo ₁₂ /ТН-80	0.070	12.9±0.6	1.5±0.1
5	Co ₆ -PMo ₁₂ /ТН-60	0.069	12.9±2.1	1.5±0.4
6	Co ₆ -PMo ₁₂ /Engelhard	0.070	14.6±0.7	0.9±0.1

Примечание. Условия эксперимента: проточный реактор, T=613К, P=3.0 МПа ($P_{0,H_2} = 25.58$ бар), ОСПС=20; 40; 80 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье = 300 нл/л. Константы скорости рассчитаны через парциальные давления ДБТ.

Сравнение двух типов активной фазы между собой говорит о том, что лучшие образцы обладают сопоставимой десульфуризирующей активностью при небольшом преимуществе NiW-систем. В диапазоне размеров пор катализатора 60-80 Å уменьшение активности наблюдается только для NiW катализаторов; CoMo образцы сохраняют ее неизменной (см. табл. 4). Таким образом, при подборе катализаторов для гидропереработки тяжелых, в том числе масляных фракций, необходимо учитывать выявленное ограничение, связанное с текстурными характеристиками катализатора – радиус пор не должен быть менее 60 Å,

естественно, при сохранении максимальной площади удельной поверхности катализатора и его механической прочности.

Отметим, что тенденция изменения константы адсорбции в рассмотренном ряду катализаторов (табл. 4) является антибатной характеру варьирования величины константы скорости ГДС ДБТ в ВМ для обоих химических составов. Более высокая адсорбционная активность поверхности катализатора сопровождается более низким значением константы скорости химической реакции. В ряду использованных носителей наибольшей адсорбционной активностью обладает оксид алюминия марки Engelhard. В случае NiW образцов это расхождение составляет более 30%, а для CoMo катализаторов – около 20%. Из полученных результатов следует, что адсорбционный фактор является дополнительным инструментом для оптимизации каталитических свойств. Причем итоговый результат формируется и свойствами носителя, и химическим составом активной фазы, и способом синтеза катализатора.

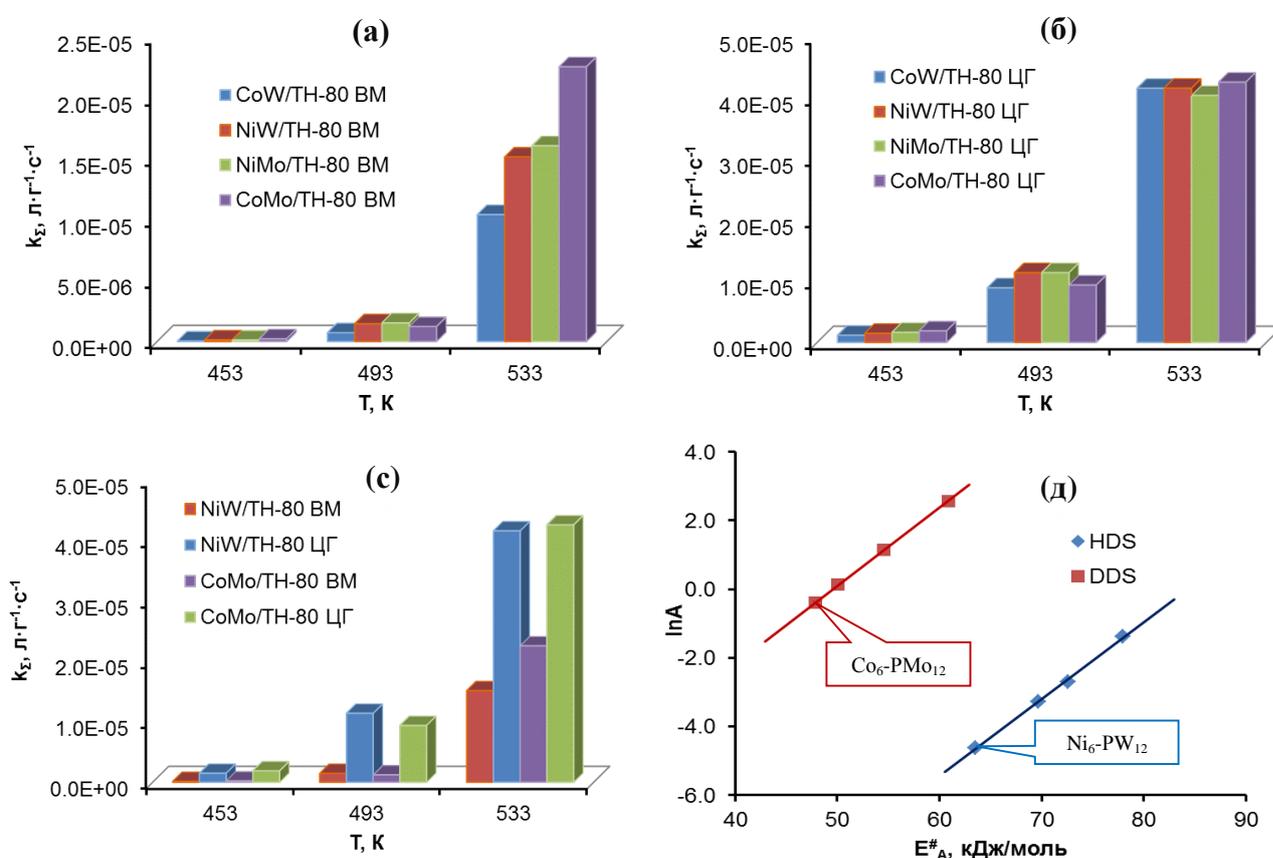


Рис. 6. Зависимость константы скорости ГДС ДБТ от температуры в ВМ (а) и ЦГ (б). (с) Соотношение констант скорости ГДС ДБТ в ЦГ и ВМ. (д) Компенсационная зависимость для реакций DDS и HDS ДБТ в газовой фазе. На (а)-(с) даны значения концентрационных констант скорости ГДС ДБТ.

Для выявления окончательных предпочтений с точки зрения качественного химического состава необходимо экспериментальное рассмотрение еще двух типов катализаторов NiMo и CoW, а также исследование влияния температуры на активность. С этой целью были синтезированы образцы катализаторов №7-10.

Влияние температуры на скорость реакции ГДС ДБТ изучено для 4-х катализаторов в обоих растворителях. Характеристики синтезированных образцов приведены в табл. 5, а результаты исследования – на рис. 6 и в табл. 6, где даны

константы скорости и активационные характеристики реакции, полученные обработкой температурных зависимостей констант скорости по уравнению Аррениуса. Анализ рис. 5а и 5б показывает, что значения констант скорости ГДС ДБТ в 27-1.9 раза выше в газовой фазе, по сравнению с жидкофазной системой. Эти различия максимальны при низких температурах (453 К, конверсия ДБТ – 15-20 мас. %) и существенно снижаются с ее повышением (533К, конверсия ДБТ – около 99 мас. %) при прочих равных условиях.

В жидкой фазе относительная активность четырех синтезированных образцов меняется с температурой. Наибольшую активность проявляет $\text{Co}_6\text{-PW}_{12}$ образец. Константа скорости реакции ГДС ДБТ для него практически вдвое превышает $k_{\text{ГДС}}$ $\text{Co}_6\text{-PW}_{12}$ катализатора и в 1.5 раза для $\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}$ образца при 533 К. При более низких температурах активности катализаторов становятся сопоставимыми. В случае растворителя ЦГ все 4 образца проявляли близкую каталитическую активность во всем диапазоне температур исследования (рис. 5б).

Таблица 5

Физико-химические и геометрические характеристики катализаторов различного химического состава

№	Обозначение катализатора*	Содержание в катализаторе, мас. %		Текстурные характеристики			Геометрические характеристики активной фазы					
		Mo (W)	Co (Ni)	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	V_p , см ³ /г	$R_{\text{эф}}$, нм	\bar{L} , нм	\bar{N}	m	s , нм ²	δ , %	f_e
7	$\text{Co}_6\text{-PW}_{12}$	(21.5)	4.04	149	0.591	8.28	2.65	1.37	42	4.56	19	1.97
8	$\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}$	(21.6)	(4.06)	150	0.522	8.96	3.02	1.53	31	5.92	18	2.15
9	$\text{Ni}_6\text{-PMo}_{12}$	13.4	(4.05)	146	0.690	9.96	2.61	1.28	57	4.43	25	2.05
10	$\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}$	13.1	4.04	146	0.590	9.90	2.58	1.53	47	4.32	20	1.69

Примечание. * – носитель для всех образцов ТН-80; \bar{L} – средний линейный размер сульфидного кластера активной фазы; \bar{N} – среднее число слоев в кластере; m – число кластеров на поверхности площадью 1000 нм²; s – усредненная площадь одного кластера; δ – доля поверхности катализатора, занятая кластерами активной фазы; f_e – отношение числа атомов молибдена, лежащих на ребрах, являющихся общими для основания и боковой грани, к числу атомов молибдена, находящихся в вершинах оснований, в расчете на 1 г катализатора.

Из полученных результатов следует, что для реакции гидродесульфуризации сернистых соединений предпочтительной является газовая фаза. Однако существуют объективные ограничения, связанные с температурными пределами выкипания вакуумных и масляных фракций и технологическими особенностями гидропроцессов, которые не позволяют реализовать гидроочистку таких фракций в газовой фазе. Таким образом, кинетика жидкофазного превращения ДБТ является определяющей при подборе наиболее активного катализатора и формировании технологических условий процесса гидроочистки масляных фракций.

Анализируя значения энергий активации суммарной реакции ГДС ДБТ (табл. 6) отметим, что и в жидкой и газовой фазе наблюдается практически одинаковая последовательность образцов в ряду их активности. Наибольший активационный барьер соответствует $\text{Co}_6\text{-PW}_{12}$ катализатору, минимальный – $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}$. При этом NiMo и NiW образцы также обладают достаточно высокой десульфуризирующей активностью. Полученные данные для рассмотренных четырех типов катализаторов хорошо согласуются с литературными сведениями. Важный вывод вытекает из

сопоставления величин энергий активации и предэкспоненциальных множителей для двух маршрутов реакции ГДС ДБТ. Минимальные активационные параметры проявляет $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}$ образец для маршрута прямой десульфуризации ДБТ (DDS), а $\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}$ катализатор для канала гидрирования (HDS). Из этого следует, что среди изученных никелевых образцов, $\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}$ является более перспективным. Таким образом, для осуществления гидродесульфуризации масляных фракций следует выделить две перспективные химические композиции – $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}$ и $\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}$, эффективно работающие по обоим маршрутам обессеривания. В заключение раздела 4.2 показано, что для четырех изученных катализаторов наблюдается кинетический компенсации эффект (рис. 6д) как в газовой, так и в жидкой фазе. Причем оптимальными характеристиками обладает катализатор, лежащий в крайней левой части компенсационной зависимости.

Таблица 6

Значения активационных и адсорбционных характеристик реакции ГДС ДБТ в ЦГ и ВМ

№	Образец	$\ln A$				$E_A^\#, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$				$\Delta_a H_{\text{ДБТ}}$	$\Delta_a S_{\text{ДБТ}}$
		ЦГ			ВМ	ЦГ			ВМ	ВМ	ВМ
		DDS	HDS	Σ	Σ	DDS	HDS	Σ	Σ	Σ	Σ
7	$\text{Co}_6\text{-PW}_{12}$	2.6 ± 1.3	-3.3 ± 1.9	10.3 ± 0.7	25.5 ± 0.9	61 ± 3	70 ± 6	90 ± 3	170 ± 4	-33 ± 1	-51 ± 2
8	$\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}$	1.2 ± 0.7	-4.6 ± 0.9	9.0 ± 1.7	24.2 ± 0.9	55 ± 7	64 ± 4	84 ± 7	162 ± 4	-43 ± 2	-72 ± 3
9	$\text{Ni}_6\text{-PMo}_{12}$	0.0 ± 0.6	-1.4 ± 0.8	8.1 ± 1.5	24.8 ± 1.3	50 ± 6	78 ± 3	81 ± 6	165 ± 5	-43 ± 2	-70 ± 4
10	$\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}$	-0.4 ± 0.4	-2.6 ± 0.9	7.5 ± 0.6	21 ± 4	48 ± 2	73 ± 4	78 ± 2	149 ± 8	-34 ± 3	-49 ± 5

Примечание. Условия эксперимента: проточный реактор, $T=453\text{-}533\text{K}$, $P=3.0$ МПа, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 300$ нл/л. При вычислении активационных параметров использовали концентрационные константы скорости реакции.

В разделе 4.3 даны кинетические исследования реакции ГИД фенантрена на синтезированных катализаторах. Схема превращения фенантрена в условиях гидроочистки представлена на рис. 7.

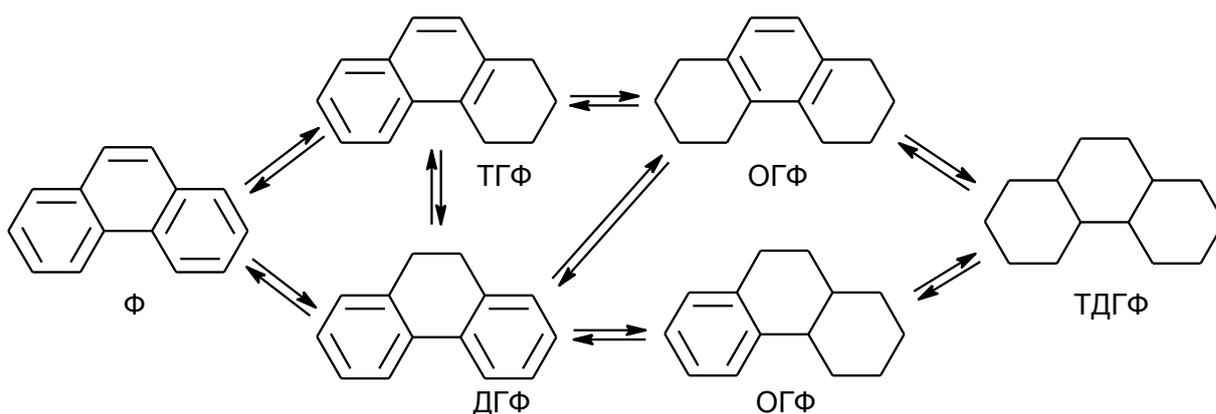


Рис. 7. Схема превращения фенантрена в условиях гидроочистки на сульфидных катализаторах. ДГФ – дигидрофенантрен; ТГФ – тетрагидрофенантрен; ОГФ – октагидрофенантрен; ТДКФ – тетрадекагидрофенантрен.

В реакционных смесях с помощью масспектрометрии идентифицированы все компоненты, представленные на схеме, включая фенантрен, дигидрофенантрен, тетрагидрофенантрен (2 изомера), октагидрофенантрен (5 изомеров) и тетрадекагидрофенантрен (5 изомеров). Характер изменения концентраций

продуктов гидрирования (рис. 8а-б газовая фаза и 9а жидкая фаза) согласуется с представленной схемой превращения фенантрена. Концентрация ДГФ в рассмотренном диапазоне условных времен контакта является единственной, которая проходит через максимум. Следовательно, этот компонент является первым промежуточным продуктом. ТГФ и ОГФ в соответствии с логикой присоединения водорода к фенантрону являются вторым и третьим промежуточными продуктами соответственно. Конечным продуктом гидрирования является тетрадекагидрофенантрен.

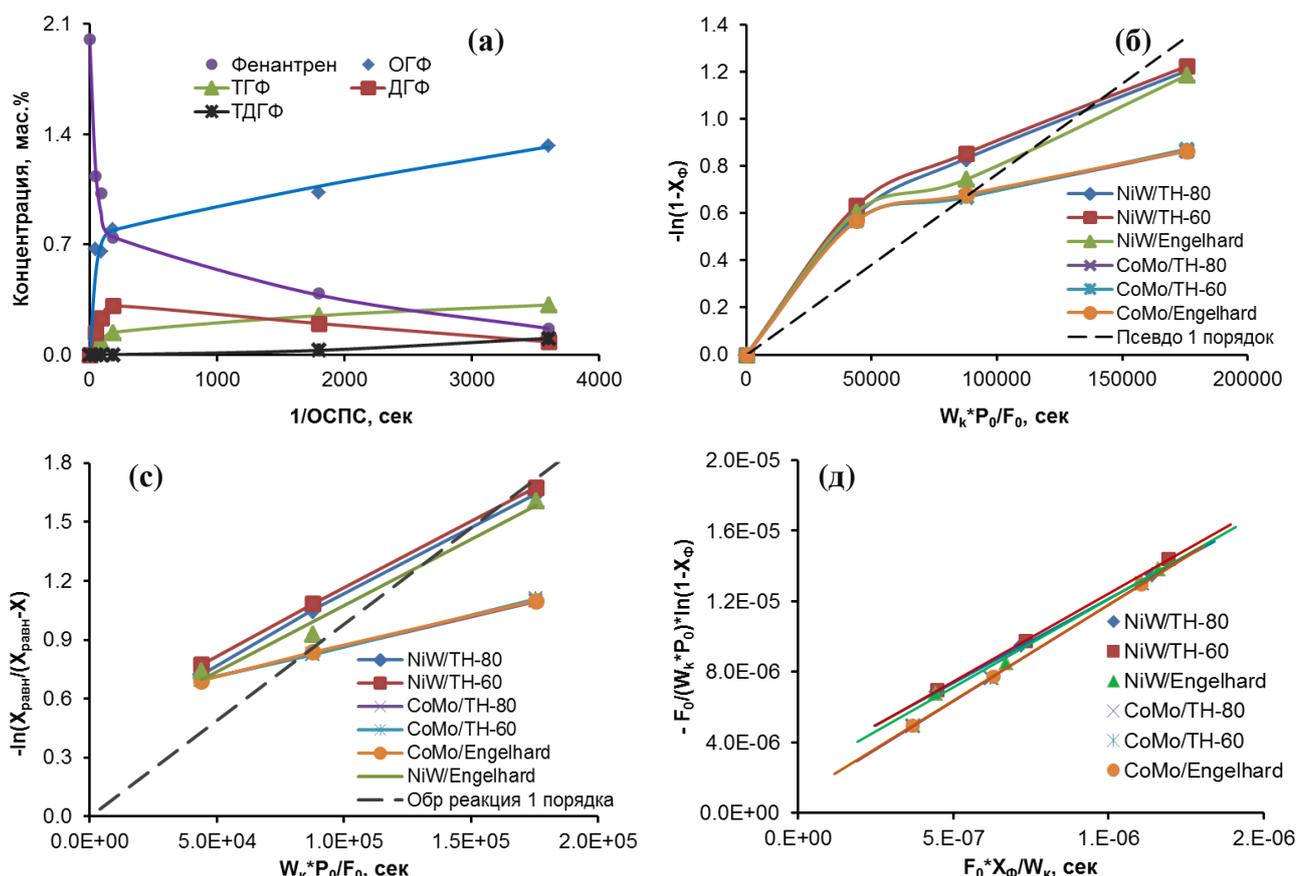


Рис. 8. Зависимость концентрации Φ и продуктов его гидрирования от условного времени контакта на Ni₆-PW₁₂/TH-80 (а) при $T=573^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{общ}}=3.0$ МПа в ЦГ; (б) линейаризация кривых гидрирования Φ в координатах реакции псевдопервого порядка; (в) в координатах обратимой реакции первого порядка; (д) в координатах кинетики Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией Φ .

Условия эксперимента: проточный реактор, $T=613\text{K}$, $P=3.0$ МПа, ОСПС=1, 2, 20; 40; 80 ч⁻¹, соотношение Н₂/сырье=300нл/л.

Для описания экспериментальных концентрационных кривых гидрирования Φ были использованы уравнения реакции первого порядка, обратимой реакции первого порядка и кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией фенантрена. Результаты линейаризации кинетических данных приведены на рис. 8б-д для газовой фазы (растворитель ЦГ) и на рис. 9б-д для жидкой фазы (растворитель ВМ).

Анализ этих рисунков показывает, что кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией фенантрена работает во всех экспериментах, проведенных для реакции ГИД фенантрена. Концентрационные кривые линейаризуются с высокой точностью и в жидкой и газовой фазе. Ответ на обнаруженную непригодность уравнения

обратимой реакции первого порядка для описания полученных данных по реакции ГИД Ф был получен в результате выполненного термодинамического анализа данного превращения. Так в условиях состояния равновесия при температуре 573К и общем давлении в системе 3.0 МПа (парциальное давление водорода 2.55 МПа) содержание промежуточных продуктов гидрирования (ДГФ, ТГФ и ОГФ) составляет 1.5 мол. %, концентрация ТДГФ – 98.5 мол. %, а исходного Ф – 0.01 мол. %, равновесная конверсия фенантрена равна 99.99 %.

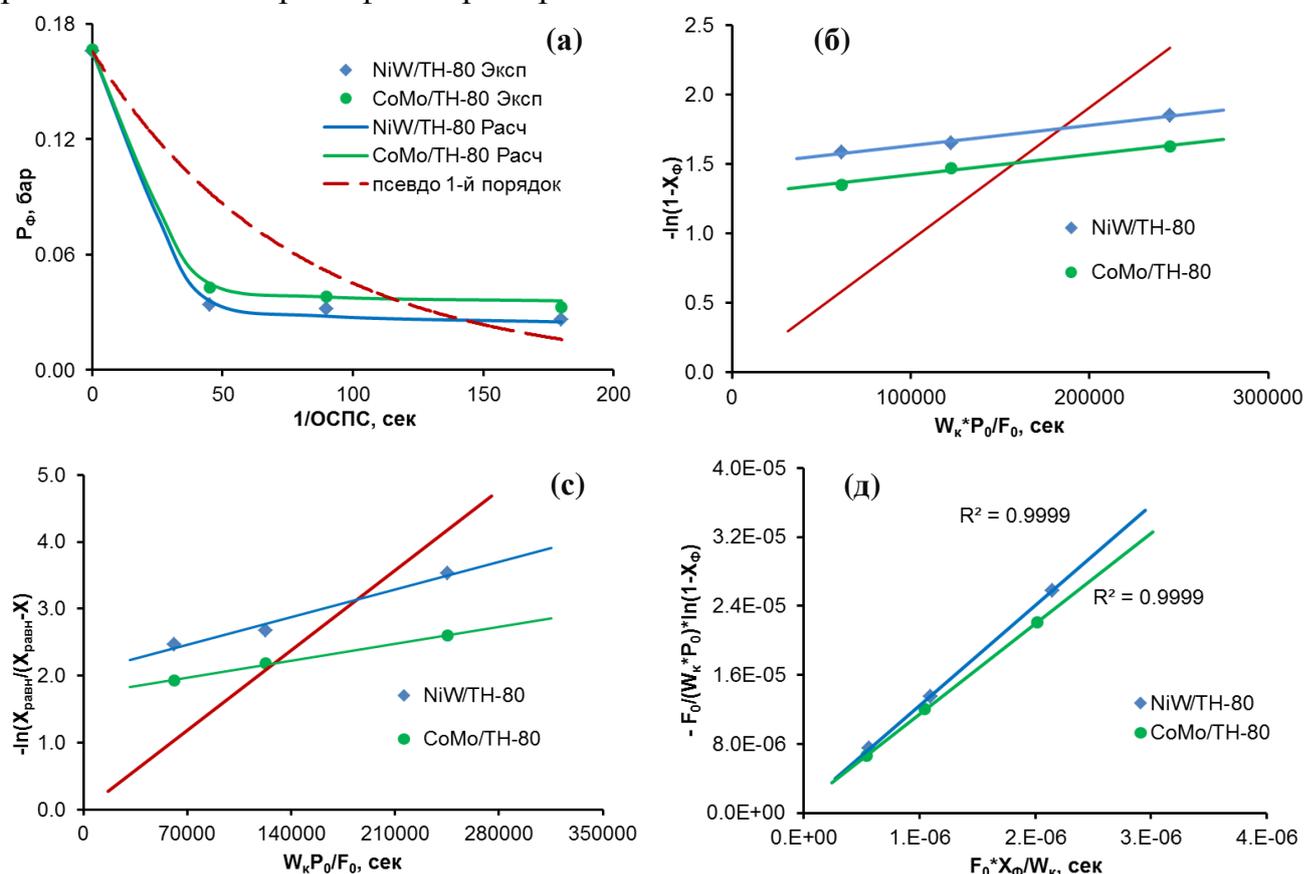


Рис. 9. Аппроксимация и линеаризация жидкофазных (ВМ) кинетических данных реакции ГИД Ф на Ni₆-PW₁₂/TH-80 (◆) и Co₆-PMo₁₂/TH-80 (●) образцах при T=573°C, P_{общ}=3.0 МПа, мольном отношении H₂/Ф = 154.

(а) Зависимость парциального давления Ф от условного времени контакта; (б) линеаризация в координатах реакции псевдо первого порядка; (в) линеаризация в координатах обратимой реакции псевдо первого порядка; (д) линеаризация в координатах кинетики Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией фенантрена.

Равновесные концентрации Ф, ОГФ и ТДГФ были рассчитаны по литературным данным (Frye C.G. J. Chem. Eng. Data. 1962. -V.7. -№4. -р.592). В условиях изучения реакции ГИД на образце №8, обладающем лучшими гидрирующими свойствами, сумма промежуточных продуктов гидрирования составила 80.2 мол.%, конечного ТДГФ всего 1.9 мол.%, а фенантрена – 17.9 мол.% (конверсия фенантрена 82.1 %). Безусловно, полученный в условиях опыта состав слишком далек от равновесного, что и объясняет непригодность уравнения обратимой реакции 1 порядка. Эксперименты с применением образцов 1-6 в реакции ГИД Ф позволяют сделать несколько важных выводов. Во-первых, константы скорости реакции ГИД фенантрена в газовой фазе выше чем в жидкой. При этом для NiW образцов различия составляют 2-5 раз, а для CoMo – 1.3-2. Во-вторых, по мере

уменьшения радиуса пор катализатора наблюдается снижение константы скорости реакции ГИД (см. табл. 7). Наименьшие удельные скорости реакции характерны для носителя Engelhard. Этот факт полностью согласуется с результатами, полученными для реакции ГДС ДБТ. Таким образом, для ведения реакций гидроочистки масляных фракций наиболее подходящими являются катализаторы, изготовленные на носителях с радиусом пор 60-80 Å, т.е. типа ТН-60 и ТН-80.

Отметим, что различия в константах адсорбции фенантрена на образцах №1-6 менее значимы по сравнению с таковыми при адсорбции ДБТ (табл. 4).

Зависимость констант скорости реакции ГИД Ф от температуры приведена на рис. 10а-б. Показано, что среди изученных катализаторов Ni₆-PW₁₂ образец безусловный лидер в реакции ГИД Ф. В жидкой фазе вторую позицию занимает Co₆-PMo₁₂ катализатор, а в газовой фазе – Ni₆-PMo₁₂ образец. Как и в случае реакции ГДС ДБТ, константы скорости реакции ГИД Ф в 1.5-3 раза выше в газовой фазе по сравнению с жидкой. Константы адсорбции Ф в 1.5-4 раза имеют более высокие значения в жидкой фазе по сравнению с газовой. Причем в последней значения $K_{ад\Phi}$ для образца Ni₆-PW₁₂ практически для всех температур минимальны (рис. 10д); в жидкой фазе (рис. 10с) с ростом температуры ряд адсорбционной активности изученных катализаторов меняется.

Таблица 7

Кинетические параметры реакции ГИД фенантрена в ВМ и ЦГ

№	Катализатор	$P_{0,\Phi}$,	P_{0,H_2} ,	$K_{ад,\Phi}$,		$k_{ГИД} \times 10^9$,	
		бар	бар	бар ⁻¹		моль с ⁻¹ г ⁻¹ бар ⁻¹	
		ЦГ/ВМ	ЦГ/ВМ	ВМ	ЦГ	ВМ	ЦГ
1	Ni ₆ -PW ₁₂ /ТН-80	0.112/ 0.166	18.27/ 25.52	11.6±0.1	9.6±0.1	3.0±0.5	14.8±0.1
2	Ni ₆ -PW ₁₂ /ТН-60			10.2±0.2	10.0±0.1	8.8±1.1	13.5±0.3
3	Ni ₆ -PW ₁₂ /Engelhard			11.0±0.3	10.0±0.7	2.1±0.6	11.4±3.0
4	Co ₆ -PMo ₁₂ /ТН-80			10.5±0.1	10.9±0.1	3.6±0.4	4.3±0.4
5	Co ₆ -PMo ₁₂ /ТН-60			11.2±0.1	10.9±0.2	2.3±0.2	4.4±0.5
6	Co ₆ -PMo ₁₂ /Engelhard			10.8±0.2	10.9±0.1	1.3±0.1	4.5±0.1

Примечание. Условия эксперимента: проточный реактор, Т=573К, Р=3.0 МПа, ОСПС=1, 2, 20; 40; 80 ч⁻¹, соотношение Н₂/сырье = 300 нл/л. Константы скорости рассчитаны через парциальные давления Ф.

Следует подчеркнуть, что на всем массиве полученных данных прослеживается четкая тенденция – наибольшей каталитической активности соответствует минимальная адсорбционная константа, что лишний раз убеждает в точности выбранной кинетической модели.

Значения активационных параметров реакции ГИД Ф даны в табл. 8 вместе с величинами энтальпии и энтропии адсорбции Ф на поверхности катализаторов №7-10. Для реакции ГИД, также, как и для реакции ГДС ДБТ, наблюдается кинетический компенсационный эффект, который говорит об однотипности механизма рассматриваемой реакции на катализаторах №7-10. Процесс адсорбции фенантрена на поверхности катализаторов сопровождается существенным снижением энтропии ($\Delta_a S_\Phi < 0$), что в целом хорошо согласуется с теоретическими представлениями, связанными, например, с потерей некоторых степеней свободы молекул при адсорбции. Отметим, что значения энтальпий адсорбции Ф в газовой фазе превышают $\Delta_a H_\Phi$ в жидкой фазе практически вдвое.

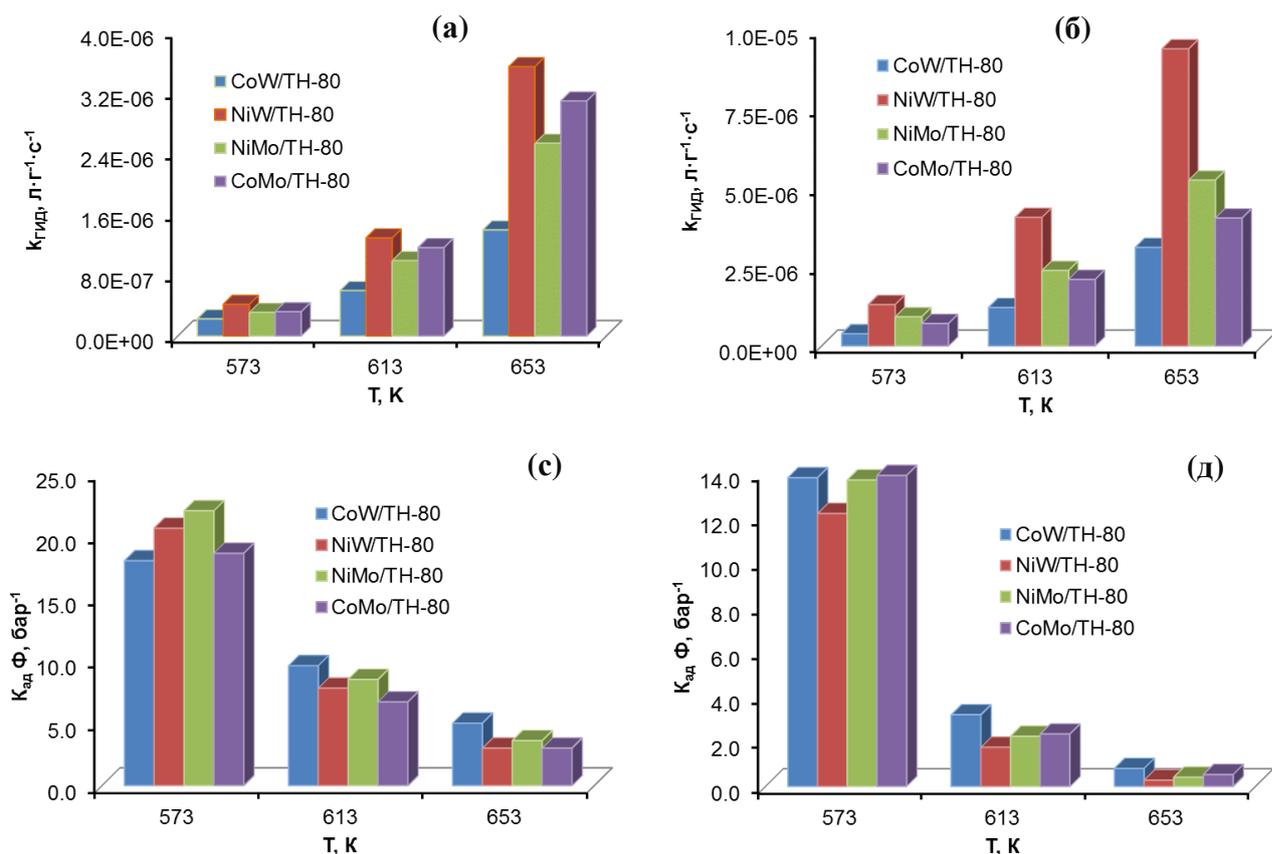


Рис. 10. Зависимость константы скорости ГИД и константы адсорбции фенантрена от температуры в ВМ (а)(с) и ЦГ (б)(д) на образцах катализаторов №7-10 соответственно. На (а)-(б) даны значения концентрационных констант скорости ГИД фенантрена.

Таблица 8

Значения активационных и адсорбционных характеристик
реакции ГИД фенантрена в ЦГ и ВМ

№	Образец	lnA		$E_A^{\#}$, кДж·моль ⁻¹		$\Delta_a H_{\Phi}$, кДж·моль ⁻¹		$\Delta_a S_{\Phi}$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	
		ЦГ	ВМ	ЦГ	ВМ	ВМ	ЦГ	ВМ	ЦГ
7	Co ₆ -PW ₁₂	2.3±0.3	-0.4±0.1	81±4	71±3	-50±2	-111±3	-63±4	-171±4
8	Ni ₆ -PW ₁₂	2.6±0.7	2.8±0.1	77±7	83±2	-75±3	-147±3	-105±4	-235±5
9	Ni ₆ -PMo ₁₂	0.3±0.2	2.2±0.4	68±4	82±3	-70±1	-136±3	-97±1	-216±4
10	Co ₆ -PMo ₁₂	0.2±0.4	3.6±0.7	68±5	88±2	-71±2	-127±2	-100±4	-200±3

Примечание. Условия эксперимента: проточный реактор, T=573-653K, P=3.0 МПа, соотношение H₂/сырье = 300 нл/л. При вычислении активационных параметров использовали концентрационные константы скорости реакции ГИД Ф.

Полученный уровень различий согласуется с величиной энтальпии испарения фенантрена. Разумеется, что это не единственная причина, сила адсорбционных центров на поверхности изученных катализаторов также вносит свой вклад в эти различия.

Для объяснения причин более высокой ГИД активности Ni₆-PW₁₂ образца и ГДС активности Co₆-PMo₁₂ катализатора нами был выполнен анализ морфологии активной фазы с помощью ПЭМ ВР и сложившихся в литературе геометрических представлений о кластерах сульфидов молибдена и вольфрама. На рис. 11

приведена модель кластера CoMoS-фазы второго типа, отличительной особенностью которого является его многослойность. Результаты исследования кластеров активной фазы приведены в табл. 5. В ряду изученных катализаторов наибольший линейный размер \bar{L} и наибольшее число слоев \bar{N} соответствует образцу Ni₆-PW₁₂, минимальный линейный размер и максимальное число слоев образцу Co₆-PMo₁₂.

В литературе по сульфидному катализу сформировалось мнение о том, что ответственность за гидрирующую функцию катализатора несут атомы Mo(W), расположенные на ребрах, а за ГДС активность отвечают атомы Mo(W) в вершинах и на ребрах шестигранной призмы. Для интегральной оценки влияния

линейного размера кластера и числа слоев в нем на относительное содержание указанных атомов Mo(W) в катализаторе и, как следствие, на активность в реакциях ГИД и ГДС, был выполнен расчет величины f_e . Эта величина характеризует отношение числа атомов молибдена или вольфрама, лежащих на ребрах, к числу атомов этих элементов, находящихся в вершинах шестиугольных плит многослойной призмы, в расчете на 1 г катализатора. Рассчитанные значения, приведенные в табл. 5, указывают на то, что наибольшей гидрирующей активностью должен обладать Ni₆-PW₁₂ образец, как содержащий наибольшее количество активных в реакции ГИД атомов W. Наиболее активным в реакции ГДС предполагается образец Co₆-PMo₁₂, у которого относительное содержание наиболее ненасыщенных атомов Mo максимально. Сделанные выводы полностью совпадают с экспериментальными результатами. Таким образом, катализаторы с ярко выраженными гидрирующими свойствами в отношении ПАУ должны иметь кластеры активной фазы, имеющие более высокий линейный размер и большее число слоев. Катализаторы, обладающие высокой ГДС способностью в реакциях гидрогенолиза сернистых соединений, входящих в состав масляных фракций, получаются тогда, когда активная фаза представлена ассоциатами, имеющими относительно небольшой линейный размер и значительное число слоев.

Для более детальной оценки текстурных свойств синтезированных катализаторов в табл. 5 приведены геометрические параметры единичного кластера активной фазы, число кластеров, приходящихся на 1000 нм² площади поверхности катализатора, а также доля внутренней поверхности, занятая кластерами активной фазы. Анализ приведенных в табл. 5 данных показывает, что более высокая дисперсность молибдена или вольфрама (чем выше значение m , тем выше дисперсность) не всегда соответствует наибольшей каталитической

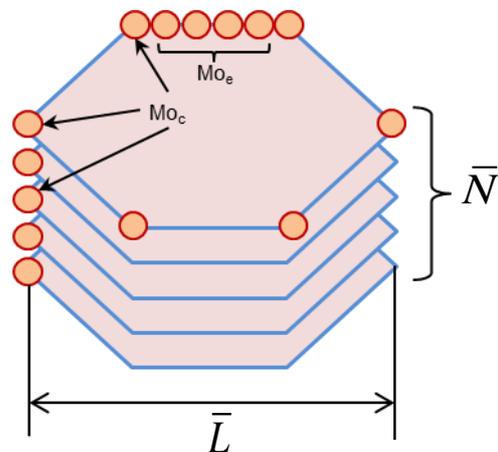


Рис. 11. Модель кластера активной фазы Co(Ni)Mo(W) катализатора.

Mo_e – атомы молибдена, лежащие на стороне шестиугольника; Mo_c – атомы молибдена в его вершинах; \bar{L} – средний линейный размер сульфидного кластера активной фазы; \bar{N} – среднее число слоев в кластере.

активности. Важным фактором является строение кластера и относительное содержание в нем атомов Mo(W) различной координационной ненасыщенности.

В заключение главы 4 указан тип носителя и образцы катализаторов, выбранные для испытаний на промышленных фракциях, как наиболее активные в реакциях ГДС сернистых соединений ($\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}$) и ГИД полициклических ароматических углеводородов ($\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}$).

В главе 5 приведены результаты исследования процесса гидроочистки промышленных фракций на отобранных катализаторах. Предварительными опытами было показано, что наиболее мягкий режим процесса гидроочистки промышленных фракций отличается от такового для модельных соединений. Общее давление в системе было выбрано равным 4.0 МПа, что соответствует максимальному рабочему давлению установок гидроочистки масляных фракций (Г-24). Соотношение водород/сырье увеличено с 300 до 500 нл/л для повышения парциального давления водорода. В ходе экспериментов варьировали температуру и ОСПС так, чтобы получить минимальные значения технологических параметров, обеспечивающие свойства гидрогенизаторов на уровне требований, предъявляемых к базовым маслам второй группы по API.

В табл. 10 и на рис. 12 приведены результаты гидроочистки масляного дистиллята с использованием образца $\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}/\text{ТН-60}$ при варьировании температуры и ОСПС. При температуре 330°C содержание общей серы снижается с 17900 ppm (1.79 мас.%) до 3260 ppm при ОСПС равной 1 ч⁻¹ и до 1300 ppm при 0.5 ч⁻¹. Минимальное содержание серы, полученное в этих условиях, даже с применением процесса селективной очистки не дает возможности получать базовые масла с содержанием серы менее 300 ppm, т.к. в процессе селективной очистки содержание серы снижается не более чем в 2 раза. Суммарное количество ПАУ в гидрогенизате при температуре 330°C и ОСПС 0.5 ч⁻¹ уменьшается с 8.6 до 3.74 мас.%, т.е. более чем в 2 раза.

Повышение температуры процесса до 360°C позволяет более существенно снизить содержание общей серы, особенно при ОСПС 0.5 ч⁻¹. Сочетание гидроочистки в этих условиях ($t=360^\circ\text{C}$, $\text{ОСПС}=0.5\text{ ч}^{-1}$, давление 4.0 МПа) и предварительной селективной очистки может позволить получать базовые масла II группы по API из средних дистиллятов сернистых и высокосернистых нефтей. Гидроочистка при температуре 390°C, даже при ОСПС 1.0 ч⁻¹, дает основания рассчитывать на получение базовых масел II группы по содержанию серы без предварительной селективной очистки. Действительно, при остаточном содержании общей серы в гидрогенизатах на уровне 80-170 ppm депарафинизация приведет к увеличению содержания серы приблизительно на 40 % отн., т.е. до 112-238 ppm.

Экспериментальные данные по гидроочистке рафината селективной очистки на $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}/\text{ТН-60}$ и $\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}/\text{ТН-60}$ катализаторах приведены в табл. 11 и на рис. 13. Как видно из представленных данных, при 300°C только ОСПС 0.5 ч⁻¹ позволяет получить в гидрогенизате содержание серы менее 300 ppm. При температуре 330°C для всех изученных ОСПС содержание серы удовлетворяет требованиям, предъявляемым API к базовым маслам второй группы. Содержание насыщенных углеводородов определяли тремя методами: с помощью колоночной хроматографии, методом сульфирования и с применением ЯМР спектроскопии. Методы ЯМР спектроскопии и сульфирования дают согласующиеся результаты

(табл. 11). Методика, основанная на адсорбционном разделении, не обеспечивает воспроизводимость данных. Поэтому предпочтение было отдано методу сульфирования с контролем полноты превращения ароматических углеводородов по формалитовой реакции. Полученные данные (табл. 11) показывают, что требования по содержанию насыщенных углеводородов в гидрогенизате соблюдаются даже для самых мягких условий эксперимента: температуры 300°C и ОСПС=1 ч⁻¹.

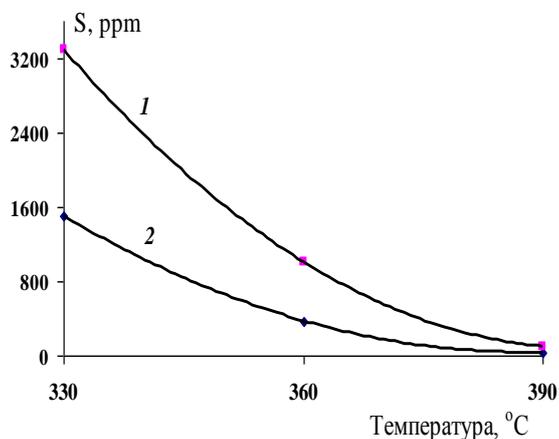


Рис. 12. Зависимость содержания серы в гидрогенизатах от температуры и ОСПС.

1 – ОСПС=1.0 ч⁻¹; 2 – ОСПС=0.5 ч⁻¹

Таблица 10.

Гидрирование ПАУ в составе дистиллята II погона АВТ-11 НКНПЗ в присутствии Ni₆-PW₁₂/ТН-60 катализатора.

t, °C	ОСПС, ч ⁻¹	Содержание ПАУ, мас. %		
		C _н	C _ф	общее
330	0.5	2.14	1.59	3.74
360	0.5	2.92	2.34	5.26
390	0.5	3.40	3.05	6.44
330	1.0	2.67	2.53	5.22
360	1.0	2.84	1.83	4.66
390	1.0	3.53	3.30	6.91
Сырье		3.97	4.63	8.60

Примечание. Условия эксперимента: проточный реактор, P=4.0 МПа, соотношение H₂/сырье = 500 нл/л.

Таким образом, при использовании в качестве сырья рафината селективной очистки базовые масла второй группы могут быть получены на Co₆-PMo₁₂/ТН-60 и Ni₆-PW₁₂/ТН-60 катализаторах в относительно мягких условия.

Таблица 11.

Физико-химические свойства гидрогенизатов рафината селективной очистки, полученных в присутствии Co₆-PMo₁₂/ТН-60 и Ni₆-PW₁₂/ТН-60 катализаторов.

Показатели	Co ₆ -PMo ₁₂ /ТН-60					Ni ₆ -PW ₁₂ /ТН-60				
	330	330	330	300	300	330	330	330	300	300
Температура, °C	330	330	330	300	300	330	330	330	300	300
ОСПС, ч ⁻¹	2.0	1.0	0.5	1.0	0.5	2.0	1.0	0.5	1.0	0.5
Индекс вязкости	113	113	111	108	108	107	110	110	106	102
Насыщенные, мас. %	89.6	91.4	93.4	95.8	95.4	95.2	94.8	97.4	95.7	95.5
АУ ЯМР ¹ H, мас. %	6.6	7.1	7.2	7.0	6.8	-	-	-	-	-
ПАУ, мас. %	1.13	0.91	0.81	0.97	0.81	1.08	0.93	0.79	0.97	0.75
Смоли, мас. %	0.31	-	0.26	0.54	0.30	0.4	0.2	0.2	0.3	0.8
Общая сера, мас. %	0.024	0.014	0.005	0.045	0.027	0.023	0.012	0.005	0.08	0.04

Примечание. Проточный реактор, P=4.0 МПа, соотношение H₂/сырье = 500 нл/л.

Результаты изучения процесса гидроочистки депарафинированного масла на Co₆-PMo₁₂/Al₂O₃ и Ni₆-PW₁₂/Al₂O₃ образцах при давлении 4.0 МПа, соотношении водород/сырье = 500 нл/л при различных температурах и объемных скоростях подачи сырья приведены в табл. 12. При использовании в качестве сырья депарафинированного масла критичным является скорость процесса гидродесульфуризации, поэтому содержание общей серы менее 300 ppm

достигается при ОСПС 0.5 и 1.0 ч⁻¹ на обоих типах катализаторов только при температуре 330°C и выше.

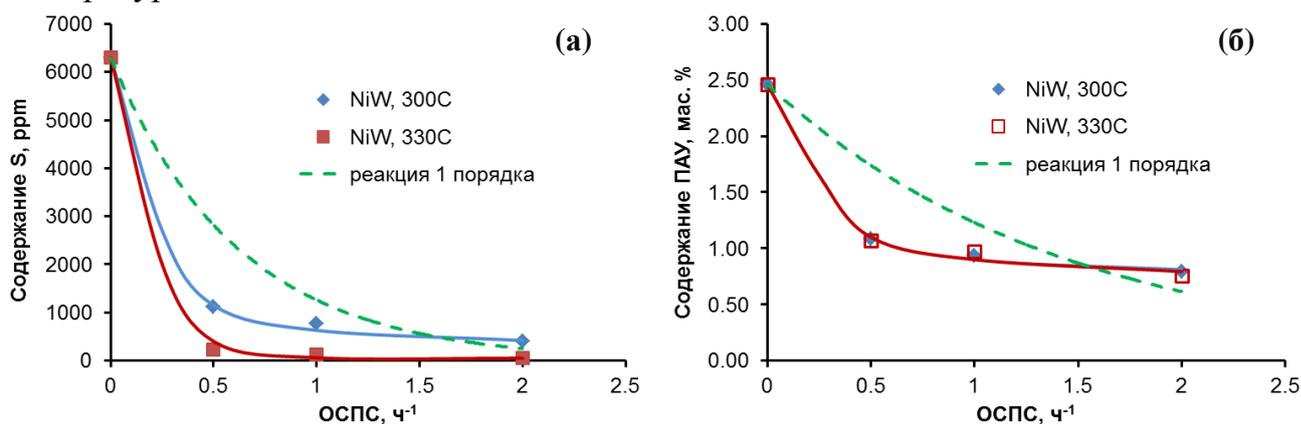


Рис. 13. Зависимость содержания серы (а) и ПАУ (б) в гидрогенизате рафината селективной очистки от температуры и ОСПС на Ni₆-PW₁₂/ТН-60 катализаторе.

Условия эксперимента: проточный реактор, P=4.0 МПа, соотношение H₂/сырье = 500 нл/л.

При температуре 300°C содержание серы превышает допустимое значение для базовых масел второй группы при всех изученных ОСПС.

Таблица 12.

Физико-химические свойства гидрогенизатов депарафинированного масла, полученных в присутствии Co₆-PMo₁₂/ТН-60 и Ni₆-PW₁₂/ТН-60 катализаторов

Наименование показателей	Co ₆ -PMo ₁₂ /ТН-60					Ni ₆ -PW ₁₂ /ТН-60				
	330	330	330	300	300	330	330	330	300	300
Температура, °С	330	330	330	300	300	330	330	330	300	300
ОСПС, ч ⁻¹	2.0	1.0	0.5	1.0	0.5	2.0	1.0	0.5	1.0	0.5
Индекс вязкости	92.0	92.2	93.0	90.2	90.8	93	105	105	109	110
Насыщенные, мас. %	95.5	95.2	96.5	95.2	96.6	92.6	93.4	95.9	96.6	97.9
ПАУ, мас. %	1.18	1.06	0.89	1.30	1.16	1.20	1.18	1.00	1.04	0.84
Смолы, мас. %	1.0	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5	0.4	1.0	0.2	0.2
Общая сера, мас.%	0.029	0.017	0.007	0.091	0.053	0.040	0.023	0.009	0.107	0.058

Примечание. Проточный реактор, P=4.0 МПа, соотношение H₂/сырье = 500 нл/л.

Концентрация насыщенных углеводородов более 90 мас. % при использовании депарафинированного масла в качестве сырья была достигнута во всех изученных условиях. Следовательно, и в этом случае базовые масла второй группы могут быть получены с использованием предложенных катализаторов при температуре 330°C и ОСПС 0.5-1.0 ч⁻¹. В заключение отмечено, что полученные в работе сведения были использованы для разработки технологии получения базовых масел второй группы по классификации API, которая включает сочетание процесса гидроочистки на предложенных катализаторах и традиционные сольвентные технологии.

ВЫВОДЫ

1. На основании анализа физико-химических свойств вакуумных фракций, узких масляных погонов и продуктов сольвентных технологий показано, что в условиях отсутствия целенаправленного подбора нефтей производство базовых масел второй группы по API из высокосернистых нефтей с помощью традиционных сольвентных технологий невозможно. Для производства высокоиндексных базовых масел необходимо применение гидрогенизационных

процессов с целью глубокого преобразования химического состава нефтяных фракций, которое обусловлено требованиями, предъявляемыми к современным маслам.

2. В проточной системе в избытке водорода изучена реакция ГДС ДБТ. Установлено, что скорость данного превращения в газовой фазе подчиняется уравнению реакции псевдопервого порядка. Жидкофазное превращение описывается кинетикой Ленгмюра-Хиншельвуда с адсорбцией ДБТ. Адсорбция ДБТ на поверхности сульфидных катализаторов значима, энтальпия адсорбции достигает значения -44 кДж/моль на $\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе.

3. Изучена кинетика реакции ГИД фенантрена в жидкой и газовой фазе в условиях близких к промышленной реализации процесса гидроочистки масляных фракций. Показано, что скорость реакции ГИД подчиняется кинетике Ленгмюра-Хиншельвуда как в жидкой, так и в газовой фазе. Определены согласованные значения константы скорости и активационных параметров реакции ГИД, константы адсорбции и термодинамических характеристик адсорбции фенантрена на синтезированных катализаторах.

4. Установлено наличие компенсационного кинетического эффекта для реакций ГДС ДБТ и ГИД фенантрена для серии из четырех синтезированных сульфидных $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})$ катализаторов. Наличие этого эффекта говорит о сохранении единого механизма реакции ГДС ДБТ и реакции ГИД фенантрена для серии рассмотренных катализаторов соответственно.

5. На основании результатов исследования ПЭМ ВР снимков, анализа морфологии активной фазы и каталитической активности синтезированных катализаторов показано, что высокая дисперсность активной фазы сульфидных катализаторов не является обязательным требованием, обеспечивающим их высокую активность в реакциях ГДС серосодержащих и ГИД полициклических ароматических углеводородов, содержащихся в масляных фракциях. Вероятно, существуют оптимальные размеры кластеров, которые обеспечивают максимальную активность сульфидных катализаторов в реакциях ГИД и ГДС конкретных видов сырья.

6. Синтезированы образцы $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора, проявляющие высокую активность в гидрировании ПАУ и смол, присутствующих в промышленных образцах рафината селективной очистки и депарафинированного масла. Эти образцы катализаторов позволили обеспечить получение базового масла II группы по классификации API по гидрогенизационной или смешанной технологии в мягких условиях (давление 4.0 МПа, температура 300-330°C).

7. Предложена поточная схема производства базовых масел II группы из высокосернистых нефтей с использованием сольвентных технологий и гидрогенизационных процессов при давлении 4.0 МПа, включающих гидроочистку рафината селективной очистки или депарафинированного масла на разработанных катализаторах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Антонов С.А., Томина Н.Н., Сафронова Т.Н., Максимов Н.М. Изучение химических превращений масляного сырья в процессе гидрооблагораживания на модифицированных $\text{NiMo}(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. // Башкирский

- химический журнал, 2011. - т. 18. - №3. - с. 11-17.
2. Сафронова Т.Н., Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Антонов С.А., Еремина Ю.В. Изучение химического состава вакуумных дистиллятов и их рациональная переработка. // Технологии нефти и газа, 2013. - № 1. - с. 32-36.
 3. Антонов С.А., Сафронова Т.Н., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Максимов Н.М., Бабинцева М.В., Занозина И.И. Комплексный анализ масляного дистиллята смеси сернистых нефтей. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013. - №8. - с. 41-45.
 4. Антонов С.А., Сафронова Т.Н., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Бабинцева М.В., Занозина И.И. Состав и свойства рафинатов селективной очистки сернистых нефтей. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2014. - №3. - с. 3-7.
 5. Антонов С.А., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Еремина Ю.В., Хорошев Ю.Н., Сафронова Т.Н., Бабинцева М.В., Занозина И.И. Структурно-групповой состав узких фракций масляного дистиллята и рафината селективной очистки. // В сб.: «IX Международная научно-практическая конференция «Ашировские чтения». Туапсе, 2012. - с. 124-126.
 6. Сафронова Т.Н., Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Горбунов Н.А. Текстура сульфидных $Ni_6-PW_{12}/\gamma-Al_2O_3$ и $Co_6-PW_{12}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов по данным ПЭМ-ВР. // В сб.: «X Международная научно-практическая конференция «Ашировские чтения». Туапсе, 2013. - с. 126-127.
 7. Антонов С.А., Сафронова Т.Н., Пимерзин А.А. Химический состав масляных фракций сернистых нефтей и их рациональная переработка. // В сб.: «Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии – нефтегазовому региону». Тюмень, 2013. - с. 84-85.
 8. Сафронова Т.Н., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Гидроочистка рафината селективной очистки на Ni_6-PW_{12}/Al_2O_3 катализаторе. // В сб.: «Тезисы докладов научно-технологического симпозиума «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы». Пушкин. Санкт-Петербург, 2014. ISBN 978-5-906376-04-6. - с. 199-200.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.217.05
ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет
(протокол № 7 от 09 сентября 2014 г.)

Заказ № 685 Тираж 110 экз.

Отпечатано на ризографе.
ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет
Отдел типографии и оперативной печати
443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244