

## **Основное содержание курса «Роль деароматизации для получения экологически чистых дизельных топлив и топлив для реактивных двигателей»**

Настоящий курс предназначен для студентов химических специальностей 4-5 курсов, специализирующихся по нефтехимии и процессам нефтепереработки. В курсе рассматриваются основные тенденции развития нефтепереработки на современном этапе, роль гидрогенизационных процессов в получении экологически чистых топлив. Проводится анализ нормативных документов, регламентирующих показатели качества дизельных топлив и топлив для реактивных двигателей. Приводятся основные факторы негативного воздействия продуктов сгорания топлив на окружающую среду, описываются особенности современных методов снижения содержания ароматических соединений в различных видах моторных топлив. Рассматриваются достоинства и недостатки одно- и двухстадийных процессов гидродеароматизации, разработанных крупнейшими нефтяными компаниями, обсуждаются их преимущества и недостатки. Анализируются пути возможного увеличения активности катализаторов деароматизации для получения высококачественных дизельных топлив. Обсуждаются особенности приготовления гетерогенных катализаторов гидрирования, рассматриваются термодинамические и кинетические аспекты реакций гидрирования ароматических углеводородов различных классов и влияние алюмосиликатного носителя катализатора на его активность и селективность.

### **Лекция 1**

#### **ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ И КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Дизельные топлива – топлива, предназначенные для двигателей, работающих с зажиганием от сжатия. Получают компаундированием

(смешением) различных дизельных фракций. Основными компонентами дизельных топлив являются:

- прямогонные дизельные фракции;
- дизельные фракции вторичных процессов: легкий газойль с установки каталитического крекинга (до 25% в смеси), легкий газойль с установки коксования и другие.

Указанные фракции, как правило, подвергают различным очисткам (например, гидроочистке) с целью улучшения их характеристик. После компаундирования очищенных фракций к смеси добавляют присадки – смазывающие, цетаноповышающие; антиокислительные, а также присадки, улучшающие низкотемпературные свойства. Температуры выкипания топлив ~180-360°C. Структурно-групповой состав приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Содержание углеводородов различных типов в легком газойле каталитического крекинга до и после гидроочистки

Содержание углеводородов различных типов, в об. %	Исходный газойль	Газойль после гидроочистки
<b>Алканов</b>	<b>18,5</b>	<b>14,1</b>
<b>Нафтенов,</b>	<b>8,8</b>	<b>17,6</b>
в том числе:		
моноциклических	3,9	3,0
бициклических	4,9	14,6
<b>Ароматических,</b>	<b>72,7</b>	<b>68,3</b>
в том числе:		
моноароматических	21,5	53,2
ди+ ароматических**	51,2	15,1

\* имеющих два и более конденсированных кольца.

Структурно-групповой и фракционный состав дизельных фракций оказывают влияние на такие их характеристики, как цетановое число, предельная температура фильтруемости, температура вспышки и другие. Ароматические углеводороды имеют наименьшие цетановые числа. Их повышенное содержание ухудшает экологические характеристики топлив. Больше всего ароматических соединений содержится в легком газойле каталитического крекинга – до 80% и более (таблицы 1 и 2). Ароматические соединения дизельных фракций делят по числу конденсированных колец на моно-, ди- и три- и полиароматические (таблица 3).

Таблица 2 - Состав (об.%) ароматических соединений нефтяных фракций

Содержание углеводородов	Тяжелый бензин каталит. крекинга	Легкий газойль коксования	Легкий атмосферный газойль	Легкий газойль каталит. крекинга
Моноароматич.	38,8	16,3	16,5	8,2
Диароматические	5,5	16,4	7,0	69,8
Триароматические	0,5	8,0	0,1	4,0
Всего	44,8	40,7	23,6	82,0

К моноароматическим относят углеводороды, в том числе с несколькими циклами, у которых одно из колец является ароматическим. Это, например, гомологи бензола, тетралин и его гомологи (табл. 3).

Таблица 3 – Ароматические углеводороды, входящие в состав дизельных фракций

Типы углеводородов	Структуры ароматических углеводородов
1. Моноароматические	Алкилбензолы; Бензоциклопарафины (тетралины и др.); Бензодициклопарафины.
2. Диароматические	Нафталины, нафтоциклопарафины Бифенилы; Индены.
3. Триароматические	Антрацены; Фенантрены; Флуорены.

Основные типы сернистых соединений, содержащихся в дизельных фракциях – бензотиофены и дибензотиофены, сульфиды, меркаптаны, тиофены. Их состав зависит от состава исходной нефти и способов очистки.

## Лекция 2

### ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ, УЛУЧШАЮЩИЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОПЛИВ

В последнее десятилетие во многих странах предъявляются все более жесткие требования к качеству моторных топлив. Так, в соответствии с Европейским стандартом EN 590:2010, содержание сернистых соединений (в пересчете на серу) в дизельных топливах и бензинах не должно превышать 10 ppm.

Повышенное содержание сернистых соединений:

- приводит к коррозии оборудования;
- увеличивает выбросы оксидов серы в атмосферу при сгорании топлива.

Повышенное содержание ароматических углеводородов ухудшает экологические и технологические свойства топлив:

- увеличивается склонность к нагарообразованию;
- повышаются выбросы твердых частиц из двигателей.

Кроме того, ароматические соединения обладают высокой токсичностью.

В России ежегодно производится порядка 70 млн. тонн дизельного топлива, половина которого потребляется внутри страны. Техническим регламентом Таможенного союза (Россия, Белоруссия и Казахстан), установлены требования, предъявляемые к различным видам топлив на территории этих стран. С 1 января 2013 года все дизельное топливо, выпускаемое в обращение на территории России, должно иметь показатели не ниже чем для Класса 3 (аналог Евро-3): содержать не более 350 ppm серы и не более 11 масс.% полициклических ароматических соединений, а также иметь цетановое число не ниже 51 (для летних сортов) (таблица 4).

Таблица 4 - Требования к характеристикам дизельного топлива\*

Характеристики дизельного топлива	Нормы в отношении класса			
	Класса 2	Класса 3	Класса 4	Класса 5
Цетановое число для летнего дизельного топлива, не менее	45	51	51	51
Массовая доля серы, не более	500 ppm	350 ppm	50 ppm	10 ppm
Массовая доля полициклических** ароматич.углеводородов, не более	-	11 масс. %	11 масс. %	8 масс. %
Предельная температура фильтруемости:				
диз. топлива зимнего	минус 20°C	минус 20°C	минус 20°C	минус 20°C
диз. топлива арктич.	минус 38°C	минус 38°C	минус 38°C	минус 38°C

\* выдержка из Технического регламента Таможенного Союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту», утв. 18.10.2011.

\*\* имеющих два и более конденсированных ароматических кольца.

В отношении топлив для реактивных двигателей Регламентом установлены следующие требования:

- общее содержание серы в них не должно превышать от 0,10 до 0,25 масс. % в зависимости от вида топлива;
- содержание ароматических углеводородов не должно превышать 22 масс. % для топлив для сверхзвуковых летательных аппаратов и 25 об.% - для дозвуковых (топливо Джет А-1);
- узкий интервал выкипания: так, 10 % топлива Джет 1-А должно выгоняться при температуре не выше 205°С, а 90 % выкипать не выше 300°С.

Для того чтобы нефтяную фракцию можно было использовать в качестве компонента дизельного топлива, фракция должна отвечать определенным требованиям: для нее тоже устанавливаются ограничения по содержанию ароматических и сернистых соединений. Это ограничение обусловлено тем, что рассматриваемая фракция в конечном продукте содержится в определенном количестве, и при отклонении от требований компаундирования не позволит получить товарный продукт, отвечающий регламенту.

С целью снижения содержания сернистых и ароматических соединений в нефтяных фракциях применяются, главным образом, различные гидрогенизационные процессы:

- гидроочистка;
- гидрооблагораживание;
- гидродеароматизация.

Эти процессы проводятся, как правило, с использованием сульфидных алюмоникельвольфрамовых или алюмокобальтмолибденовых катализаторов при 350-450°С, скорости подачи 1-3 ч<sup>-1</sup> и давлении 30-70 атм. (иногда до 100 атм.) В зависимости от условий процесса и свойств исходной фракции достигается различная степень обессеривания и деароматизации.

Основные реакции, протекающие в этих условиях:

- гидрирование ароматических углеводородов;

- гидрирование сернистых соединений;
- побочно образуются продукты раскрытия одного из колец (рис. 1);
- образование наиболее нежелательных побочных продуктов – углеводородных газов.

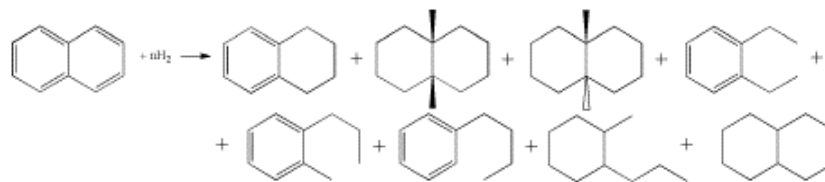


Рисунок 1 - Основные продукты превращения нафталина в условиях гидроочистки

Гидроочистка приводит к повышению цетанового числа, что связано в основном с уменьшением содержания ди+ароматических соединений, обладающих наименьшими цетановыми числами. Так, если цетановое число нафталина составляет 1, тетралина – 10, декалина (смесь изомеров) - 36 . Глубина гидрирования ароматических соединений во многом определяется также термодинамическими аспектами реакции.

Из сернистых соединений наиболее трудно гидрируются бензо- и дибензотиофены. Гидрирование протекает по нескольким направлениям, при этом ароматические кольца гидрируются последовательно, как и в случае полиароматических соединений, не содержащих серу (рис. 2) Сера удаляется из системы в виде легколетучего сероводорода.

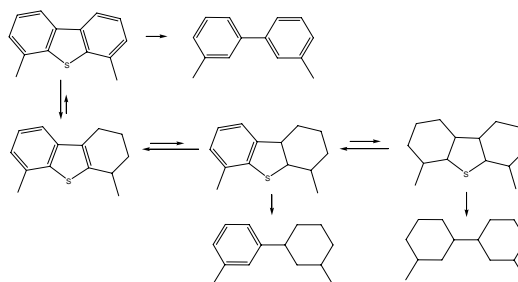


Рисунок 2 - Схема превращений диметилдибензотиофена в условиях гидроочистки

Следует отметить, что серосодержащие соединения не только ухудшают характеристики топлив, но и являются ядами для многих катализаторов процессов вторичной переработки нефти.

### Лекция 3

## ПРОЦЕССЫ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ДЕАРОМАТИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ И КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Для достижения содержания ароматических углеводородов менее 10-20 масс.% и серы менее 20 ppm разработаны различные варианты одно- и двухстадийных процессов деароматизации. Основные двухстадийные процессы приведены в таблице 5.

Двухстадийный процесс дает лучшие результаты, поскольку:

- 1) Катализаторы должны быть устойчивы к действию сернистых соединений, находящихся в сырье. Такие катализаторы – сульфиды переходных металлов;
- 2) Сульфиды переходных металлов обладают гидрирующей активностью при температурах выше 350-400°C, а реакция гидрирования ароматических углеводородов в этой области имеет термодинамические ограничения.
- 3) Катализаторы на основе благородных металлов активны в гидрировании уже при температурах 190-200°C, но теряют свою активность в присутствии сернистых соединений.

Поэтому на первой стадии применяются сульфидные алюмоникельвольфрамовые, алюмоникельмолибденовые или алюмокобальтмолибденовые катализаторы, устойчивые к действию серы в сырье, то есть фактически происходит гидроочистка, рассмотренная выше.

На I стадии в зависимости от условий и состава исходной фракции:

- содержание ароматических соединений снижается до 18-30 масс. %;
- содержание сернистых соединений уменьшается до 30-70 ppm.

На второй стадии в присутствии катализаторов, содержащих платину и палладий, достигается глубокая деароматизация:

- содержание ароматических соединений снижается до уровня ниже 10 %;
- содержание сернистых соединений уменьшается до уровня менее 10-20 ppm.

Вторая стадия проводится под давлением водорода до 70 атм. при 240-280°C и скоростях подачи 1-2 ч<sup>-1</sup>. Технологии глубокой очистки дизельного топлива внедрены и на ряде российских заводов. Так, на Комсомольском НПЗ по технологии «SynSat» в присутствии катализатора фирмы «Criterion Catalyst

and Technology» двухстадийному гидрооблагораживанию подвергают смесь прямогонной дизельной фракции, легкого газойля коксования и нефти коксования.

Таблица 5 – Разработчики и катализаторы промышленных двухстадийных процессов гидродеароматизации дизельных фракций

Разработчик/название процесса	Запатентованные катализаторы	
	1 стадия	2 стадия
Akzo Nobel	Ni-Mo	Благородные металлы на носителе
Amoco	-	Pt, Pd на цеолите типа морденит
Criterion, ABB Lummus/SynSat	Ni-Mo	Сульфиды благородных металлов
Haldor Topsoe	Ni-Mo	Благородные металлы на цеолите
IFP	Ni-Mo	Благородные металлы
Shell/SMDH*	Ni-Mo	Благородный металл на цеолите
UOP/MQD Unionfining	Не указан.	Не указан

\* Shell Middle Distillate Hydrogenation

Применяемые на второй стадии катализаторы представляют собой системы, в состав которых входят благородные металлы, нанесенные на носитель, обладающий кислотными свойствами. В качестве кислотных компонентов носителей чаще всего используются цеолиты. Состав катализатора можно представить следующим образом:



где *цеолит*/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  – носитель (гранулы диаметром 3-5 мм)

Считается, что в гидрировании на таких катализаторах участвуют атомы водорода, образующиеся в процессе диссоциации  $H_2$  на металлах VIII группы.

Активность катализатора зависит:

- а) от количества металлов и способа их нанесения;
- б) от физико-химических свойств носителя;
- в) от количества остаточной серы в сырье.

От свойств носителя зависят размер частиц металлов на его поверхности, характер их взаимодействия с носителем и устойчивость по отношению к соединениям серы. Если в качестве катализаторов использовать



систему  $Pt-Pd/\gamma-Al_2O_3$ , не содержащую цеолита, то такие катализаторы очень быстро отравляются примесями сернистых соединений. В то же время цеолиты, обладая сильными кислотными свойствами, в условиях деароматизации катализируют образование побочных продуктов, в результате чего снижается выход целевой фракции.

Поэтому научные разработки по увеличению эффективности таких катализаторов направлены:

- на оптимизацию свойств носителей (основное направление).
- на оптимизацию способа нанесения и условий активации металлов.

Один из возможных путей улучшения свойств носителя – это использование вместо цеолитов других алюмосиликатных материалов, обладающих особыми свойствами. По мнению многих исследователей, этим требованиям отвечают **мезопористые алюмосиликаты**.

*Указанные материалы отличаются от цеолитов тем, что:*

- имеют поры от 20 до 500Å (то есть в 2-20 раз больше, чем цеолиты);
- их кислотные свойства, а также структурные характеристики (поверхность, размер пор) можно регулировать в очень широком интервале при их получении, а также путем модифицирования готовых материалов.

Так, применение мезопористых алюмосиликатов с размером пор 35-40 Å в качестве носителей катализаторов позволяет повысить их устойчивость к отравлению соединениями серы и снизить образование побочных продуктов. На активность и сероустойчивость Pt-Pd катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов большое влияние оказывает соотношение Si/Al в материале.

В связи с тем, что:

- требования, предъявляемые к топливам, все время ужесточаются;
- потребление дизельного топлива постоянно увеличивается -

разработка активных и селективных биметаллических Pt-Pd катализаторов для процесса глубокой деароматизации является одной из актуальных задач мировой нефтепереработки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Технический регламент Таможенного Союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Утвержден Решением комиссии Таможенного союза №826 от 18.10.2011.
2. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production //Catal. Today. - 2010. - V. 153. - P. 1-68.
3. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия. - 2002. - 608 С.
4. Song C., Ma X. «Ultra-clean diesel fuels by deep desulphurization and deep dearomatization of middle distillates» in: Practical Advances of Petroleum Processing. - 2006. - P. 317-347.
5. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Росс. Хим. Журнал. - 2008. - Т. LII. - №4. С.41-52.
6. Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Закономерности компонентно-фракционного и химического состава нефтей. 6. Распределение серы и азота во фракциях сырых нефтей // Химия и технология топлив и масел. – 1988. - № 10. – С. 29-34.
7. Stanislaus A., Cooper B.H. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review //Catal. Rev. – Sci. Eng. 1994. V. 36, №1. P.75-123.
8. Martin-Aranda R.M., Cejka J. Recent Advances in Catalysis Over Mesoporous Molecular Sieves //Topics in Catal. 2010. V. 53. P. 141-153.
9. Trong On D., Desplantier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. // Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials // Appl. Catal. A. 2003. V.253. P. 545-602.

### Авторы курса

к.х.н., в.н.с.

Кардашев С.В.

к.х.н., в.н.с.

Баранова С.В.

*Курс разработан в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы»; Соглашение №8469 от 31.08.2012 г.*