

# Предложения КИНЭКС и СамГТУ по переработке сланцевого масла



- *Worsening of oil crudes*
- *Stricter environmental requirements to products*
- *Involvement of bio-raw materials*
- *Involvement of oil-slime to refining*



## ■ Самарский государственный технический университет

- СамГТУ является одним из старейших вузов Поволжья, имеет богатую историю и сложившиеся традиции. В условиях растущих требований к уровню квалификации специалистов университет занимает лидирующие позиции по подготовке кадров для промышленного и оборонного комплексов страны. СамГТУ — один из ведущих технических вузов России, выполняющий научные исследования в рамках приоритетных направлений развития науки и техники, а также критических технологий РФ.



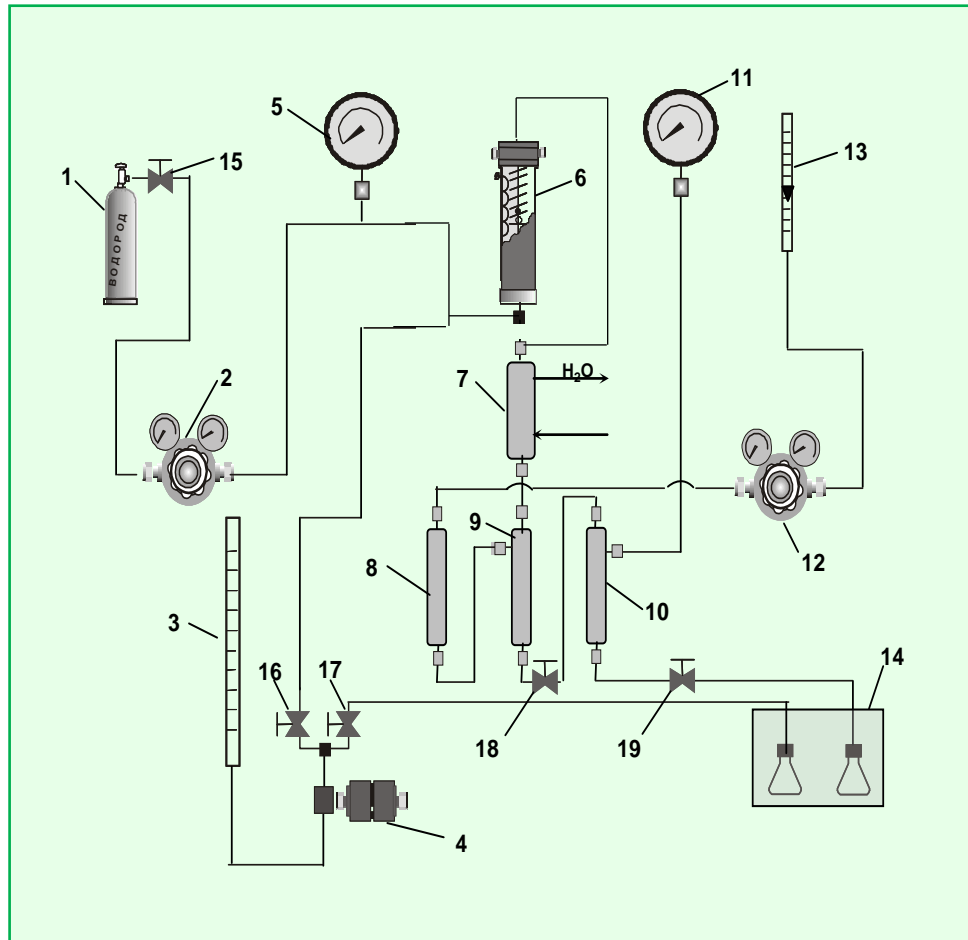
## ■ ООО «КИНЭКС»

- Предприятие «КИНЭКС» является первым и единственным предприятием в Российской Федерации, которое производит из собственного уникального сырья - железомарганцевых конкреций (ЖМК) Балтийского моря, марганецсодержащие продукты широкого спектра применения.





# Лабораторная установка



## Условия работы

Температура: 20-600°C.

Давление: 0.1-6.0 МПа

Расход сырья: 2.5-500 см<sup>3</sup>/час

Объем реактора: 25 см<sup>3</sup>

Время контакта: от 3 мин до 10 часов



## Состав установки

1. Баллон с водородом или азотом
2. Редуктор после себя
3. Бюретка для контроля расхода сырья
4. Насос высокого давления
- 5, 11 Манометр
6. Реактор
7. Холодильник
8. Фильтр
9. Сепаратор высокого давления
10. Сепаратор низкого давления
12. Редуктор до себя
13. Расходомер
14. Приемник продукта
- 15, 16, 17, 18, 19. Вентили

# Условия лабораторного эксперимента

**В качестве источника водорода использован мазут**

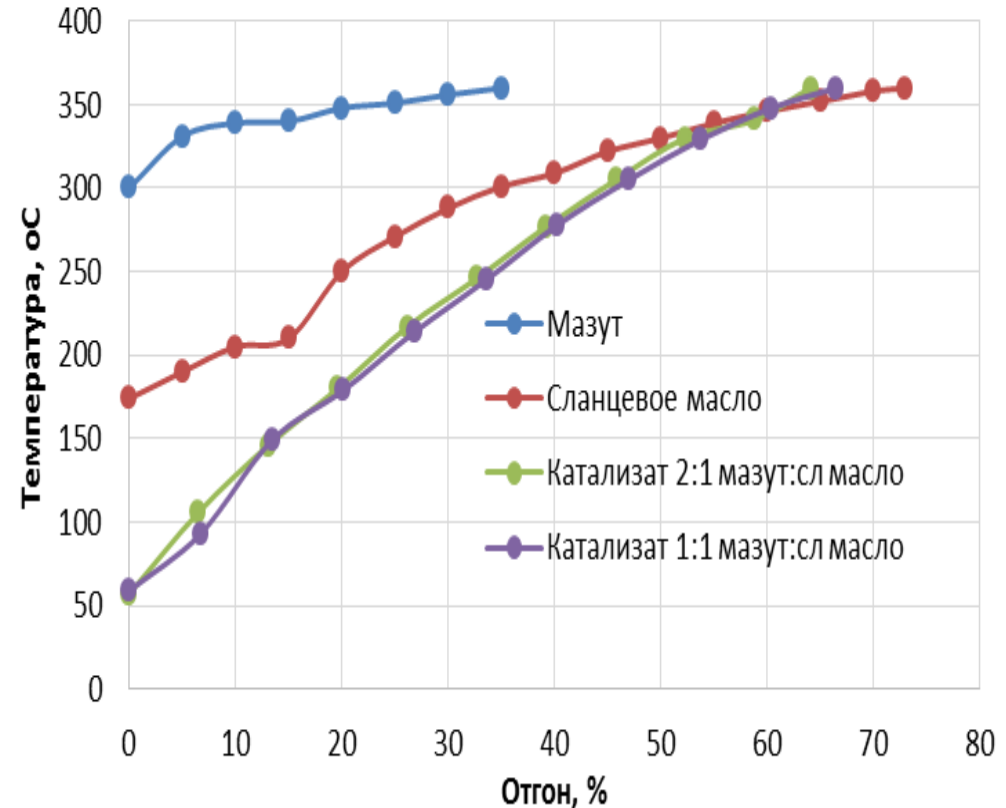
## Условия эксперимента

Температура	440°C
Давление	4.0 МПа
Время контакта	20 мин
Содержание катализатора	0,05 % мас.
Среда	Азот
Соотношение мазут:СМ	2/1 опыт № 1 1/1 опыт № 2

## Сланцевое масло

Содержание серы, ppm	– 4835
Содержание ПАУ, %	– 18.05

## Разгонка



**Конверсия сланцевого масла достигает 60 %**

## **Материальный баланс процесса термокрекинга**

Фракция	Выход, % об.	
	Опыт №1 (2 : 1)	Опыт №2 (1 : 1)
Газ, л	15.6	7.5
НК – 180°C	15.0	15.5
180 – 280°C	15.5	15.5
280 – 360°C	18.5	18.5
Сумма светлых, без газа	49.0	49.5
Кубовый остаток	47.1	46.8
Потери	3.9	3.7

# Характеристика получаемых углеводородных фракций

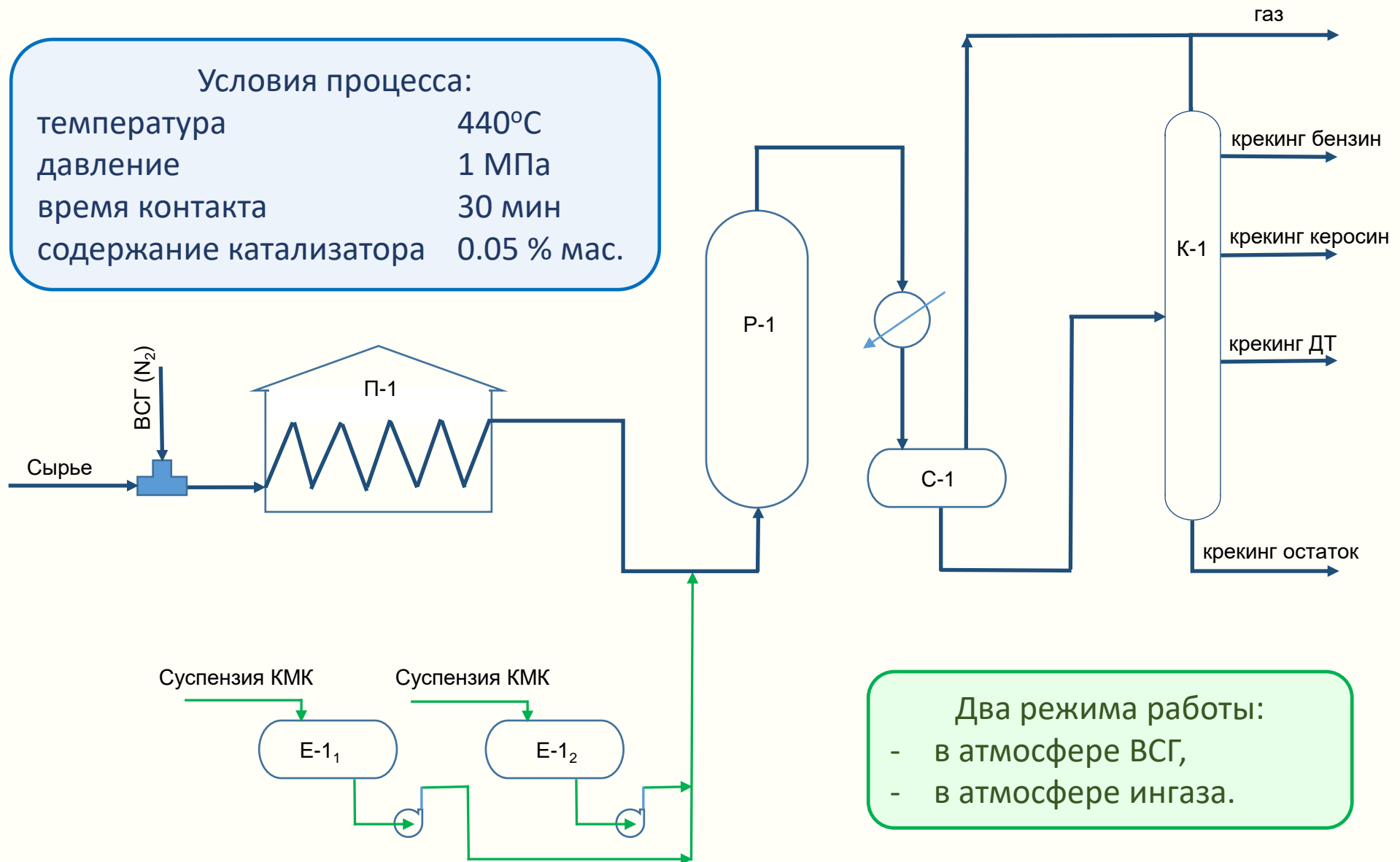
**Опыт №1. Соотношение мазут: сл. масло = 2:1. Катализатора 0,05 % мас.**

№	Наименование показателя	НК – 180°С	180 – 280°С	280 – 360°С	Остаток
1	ПАУ	1,22	7,04	19,24	
2	Йодное число	13,57	11,42	24,26	
3	Массовая доля серы, %	0.664	0.804	1.305	
4	Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	739	845	931	
5	Цвет	желтый	желтый	св. коричневый	
6	Температура застывания, °С				50

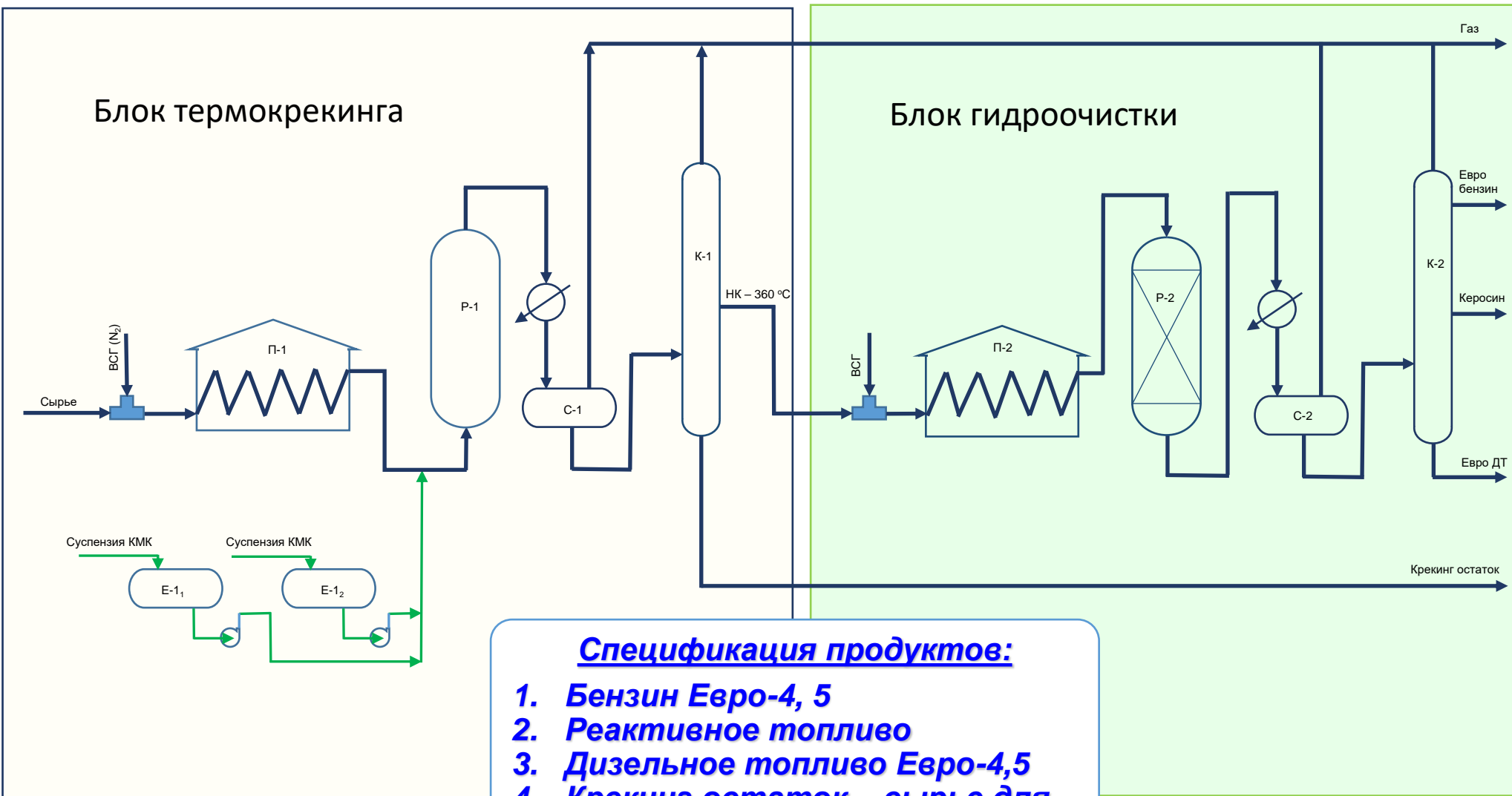
**Опыт №2. Соотношение мазут: сл. масло = 1:1. Катализатора 0,05 % мас.**

№	Наименование показателя	НК – 180°С	180 – 280°С	280 – 360°С	Остаток
1	ПАУ	1,16	7,04	18,81	
2	Йодное число	12,4	11,7	25,12	
3	Массовая доля серы, %	0.588	0.811	1.060	
4	Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	740	855	942	
	Цвет	желтый	желтый	св. коричневый	
5	Температура застывания, °С				105

# Принципиальная технологическая схема термокрекинга



# Принципиальная технологическая схема получения топлив ЕВРО стандарта.



## Спецификация продуктов:

1. Бензин Евро-4, 5
2. Реактивное топливо
3. Дизельное топливо Евро-4,5
4. Крекинг остаток – сырье для производства битумов.





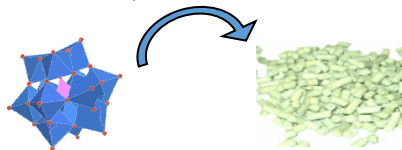
# Развитие исследований и разработок катализаторов гидроочистки на кафедре ХТПНГ



## Систематические исследования эффектов синергизма в катализе сульфидами

Внедрение полупропиточной технологии производства модифицированных  $Ni(Co)Mo(W)/Al_2O_3$  катализаторов

Патентов – 12,  
Статей – 15,  
Кандидатских – 3  
ГР-24М, ГР-26

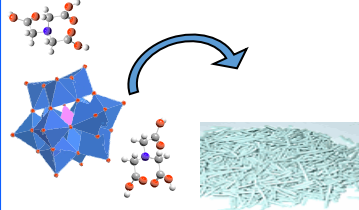


1980 г.

## Обнаружение образования гетерополисоединений (ГПС) Mo в процессе синтеза катализаторов с использованием добавок и модификаторов

Внедрение технологии синтеза катализаторов с использованием добавок и модификаторов

НКЮ-230  
Патентов – 6,  
Статей – 11,  
Кандидатских – 1



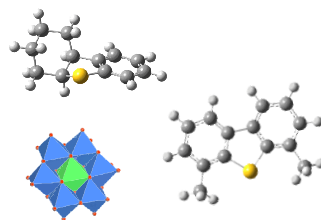
1990 г.

## Разработка методологии синтеза катализаторов на основе ГПС Mo

Разработка технологии синтеза катализаторов с использованием полиоксометаллатов

Патентов – 5,  
Статей – 11,  
Кандидатских – 2,  
Докторских – 1

ПВЦ-85,  
НТРУ-304

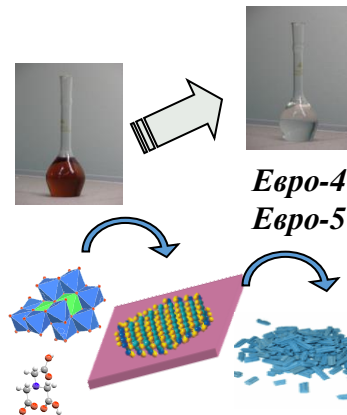


2000 г.

## Концепция направленного синтеза катализаторов гидроочистки нефтяных фракций

Пропись приготовления опытной партии катализатора глубокой гидроочистки дизельных фракций

Патентов – 4,  
Статей – 20,  
Кандидатских – 1,  
Докторских – 1  
НТРУ-104,  
НТРУ-115



Евро-4  
Евро-5

2014 г.

## Кафедра сегодня

Общее количество научных сотрудников – 29, из них:

4 – доктора наук,  
14 – кандидатов наук.  
Средний возраст 33 года.  
27 патентов в области разработки катализаторов гидроочистки и технологий гидрокаталитических процессов нефтепереработки  
Более 80 статей в журналах Catalysis Today, Chemical Thermodynamics, Fuel, Applied Catalysis, Нефтехимия, Кинетика и катализ, Прикладная химия, Российский химический журнал, Химия и технология топлив и масел, Нефтепереработка и нефтехимия.

# Собственное оборудование для исследований и испытаний катализаторов

## Оборудование для синтеза и исследований катализаторов

1. Формовочные устройства
2. Энергодисперсионный рентгеновский флуоресцентный спектрометр EDX-800HS
3. Сканирующий электронный микроскоп JSM-6390A
4. CHNSO-анализатор EvroVektor EvroEA3000
5. ИК Фурье спектрофотометр (Nicolette) Avatar 360 EFP
6. Синхронный термический анализатор STA 449 F3 Jupiter
7. Поромер Autosorb 1
8. УФ спектрофотометр Shimadzu UV mini 1240
9. Зондовый микроскоп «NanoEducator»
10. Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA
11. Импульсный ЯМР спектрометр Jeol JNM-ECX400
12. Сушильные шкафы, муфельные печи и проч.

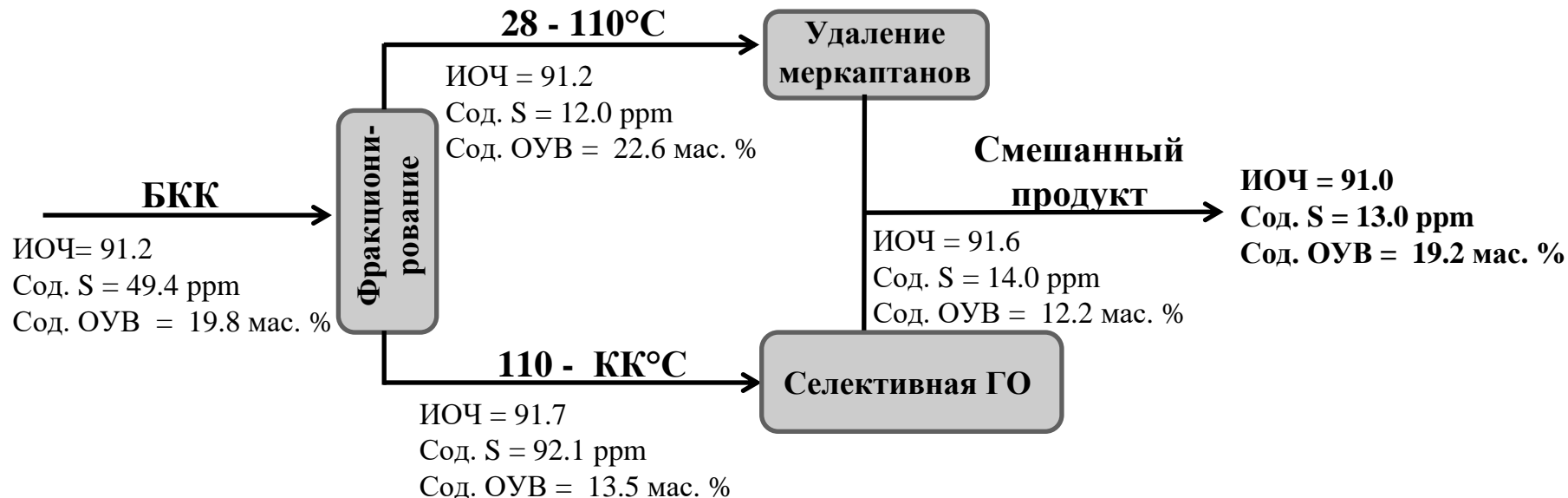
## Оборудование для испытаний катализаторов

1. Одна импульсная микрокаталитическая установка
2. Четыре независимых микропроточных установок для исследований каталитических свойств катализаторов, объем реактора 10 см<sup>3</sup>
3. Три проточные установки для исследований каталитических свойств катализаторов, объем реактора 50 см<sup>3</sup>
4. Одна циркуляционная установка для исследований каталитических свойств катализаторов, объем реактора 200 см<sup>3</sup>
5. Три газовых хроматографа «Кристалл-2000М», «Кристалл-5000», «Кристалл-3000».
6. Хроматомасс-спектрометр «Finnigan Trace DSQ»
7. Жидкостной хроматограф LC 20 «Prominence»
8. Масс-спектрометр высокого разрешения с жидкостным хроматографом DART Accurate Mass TOF LC/MS

## Оборудование для исследований нефтепродуктов

1. Определение фракционного состава (ГОСТ 2177 и ASTM D 1160),
2. Определение содержания серы (ГОСТ Р 51947),
3. Определение содержания моно- и полиароматических углеводородов (EN 12916 (IP 391)),
4. Определение плотности (ГОСТ Р 51069),
5. Определение коэффициента рефракции (ГОСТ 18995.2-73),
6. Определение группового углеводородного состава (ГОСТ Р 52714),
7. Определение температуры вспышки в открытом тигле (ГОСТ 4333-87),
8. Определение температуры вспышки в закрытом тигле (ГОСТ 6356),
9. Определение вязкости кинематической при 20 и 50°C (ГОСТ 33-2000),
10. Определение йодного числа (ГОСТ 2070),
11. Определение температуры застывания (ГОСТ 20287), температура помутнения (EN 23015:1994),
12. Определение кислотности (ГОСТ 5985-79),
13. Определение зольности (ASTM D 482-2003),
14. Определение коксуемости 10 % остатка (ГОСТ 19932-99),
15. Определение содержания воды (ГОСТ Р 51946-2002).

# Процесс селективной гидроочистки БКК



<b>Показатели качества</b>	<b>БКК</b>	<b>БКК после ГО</b>
Содержание серы, ppm	49,4	13,0
Содержание олефинов, % масс.	19,8	19,2
ОЧ (ММ)	85	-
ОЧ (ИМ)	91,6	91,4

Катализатор СамГТУ, температура 280°C, давление 1.5 МПа, ОСГС 10 ч<sup>-1</sup>, Кц 100 нл/л сырья. Исследование гидрогенизатов выполнено в ЦЗЛ ОАО КНПЗ

**Снижение ОЧ на 0,2 п**  
**Снижение содержания S до 13 ppm**

# Глубокая гидроочистка прямогонных и вторичных дизельных фракций до требований ЕВРО-5

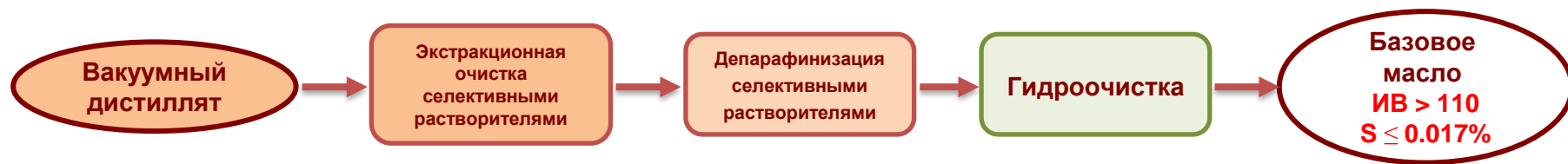
## Характеристики $[\text{Co}(\text{ЛК})_{1.5}]_6\text{-P}\text{Mo}_{12}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{P}}$ , см <sup>3</sup> /г	$R_{\text{эф}}$ , Å	Геометрические		$(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}})_{\text{edge}}$	$C_{\text{CoMoS}}$ , мас. %
				характеристики активной фазы			
				$\bar{L}$ , нм	$\bar{N}$		
$[\text{Co}(\text{ЛК})_{1.5}]_6\text{-P}\text{Mo}_{12}\text{S}/n\text{-Al}_2\text{O}_3$	168	0.28	49	4.0	2.2	0.68	1.5
$[\text{Co}(\text{ЛК})_{1.5}]_6\text{-P}\text{Mo}_{12}\text{S}/o\text{-Al}_2\text{O}_3$	274	0.38	39	2.5	2.0	0.41	1.1

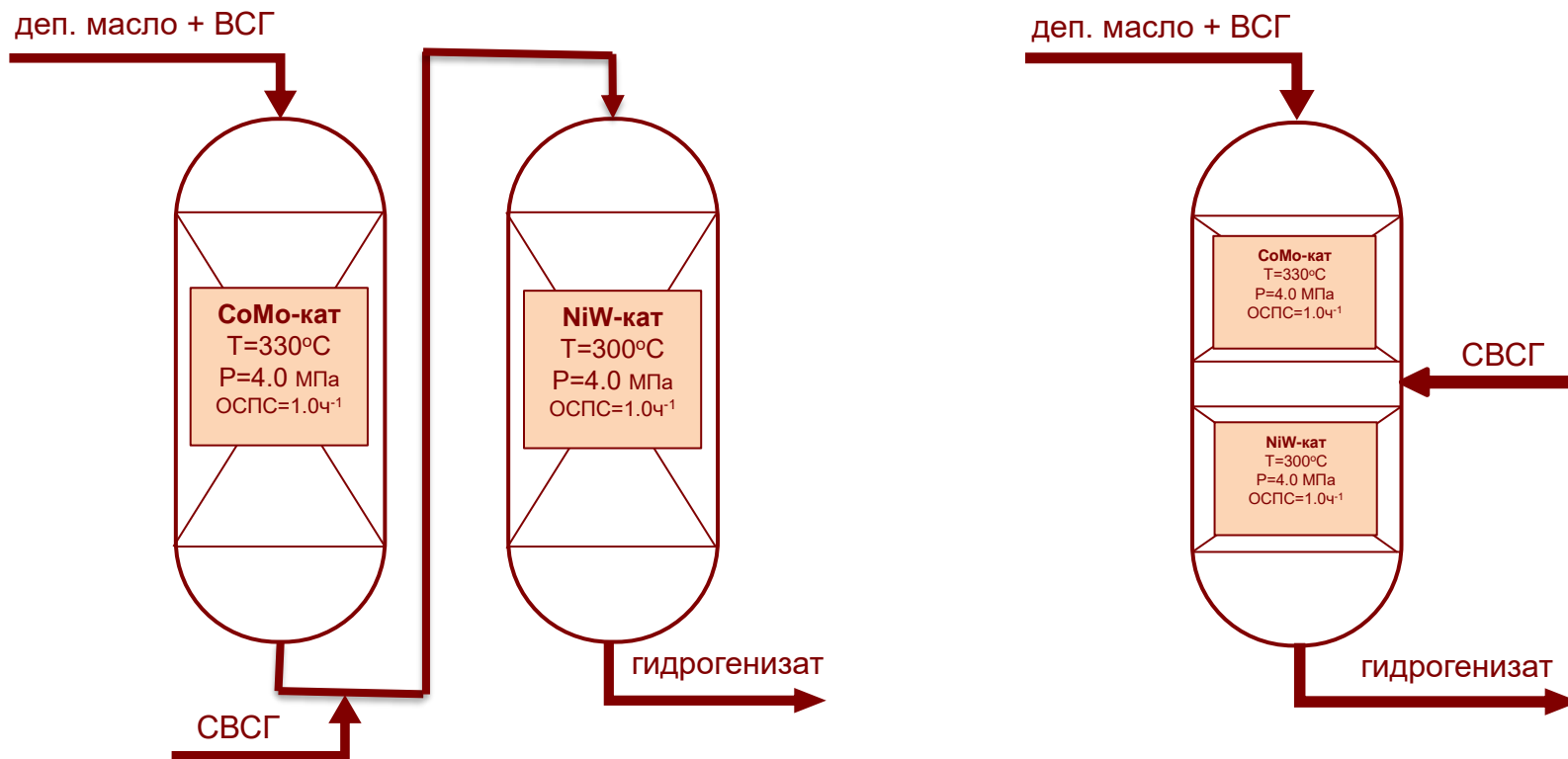
## Состав сырья, условия и результаты проведения процесса гидроочистки прямогонных и вторичных дизельных фракций на $[\text{Co}(\text{ЛК})_{1.5}]_6\text{-P}\text{Mo}_{12}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах

Характеристика сырья				Условия процесса				Содержание S в гидрогенерате, ppm	
Состав сырья	Содержание			t, °C	ОСПС, ч <sup>-1</sup>	P, МПа	ВСГ/ сырье, нл/л	$n\text{-Al}_2\text{O}_3$	$o\text{-Al}_2\text{O}_3$
	S, мас. %	ПАУ, мас. %	N, ppm						
ПДФ	1.04	6.3	130	340	2.0	4.0	500	22	12
				<b>340</b>	<b>1.7</b>	<b>4.0</b>	<b>500</b>	<b>10</b>	<b>6</b>
ПДФ (80 %) ЛГЗК (20 %)	1.13	7.2	328	340	2.0	4.0	500	80	45
				<b>360</b>	<b>2.0</b>	<b>4.0</b>	<b>500</b>	<b>50</b>	<b>10</b>
ПДФ (70 %) ЛГКК (15 %) ЛГЗК (15 %)	1.15	8.6	322	340	1.5	4.0	500	69	33
				350	1.5	4.0	500	41	18
ПДФ (50 %) ЛГКК (50 %)	1.17	11.9	275	340	2.0	4.0	500	294	175
				<b>360</b>	<b>2.0</b>	<b>4.0</b>	<b>500</b>	<b>104</b>	<b>47</b>

# Поточная схема производства базовых масел II группы



## Реакторный блок ГО





# Гидроочистка промышленных масляных фракций на разработанных катализаторах

Физико-химические свойства гидрогенизатов депарафинированного масла при **P=4.0 МПа**, соотношение H<sub>2</sub>/сырье = 500 нл/л.

Показатели	Депарафинизат	Co <sub>6</sub> -PMo <sub>12</sub> /TH-60					Ni <sub>6</sub> -PW <sub>12</sub> /TH-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 <sup>-1</sup>		2.0	1.0	0.5	1.0	0.5	2.0	1.0	0.5	1.0	0.5
Индекс вязкости	91	92	92	93	90	91	93	105	105	109	110
Насыщенные, мас. %	63.8	95.5	95.2	96.5	95.2	96.6	92.6	93.4	95.9	96.6	97.9
ПАУ, мас. %	3.07	1.18	1.06	0.89	1.30	1.16	1.20	1.18	1.00	1.04	0.84
Смолы, мас. %	0.64	0.41	0.36	0.34	0.42	0.40	0.51	0.32	0.30	0.26	0.24
Общая сера, мас. %	1.008	0.029	0.017	0.007	0.091	0.053	0.040	0.023	0.009	0.107	0.058

Примечание. Условия эксперимента: проточный реактор, температура застывания депарафинизата -15°С

# Гидроочистка вакуумного газойля на Co(Ni)Mo(W)S катализаторах

Результаты проведения процесса гидроочистки вакуумного газойля на  
[Co(ЛК)<sub>1.5</sub>]<sub>6</sub>-PMo<sub>12</sub>S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и [Ni(ЛК)<sub>1.5</sub>]<sub>6</sub>-PW<sub>12</sub>S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах

Условия:  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 5.0\text{ МПа}$ ,  $ОСПС\ 1.0\ \text{ч}^{-1}$ ,  $H_2/\text{сырье}\ 800\ \text{мл/л}$

Катализатор	Текстурные характеристики			Прочность, кг/мм <sup>2</sup>	Содержание в гидрогенезате			Степень дезактивации, %	Содержание кокса, мас. %
	$S_{БЭГ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г	$R_{эф}$ , А		S, ppm	N, ppm	ПАУ, % мас.		
[Co(ЛК) <sub>1.5</sub> ] <sub>6</sub> -PMo <sub>12</sub> S/ <i>n</i> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	168	0.28	49	1.7	460	410	5.4	-	-
[Co(ЛК) <sub>1.5</sub> ] <sub>6</sub> -PMo <sub>12</sub> S/ <i>o</i> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	274	0.38	39	1.9	427	380	5.6	106	7.3
[Co(ЛК) <sub>1.5</sub> ] <sub>6</sub> -PMo <sub>12</sub> S/ <i>mn</i> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	268	0.33	72	1.6	<b>306</b>	316	5.7	69	4.3
[Ni(ЛК) <sub>1.5</sub> ] <sub>6</sub> -PW <sub>12</sub> S/ <i>mn</i> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	262	0.32	70	1.6	342	<b>264</b>	<b>4.2</b>	38	3.8

## Характеристики сырья:

Вакуумный газойль, фр. 350-500<sup>o</sup>C «НК НПЗ»

Содержание серы – 1.8 мас. %,

Содержание ПАУ – 9 мас. %,

Содержание азота – 900 ppm.

Условия:  $t = 360\text{-}390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 5.0\text{ МПа}$ ,  
 $ОСПС = 0.5\text{-}1.0\ \text{ч}^{-1}$ ,  $H_2/\text{сырье}\ 800\ \text{мл/л}$

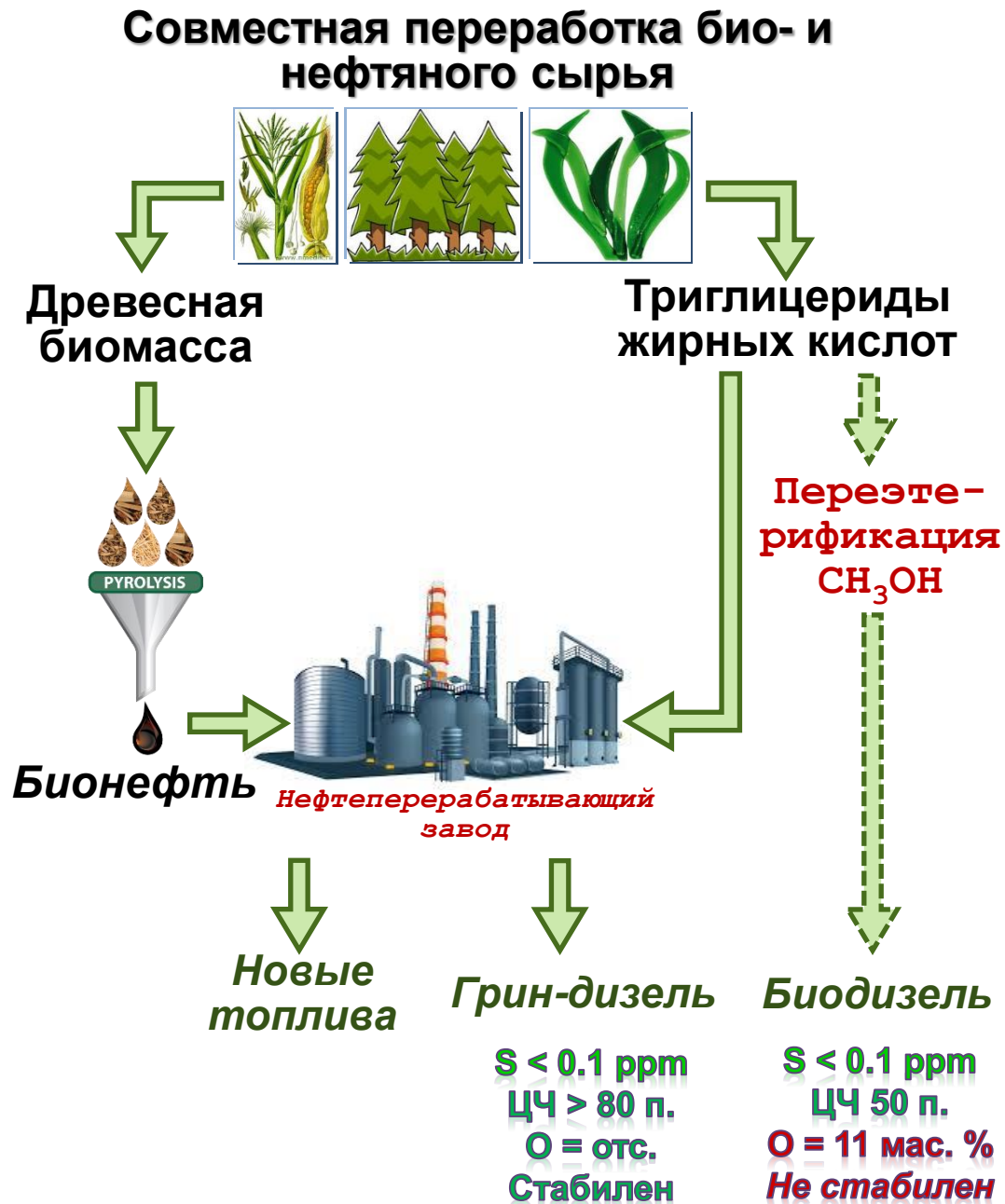
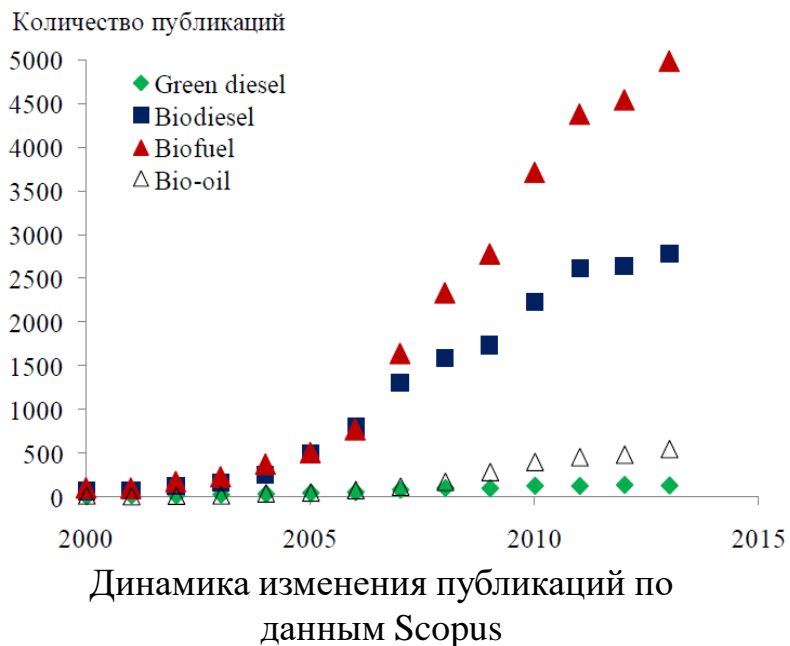
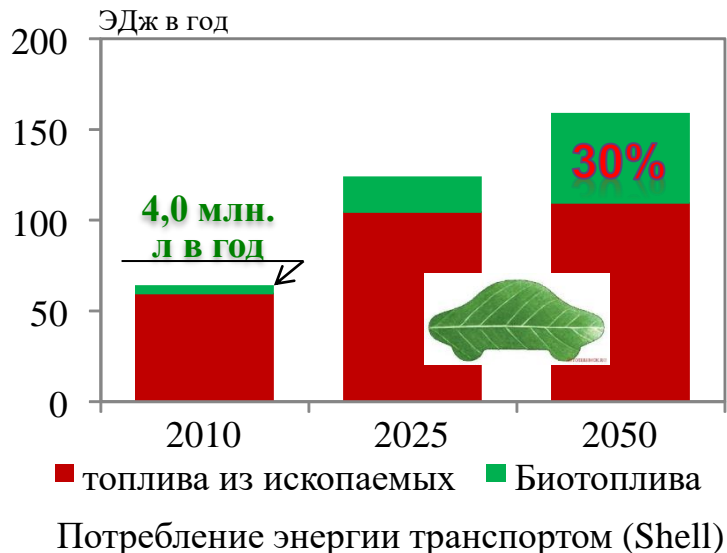
## Ускоренная дезактивация

$t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1.5\text{ МПа}$ ,  $K = 200\ \text{мл/л}$ , 24 ч.

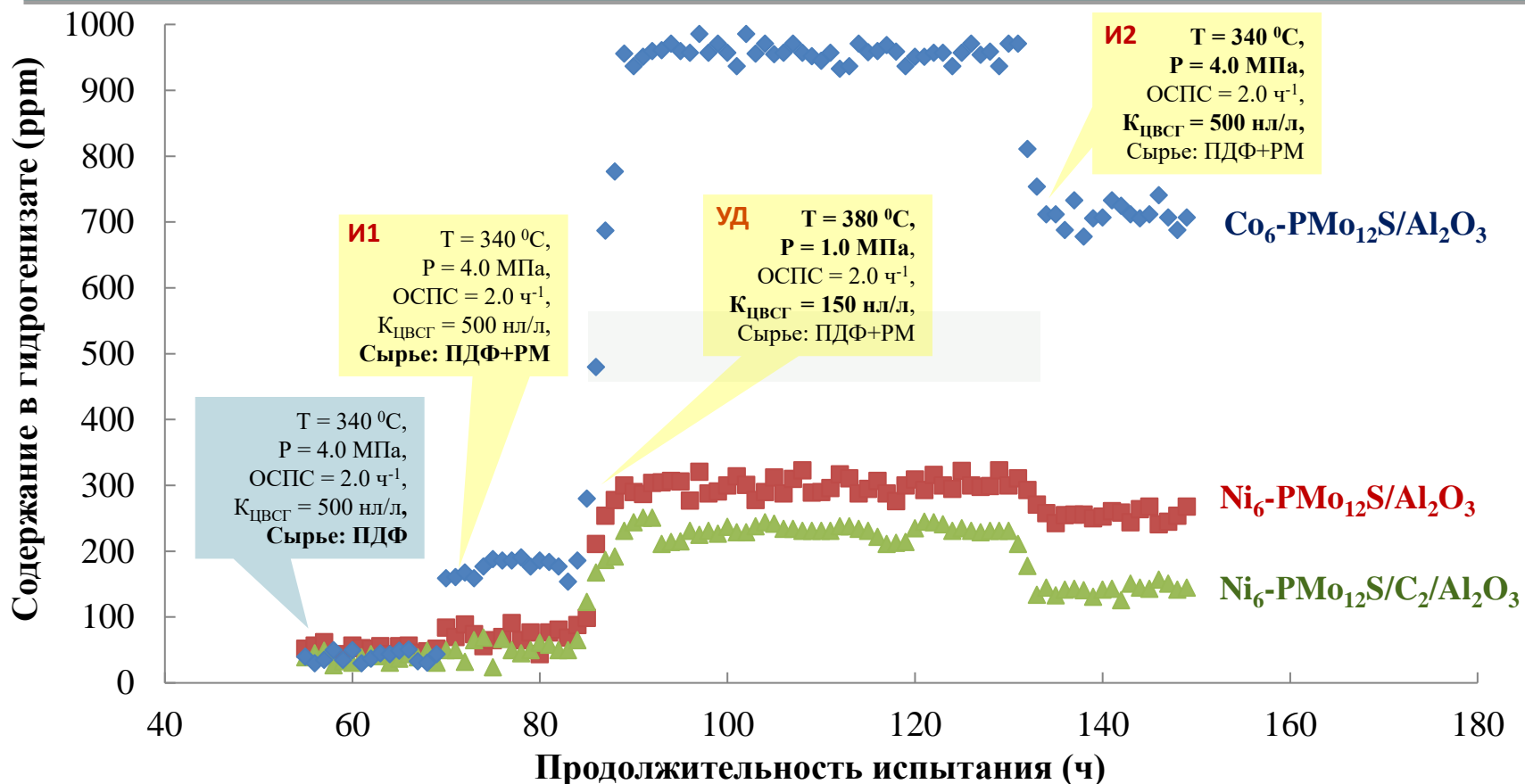
$$Dd_S = \left( - \frac{C_S^{\text{After AD}} - C_S^{\text{Before AD}}}{C_S^{\text{Before AD}}} \right) \cdot 100\%$$

где  $C_S^{\text{After AD}}$  – содержание серы в гидрогенезате после УД (ppm);  
 $C_S^{\text{Before AD}}$  – содержание серы в гидрогенезате до УД (ppm)

# Получение дизельных топлив при совместной переработке дизельных фракций и растительного масла (PM)



# Стабильность $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-PMo}_{12}\text{S}/\text{Sup}$ катализаторов в совместной ГО ПДФ и растительного масла (PM)



Результаты испытания на стабильность

Образец	Содержание серы, ppm		$Dd_S$ , (%)	Содержание кокса, % мас.	$Dd_S$ , (%) ПДФ + ЛГВП [1]
	до УД	после УД			
$\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$	170	710	318	7.3	15-30
$\text{Ni}_6\text{-PMo}_{12}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$	70	254	263	6.1	-
$\text{Ni}_6\text{-PMo}_{12}\text{S}/\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	50	142	184	5.7	-

- Степень дезактивации катализаторов в ГО ПДФ и РМ значительно выше, чем при изучение стабильности в ГО ПДФ и газойлей вторичных процессов (15-30%).
- $\text{CoMo}$  катализатор более существенно подвергается дезактивации, чем  $\text{NiMo}$  образцы.
- $\text{Ni}_6\text{-PMo}_{12}\text{S}/\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатор показал наибольшую стабильность среди изученных систем.

[1] P.A. Nikulshin et al. / Appl. Catal. B 158–159 (2014) 161

## Катализаторы гидроочистки нефтяных фракций, разработанные в СамГТУ

Марка Тип	Процесс	Внедрение (НПЗ, город)	Год
<i>HTRU-100 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Гидроочистка дизельных фракций. HTRU-104 (50 ppm) HTRU-115 (10 ppm)</i>	<i>Проведены испытания на промышленном сырье. Лабораторный регламент. Промышленное производство.</i>	<i>2009 2014</i>
<i>HTRU-200 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Гидроочистка бензина КК</i>	<i>Проведены испытания на промышленном сырье. Лабораторный регламент. Промышленное производство.</i>	<i>2013 2014</i>
<i>HTRU-300 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Гидрооблагораживание масляного сырья, HTRU-307 HTRU-309</i>	<i>Проведены испытания на промышленном сырье. Лабораторный регламент. Промышленное производство.</i>	<i>2011 2014</i>
<i>HTRU-400 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Гидроочистка вакуумных фракций HTRU-404 HTRU-406</i>	<i>Разработаны составы и способы синтеза. Проведены испытания на промышленном сырье. Лабораторный регламент. Промышленное производство.</i>	<i>2012 2014</i>

*Организовано промышленное производство перечисленных катализаторов одним из российских производителей катализаторов*



**Спасибо за внимание**