

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Гидроочистка дизельной фракции нефти
на полиметаллических катализаторах**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы
направления 18.03.01 «Химическая технология»
Института Химии

Кудряшовой Веры Андреевны

Научный руководитель

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р. И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2016

Введение. Во многих странах мира, в настоящее время, нефтеперерабатывающая промышленность стоит перед проблемами, связанными с введением более строгих спецификаций на моторные топлива, вследствие ужесточения экологических требований. Особенно быстро меняются спецификации на бензин и дизельное топливо, как в государствах Евросоюза, так и в других странах, демонстрирующих высокие темпы экономического развития, вынуждая нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие компании вкладывать средства в совершенствование и развитие современных технологий переработки нефтяного и газового сырья.

Выпускная квалификационная работа посвящена решению проблемы по содержанию серосодержащих соединений в дизельной фракции нефти и разработке нового катализатора, проявляющего высокую каталитическую активность в процесса гидроочистки.

Актуальность работы. В последние годы в российской нефтеперерабатывающей промышленности возникла необходимость увеличения объемов производства малосернистых дизельных топлив. Производство дизельных топлив с содержанием серы менее 50 ppm в России (~ 7 тыс. т/сутки) обеспечивается преимущественно за счёт использования импортных катализаторов. Отсутствие технологий получения конкурентоспособных отечественных катализаторов для данных процессов создает в перспективе угрозу зависимости российской нефтеперерабатывающей отрасли от зарубежного рынка катализаторов.

В связи с этим актуальной проблемой является разработка новых методов приготовления катализаторов гидроочистки, позволяющих получать высококачественные дизельные топлива. Главным требованием к вновь разрабатываемым катализаторам является возможность получения малосернистого дизельного топлива.

Целью работы является исследование каталитической активности приготовленного алюмоникельмедномолибденового катализатора в процессе гидродесульфидирования дизельной фракции нефти и сравнение

разработанного катализатора с другими промышленными катализаторами гидроочистки.

Бакалаврская работа Кудряшовой Веры Андреевны «Гидроочистка дизельной фракции нефти на полиметаллических катализаторах» представлена на 50 страницах и состоит из двух глав:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Практическая часть.

Основное содержание работы. В *первой главе* выпускной квалификационной работы осуществлен поиск литературных данных, связанных с гидрогенизационными процессами, а также полное рассмотрение процесса гидроочистки.

Рассмотрено назначение, термодинамика, химизм и механизм процесса гидроочистки. Представлены реакции превращения серосодержащих, азотсодержащих, кислородсодержащих и металлосодержащих соединений. В процессе одновременно с реакциями сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений протекают многочисленные реакции превращения углеводородов:

- изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов;
- насыщение непредельных углеводородов;
- гидрокрекинг;
- гидрирование ароматических углеводородов и другие.

Приведена характеристика катализаторов гидроочистки, изучены их физические и химические свойства. Используемые в промышленных гидрогенизационных процессах катализаторы являются сложными композициями, в их состав входят, как правило, следующие компоненты:

- металлы VIII группы: никель, кобальт, иногда железо;
- оксиды или сульфиды VI группы: молибден, вольфрам, иногда хром;

- термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами;

- модификаторы.

Уделено внимание трем способам введения активных компонентов при получении катализаторов гидроочистки.

Приводятся параметры процесса, такие как температура, давление, объемная скорость подачи сырья и кратность циркуляция ВСТ, а также основные требования к катализаторам и методы испытаний гидрогенизата.

Таким образом, в первой главе выпускной квалификационной работы показано, что представляет собой процесс гидроочистки, какие реакции протекают и их механизм превращения на катализаторах, представляющие собой универсальную композицию – Co(Ni)Mo(W)S , на носителе, в качестве которого до настоящего времени применяют почти исключительно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Во второй главе выпускной квалификационной работы приведены результаты исследования по гидродесульфидирующей способности промышленных катализаторов марок HR-526 и DN-200, и подбор условий для проведения процесса на лабораторной установке проточного типа.

Таблица 1 – Результат гидроочистки дизельной фракции на катализаторе HR-526

№ опыта	Темп-ра, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α , %
			до опыта	после опыта	
1.	320	4	0,75	0,31	59
2.	340	4	0,75	0,15	81
3.	360	4	0,75	0,11	86

На основе полученных результатов построен график зависимости степени очистки дизельной фракции от температуры процесса.

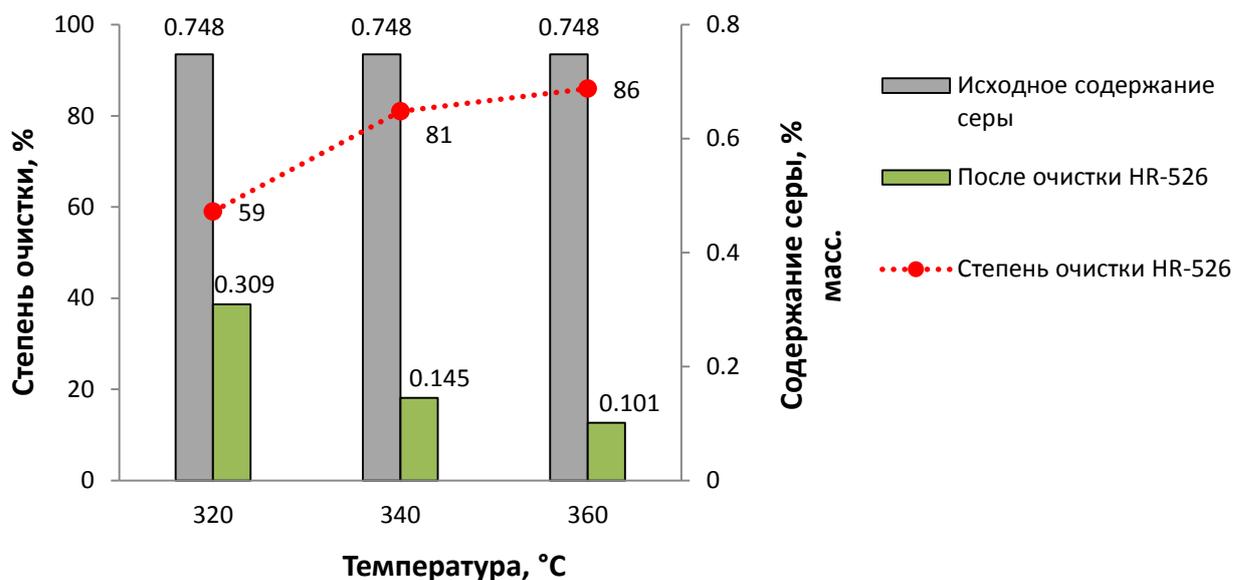


Рисунок 1 - Сравнение гидродесульфидирующих свойств промышленного катализатора HR-526 на дизельной фракции нефти с начальным содержанием серы 0,75 % масс.

Таблица 2 – Результат гидроочистки дизельной фракции на катализаторе DN-200

№ опыта	Температура °C	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α , %
			до опыта	после опыта	
1.	320	4	0,75	0,34	55
2.	340	4	0,75	0,25	67
3.	360	4	0,75	0,22	70

На основе полученных данных построен график зависимости степени очистки от температуры процесса.

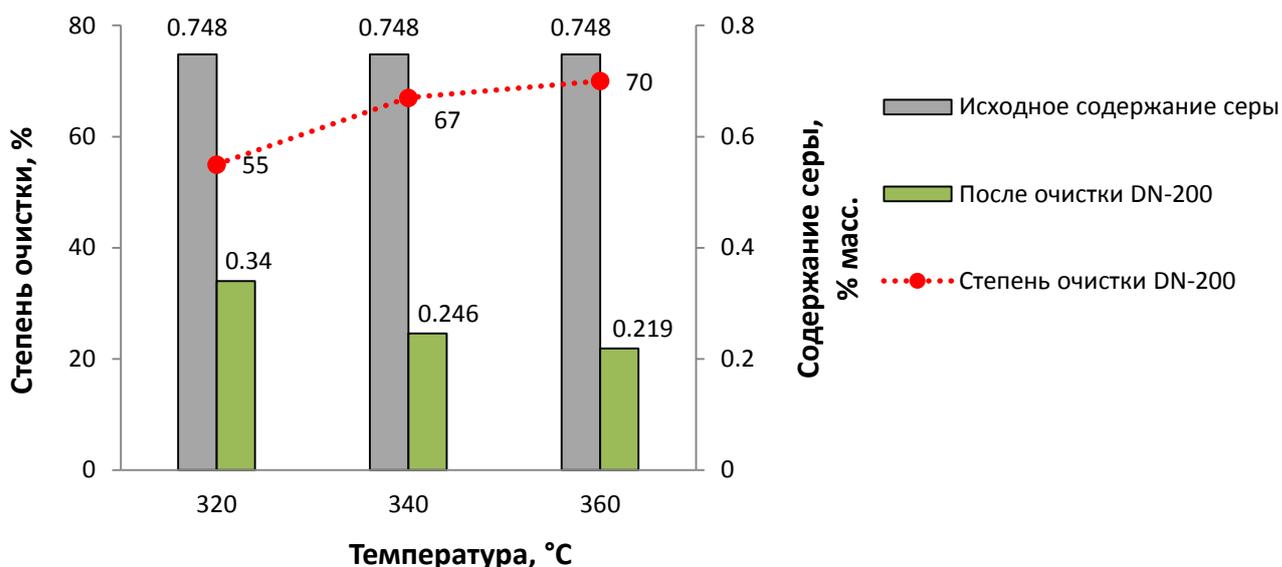


Рисунок 2 – Сравнение гидродесульфидирующих свойств промышленного катализатора DN-200 на дизельной фракции нефти с начальным содержанием серы 0,75 % масс.

Показано, что степень очистки фракции 180 – 350°С от соединений серы составляет 70 – 86 % и максимальные значения достигаются при $T = 360^{\circ}\text{C}$.

Решение актуальной проблемы повышения качества дизельного топлива связано в квалификационной работе с разработкой катализатора, который позволят получить высококачественное малосернистое дизельное топливо. Поэтому разработан полиметаллический Al-Ni-Cu-Mo катализатор на носителе ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Методом пропитки (с промежуточным прокаливанием в течение 2 ч. при температуре 600°C) последовательно нанесены триоксид молибдена, оксид никеля и оксид меди из солей $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\times 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\times \text{H}_2\text{O}$ соответственно. Массовая доля оксидов в катализаторе составила: 3 масс. % - NiO, 3 масс. % - CuO, 10 масс. % - MoO₃. Разработанный катализатор тестировался на дизельном топливе в интервале температур 320 – 360°С и с разной скоростью подачи сырья от 4 – 16 мл/ч (с шагом в 4 мл/ч).

Полученные результаты представлены в таблицах 3, 4 и на рисунках 3, 4.

Таблица 3 - Результат гидроочистки дизельной фракции на катализаторе Al-Ni-Cu-Mo при разной скорости подачи сырья

№ опыта	Темп-ра, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α, %
			до опыта	после опыта	
1.	360	4	0,75	0,12	84
2.	360	8	0,75	0,22	71
3.	360	16	0,75	0,31	57

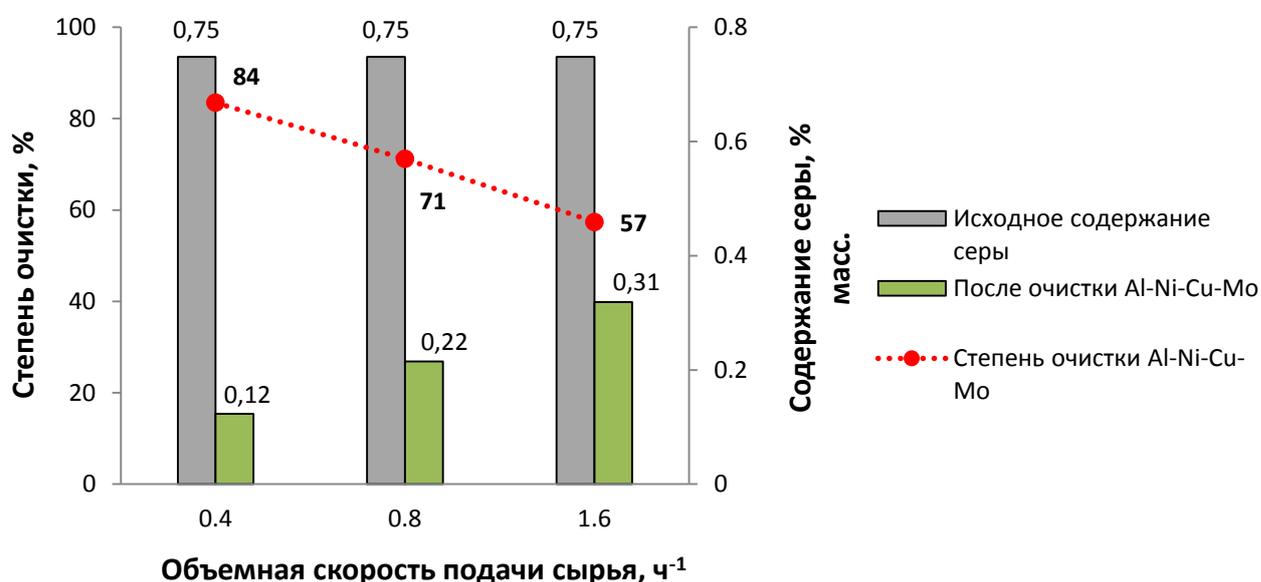


Рисунок 3 – Влияние объемной скорости подачи сырья на степень очистки дизельной фракции нефти при T = 360°С на Al-Ni-Cu-Mo катализаторе

Таблица 4 – Результат гидроочистки дизельной фракции на катализаторе по Al-Ni-Cu-Mo при разной температуре

№ опыта	Темп-ра, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α, %
			до опыта	после опыта	
1.	320	4	0,75	0,33	56

2.	340	4	0,75	0,28	63
3.	360	4	0,75	0,31	84

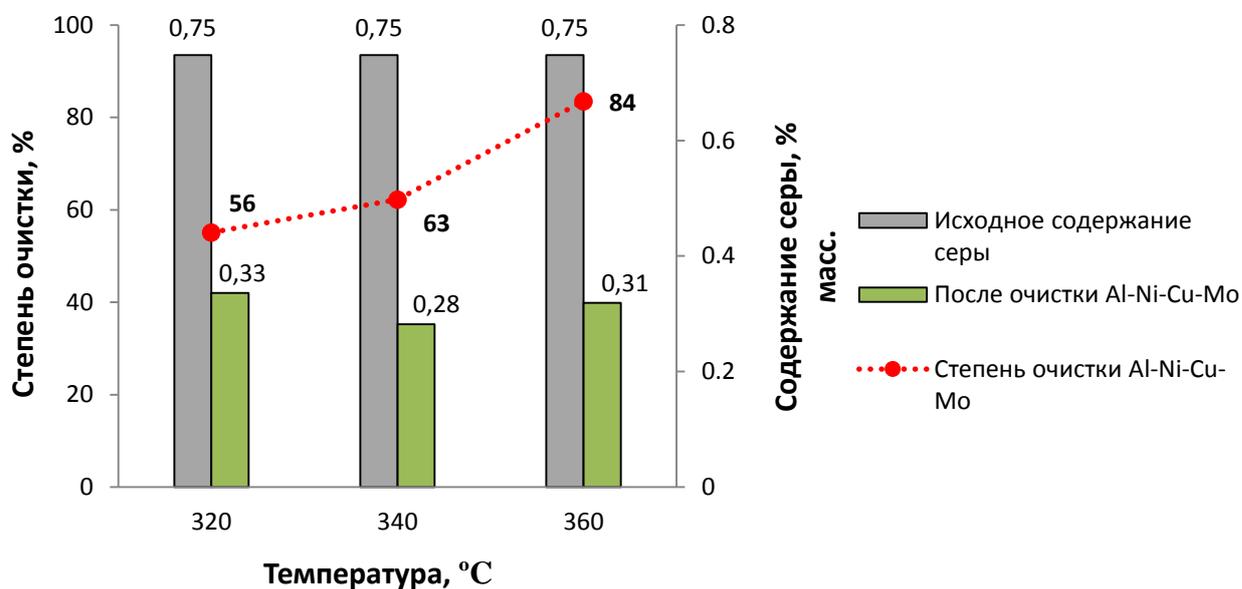


Рисунок 4 – Влияние температура на степень очистки дизельной фракции нефти при скорости подачи сырья 4 мл/ч на Al-Ni-Cu-Mo катализаторе

Наилучший результат гидродесульфидирующей активности Al-Ni-Cu-Mo катализатора достигнут при объемной скорости подачи сырья 0,4 ч⁻¹ и T = 360°C, степень очистки составляет 84 %.

Сравнительный анализ. Проведен сравнительный анализ разработанного 3% NiO, 3% CuO, 10% MoO₃/γ-Al₂O₃ катализатора с промышленными системами DN-200 и HR-526, которые широко используются на установках и блоках гидроочистки фракций нефти на ОАО «Куйбышевский НПЗ», ОАО «Саратовский НПЗ», ТОО «Атырауский НПЗ». Катализатор HR-526, используется преимущественно для очистки нефтяных фракций, полученных ректификацией нефти, с целью подготовки сырья процессов изомеризации, риформинга, каталитического крекинга. Катализатор DN-200 широко используют при предгидроочистке бензиновых фракций.

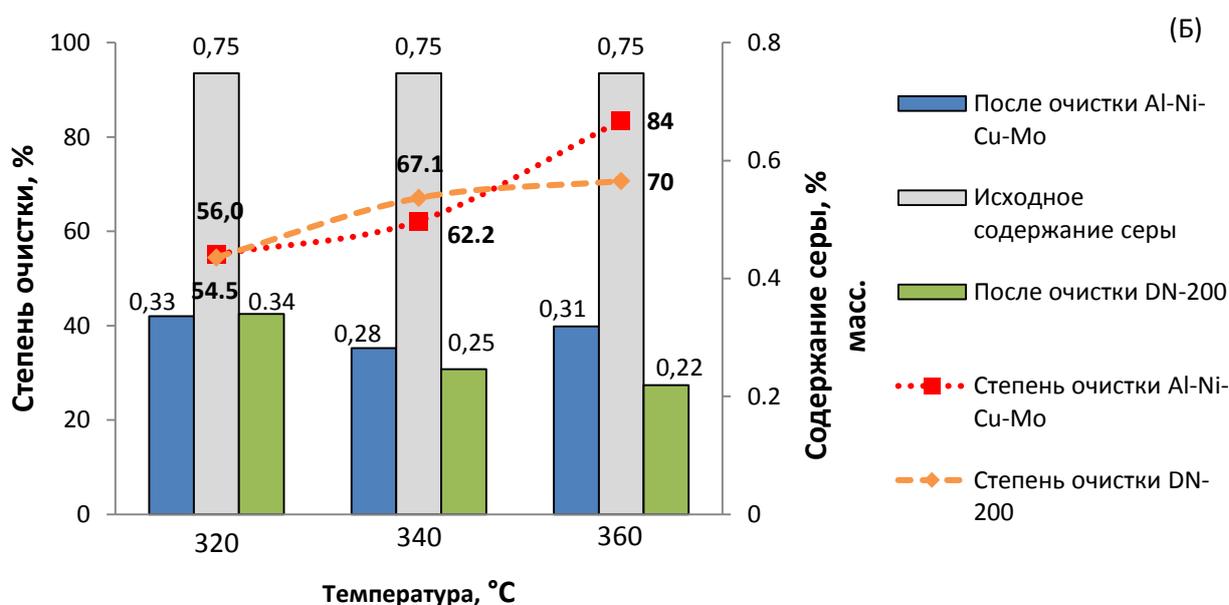
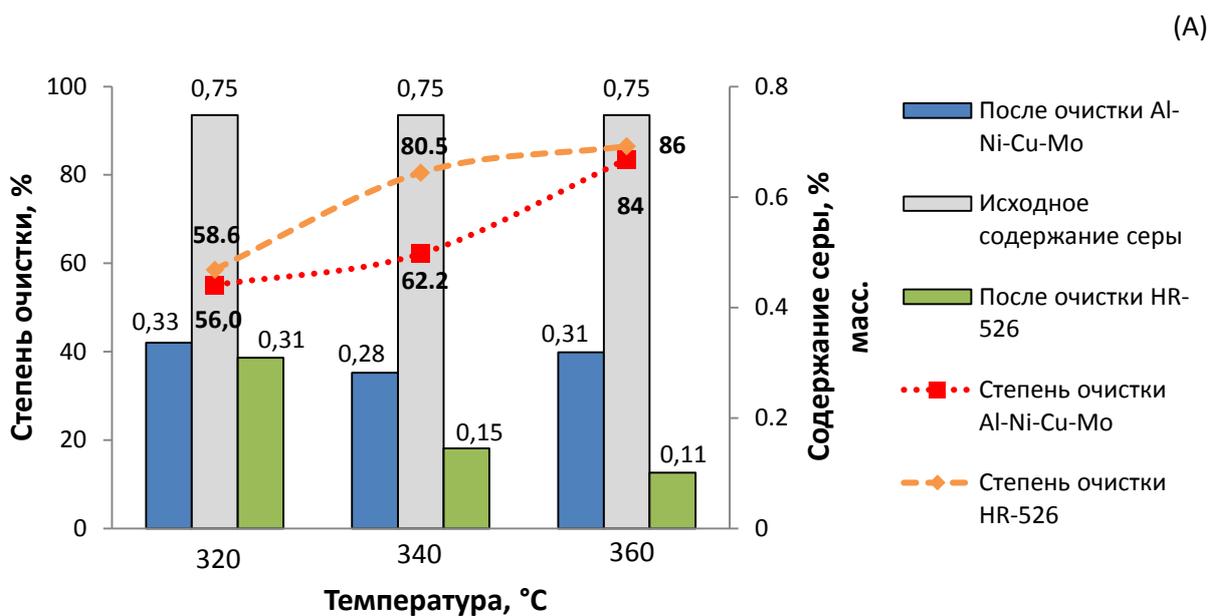


Рисунок 5 – Результаты сравнительного анализа гидродесульфидирующих свойств Al-Ni-Cu-Mo катализатора с: а) HR-526, б) DN-200

Полученные результаты по катализаторам Al-Ni-Cu-Mo, HR-526 и DN-200 выявили высокую степень гидрообессеривания при температуре 360°C. Максимальная степень очистки на указанных катализаторах составила 84 %, 86% и 70% соответственно.

Данные по активности катализатора 3% NiO, 3% CuO, 10% MoO₃/Al₂O₃ показывают, что разработанный катализатор проявил большую гидродесульфурирующую способность, степень очистки которого составила 84 % при остаточном содержании серосодержащих компонентов 0,33 % масс., что соответствует требованиям EN 590.

Заключение. В настоящее время ужесточились требования к товарным нефтепродуктам, в частности, по содержанию соединений серы в дизельном топливе. Поэтому возрастает актуальность вторичных процессов переработки фракций нефти и особенно процесса каталитической гидроочистки, который осуществляется в присутствии многокомпонентных каталитических систем. Таким образом, по итогам выпускной квалификационной работы можно сделать следующие выводы:

1. Проведены исследования каталитической активности полиметаллических катализаторов гидроочистки дизельной фракции нефти: Ni-Cu-Mo-Al (лабораторный), HR-526 и DN-200 (промышленные) в интервале температур 320-360°C в токе водорода при давлении 1 атм.

2. Показано, что степень очистки фракции 180 – 350°C от соединений серы составляет 70 – 86 % и максимальные значения достигаются при T=360°C. Разработан полиметаллический алюмоникельмедномолибденовый катализатор (Al-Ni-Cu-Mo/ γ -Al₂O₃), содержащий, масс. % 3 NiO, 3 CuO, 10 MoO₃, проявляющий высокую гидродесульфурирующую активность 84 % в интервале температур 320-360°C.

3. Сравнительный анализ разработанного катализатора с промышленными образцами HR-526 и DN-200 показал, что 3Ni-3Cu-10Mo/ Al₂O₃ не уступает по гидродесульфурирующей активности промышленным катализаторам гидроочистки. В высокотемпературной области протекания процесса (360°C) он активнее катализатора DN-200 на 14%, что позволяет рекомендовать его к промышленным испытаниям.