

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

Каталитическая гидроочистка бензиновой фракции

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»
код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Зими́на Андре́я Алекса́ндровича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р. И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р. И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2017 г.

Введение

Основными направлениями развития нефтеперерабатывающей отрасли Российской Федерации является повышение эффективности использования нефти в нефтеперерабатывающей промышленности, обеспечение дальнейшего углубления ее переработки, сокращения потерь нефти, повышение качества выпускаемых нефтепродуктов.

Решение этих задач в то время, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых, высокосернистых нефтей, а в последнее время нефтей с высоким содержанием парафиновых углеводородов, требует коренного технического переоснащения нефтеперерабатывающей промышленности. Один из наиболее успешных путей снижения содержания серы бензиновой фракции – это гидрогенизационные процессы[1]. К гидрогенизационным процессам относятся:

- гидроочистка топливных и масляных фракций с целью удаления гетеросоединений, непредельных углеводородов, при более жестких режимах – частичного гидрирования ароматических углеводородов;
- гидрообессеривание и гидродеметаллизация тяжелых нефтяных остатков с целью получения малосернистых котельных топлив или сырья для последующей глубокой переработки (например, каталитического крекинга);
- гидрокрекинг вакуумных газойлей и тяжелых нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти и расширения ресурсов моторных топлив[2,3].

Необходимость улучшения качества моторных топлив вызвана возросшей потребностью в нефтепродуктах высокого качества в связи с расширяющейся механизацией и ужесточенными требованиями к защите окружающей среды, экономией природных ресурсов нефти, которая достигается за счет сокращения удельных расходов топлив двигателями.

В свою очередь в быстроразвивающейся нефтепереработке необычно широко стали использовать каталитические процессы вначале гидроочистки топливных фракций, затем деструктивной гидрогенизации высококипящих дистиллятов и остатков нефти под названием гидрокрекинг.

Веской причиной интенсивного развития гидрокаталитических процессов в послевоенной нефтепереработке нашей страны и мира явилось непрерывное увеличение в общем, балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей при одновременном ужесточении экологических требований к качеству товарных нефтепродуктов.

В связи с этим, актуальной проблемой является разработка новых высокоактивных катализаторов гидроочистки, позволяющих получать высококачественные продукты.

Задачи процессов гидрооблагораживания весьма разнообразны. Моторные топлива подвергают гидроочистке с целью удаления гетероорганических соединений серы, азота, кислорода, галогенов, металлов и гидрирования непредельных углеводородов, тем самым улучшая эксплуатационные характеристики. В частности, гидроочистка позволяет уменьшить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к образованию осадков, уменьшить количество токсичность газовых выбросов в окружающую среду. Глубокую гидроочистку бензиновых фракций проводят для защиты платиновых катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями. В результате гидрообессеривания вакуумных газойлей - сырья каталитического крекинга повышается выход и качество продуктов крекинга и значительно сокращается загрязнение атмосферы окислами серы[4].

Целью выпускной квалификационной работы являлось создание катализаторов гидроочистки бензиновой фракции нефти на основе оксидов никеля, меди и молибдена, нанесенных на оксид алюминия, а так же исследование их гидродесульфидирующей способности на лабораторной каталитической установке проточного типа.

Основное содержание работы

Для приготовления катализаторов гидроочистки была выбрана универсальная композиция $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Такая система универсальна и способна менять активность и селективность катализатора в зависимости от способа синтеза, введения различных модифицирующих добавок [5]. Для приготовления катализаторов, был использован метод пропитки носителя, т.к. он обладает относительной простотой, меньшим количеством вредных отходов и более эффективным использованием активных компонентов. Недостатком приготовления трехслойных катализаторов является то, что при нанесении каждый последующий компонент может не адсорбироваться в достаточном количестве на поверхность носителя, так как его поверхность занята предыдущим слоем. Для того чтобы минимизировать этот фактор активные компоненты наносились на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в трех разных последовательностях. Таким образом, в готовом катализаторе каждый из компонентов находится «сверху» носителя, что обеспечивает наиболее полный контакт сырья с тремя компонентами. Для приготовления полиметаллических катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в разной последовательности были нанесены оксиды металлов: меди, никеля и молибдена. Для этого были использованы их соли: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$. Состав полученных катализаторов $\text{Cu}(2\%)\text{Ni}(3\%)\text{Mo}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}(4\%)\text{Ni}(3\%)\text{Mo}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Для приготовления однокомпонентных катализаторов на равные части $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наносилось по одному компоненту, после чего полученные однослойные катализаторы смешивались в один так, что конечный катализатор – это смесь из трех равных частей однокомпонентных катализаторов. Полученные катализаторы имеют следующий состав - $\text{Cu}(2\%)\text{Ni}(3\%)\text{Mo}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}(4\%)\text{Ni}(3\%)\text{Mo}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Для того чтобы удостовериться, что на носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ «село» нужное количество активного компонента, перед пропиткой были приготовлены

растворы солей с различной концентрацией. После, с помощью фотоколориметра КФК-2 были определены оптические плотности для каждого раствора солей и по зависимости концентрации от оптической плотности (D) были построены калибровочные графики [6]. После пропитки носителя, остаток раствора помещали в фотоколориметр и измеряли его оптическую плотность. По построенным графикам, зная D раствора, определяли его концентрацию. По разнице двух концентраций нашли проценты осаждения солей, которые приведены на графике и в таблице 1.

Таблица 1. состав катализаторов после пересчета

	CuO на носителе		NiO на носителе		MoO3 на носителе	
	% осаждения на Al ₂ O ₃	% в составе кат-ра	% осаждения на Al ₂ O ₃	% в составе кат-ра	% осаждения на Al ₂ O ₃	% в составе кат-ра
АКНМКПН (CuO-2%)	87,69	1,79	93,16	2,79	82,69	8,27
АКНМКПН (CuO-4%)	90,17	3,62	93,11	2,79	84,39	8,44
АКНМКОС (CuO-2%)	90,05	1,80	95,4	2,86	83,50	8,35
АКНМКОС (CuO-4%)	95,00	3,8	95,4	2,86	90,8	9,08

После определения действительного состава катализаторов отклонение от расчетных значений составило 12,4%. Составы катализаторов соответственно равны:

- АМНМКПН - Cu(1,79%)Ni(2,79%)Mo(8,27%)/Al₂O₃ и Cu(3,62%)Ni(2,79%)Mo(8,44%)/Al₂O₃

- АМНМКОС - $\text{Cu}(1,8\%)\text{Ni}(2,86\%)\text{Mo}(8,35\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}(3,8\%)\text{Ni}(2,86\%)\text{Mo}(9,08\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$

Для исследования активности катализаторов была проведена серия опытов по гидроочистке бензиновой фракции на установке проточного типа (рис. 2), в интервале температур 320 - 360°C, с шагом в 20 °С, при скорости подачи водорода 6 л/ч. Длительность опыта 1 ч., с предварительной активацией в токе водорода в течение 2 ч., скорость подачи сырья 8 мл/ч, начальное содержание серы 0,2709 % масс.

Основным показателем оценки активности катализаторов являлась гидродесульфидирующая способность, т.е. степень очистки углеводородной смеси.

По разнице содержания серы в бензине до и после гидроочистки были определены степени очистки топлива при разных температурах процесса. Концентрация серы определялась методом ускоренного определения серы (ГОСТ 1437-75) [21].

Сущность метода заключается в сжигании нефтепродукта в струе воздуха с последующим улавливанием образующихся сернистого и серного ангидридов растворами перекиси водорода с серной кислотой, с последующим титрованием раствором гидроксида натрия [22].

Степень очистки дизельной фракции рассчитывалась по формуле:

$$\frac{C_{н.} - C_{к.}}{C_{н.}} \times 100\% = \alpha, \text{ где}$$

$C_{н.}$ - концентрация серы в неочищенном топливе;

$C_{к.}$ - концентрация серы в очищенном топливе.

Гидроочистка с помощью АМНМКПН(CuO-2%) показала его высокую активность в реакциях гидродесульфидирования. Степень очистки бензиновой фракции при этом составила:

- При 320 °С из бензина удаляется 81,9860 % сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,0488 % масс.
- При 340 °С из бензина удаляется 93,9830 % сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,0163% масс.
- При 360 °С из бензина удаляется 99,0033 % сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,0027% масс.

Следующая серия опытов была проведена АКНМКОС(CuO-2%). Как и первый катализатор он показывает высокую активность в реакциях деструкции связей C–S. Степень очистки бензиновой фракции при этом составила:

- При 320 °С из бензина удаляется 88,0030 % сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,0325% масс.
- При 340 °С из бензина удаляется 93,9830 % сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,0163% масс.
- При 360 °С из бензина удаляется 99,0033 % сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,0027% масс.

Из полученных данных видно, что АКНМКОС(CuO-2%) по сравнению с АКНМКПН(CuO-2%) более активен при низких температурах, так при 320 °С степень очистки увеличилась на 6,0170%.

Исследование гидродесульфидирующей способности АКНМКПН(CuO-4%) выявило снижение активности катализатора при всех температурах процесса по сравнению с предыдущими образцами.

- При 320 °С из бензина удаляется 63,0122 % масс. сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,1002 % масс.
- При 340 °С из бензина удаляется 70,9856 % масс. сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,0786 % масс.

- При 360 °С из бензина удаляется 83,4256 % масс. сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,0449 % масс.

Так же как и третий по счету катализатор, АКНМКОС(CuO-4%) уступает первым двум катализаторам по степени очистки бензина от серы. При исследовании катализатора получены следующие данные:

- При 320 °С из бензина удаляется 65,0055 % масс. сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,0948 % масс.
- При 340 °С из бензина удаляется 76,0059 % масс. сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,0650 % масс.
- При 360 °С из бензина удаляется 84,9022 % масс. сернистых соединений. Остаточное содержание серы 0,0409 % масс.

Отличие двух последних катализаторов состоит в том, что в их составе содержится 4% CuO, из этого можно сделать вывод, что увеличение оксида меди в составе катализатора до 4 % масс. ухудшает его гидродесульфидирующую способность.

Данные по активности однокомпонентного Cu(1,8)Ni(2,86)Mo(8,35)/Al₂O₃ показывают, что разработанный катализатор проявил наибольшую гидродесульфидирующую способность, максимальная степень очистки которого при температуре 360°С составила 99,0033 % при остаточном содержании серосодержащих компонентов 0,0027% масс., что соответствует требованиям EN 228-2004.

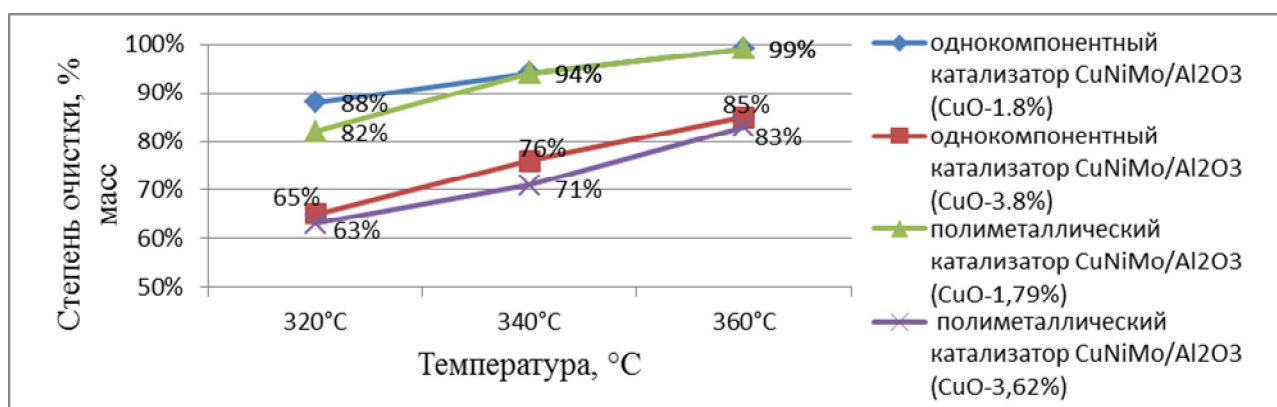


Рис.1 – степени очистки бензиновой фракции различными катализаторами.

Разработанные катализаторы могут рассматриваться в качестве катализаторов глубокой гидроочистки бензиновых фракций для защиты платиновых катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями и для улучшения качества моторных топлив.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны и исследованы катализаторы: два алюмомедьникельмолибденовых катализатора с послойным нанесением активных компонентов на носитель АМНМКПН ($\text{CuO-2\%}_{\text{р.з.}}$) и АМНМКПН ($\text{CuO-4\%}_{\text{р.з.}}$) и два алюмомедьникельмолибденовых катализатора с нанесением активных компонентов в один слой АМНМКОС ($\text{CuO-2\%}_{\text{р.з.}}$) и АМНМКОС ($\text{CuO-2\%}_{\text{р.з.}}$).
2. В ходе серии опытов изучено влияние содержания оксида меди на активность катализаторов. Из полученных данных видно что катализаторы с содержанием оксида меди 2% проявляют большую гидродесульфидирующую активность, чем катализаторы, имеющие в своём составе 4% оксида меди.
3. Исследование способа нанесения активных компонентов на носитель показало, что активность катализаторов с послойным нанесением активных компонентов практически не отличается от катализаторов с нанесением активных компонентов в один слой.
4. Наилучший гидродесульфидирующую способность проявил АМНМКОС ($\text{CuO-2\%}_{\text{р.з.}}$), максимальная степень очистки, которого при температуре 360°C составила 99,0033 % при остаточном содержании серосодержащих компонентов 0,0027% масс.
5. Каталитические системы АМНМКПН ($\text{CuO-2\%}_{\text{р.з.}}$) и АМНМКОС ($\text{CuO-2\%}_{\text{р.з.}}$) могут рассматриваться в качестве катализаторов глубокой гидроочистки бензиновых фракций для защиты платиновых катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями.
6. По полученным данным опубликована статья Зимин А.А., Карелов Д.С., Кузьмина Р.И. Приготовление и исследование свойств $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора для гидроочистки дизельных фракций //Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XI Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2016.- С. 110-116 [9].

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов/ С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
2. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2-я. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов/ Е.В. Смидович. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1980. – 382 с.
3. Аспель, Н.В. Гидроочистка моторных топлив / Н.В. Аспель, Г.Г. Демкина. – М.: Химия, 1977. – 160 с.
4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/ Н.Б. Варгафтик. – М: Химия, 1958, 708 с.
5. Пимерзин А.А. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций/ Пимерзин, А.А. Н.Н. Томина, И.К. Моисеев //Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Том LII, №4. – С. 41-52.
6. Крысанова Т.А. Аналитическая химия. Учебно-методическое пособие для вузов/ Крысанова Т.А., Воронюк И.В., Шкутина И.В. - Издательскополиграфический центр Воронежского государственного университета, 2011. – 98 с.
7. Дияров И.Н. «Химия нефти» руководство к лабораторным занятиям // Дияров И.Н., Хамидуллин Р.Ф., Солодова Н.Л – Ленинград «Химия» 1990г. – 240 с.
8. ГОСТ 1437-75 – Ускоренный метод определения серы.- Взамен ГОСТ 1437-56; Введ. 1975 - 0.5 – 19 . – Москва: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР, 1975. – 7 с.
9. Зимин А.А., Карелов Д.С., Кузьмина Р.И. Приготовление и исследование свойств $CuNiMo/Al_2O_3$ катализатора для гидроочистки дизельных фракций //Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XI Всерос. конф. молодых ученых с

международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2016.-
С. 110-116.