

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

Полиметаллические катализаторы гидроочистки углеводородов

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности

Института химии

Карелова Дмитрия Сергеевича

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, 2017

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нефтеперерабатывающая промышленность, вследствие ужесточения экологических требований, стоит перед проблемами, связанными с введением более строгих стандартов на моторные топлива по содержанию серы. Поэтому повышение качества моторных топлив является особенно важной задачей в нефтепереработке.

В России, согласно Постановлению Правительства РФ года допускается выпуск в оборот автомобильного бензина следующего качества: Евро 4 с содержанием серы 50ppm — до 31 декабря 2014 г.; Евро 5 с содержанием серы 10ppm — срок не ограничен [1, 2].

В связи с тем, что качество сырья снижается, а требования к топливу становятся жестче, важную роль в переработке нефти занимает процесс гидроочистки.

Актуальность работы. На сегодняшний день глубокая гидроочистка нефтяных фракций с целью получения чистых топлив возможна только в присутствии высокоэффективных катализаторов. В связи с этим актуальной проблемой является разработка катализаторов гидроочистки, позволяющих получать высококачественные дизельные топлива. Главным требованием к вновь разрабатываемым катализаторам является возможность получения малосернистого дизельного топлива.

Долгое время катализаторы гидроочистки основаны на универсальной композиции - $\text{Co(Ni)Mo(W)S/Al}_2\text{O}_3$. Такая система позволяет в широких пределах менять активность и селективность катализатора [3].

Целью бакалаврской работы является создание высокоактивных катализаторов, содержащих никель, медь и молибден, нанесенных на оксид алюминия, для гидроочистки дизельной фракции нефти.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- Разработать катализаторы с различным содержанием активных компонентов;

- Провести исследование гидродесульфидирующей активности разработанных катализаторов;
- Провести сравнительный анализ разработанных катализаторов с промышленным аналогом DN-200;
- Исследовать влияние количества оксида меди на гидродесульфидирующую способность катализатора при очистке дизельной фракции.

Бакалаврская работа Карелова Дмитрия Сергеевича «Полиметаллические катализаторы гидроочистки углеводородов» представлена на 44 страницах и состоит из двух глав:

Глава 1 – Литературный обзор.

Глава 2 – Практическая часть.

Основное содержание работы. В первой главе бакалаврской работы выполнен обзор научной литературы по гидрокаталитическим процессам и катализу в нефтепереработке.

Рассмотрен процесс гидроочистки дизельных фракций нефти. Изучены основные реакции процесса, а также механизм гидроочистки [4].

Приведены данные о составах катализаторов гидроочистки. Современные промышленные катализаторы гидроочистки – это сложная система, состоящая обычно из:

- металлов VIII группы: платина, никель, палладий, кобальт, железо;
- оксидов и сульфидов VI группы: молибден, вольфрам, реже хром;
- термостойких носителей с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами;
- модификаторов.

Сочетание всех компонентов, позволяет сделать катализатор наиболее эффективным в процессе гидроочистки [5].

Рассмотрены характеристики наиболее распространенных катализаторов гидроочистки, таких как: АМН, АМКН, АКМ, АНМС.

Описаны основные способы нанесения активных компонентов на носитель при приготовлении катализаторов гидроочистки. Можно выделить три способа введения активных компонентов при получении катализаторов гидроочистки: пропитка, соэкструзия, соэкструзия + пропитка [6].

Приведены данные о способах сульфидирования катализатора, для повышения его активности.

Рассмотрены основные параметры процесса. Показаны зависимости степени очистки от различных параметров процесса: температура, давление, кратность циркуляции ВСТ, объемная скорость подачи сырья [7].

Во второй главе бакалаврской работы приведены данные по приготовлению четырех катализаторов гидроочистки. Были приготовлены два трехкомпонентных катализатора $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuO -4%) и $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuO -2%) и два однокомпонентных катализатора с различным содержанием меди.

Трехкомпонентные катализаторы приготовлены методом пропитки с промежуточным прокаливанием в течение 2 ч. при температуре 600°C . Минус метода многократной пропитки заключается в том, что при нанесении каждый последующий компонент может не адсорбироваться в достаточном количестве на поверхность носителя, так как его поверхность занята предыдущим слоем. Для нивелирования данного фактора катализаторы представляют собой смесь трех различных катализаторов, каждый из которых отличается порядком нанесения активных компонентов. Таким образом, в готовом катализаторе каждый из компонентов находится «сверху» носителя, что обеспечивает наиболее полный контакт сырья с тремя компонентами.

Для приготовления однокомпонентных катализаторов использовались те же соли, что и для трехкомпонентных катализаторов. В качестве носителя использовался также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На оксид алюминия наносилось по одному компоненту, после чего полученные однокомпонентные катализаторы смешивались в один так, что

конечный катализатор – это смесь из трех равных частей однокомпонентных катализаторов.

Таблица 1 – Составы катализаторов $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CuO}-2\%)$ и $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CuO}-4\%)$

$\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CuO}-2\%)$			
Активный компонент	CuO	NiO	MoO ₃
Массовая доля оксидов Me, % масс.	2	3	10
$\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CuO}-4\%)$			
Активный компонент	CuO	NiO	MoO ₃
Массовая доля оксидов Me, % масс.	4	3	10

Таблица 2 – Состав однокомпонентных катализаторов

Катализаторы	Составы частей катализаторов					
	CuO, %масс	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, %масс	NiO, %масс	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	MoO ₃ , %масс	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, %масс
Однокомпонентный CuO-4%	4	96	3	97	10	90
Однокомпонентный CuO-2%	2	98	3	97	10	90

Для исследования активности катализаторов была проведена серия опытов по гидроочистке дизельной фракции на установке проточного типа, в интервале температур 320 - 360°C, с шагом в 20 °C, 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.

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

Полученные результаты исследований были занесены в таблицы, представленные ниже (таблицы 3-6).

Таблица 3 – Экспериментальные данные по катализатору CuNiMo/Al₂O₃ (CuO-2%) при разной температуре

№ опыта	Темп-ра, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α, %
			до опыта	После опыта	
1.	320	8	0,72	0,21	71
2.	340	8	0,72	0,18	75
3.	360	8	0,72	0,13	82

Таблица 4 – Экспериментальные данные по катализатору CuNiMo/Al₂O₃ (CuO-4%) при разной температуре

№ опыта	Темп-ра, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α, %
			до опыта	после опыта	
1.	320	8	0,72	0,16	77
2.	340	8	0,72	0,14	80
3.	360	8	0,72	0,10	86

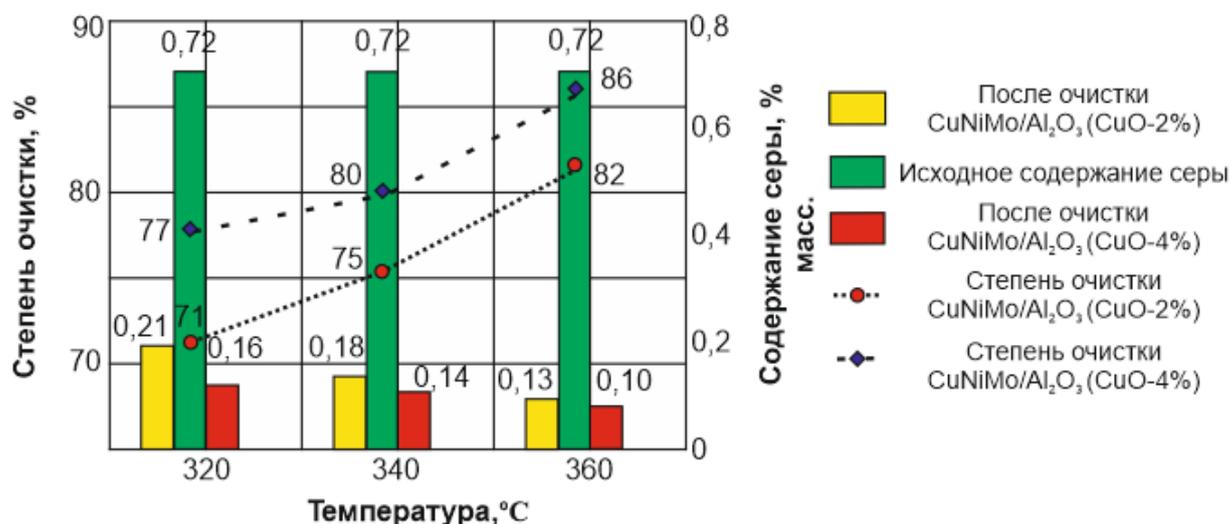


Рисунок 1- Сравнительный анализ гидродесульфидирующей способности катализаторов CuNiMo/Al₂O₃(CuO-4%) и CuNiMo/Al₂O₃(CuO-2%)

Анализ результатов показал, что разработанные трехслойные катализаторы проявили высокую активность. Наилучшие результаты были достигнуты при

температуре 360°C. Катализатор CuNiMo/Al₂O₃ (CuO-4%) показал несколько большую активность, так при равных параметрах процесса степень очистки выше на 4-6%.

Таблица 5– Экспериментальные данные по однокомпонентному CuO-4% катализатору при разной температуре

№ опыта	Темп-ра, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α, %
			До опыта	после опыта	
1.	320	8	0,72	0,43	40
2.	340	8	0,72	0,25	65
3.	360	8	0,72	0,16	77

Таблица 6– Экспериментальные данные по однокомпонентному CuO-2% катализатору при разной температуре

№ опыта	Темп-ра, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α, %
			До опыта	После опыта	
1.	320	8	0,72	0,46	36
2.	340	8	0,72	0,43	40
3.	360	8	0,72	0,32	55

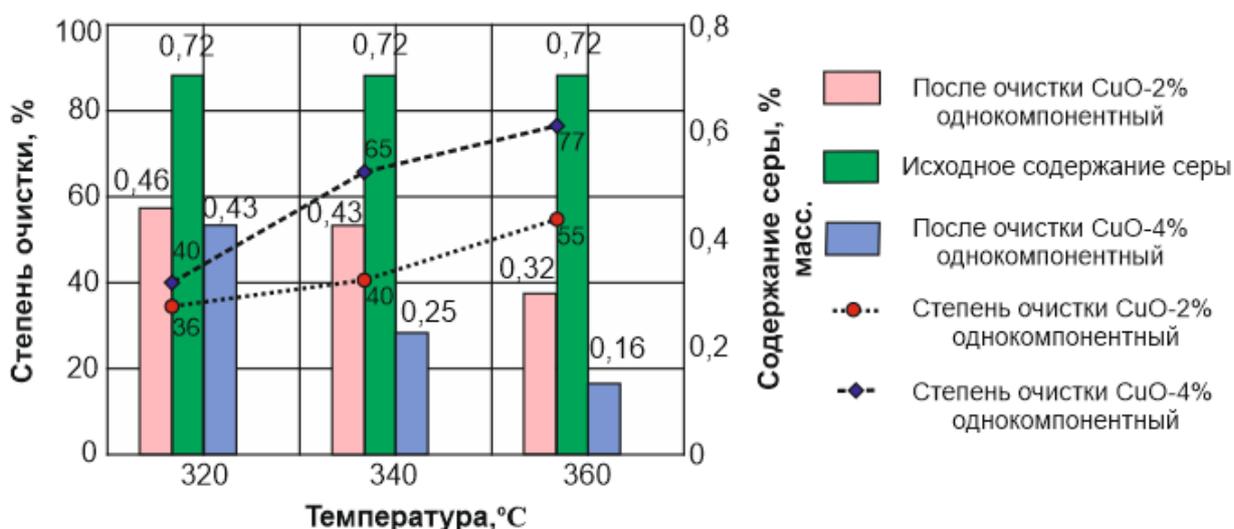


Рисунок 2- Сравнительный анализ гидродесульфидирующей способности однокомпонентных катализаторов

Результаты показали что, однокомпонентный катализатор CuO-4% проявляет значительно большую активность при температуре 360°C, чем однокомпонентный катализатор CuO-2%. При этом со снижением температуры разница в активности уменьшается.

Проведено исследование активности промышленного катализатора DN-200. Также как и на CuNiMo/Al₂O₃ катализаторе, на DN-200 была проведена серия опытов при тех же условиях.

Таблица 7– Экспериментальные данные по катализатору DN-200 при разной температуре

№ опыта	Темп-ра, °C	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α, %
			До опыта	после опыта	
1.	320	8	0,72	0,24	67
2.	340	8	0,72	0,19	73
3.	360	8	0,72	0,15	79

Проведен сравнительный анализ разработанных трехкомпонентных катализаторов с промышленным катализатором DN-200. Сравнительные анализы представлены на рисунках 3 и 4.

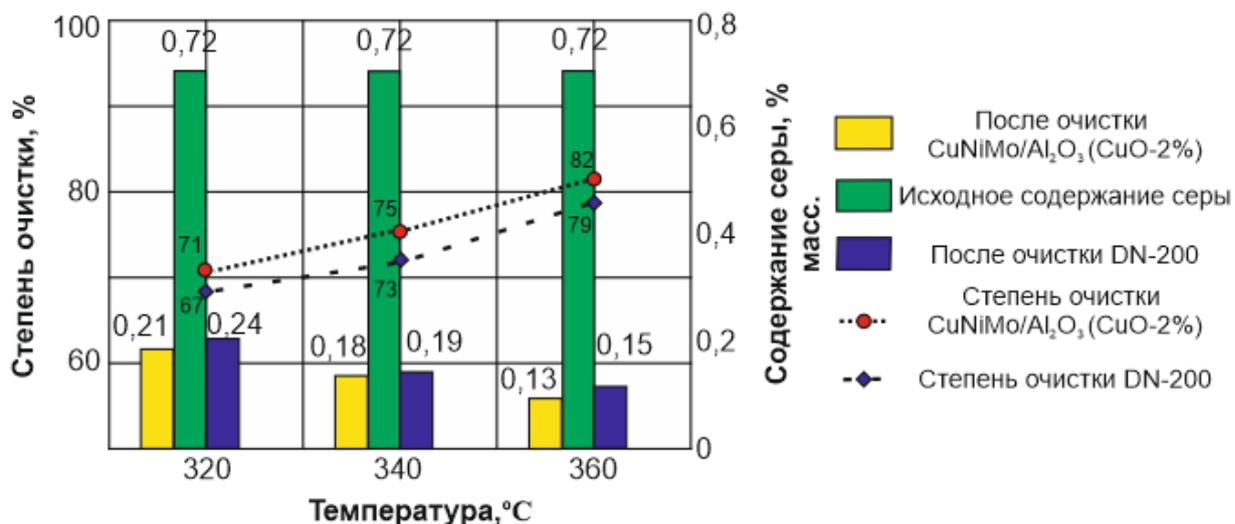


Рисунок 3- Сравнительный анализ гидродесульфидирующей способности катализаторов CuNiMo/Al₂O₃(CuO-2%) и DN-200

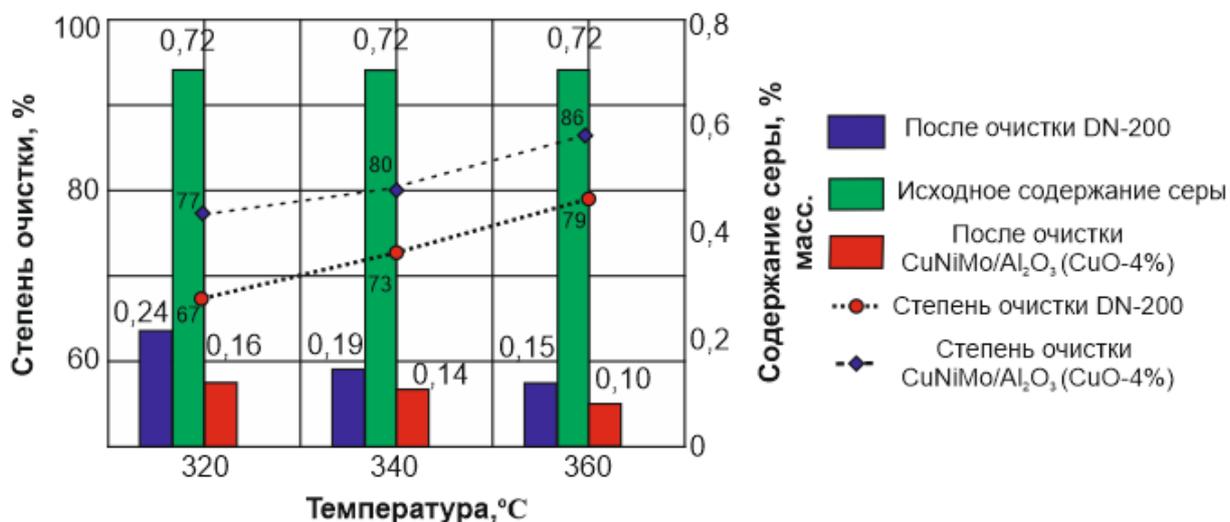


Рисунок 4- Сравнительный анализ гидродесульфидирующей способности катализаторов CuNiMo/Al₂O₃(CuO-4%) и DN-200

В ходе экспериментов было установлено, что разработанные катализаторы показывают высокую степень гидрообессеривания, сравнимую с промышленным катализатором DN-200. При этом катализатор CuNiMo/Al₂O₃ (CuO-4%) обладает большей гидродесульфидирующей активностью на 6-10% по сравнению с DN-200.

Разработанные катализаторы могут рассматриваться в качестве катализатора в процессе вторичной переработки для улучшения качества моторного топлива.

Выводы

1. Проведено исследование гидродесульфидирующей активности: двух трехкомпонентных катализаторов $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-2}\%)$ и $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-4}\%)$; двух однокомпонентных катализаторов с различным содержанием оксида меди ($\text{CuO-4}\%$ и $\text{CuO-2}\%$); промышленного катализатора гидроочистки DN-200.
2. Исследовано влияние количества оксида меди на гидродесульфидирующую способность катализатора при очистке дизельной фракции. Увеличение содержания меди в составе катализатора благоприятно влияет на активность катализатора.
3. Разработаны катализаторы: $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-2}\%)$ и $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-4}\%)$; однокомпонентные $\text{CuO-4}\%$ и $\text{CuO-2}\%$. Степень очистки дизельной фракции составляет 71-82% для катализатора $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-2}\%)$ и 77-86% для катализатора $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-4}\%)$. Наибольшая активность достигнута при температуре 360°C. Для однокомпонентных катализаторов степень очистки дизельной фракции составляет 36-55% для $\text{CuO-2}\%$ и 40-77% для $\text{CuO-4}\%$.
4. Сравнительный анализ разработанных катализаторов с промышленным аналогом показал, что $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-2}\%)$ и $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-4}\%)$ не уступает в гидродесульфидирующей активности катализатору DN-200. Катализатор $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-4}\%)$ активнее DN-200 на 7-10%.
5. По результатам работы опубликована статья: Зимин А.А., Карелов Д.С., Кузьмина Р.И. Приготовление и исследование свойств $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора для гидроочистки дизельных фракций//Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Саратов. 2016. С. 110-113.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. N 118 г. Москва "Об утверждении технического регламента "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту" // Российская газета. - Москва. - 2008. - С. 24
- 2 Палмер Р. Е. Основные принципы реконструкции установок гидроочистки с целью получения сверхмалосернистого дизельного топлива / Р. Е. Палмер, Дж. У. Джонсон // Нефтегазовые технологии. - 2004. - N 4. - С. 46-47
- 3 Старцев, А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. //Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео»; 2008; 206 с.
- 4 Общая химическая технология: учебник для вузов. Ч. 1. Теоретические основы химической технологии / [И.П.Мухленов и др.];- М.: Альянс, 2009.- 256 с.
- 5 Суханов, В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке/ В.П. Суханов. – М.: Химия, 1973.– 416 с.
- 6 Ландау, М.В. Катализаторы на основе молибдена и вольфрама для процессов гидропереработки нефтяного сырья / М.В. Ландау, Б.К. Нефедов, Л.Н. Алексеенко / тем. обзор, серия: Переработка нефти. – ЦНИИТЭНефтехим, 1985. – С. 80
- 7 Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. Учебно-методическое пособие для повышения квалификации работников нефтеперерабатывающей промышленности Ч I - М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 2000. - 224 с.