

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

Кафедра химической технологии

**Влияние давления на глубину гидрогенизации бензиновой фракции нефти**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента (ки) 2 курса 252 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*

Большинство нефтеперерабатывающих комплексов, в настоящее время, сталкиваются с проблемами, связанными с внедрением все более строгих стандартов на производство моторных топлив и нефтехимии, вследствие ужесточения экологических требований. Особенно быстро меняются спецификации на бензин и дизельное топливо как в государствах Евросоюза, так и в других странах с высоким уровнем экономического развития. Вследствие этого нефтеперерабатывающим и нефтедобывающим компаниям требуется вкладывать большие средства в исследование и развитие современных технологий в переработке нефтяного и газового сырья, а так же введение их в эксплуатацию на новых или в реконструкцию действующих установок на нефтеперерабатывающих заводах.

Задачи процессов гидрооблагораживания весьма разнообразны. Нефтяные фракции гидроочищают с целью удаления гетероорганических соединений серы, азота, кислорода, а так же галогенов, металлов. Кроме того процессы гидрирования насыщают непредельные углеводороды, тем самым улучшая эксплуатационные характеристики [1].

На нефтеперерабатывающих заводах гидрооблагораживающие процессы является незаменимыми и справляется с такими задачами как:

- гидрообессеривание и гидродеметаллизация тяжелых нефтяных остатков с целью получения малосернистых котельных топлив или сырья для последующей глубокой переработки (например, каталитического крекинга);
- Снижение коррозионной агрессивности гидрогенизата;
- Улучшает эксплуатационные свойства моторных топлив, предотвращая образование нагара в камере сгорания двигателя и делает его более экологичным, уменьшая количество токсичных 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 [2].

Веской причиной интенсивного развития гидрокаталитических процессов в 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. Указанная цель также может быть достигнута подбором новых, более эффективных катализаторов.

В связи с тем, что большая часть нефти, добываемой в России, содержит большое количество серы и по классификации она является или сернистой, или высокосернистой, разработка новых катализаторов является актуальной и приоритетной задачей.

Целью выпускной квалификационной работы являлось создание катализаторов гидроочистки бензиновой фракции нефти, которые могут обеспечить высокую степень десульфидирования.

Основными задачами ВКР были: приготовление катализаторов гидроочистки бензиновой фракции нефти, исследование активности катализаторов при изменении давления водорода и оценка возможности их применения для глубокого гидрообессеривания нефтяных фракций.

В связи с тем, что большая часть нефти, добываемой в России, содержит большое количество серы и по классификации она является или сернистой, или высокосернистой, разработка новых катализаторов является актуальной и приоритетной задачей.

Новизной выпускной квалификационной работы являлось исследование гидродесульфидирующих свойств катализатора при различных концентрациях меди, содержащейся в нем, а так же сравнение активностей катализаторов, которые были приготовлены разными способами.

## Основное содержание работы

Для приготовления катализаторов гидроочистки была выбрана универсальная композиция  $\text{Co(Ni)Mo(W)S/Al}_2\text{O}_3$ . Такая система универсальна и способна менять активность и селективность катализатора в зависимости от способа синтеза, введения различных модифицирующих добавок [3]. Для приготовления катализаторов, был использован метод пропитки носителя. 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.

Приготовление катализаторов с послойным нанесением активных компонентов на носитель. За основу была взята универсальная формула  $\text{NiO MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$  с добавлением оксида меди ( $\text{CuO}$ ) [4]. Для приготовления 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:  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ .

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.

Для того чтобы удостовериться, что на носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  нанеслось 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[5]. 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.

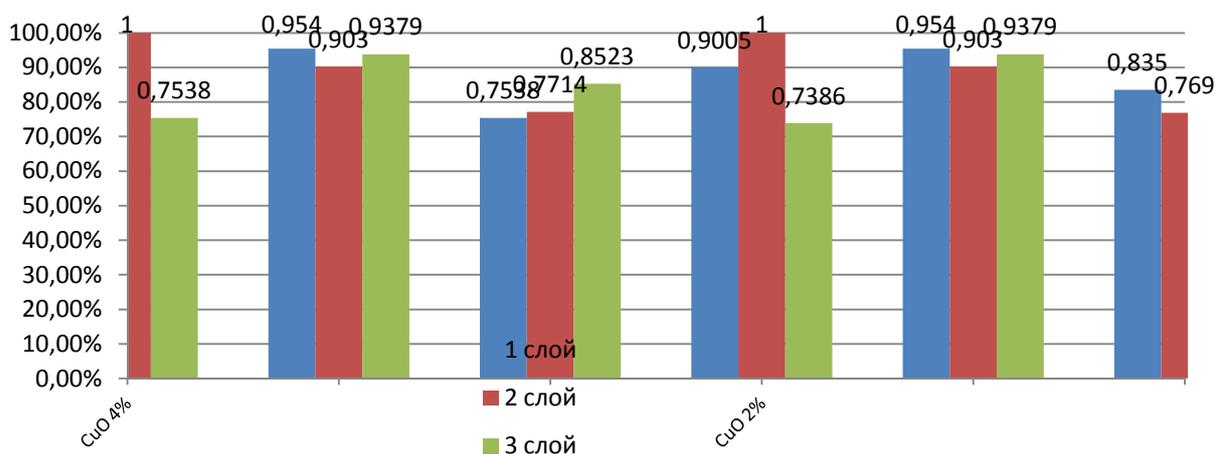


Рисунок 1. Процент осаждения оксидов металлов на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

На лабораторной каталитической установке для исследования процессов в условиях повышенных давлений проводился процесс гидроочистки дизельного топлива с общим содержанием серы 0,2709 % масс. Гидроочистку проводили на катализаторе, загружаемом объемом 10 мл в реактор.

Условия проведения процесса гидроочистки: Температура 320-360°C; Давление водорода 2 МПа; Отношение  $\text{H}_2$ :сырьё = 750:1; Скорость подачи водорода 6 л/ч; Объёмная скорость подачи сырья 8 мл/ч.

#### 1. Исследование катализатора $\text{Cu}(2\%)\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

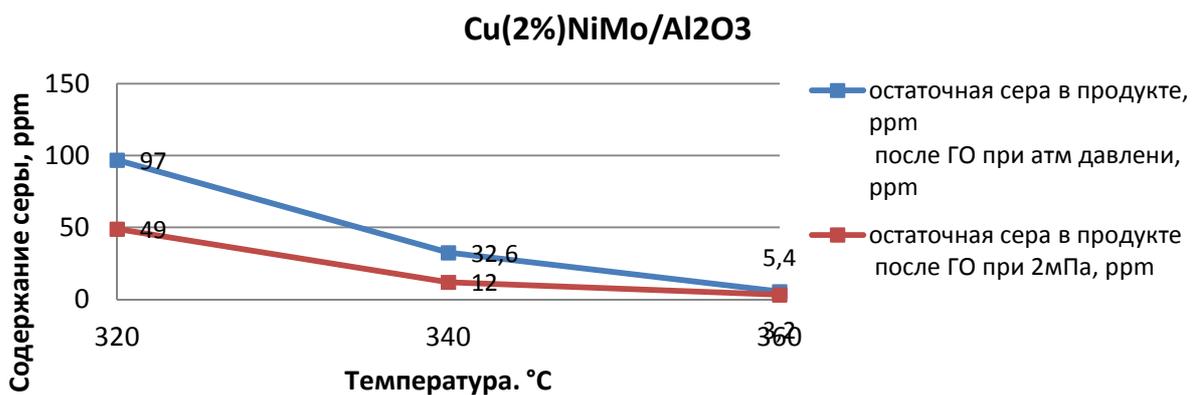


Рисунок 1.1 – Остаточное содержание серы после гидроочистки на Cu(2%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе

Наилучшую гидродесульфидирующую способность катализатор Cu(2%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достиг при температуре 360°C. Степень очистки составила 99,0033%. Остаточное содержание серы в бензине соответствует стандарту Евро – 5. Стоит отметить, что серия опытов, которая проводилась при давлении 2 мПа, всеми точками попадает под стандарт Евро – 4 (максимальное содержание серы 50 ppm).

Точка полученная при температуре 320°C и 2 мПа наиболее оптимальна, поскольку концентрация серы в ней попадает в диапазон стандарта при относительно небольшой температуре. Благодаря этому можно проводить гидроочистку в более мягких условиях и снизить энергозатраты.

## 2. Исследование катализатора Cu(2%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС.

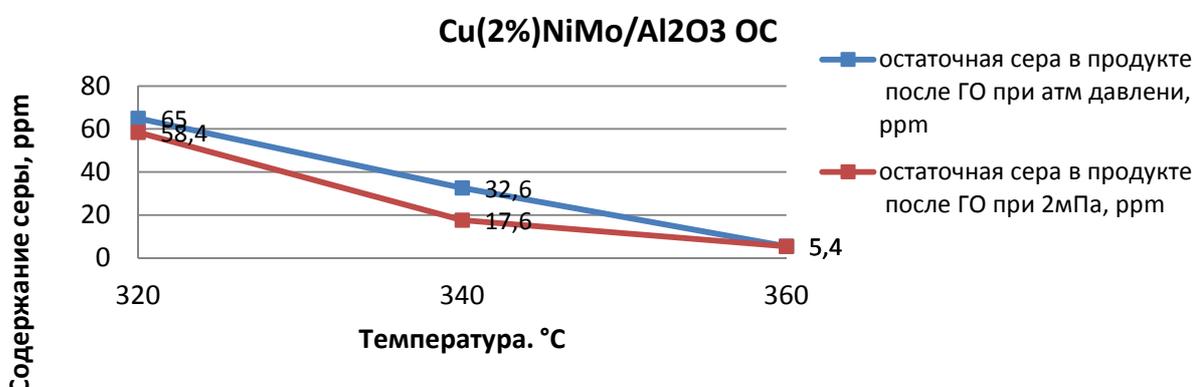


Рисунок 1.2 – Остаточное содержание серы после гидроочистки на

## Cu(4%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС катализаторе

Катализатор показал высокую степень гидродесульфидирования. При 340°C две точки попадают под стандарт Евро – 4, а при 360°C бензин соответствует стандарту Евро – 5.

Cu(4%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС незначительно уступает предыдущему катализатору. Лучший результат достигнут при 360°C и составил 99,0033%.

### 3. Исследование катализатора Cu(4%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

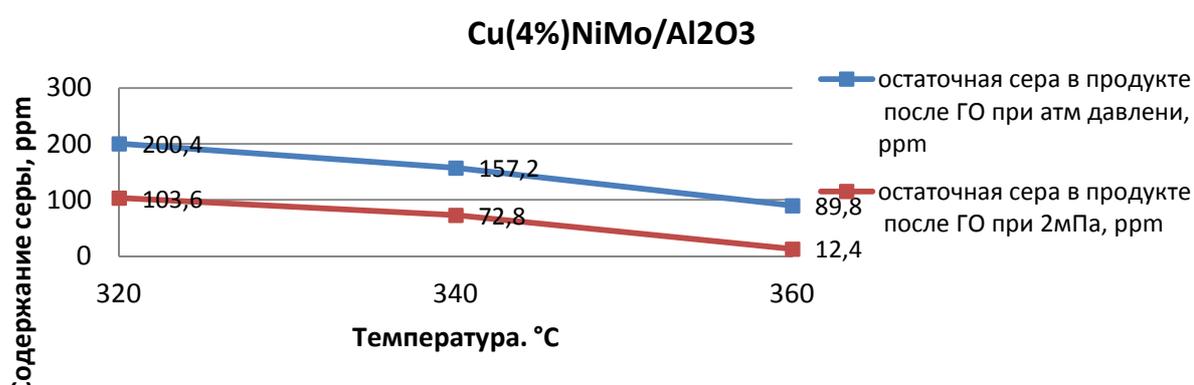


Рисунок 1.3 – Остаточное содержание серы после гидроочистки на Cu(4%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе

По сравнению с предыдущими катализаторами, полиметаллический Cu(4%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительно уступает им в гидродесульфидирующей способности при всех температурах. Наилучший результат достигнут при температуре 360°C и давлении 2 мПа составил 97.704% и соответствует стандарту Евро – 4.

### 4. Исследование катализатора Cu(4%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

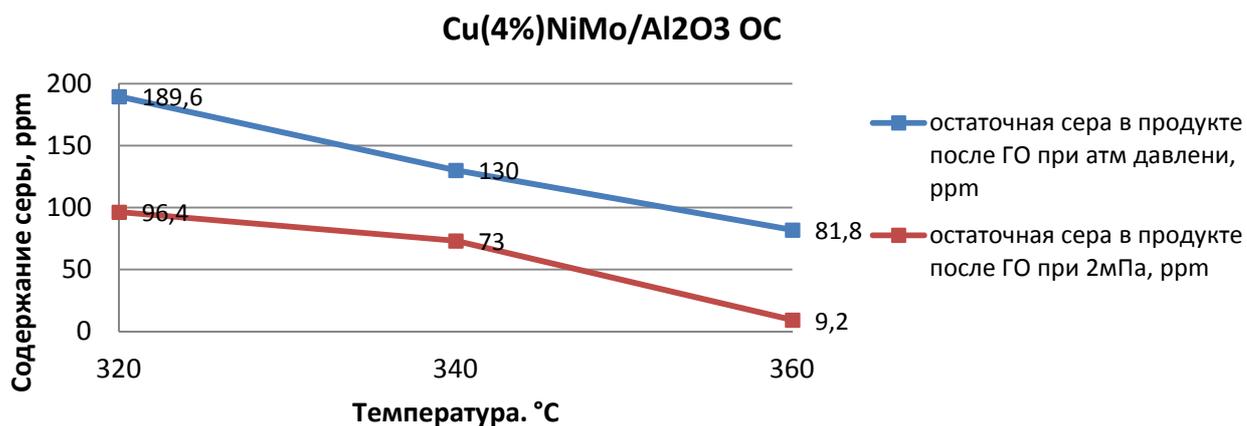


Рисунок 2.12 – Остаточное содержание серы после гидроочистки на Cu(4%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС катализаторе

Так же как и третий по счету катализатор, однокомпонентный катализатор Cu(4%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС уступает первым двум по степени очистки от серы. Отличие двух последних катализаторов состоит в том, что в их составе содержится 4% CuO, так можно сделать вывод, что увеличение оксида меди в составе катализатора ухудшает гидродесульфидирующую способность катализатора.

Полученные результаты по катализаторам Cu(4%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС, Cu(4%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu(2%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС и Cu(2%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выявили высокую степень гидрообессеривания при температуре 360°C. Максимальная степень очистки составила 98.296%, 97.704%, 99,0033% и 99.424% соответственно.

Данные по активности Cu(2%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показывают, что разработанный катализатор проявил наибольшую гидродесульфидирующую способность, максимальная степень очистки которого при температуре 360°C и давлении 2 мПа составила 99.424% при остаточном содержании серосодержащих компонентов 3.2 ppm, что соответствует требованиям EN 228-2004.

Увеличение давления позволяет значительно снизить концентрацию серы и позволяет получать бензин ЕВРО – 4 и ЕВРО – 5.

## ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования активности катализаторов гидроочистки: Cu(2%)NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu(2%)NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС, Cu(4%)NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu(4%)NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС) и изучено влияние оксида меди на степень гидродесульфидирования углеводородов бензиновой фракции. Установлено что, катализаторы с содержанием оксида меди 2% проявляют большую гидродесульфидирующую активность, чем катализаторы, имеющие в своём составе 4% оксида меди.
2. Показано, что полученные катализаторы проявили высокую активность в реакциях гидрообессеривания. Наибольшую активность проявляет катализатор Cu(2%)NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакциях гидродесульфидирования бензиновой фракции нефти. Остаточное содержание общей серы в продукте составляет 3,2 ppm.
3. Исследовано влияние давления на степень гидродесульфидирования бензиновой фракции нефти. Показано, что активность катализаторов увеличивается при повышении парциального давления водорода. При относительно мягких условиях (Т -340°С, Р – 2МПа) достигается многократное (45раз) снижение общей серы – с 541 до 12 ppm.
4. 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.
5. Разработанные каталитические системы пригодны для промышленного использования в качестве катализаторов глубокой гидроочистки бензиновых фракций для защиты платиновых катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями.
6. По полученным данным опубликованы 3 статьи в сборниках в сборниках научных трудов в 2016-2017 гг.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Магарил Е. Р. Моторные топлива: учебное пособие / Е. Р. Магарил, Р. З. Магарил. – М.: КДУ, 2008. – 160 с.
2. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/ Н.Б. Варгафтик. – М: Химия, 1958, 708 с.
3. Брагинский О.Б. Современное состояние и тенденции развития мировой нефтеперерабатывающей промышленности/ О.Б. Брагинский // Нефть, газ, бизнес. - 2010. - №9. - С. 18-22
4. 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.
5. 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.