

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Влияние водорода на каталитическую гидрогенизацию
дизельной фракции нефти**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

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 2019

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение глубины переработки нефти и улучшение качества нефтепродуктов – одни из самых главных задач нефтеперерабатывающей промышленности. В связи с этим растёт доля вторичных процессов переработки нефти, а их продукты требуют облагораживания. Поэтому каталитическая гидроочистка получила большое значение среди вторичных процессов нефтепереработки. 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 гидроочистка дизельных топлив является наиболее масштабным процессом и ему посвящено множество публикаций по химии, технологии и катализаторам процесса [1,2]. Но не смотря на достигнутые успехи, внимание к гидроочистке продолжает расти. Это обусловлено тем, что по мере развития общества, требования к различным характеристикам нефтепродуктов становятся более строгими, а также общее увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей [3].

Что касается качества дизельного топлива, глобальная тенденция заключается в использовании нефтепродукта со сверхнизким содержанием серы (Ultra Low Sulphur Diesel) или топлива без серы вообще [4]. Производство такого топлива требует применения сложных методов десульфизации с использованием высокоактивных катализаторов.

Согласно требованию спецификации EN 590 содержание общей серы в дизельных топливах не должно превышать 10 ppm [5].

В связи с этим, в нефтеперерабатывающей промышленности остро стоит вопрос совершенствования процесса гидроочистки. Это может достигаться двумя разными направлениями: модернизацией непосредственно самих установок гидроочистки и созданием высокоактивных каталитических систем.

Модернизация старых установок требует больших капитальных затрат, поэтому, на сегодняшний день, актуальной темой является создание высокоактивных катализаторов, с помощью которых возможно получать продукты соответствующие строгим экологическим требованиям.

Целью магистерской работы является создание новых высокоактивных каталитических систем гидроочистки, содержащих никель, медь и молибден, нанесенных на оксид алюминия, для гидроочистки дизельной фракции нефти и изучение влияния давления водорода на каталитическую гидродесульфизацию в присутствии разработанных катализаторов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выбор состава и способа приготовления катализаторов для гидроочистки дизельной фракции нефти.
2. Исследование закономерностей гидрогенолиза серосодержащих соединений дизельной фракции нефти в присутствии разработанных CuNiMo/Al₂O₃ катализаторов в зависимости от состава активной фазы катализаторов, температуры и давления процесса.

Научная новизна. Установлено, что увеличение количества меди в качестве активного компонента катализаторов гидроочистки положительно сказывается на гидродесульфизации дизельной фракции нефти: катализаторы с содержанием меди 4% проявляет большую степень гидрообессеривания, чем катализатор с 2%.

Показано, что CuNiMo/Al₂O₃ катализаторы проявляют большую активность в реакциях гидрогенолиза серосодержащих соединений дизельной фракции нефти при повышении давления и температур, максимальная степень очистки с 86% увеличилась до 98%.

Практическая значимость. Разработаны катализаторы, проявляющие высокую активность в процессе гидроочистки дизельной фракции нефти, сравнимую с промышленными катализаторами. Применение катализаторов в качестве промышленных катализаторов гидроочистки может

повысить степень гидродесульфизации дизельных фракций нефти до требуемых стандартов.

Магистерская работа Карелова Дмитрия Сергеевича «Влияние водорода на каталитическую гидрогенизацию дизельной фракции нефти» представлена на 53 страницах и состоит из двух глав:

Глава 1 – Литературный обзор.

Глава 2 – Практическая часть.

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

Рассмотрен процесс гидроочистки дизельных фракций нефти и его назначение в современной нефтепереработке.

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 [4].

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

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

Рассмотрены основные факторы влияющие на дезактивацию катализаторов. Это происходит по трем основным причинам: спекание, т. е. термическая дезактивация, отравление и блокировка активных центров коксом

[6,7]. Приведены особенности дезактивации катализаторов гидроочистки, а также промышленные способы регенерации катализаторов.

Эти способы различаются аппаратным оформлением аппаратов. Одни катализаторы регенерируются в самом каталитическом реакторе, при этом подача сырья заменяется на газ регенерации, в зависимости от процесса газ регенерации различен.

Другие катализаторы регенерируют в специальном аппарате-регенераторе. В этом случае катализатор циркулирует между реактором и регенератором.

Для регенерации катализаторов гидроочистки в промышленности используют два варианта, каждый из которых отличается аппаратным оформлением: регенерация в реакторе гидроочистки и в специальных установках.

Рассмотрены основные параметры процесса. Показаны зависимости степени очистки от различных параметров процесса: температура, давление, кратность циркуляции ВСГ, объемная скорость подачи сырья [8].

Приведены примеры модернизации современных промышленных установок гидроочистки.

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

Катализаторы были 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 [9].

Поэтому для нивелирования данного фактора два из четырех катализаторов 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.

С разной последовательностью на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были нанесены: медь, никель и молибден. Для этого были использованы их соли: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$. Данные о составах катализаторов представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 1– Состав катализатора $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3$ (CuO-2%)

Активный компонент	CuO	NiO	MoO ₃
Массовая доля оксидов Me, % масс.	2,0	3,0	10,0
Масса соли, г	0,6454	1,5242	1,7972

Таблица 2– Состав катализатора $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3$ (CuO-4%)

Активный компонент	CuO	NiO	MoO ₃
Массовая доля оксидов Me, % масс.	4,0	3,0	10,0
Масса соли, г	1,1186	1,3824	1,6797

Для приготовления однокомпонентных катализаторов использовались те же соли, что и для трехкомпонентных катализаторов $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3$: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$. В качестве носителя использовался также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Нанесение активных компонентов проводилось с помощью пропитки. Составы катализаторов отличаются различным содержанием оксида меди.

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. Данные о составах катализаторов указаны в таблице 2.3.

Таблица 3– Состав однокомпонентных катализаторов

Катализаторы	Составы частей катализаторов					
	CuO, %масс	γ -Al ₂ O ₃ , %масс	NiO, %масс	γ -Al ₂ O ₃	MoO ₃ , %масс	γ -Al ₂ O ₃ , %масс
Однокомпонентный CuO-4%	4,0	96,0	3,0	97,0	10,0	90,0
Однокомпонентный CuO-2%	2,0	98,0	3,0	97,0	10,0	90,0

Для исследования активности катализаторов была проведена серия опытов по гидроочистке дизельной фракции на каталитической установке высокого давления (рисунок 2.1), 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. Для определения влияния давления водорода, каждый катализатор подвергался гидроочистке при 0.1 МПа и 2 МПа.

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

Результаты исследований позволяют изучить влияние количества содержания меди в качестве активного компонента катализаторов, давления и температур на гидродесульфидирующую способность катализаторов.

Также установлено, что катализатор с содержанием оксида меди 4% проявляет большую степень гидрообессеривания, чем катализатор с 2% оксида меди при всех исследуемых температурах и давлениях водорода.

При атмосферном давлении максимальная степень очистки составила 55% и 77% при 360°C для однокомпонентных CuO-2% и CuO-4%, соответственно.

Однако при повышении давления до 2 МПа, однокомпонентные катализаторы начинают проявлять большую активность в процессе гидродесульфидирования, сравнимую с трехкомпонентными катализаторами.

Полученные данные по способности трехкомпонентных катализаторов удалять сернистые соединения из дизельной фракции, позволяют сравнивать их с промышленным катализатором DN-200.

Выводы

1. Проведено исследование гидродесульфидирующей активности: двух трехкомпонентных катализаторов $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-2\%})$ и $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-4\%})$; 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: $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-2\%})$ и $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-4\%})$; однокомпонентные $\text{CuO-4\%}$ и $\text{CuO-2\%}$. Степень очистки дизельной фракции составляет 71-82% для катализатора $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-2\%})$ и 77-86% для катализатора $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-4\%})$. 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 $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-2\%})$ и $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-4\%})$ не уступает в гидродесульфидирующей активности катализатору DN-200. Катализатор $\text{CuNiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{Cu-4\%})$ активнее DN-200 на 7-10%.
5. По результатам работы опубликованы 3 статьи на всероссийской интерактивной конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" 2016-2017гг.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Зимин А.А., Карелов Д.С., Кузьмина Р.И. Приготовление и исследование катализаторов гидроочистки дизельной и бензиновой фракций//Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Саратов. 2017. С. 215-221.
- 2 Зимин А.А., Карелов Д.С., Кузьмина Р.И. Исследование активности сульфидированного CuNiMo/Al₂O₃ катализатора //Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Саратов. 2017. С. 210-214.
- 3 J.G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth Edition, Chemical Industries, Taylor & Francis, 2014. – 953 p.
- 4 Y. Wu, Molecular Management for Refining Operations, PhD Thesis, The University of Manchester, 2010. – 37 p.
- 5 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
- 6 Буянов, Р. А. Закоксовывание катализаторов / Р. А. Буянов. — Новосибирск: Изд-во «Наука», 1983. — 208 с.

- 7 Проблемы дезактивации катализаторов. Структурные изменения, регенерация. Кинетика и моделирование катализаторов: сб. научн. трудов / Под ред. Ивановой Ю. Э. (отв. ред.) и др. — Новосибирск : Институт катализа, 1985. — 52-72 с.
- 8 Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. Учебно-методическое пособие для повышения квалификации работников нефтеперерабатывающей промышленности Ч I - М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 2000. - 224 с.
- 9 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. Саратов. 2016. С. 110-113.