

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Сравнение эффективности катализаторов DN-200 и ГО-70 в процессе
гидроочистки сланцевой смолы**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Макунина Александра Андреевича

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2020 год

ВВЕДЕНИЕ. В современном мире энергия имеет решающее значение для безопасности и качества жизни человека, а также является важным аспектом экономического роста любой страны. В этой связи, быстрое стремление к глобальной индустриализации привело к высокому спросу на энергию. Так, по прогнозам в период между 2004 и 2030 годами доля мирового потребления энергии возрастет с 46% до 58% при среднегодовом темпе роста в 3% в развивающихся странах, таких как Нигерия. Промышленные страны в этот период будут свидетелями ежегодного роста спроса на энергию на 0,9%. Управление энергетической информации (EIA), статистическое агентство прогнозов Министерства энергетики США, показывает, что ископаемое топливо останется основным источником энергии в ближайшем будущем. Таким образом, наряду с разработкой альтернативных источников энергии, должны быть предприняты усилия для поиска альтернативных видов топлива, которые минимизируют ущерб, наносимый ископаемым топливом. Такие инициативы, как более чистое производство и нулевые выбросы, являются важными подходами в этом отношении.

Основным видом топлива на сегодняшний день является нефть. Переработку нефти можно разделить на две группы процессов: первичные и вторичные. К первичным относится процесс ЭЛОУ, а к вторичным все остальные процессы, такие как риформинг, гидроочистка, каталитический крекинг, изомеризация и так далее.

Важнейшим этапом в переработке топлива является стадия гидроочистки (ГО), которая необходима для удаления каталитических ядов и серосодержащих соединений из сырья, а также повышение выхода целевого продукта.

В перспективе в связи с развитием процессов глубокой переработки нефти в Российской Федерации гидроочистка и гидрооблагораживание нефтепродуктов получают заметный рост.

Актуальность данной работы заключается в исследовании и подготовке перспективного сырья для получения углеводородного топлива.

Объектами исследования являлись натуральный горючий сланец Коцебинского месторождения и продукты его термической переработки.

Целью работы является проведение сравнительной оценки процесса гидроочистки на катализаторах ГО-70 и DN-200 смолы пиролиза горючего сланца от серосодержащих соединений.

Выпускная квалификационная работа состоит из двух основных глав: Литературный обзор и экспериментальная часть. В Первую входит 5 параграфов: очистка углеводородов от серосодержащих соединений, химизм процесса гидроочистки, схема гидроочистки и параметры процесса, аппаратура и оборудование установки гидроочистки, катализаторы гидроочистки. А во вторая глава содержит 3 параграфа, такие как исследование химических физических свойств сырья, определение содержания серы и каталитическая гидроочистка смолы.

Основное содержание работы. В первой главе бакалаврской работы осуществлен поиск литературных данных о процессе гидроочистки углеводородного сырья, а также о параметрах и катализаторах процесса.

Гидроочистка - это каталитический химический процесс, широко используемый для удаления серы (S) из природного газа и нефтепродуктов, таких как бензин, реактивное топливо, керосин, дизельное топливо и мазуты. Целью удаления серы и ее соединений является создания продуктов, которые соответствуют ЕВРО-стандартам. Это необходимо для уменьшения воздействия на окружающую среду, так как в результате использования этих видов топлива в автомобильных, транспортных средствах, самолетах, железнодорожных локомотивах, электростанциях, работающих на газе или масле, в жилых и промышленных печах, а также в других видах сжигания топлива, выделяется диоксид серы (SO₂), который очень пагубно влияет на живые организмы.

Помимо удаления соединений серы происходит гидрирование гетероатомных (N-O-содержащих) органических и металлоорганических соединений, а также ненасыщенных и частично конденсированных ароматических углеводородов. В данном процессе парафины и нафтены не претерпевают изменений, а олефины, диены и ароматические углеводороды гидрируются. Легче всего происходит насыщение водородом алкадиенов из-за их строения и наличия двух π -связей. Гидроочистка основана на реакциях гидрогенолиза гетероатомных соединений, где происходит замещение гетероатомов атомами водорода. Если сопоставить энергии связей, то легче всего расщепляется и гидрируется π -связь ($C=C$, 167 кДж/моль), затем C-S (272 кДж/моль), C-O (337 кДж/моль), C-N (375 кДж/моль) и σ -связь является самой прочной (C-C, 394 кДж/моль).

Промышленные процессы гидроочистки включают следующие блоки установках:

1. Реакторный блок - предназначен для гидрирования S-N-O-содержащих и ненасыщенных соединений с целью получения нестабильных гидрогенизатов. Процесс протекает на катализаторе, в водородной среде, при повышенных температурах и давлениях.

2. Стабилизационный блок - предназначен для отделения сероводорода, аммиачной воды, углеводородного газа и бензина из нестабильного гидрогенизата с целью получения стабильного нефтепродукта.

3. Газоочистной блок - предназначен для удаления сероводорода из углеводородных газов, водородсодержащего газа и отгона бензина. Блок очистки для циркуляции водородсодержащего газа предусмотрен на каждом потоке. Аппараты для очистки углеводородных газов и отгона бензина является общей для обоих потоков существующей установки. Насыщенный раствор МЭА направляется на централизованную регенерационную установку.

Процесс гидроочистки углеводородов является одним из наиболее важных процессов переработки нефти в связи со следующими факторами:

- 1) повышение содержания серы в добываемой нефти;
- 2) ограничение экологических требований для коммерческих топливных продуктов;
- 3) жесткие требования к содержанию гетероатомных соединений в процессах, требующих предварительного гидролиза сырья (каталитический риформинг, изомеризация);
- 4) необходимость увеличения глубины переработки нефти.

Процессы гидрогенизации включают в себя:

- 1) гидроочистка фракций, выкипающих до 350 °С;
- 2) гидроочистка тяжелых нефтяных остатков;
- 3) гидрокрекинг вакуумных газойлей и тяжелых нефтяных остатков.

Гидрогенизационные процессы представляют большой интерес для производства моторных топлив из тяжелых масел, древесного угля и сланца.

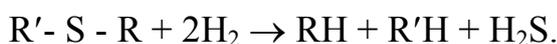
Основными реакциями при гидроочистке являются:

- 1) гидрирование сернистых соединений (меркаптанов, дисульфидов, сульфидов, тиофенов).



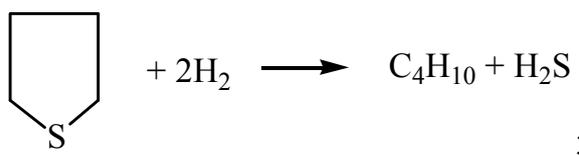
Сульфиды:

1. Ациклические:

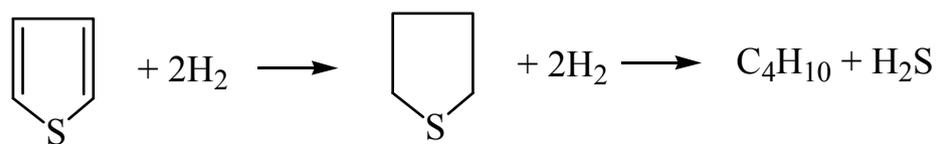


2. Моноциклические:

- Тиофан:

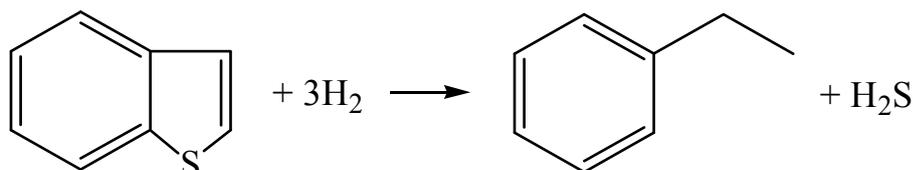


- Тиофен:



3. бициклические:

- бензотиофен:



Глубина протекания этих реакций зависит от температуры, парциального давления водорода, активности катализатора и некоторых других факторов. Степень обессеривания возрастает с повышением температуры, но до известных пределов. С превышением этих пределов реакции становятся обратимыми.

На скорость протекания процесса ГО влияют следующие факторы:

- Химическая природа сырья;
- Физические свойства сырья;
- Активность катализатора;
- Парциальное давление водорода (P_{H_2});
- Объемная скорость подачи исходных компонентов;
- Температура (Т).

Температурным пределом проведения гидроочистки является значение температур 400-420 °С, и это связано с неблагоприятным термодинамическим равновесием гидрирования тиофена, а именно из-за большого количества выделения теплоты при насыщении и разрыве кольца. А также дальнейшее увеличение температуры процесса будет приводить к коксообразованию на поверхности катализатора и снижению степени очистки сырья.

При увеличении P_{H_2} до 2-3 МПа возрастает скорость газофазных легких фракций, но при дальнейшем увеличении давления скорость почти не изменяется. В жидкофазном процессе очистки высококипящих компонентов повышение давления до очень высоких значений также увеличивает скорость реакции, потому что ускоряется процесс транспортировки водорода через пленку жидкости на поверхность катализатора, но предел повышения давления составляет 3-8 МПа. Так как дальнейшее увеличение давления требует толстостенных реакторов и значительно удорожает оборудование.

Степень очистки компонента во многом зависит от объемной скорости подачи сырья, которая определяется отношением объема жидкого сырья, подаваемого в реактор за 1 час, к общему объему катализатора:

$$V_c = \frac{\text{расход сырья, м}^3/\text{час}}{\text{объем катализатора, м}^3} \quad (1),$$

Если снизить производительность установки, следовательно снижается объёмная скорость, то повышается степень очистки из-за увеличения времени контакта сырья с катализатором. И то же самое наоборот, при увеличении объемной скорости подачи, степень очистки снижается и уменьшается время контакта сырья с катализатором. Поэтому подбор оптимальной объемной скорости подачи сырья определяется определяется опытным путем в зависимости от концентрации и типа гетероатомного соединения, технологии получения сырья (первичное или вторичное) и от требуемой глубины очистки. Переработка керосино-дизельных фракций осуществляется при объемной скорости подачи в пределах $(0,5-10) \text{ час}^{-1}$.

За эффективность процесса переработки углеводородов и качество получаемых продуктов отвечает реактор, который является основным оборудованием. В нем происходит каталитический процесс гидроочистки дистиллятных фракций в стационарном слое катализатора.

Реакторы представляют собой полые вертикальные цилиндрические аппараты, которые отличаются по направлению потока сырья, расположением катализатора, применяемым для изготовления материалом и

детальями внутри реактора. Основой для классификации реакторов являются также термодинамические и физические характеристики процесса.

Так же в первой главе представлены технологическая схема процесса с ее описанием и схема реактора гидроочистки.

Катализаторы гидроочистки представляют собой сочетание окислов кобальта, молибдена, никеля и других металлов на активных пористых носителях, чаще активной окиси алюминия в чистом виде или модифицированной некоторыми добавками. Применяемые катализаторы должны удовлетворять следующим требованиям:

- Высокая активность и избирательность;
- Устойчивость к отравлению;
- Продолжительный срок эксплуатации;
- Легкая регенерация;
- Механическая прочность;
- Низкая стоимость.

В процессах гидроочистки используются разные марки катализаторов, но их главное назначение – высокие гидрирующие функции в отношении, как соединений серы, так и полициклических ароматических соединений. Гидрообессеривание прямогонных и вторичных дизельных топлив, сырья риформинга осуществляется в основном на алюмоникельмолибдновых (АНМ) и алюмокобальтмолибдновых (АКМ) катализаторах, причем первые активны и селективны в гидрировании серы, а вторые более активны в гидрировании азотсодержащих соединений и способны насыщать ароматические углеводороды. Также используются смешанные катализаторы, которые состоят из двух промоторов, таких как NiO и CoO (АНКМ).

Во второй главе бакалаврской работы исследованы состав и физико-химические свойства сырья, а также определено общее содержание серы в смоле.

Объектами исследования являлись натуральный горючий сланец и продукты его термической переработки. Сланцевая смола получена с помощью пиролиза сланца Коцебинского месторождения.

Анализ химического состава смолы был произведен на газовом хромато-масс-спектрометре Finnigan. Анализ показал, что сланцевая смола содержит в своем составе преобладающую группу веществ являющиеся тиофеном и его производными, а также присутствуют циклические и полициклические углеводороды.

Также проводились измерения физико-химических параметров смолы, таких как плотность пикнометрическим методом, показатель преломления, теплотворная способность и условная вязкость, а также общее содержание серы. Все опыты проводились не менее 3 раз, средние значения результатов измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические свойства сланцевой смолы

№	Определяемые параметры	Размерность	Экспериментальные данные
1	Плотность	г/см ³	1,0320
2	Показатель преломления	n_d^{20}	1,5294
3	Теплотворная способность	кДж/кг	3600-3800
4	Вязкость условная (по Энглери)	ВУ	2,7
5	Содержание серы	мас. %	2-6

Из таблицы видно, что высокая теплотворная способность сланцевой смолы говорит о ее возможном использовании в качестве сырья для получения жидких топлив, но предварительно необходимо провести каталитическую очистку от серосодержащих соединений.

Определение общего содержания серы в смоле проведено по методике «ускоренного метода определения серы» для темных нефтепродуктов.

Исследуемую пробу взвесили на аналитических весах с точностью 0,0002 г в фарфоровой лодочке. Предварительно на дно лодочки помещаем шамот. Пробу поместили в кварцевую трубку и отправили в печь, соединили все каналы лабораторной установки и включили нагрев. Опыт проводится при температуре 900-950 °С в течение 60 минут.

Содержание серы рассчитывается по следующей формуле (X):

$$X = \frac{16 \cdot c \cdot (V_1 - V_0) \cdot 100}{1000 \cdot m_2} \quad (2),$$

а если исходный продукт высокосернистый (> 5 мас. %), то его разбавляем безсернистым компонентом и содержание серы определяем по следующей формуле (X₁):

$$X_1 = \frac{16 \cdot c \cdot (V_1 - V_0) \cdot 100 \cdot m_3}{m_4 \cdot m_5 \cdot 1000} \quad (3),$$

где V₀ - объем раствора гидроксида натрия, использованного на титрование контрольного опыта, см³;

V₁ - объем раствора гидроксида натрия, использованного на титрование после отжига нефтепродукта, см³;

c - молярная концентрация вещества эквивалента, моль/дм³;

16 - эквивалентная масса серы, г;

m₂ - масса продукта, взятого на анализ, г;

m₃ - суммарная масса продукта, взятого на разбавление, г;

m₄ - масса высокосернистого продукта, взятого на разбавление, г;

m₅ – масса смеси взятой на анализ, г.

Результатом служит среднеарифметическое двух последовательных опытов и округляют до 0,01 %.

Оптимальная температура процесса гидроочистки находится в интервале 250-420 °С. При повышении температуры скорость гидрирования возрастает, однако процесс следует проводить при температуре, где не происходит образование кокса на катализаторе.

Тяжелая сланцевая смола горючего сланца содержит большое количество серы, из-за этого необходимо применять устойчивые к ней и ее

соединениям катализаторы. Поэтому для проведения каталитической очистки смолы горючего сланца Коцебинского месторождения использовались промышленные катализаторы ГО-70 и DN-200.

ВЫВОДЫ

1. Определен состав смолы пиролиза сланца Коцебинского месторождения и содержание серы 3,8 мас. %.
2. Проведен процесс каталитической очистки сланцевой смолы и подобраны оптимальные условия для его проведения на катализаторах DN-200 и ГО-70.
3. По результатам работы опубликована 2 статьи в сборнике.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бесков, В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии / В.С. Бесков, В.С. Сафронов. - М.: Химия, 1999. - 471 с.
2. Гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтяного сырья: уч.-метод. пособие для вузов / В. Г. Власов. - Самара: Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 2010. - 139 с.
3. Алиев, Р. Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Р. Р. Алиев, А. П. Радченко. М.: Химия, 1987. - 223 с.
4. Гидроочистка топлив: учебное пособие / Н.Л. Солодова [и др]. - Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. - 63 с.
5. Ламберов, А. А. Катализаторы нефтехимии. Теория и практика / А. А. Ламберов // Катализ в промышленности. - 2015. № 3. - С. 73-81.
6. Ромаденкина, С. Б., Решетов, В. А., Кружалов, А. В. Состав продуктов термического разложения горючего сланца Коцебинского месторождения / С. Б. Ромаденкина, В. А. Решетов, А. В. Кружалов и др. // Химия твердого топлива. - 2016. № 1. - С. 22-24.
7. Лapidус, А. Л., Бейлина, Н. Ю., Худяков, Д. С. Комплексная переработка горючих сланцев Волжского бассейна / А. Л. Лapidус, Н. Ю. Бейлина, Д. С. Худяков [и др] // Химия твердого топлива. - 2018. № 2. - С. 6-13.
8. Ромаденкина, С.Б., Решетов, В. А. Получение жидких органических веществ из горючего сланца Коцебинского месторождения / С. Б. Ромаденкина, В. А. Решетов // Химия твердого топлива. - 2016. № 2. - С. 61-63.

9. Ромаденкина, С.Б., Решетов, В. А. Комплексная переработка натурального горючего сланца, Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2014. - С. 56.
- 10.ГОСТ 1437-75 Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы. - М: Гос. комитет СССР по стандартам. 1977. - 5 с.