

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Гидроочистка дизельной фракции нефти на алюмоникельмедномолибде-  
новом катализаторе**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Асадова Рагима Тарлановича

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 2021 год

## Введение

В настоящее время происходит стремительное развитие нефтепереработки, обусловленное ростом спроса на моторные топлива и продукты нефтехимии, а также одновременным снижением потребления продукции нефтепереработки в энергетическом и промышленном секторах экономики.

В нефтепереработке каталитические процессы гидроочистки являются первостепенными и имеют принципиальное значение, так как существенно снижают содержание недопустимых в продуктах примесей – серы, азота, кислорода и металлов (V, Ni). В связи с тем, что качество добываемой в мире нефти с годами постоянно ухудшается, необходима интенсификация процессов гидроочистки и, соответственно, их обеспечение высокоактивными катализаторами.

В связи с этим актуальной проблемой нефтепереработки является разработка катализаторов гидроочистки, позволяющих получать высококачественные моторные топлива.

Исследования и развитие катализа в процессах гидроочистки позволило создавать высокоактивные катализаторы универсальной композиции -  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Такая система позволяет менять активность и селективность катализатора в широких пределах. Но для получения моторных топлив из всё более высокосернистых нефтей необходимо дальнейшее совершенствование катализаторов.

**Целью бакалаврской работы** является приготовление алюмоникель-медномолибденового катализатора двумя разными способами и анализ активности приготовленных катализаторов в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции нефти.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

1. Изучение литературы по приготовлению катализаторов гидроочистки;
2. Приготовление АНММ-катализаторов с послойным нанесением активных

компонентов и с их нанесением в один слой;

3. Проведение экспериментов по гидроочистке дизельной фракций при атмосферном и повышенном давлении;
4. Сравнение новых приготовленных каталитических систем друг с другом и с промышленным катализатором гидроочистки фракций нефти DN-200.

**Структура и объем работы.** Автореферат состоит из введения, основного содержания работы и заключения. Текст сопровождается 2 таблицами и 2 рисунками.

## Основное содержание работы

При приготовлении катализаторов в мире получили широкое применение методы, основанные на нанесении активного компонента из раствора на носитель. Они обладают *рядом преимуществ* по сравнению с остальными:

- эффективное использование активного компонента вследствие его высокой дисперсности;
- меньшее количество вредных отходов и др.

*Недостатком методов* пропитки является то, что при нанесении более одного компонента каждый последующий частично перекрывает предыдущий. В итоге, изначально нанесённые компоненты могут работать в недостаточной степени, из-за чего катализатор теряет свою активность.

***Приготовление катализатора с послойным нанесением активных компонентов на носитель.*** За основу была взята универсальная формула  $\text{NiOMoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в которую был добавлен оксид меди ( $\text{CuO}$ )[20]. Для нивелирования эффекта наложения слоёв, растворы активных компонентов наносились на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в трех разных последовательностях. *В результате, в готовом катализаторе каждый из компонентов находится «сверху» носителя, что обеспечивает наиболее полный контакт сырья с тремя компонентами.*

Для приготовления катализатора на 3 равные порции  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в разной последовательности были нанесены равные объёмы растворов солей металлов:  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$  – с такой концентрацией, чтобы при осаждении оксидов на носителе масса **С** составила **1%**, **Ni-3%**, а **Mo-10%** от массы носителя.

***Приготовление катализатора  $\text{Cu}(1\%)\text{Ni}(3\%)\text{Mo}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  ОС с нанесением активных компонентов в один слой.*** Для приготовления однокомпонентного катализатора на равные части  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наносилось по одному активному компоненту (*в том же количестве, что и на катализатор с послойным нанесением*). Полученные однослойные катализаторы смешивались в один так, что конечный катализатор – это смесь из трех равных частей однокомпонентных катализаторов.

Активность АНММ-катализаторов определялась на лабораторных каталитических установках проточного типа работающей:

- при атмосферном давлении;
- при повышенном давлении.

На каждом катализаторе было проведено по 2 серии опытов. В качестве сырья была использована дизельная фракция с общим содержанием серы 0,378 % масс.

Условия проведения процесса гидроочистки:

- температура 320-380°C;
- давление водорода 1 и 6 атм;
- циркуляция  $H_2 = 600 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;
- объёмная скорость подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>.

Оценка активности катализаторов осуществлялась по *степени очистки углеводородной смеси* (показатель гидродесульфидирующей способности).

По разнице содержания серы в дизеле до и после гидроочистки определены степени очистки топлива при разных температурах и давлениях процесса. Концентрация серы определялась по ГОСТу 1437-75 «Ускоренный метод определения серы».

Степень очистки дизельной фракции рассчитывалась по формуле [31]:

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

$C_{н.}$  - концентрация серы в сырье;

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

*Исследование катализатора  $Cu(1\%)Ni(3\%)Mo(10\%)/\gamma-Al_2O_3$*

В таблице 1 представлены результаты исследования активности катализатора  $CuNiMo/Al_2O_3$  с послойным нанесением компонентов при разной температуре и давлении.

Таблица 1 – Экспериментальные данные по гидроочистке дизельной фракции над  $CuNiMo/Al_2O_3$  при разной температуре и давлении.

Темп-	Давление,	Объёмная	Содержание серы, % масс.	Степень
-------	-----------	----------	--------------------------	---------

ра. °С	атм	скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	Содержание серы до опыта	Содержание серы после опыта	очистки α, %		
320	1	1	0,378	0,256	32,3		
				0,242	35,9		
340	1			0,159	57,9		
				0,152	59,8		
360	1			0,113	70,1		
				0,104	72,6		
380	1			0,144	61,9		
				0,143	62,3		
320	6					0,181	52,1
						0,187	50,6
340	6					0,136	64,1
						0,140	62,8
360	6					0,097	74,4
				0,086	77,2		
380	6			0,071	81,1		
				0,057	84,9		

При 1 атмосфере наилучшая степень очистки достигнута при 360°С – это 70,1 и 72,6%. При повышении давления гидродесульфидирующая способность катализатора возросла во всём диапазоне температур, и особенно при 380°С. Эта температура позволила достичь степени очистки сырья в 81,1 и 84,9%

#### *Исследование катализатора CuNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС*

В таблице 2 представлены результаты исследования активности смеси однокомпонентных катализаторов – CuNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС.

Таблица 2 – Экспериментальные данные по гидроочистке дизельной фракции над CuNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОС при разной температуре и давлении.

Темп-	Давление,	Объёмная	Содержание серы, % масс.	Степень
-------	-----------	----------	--------------------------	---------

ра. °С	атм	скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	Содержание серы до опыта	Содержание серы после опыта	очистки α, %		
320	1	1	0,378	0,253	33		
				0,259	31,6		
340	1			0,180	52,4		
				0,191	49,4		
360	1			0,138	63,5		
				0,150	60,3		
380	1			0,127	66,3		
				0,143	62,3		
320	6					0,195	48,4
						0,189	50,1
340	6					0,143	62,3
						0,149	60,5
360	6					0,108	71,5
				0,095	74,9		
380	6			0,045	88		
				0,062	83,6		

При 1 атмосфере наилучшие степени очистки сырья достигнуты при 360 и 380°С – 60,3-66,3%. При повышении давления гидродесульфидирующая способность катализатора возросла во всём диапазоне температур. Наилучшая очистка была осуществлена при 380°С: степень очистки составила 83,6 и 88%.

На рисунке 1 изображена диаграмма, отображающая результаты проведённых над АНММ-катализаторах опытов.

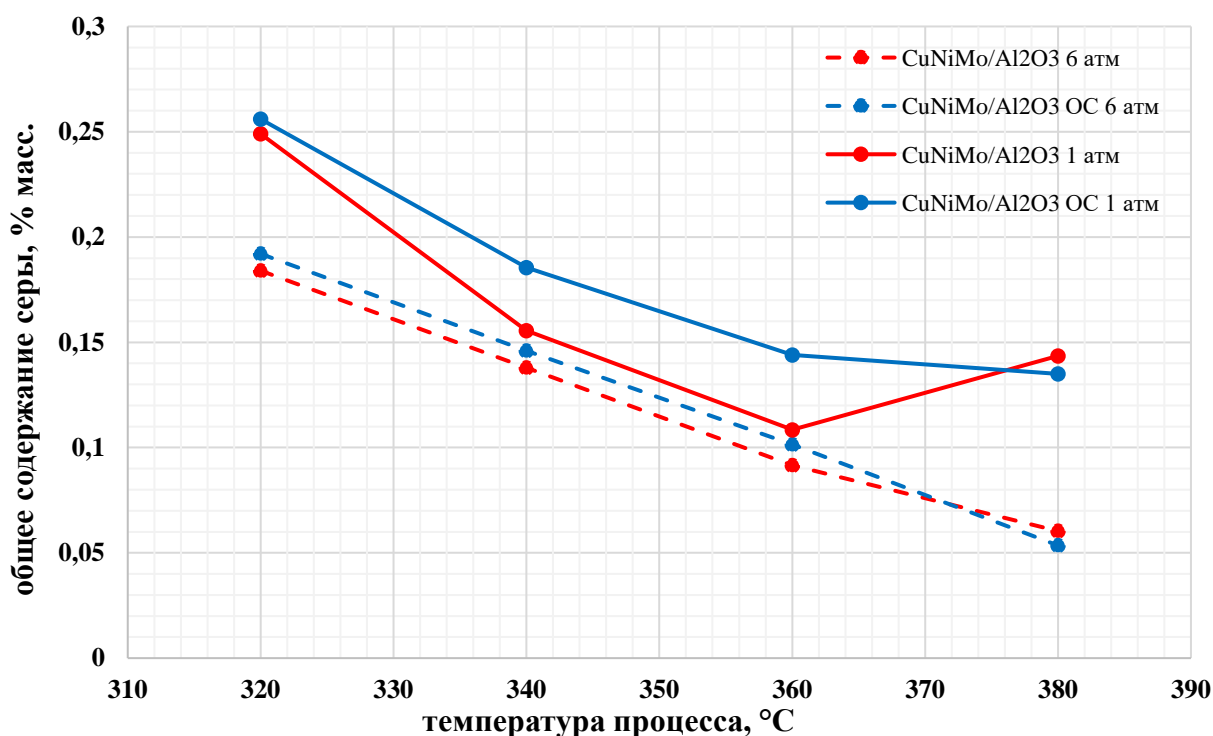


Рисунок 1 – Зависимость остаточного содержания серы в продуктах от температуры и давления

При атмосферном давлении над  $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  достигается более высокая сероочистка в температурном интервале 320-360°C, при максимальной температуре начинает преобладать активность  $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  OC. При повышении давления в системе гидродесульфидирующая способность катализаторов возрастает и становится практически идентичной.

Для наиболее объективной оценки работы катализаторов было решено сравнить результаты экспериментов, проведённых при атмосферном давлении над приготовленными катализаторами и промышленным катализатором DN-200 (рисунок 2).



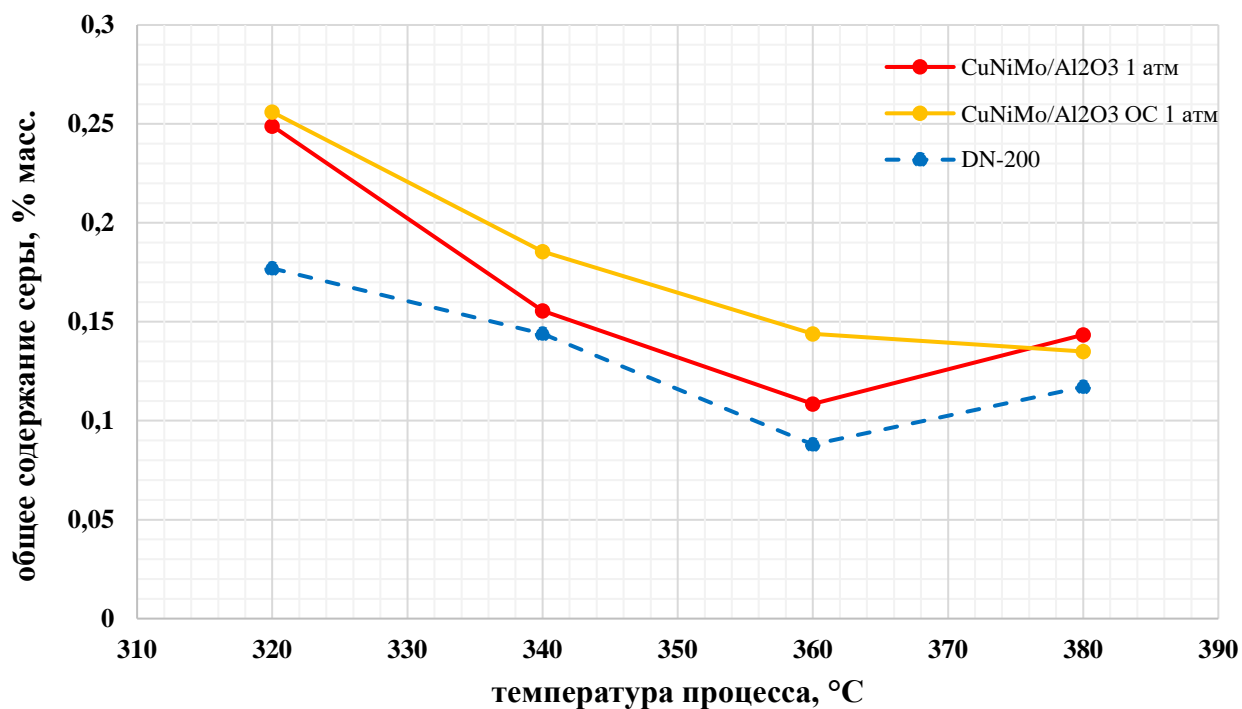


Рисунок 2 – Зависимость остаточного содержания серы в продуктах гидроочистки над АНММ-катализаторах и DN-200 от температуры и давления

Среди приготовленных АНММ-катализаторов наиболее близким по активности к промышленному оказался CuNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 360°C разница в степенях очистки составила всего 8%.

## Заключение

Проведены исследования процесса гидроочистки дизельной фракций нефти в присутствии алюмоникельмедномолибденовых катализаторов одинакового состава, но приготовленных разными способами, в интервале температур 320-380°C и давлении 1 и 6 атм.

Выявлено, что при атмосферном давлении наиболее активен катализатор с послойным нанесением компонентов – CuNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: наивысшая степень очистки составила 72,6%. При повышении давления активность катализаторов возрастает и становится практически идентичной: степень очистки находится в интервале 81,1-88%.

Проведён сравнительный анализ работы приготовленных катализаторов с промышленным катализатором гидроочистки DN-200. При атмосферном давлении CuNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 360°C проявляет практически такую же активность, как и DN-200. Основываясь на этих результатах, можно предположить, что приготовленный катализатор с послойным нанесением активных компонентов также может быть использован в промышленности для получения высококачественных дизельных топлив.