

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Гидроочистка углеводородной фракции 70–100 на
медноникельмолибденовом катализаторе**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Стец Анастасии Геннадьевны

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

Рост потребления углеводородного топлива, связанный с интенсивным развитием энергетики, промышленности и транспорта, приводит к тому, что доля токсичных веществ, выбрасываемых в атмосферу, увеличивается. В связи с этим проблема загрязнения окружающей среды продуктами сгорания топлива относится к одной из глобальных проблем современности.

Для улучшения качества товарных топлив в современной нефтеперерабатывающей отрасли интенсивно используется каталитическая гидроочистка. В ходе гидрооблагораживания удаляются соединения серы, азота, металлов и кислорода, которые оказывают негативное воздействие на оборудование, катализаторы, окружающую среду. В Российской Федерации Технический регламент, введенный в 2008 году, ограничивает содержание серы в бензинах и дизельном топливе до значения 10 ppm. Целью нефтяной промышленности в настоящее время является получение не только высокого класса моторных топлив, но и экологически чистых.

Роль гидрооблагораживающих процессов стремительно возрастает. Как следствие появляется необходимость инвестирования денежных средств в строительство новых и в модернизацию действующих на сегодняшний день установок, а также в разработку наиболее активных катализаторов. Так как именно от применяемого в процессе катализатора в значительной степени зависят характер и глубина реакций, протекающих в ходе гидроочистки. У производства появляется задача правильного выбора каталитических систем, которые могут различаться как по химическому составу, так и по диаметру гранул, а также по стоимости. В связи с этим исследования, направленные на поиск оптимального состава катализаторов, актуальны.

Гидроочистка считается одним из основных методов облагораживания нефтяных фракций. В ходе облагораживания удаляются из сырья соединения, снижающие качество углеводородного топлива, вызывающие повышение коксо- и нагорообразования в автомобильных двигателях, повышающие

выбросы неблагоприятных веществ в атмосферу, которые в последствии наносят серьезный урон экологии.

Процессам гидроочистки подвергается широкий спектр углеводородов:

1. Прямогонный бензин и бензин каталитического крекинга;
2. Керосин;
3. Дизельное топливо;
4. Вакуумный газойль;
5. Фракции масел.

Параметры процесса зависят от углеводородной фракции, которая подвергается гидроочистке. Наиболее часто используются данные интервалы параметров: давление 1,8–2,5 МПа; температура 360-420 °С; содержание H₂ в ВСГ выше 70 %; кратность циркуляции водорода 180-300 м³/м³; катализатор: алюмоникельмолибденовый.

В выборе катализатора процесса важную роль играют несколько параметров: срок службы, активность, избирательность, простота регенерации и активации, стоимость. В целом при выборе катализатора требуется детальное изучение конкретной ситуации, так как результаты гидроочистки могут значительно отличаться в работе при переработке различного углеводородного сырья.

В мировой нефтеперерабатывающей промышленности большое распространение получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), а также алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ) катализаторы. В ходе процессов глубокого гидрирования азотосодержащих и ароматических соединений, особенно для утяжеленных фракций (масляные фракции, вакуумные газойли) применяют алюмоникель- или алюмокобальтвольфрамные катализаторы.[5]

Целью бакалаврской работы является разработка катализатора гидроочистки углеводородной фракции 70-100, обеспечивающий высокую степень десульфидирования.

Задачи:

1. Приготовить катализаторы, содержащих оксиды никеля, меди и молибдена, нанесенных на оксид алюминия.
2. Исследовать активности приготовленных каталитических систем в интервале температур 320-360°C.
3. Оценить влияние порядка нанесения активных компонентов на степень десульфидирования.
4. Сравнить полученные в ходе работы данные с результатами процесса, проведенном на промышленном катализаторе.

Структура и объем работы. Выпускная работа содержит две главы: «Литературный обзор», «Практическая часть». Текст сопровождается 12 таблицами и 9 рисунками.

Основное содержание работы

Методика приготовления катализаторов

Для приготовления катализаторов гидроочистки была выбрана универсальная композиция $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Такая система считается универсальной, также она способна менять активность и селективность катализатора в зависимости от способа синтеза, введения различных модифицирующих добавок. В ходе приготовления катализаторов, активные компоненты на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом пропитки, т.к. он является наиболее простым, обладает меньшим количеством вредных отходов и более эффективным использованием активных компонентов. 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 уменьшить влияние данного фактора 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.

Для приготовления полиметаллических катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ нанесены оксиды металлов: меди, никеля и молибдена. Для этого были использованы их соли: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$. Состав полученных катализаторов $\text{Cu}(1\%)\text{Ni}(3\%)\text{Mo}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Приготовление медноникельмолибденового катализатора

$\text{Cu}(1\%)\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с послойным нанесением активных компонентов на носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Основой являлась универсальная формула $\text{NiO MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с добавлением оксида меди (CuO). В ходе приготовления катализатора на пористый носитель в разной последовательности наносились оксиды металлов ($\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mo}$) с использованием их солей.

Приготовление катализаторов с нанесением активных компонентов в один слой $\text{Cu}(1\%)\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ОС. Для приготовления однокомпонентных

катализаторов на равные части $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наносилось по одному компоненту. Полученные однослойные катализаторы смешивались в один так, что конечный катализатор – это смесь из трех равных частей однокомпонентных катализаторов.

Результаты исследования активности медноникельмолибденовых катализаторов и промышленного аналога марки ИК ГО-70

Для исследования активности катализаторов проведена серия опытов на установке проточного типа при атмосферном давлении (рисунок 1).

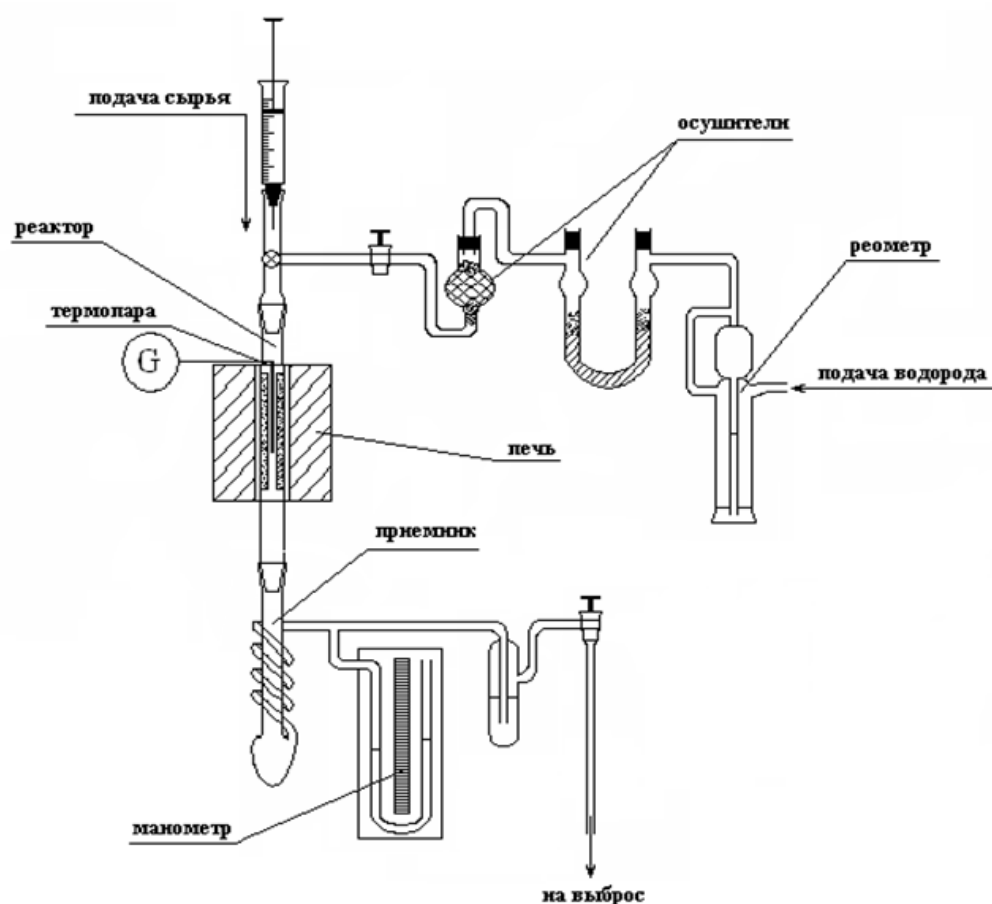


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки проточного типа для испытания активности катализаторов гидроочистки

В качестве сырья использовалась бензиновая фракция 70-100°C с общим содержанием серы 0,206 % масс.

Условия проведения процесса гидроочистки:

- температура 320 - 360°C;
- скорость подачи водорода 6 л/ч;
- давление 101,325 кПа;
- длительность опыта 1 ч.;
- скорость подачи сырья 8 мл/ч.

После завершения опыта катализатор активировался в токе водорода в течение 2 ч.

Режим работы установки контролировался:

- термопарой для измерения температуры в зоне катализатора;
- реометром, чтобы следить за подачей газа;
- манометром для измерения давления в системе.

Все параметры протекания процесса контролируются в ручном режиме.

Исследование активности катализаторов проводилось с использованием в качестве сырья бензиновой фракции 70-100°C.

Прямогонная бензиновая фракция углеводородов C₇ выкипает в пределах 70-100°C и состоит преимущественно из соединений: н-гептана, 2-метилгексана, 3-метилгексана, нафтеновых углеводородов. Неразветвленные парафиновые углеводороды имеют низкое октановое число. Например, для н-гептана оно равно нулю. Высокая доля таких углеводородов делает фракцию C₇ непригодной в качестве компонента современных автомобильных бензинов. Доля изо-парафиновых углеводородов C₇ с высоким октановым числом в прямогонных фракциях мала.

Исследования, направленные на гидроочистку фракции 70–100 являются актуальными, так как потребление моторных топлив все больше растет и возникает необходимость перерабатывать менее благоприятные углеводородные фракции. В настоящее время разрабатываются эффективные варианты по переработке гептановой фракции с целью получения компонента товарного бензина.

Главным показателем оценки активности катализаторов в данном случае считается гидродесульфидирующая способность, то есть степень очистки углеводородной смеси.

По разнице содержания серы в бензине до и после процесса определены степени очистки топлива. Концентрация серы определялась методом ускоренного определения (ГОСТ 1437-75).

Результаты, полученные в ходе проведения процесса, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные по приготовленным катализаторам и по промышленному марки ИК ГО-70 при температурах 320, 340, 360 °С

№ опыта	Температура, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α, %
			Содержание серы до опыта	Содержание серы после опыта	
Cu(1%)NiMo/Al ₂ O ₃ (с послойным нанесением активных компонентов)					
1	320	8	0,2060	0,1025	50,3
2	340	8	0,2060	0,0549	73,3
3	360	8	0,2060	0,0238	88,4
Cu(1%)NiMo/ Al ₂ O ₃ ОС (с однократным нанесением активных компонентов)					
1	320	8	0,2060	0,0766	62,8
2	340	8	0,2060	0,0699	66,1
3	360	8	0,2060	0,0634	69,2
ИК ГО-70 (промышленный)					
1	320	8	0,2060	0,0755	63,4
2	340	8	0,2060	0,0478	76,8
3	360	8	0,2060	0,0471	77,1

Наилучшую гидродесульфидирующую способность проявил катализатор Cu(1%)NiMo/ Al₂O₃ (с послойным нанесением активных компонентов) при температуре 360°С. Степень очистки составила 88,5%. Остаточное содержание серы 0,0238 % масс.

В ходе работы также проведен сравнительный анализ приготовленных катализаторов с промышленным марки ИК ГО-70. Лучший результат при использовании в ходе процесса промышленного аналога достигнут при температуре 360°C и составил 77,1 % .

На рисунке 3 представлена сравнительная характеристика остаточного содержания серы после гидроочистки с применением разработанных катализаторов ($\text{Cu}(1\%)\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(1\%)\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ОС) и промышленного аналога (ИК ГО-70).

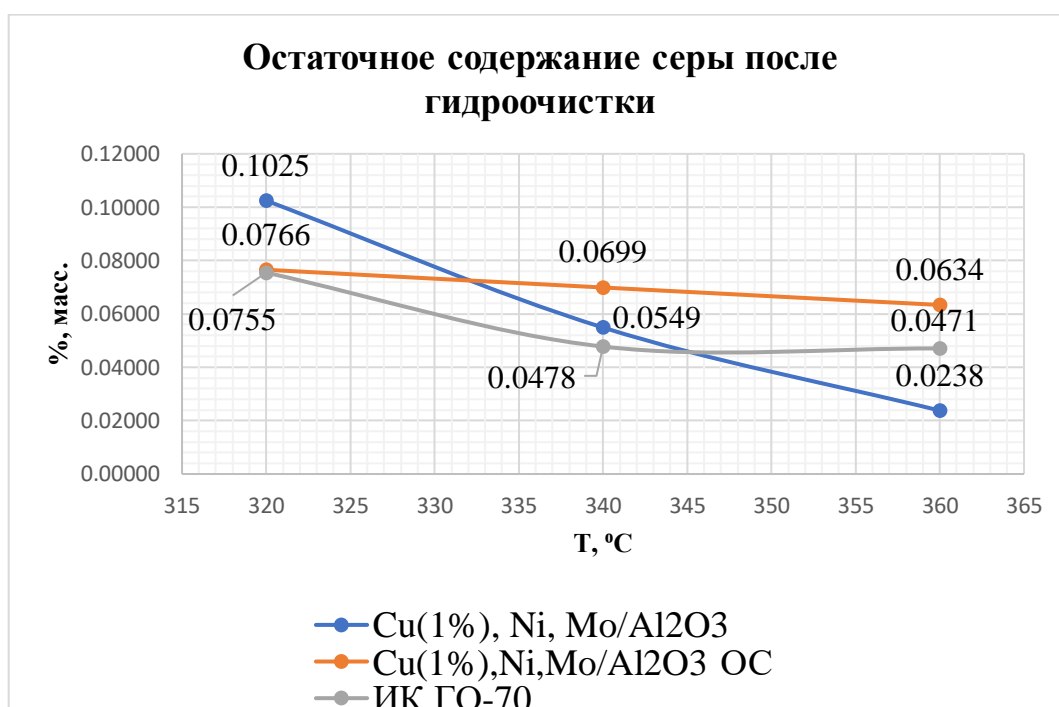


Рисунок 3 – Остаточная сера в продукте после гидроочистки при атмосферном давлении, % масс.

Сравнение приготовленных катализаторов с промышленным аналогом показывает, что разработанные катализаторы могут рассматриваться в качестве катализаторов глубокой гидроочистки бензиновых фракций с целью улучшения качества моторных топлив.

Заключение

Результаты проведенной работы позволяют сделать выводы:

1. Проведено исследование гидродесульфидирующей активности катализаторов сырья фракции 70-100: каталитических систем с послойным нанесением активных компонентов ($\text{Cu}(1\%)\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и с однократным нанесением оксидов металлов ($\text{Cu}(1\%) \text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ OC}$), промышленного катализатора гидроочистки марки ИК ГО-70. Наилучшую гидродесульфидирующую способность проявил катализатор $\text{Cu}(1\%)\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 360°C . Степень очистки составила 88,5%, остаточное содержание серы 0,0238 % масс.

2. Установлено, что способ пропитки солей металлов оказывает влияние на активность катализаторов. Каталитическая система с послойным нанесением активных компонентов проявила высокую степень гидрообессеривания (88,3 % при температуре 360°C). При данной температуре степень очистки при исследовании катализатора $\text{Cu}(1\%)\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ OC}$ (с однократным нанесением компонентов) составила 69,2%.

3. Сравнительный анализ разработанных катализаторов с промышленным аналогом показал, что $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu}-1\%)$ и $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu}-1\%) \text{ OC}$ не уступает в гидродесульфидирующей активности катализатору марки ИК ГО-70. При температуре 360°C степень очистки, при использовании промышленного аналога составила 77,1%, остаточное содержание серы 0,0471% масс.

4. По результатам работы сделан вывод, что каталитические системы, содержащие в своем составе оксид меди пригодны для использования в качестве катализаторов глубокой гидроочистки бензиновых фракций, в том числе фракции 70-100.