

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 алюмолантанмолибденовом  
катализаторе**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки \_\_\_\_\_ 4 \_\_\_\_\_ курса \_\_\_\_\_ 431 группы \_\_\_\_\_

направления \_\_\_\_\_ 18.03.01 «Химическая технология» \_\_\_\_\_

код и наименование направления, специальности

Института химии

Федоровой Алины Сергеевны

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 2025 год

## ВВЕДЕНИЕ

Ввиду увеличения содержания сернистых соединений в составе нефти постоянно ужесточаются требования к экологической безопасности товарных нефтепродуктов. Так согласно действующему техническому регламенту Таможенного союза на территории Российской Федерации с 1 января 2016 года запрещён оборот дизельного топлива ниже экологического класса К5. Значит содержание серы в составе моторного топлива ограничивается 10 ppm (10 мг/кг или 0,001 %). Снизить содержание серы и других нежелательных компонентов можно с помощью такого каталитического процесса, как гидроочистка, поэтому данный процесс получил широкое распространение [1].

Моторесурсы двигателей зависят от температурного режима их работы и содержания серы в топливе. Использование высокочистого топлива позволяет снизить выбросы в атмосферу продуктов сгорания за счет уменьшения содержания серы, предотвращает преждевременный износ деталей.

Повысить эффективность процесса гидроочистки позволяет разработка новых и улучшение уже имеющихся катализаторов.

Целью бакалаврской работы является приготовление и исследование на лабораторной установке проточного типа гидродесульфидирующей способности катализаторов гидроочистки дизельной фракции нефти на основе оксидов лантана и молибдена, нанесенных на оксид алюминия.

Бакалаврская работа изложена на 55 страницах. Состоит из введения, двух глав и заключения. Список использованных источников включает 40 наименований. Текст сопровождается 11 таблицами и 20 рисунками.

Первая глава – «Литературный обзор» – состоит из шести разделов и четырех подразделов:

- 1.1 Назначение процесса гидроочистки.
- 1.2 Химизм реакций процесса гидроочистки.
  - 1.2.1 Превращение серосодержащих соединений.
  - 1.2.2 Превращение азотсодержащих соединений.
  - 1.2.3 Реакции кислородсодержащих и металлоорганических соединений.

- 1.2.4 Превращение углеводородов.
- 1.3 Катализаторы процесса гидроочистки.
- 1.4 Основные параметры процесса.
- 1.5 Реактор гидроочистки дизельного топлива.
- 1.6 Технологическая схема процесса гидроочистки в промышленности.

Вторая глава – «Практическая часть» – из трех разделов:

- 2.1 Активность промышленных катализаторов гидроочистки.
- 2.2 Исследование Al-La-Mo каталитических систем.
- 2.3 Сравнительный анализ катализаторов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1.1 Назначение процесса гидроочистки

Целью процесса гидроочистки является удаление из нефти и нефтепродуктов гетероатомных соединений, а также насыщение непредельных соединений, частично полициклических аренов в среде водорода на катализаторе.

Среди гетероатомных элементов, в наибольшем количестве в сырье присутствует сера, поэтому процесс гидроочистки направлен на ее удаление.

Гидроочистке (или гидрооблагораживанию) подвергается углеводородное сырье, получаемое как при первичной перегонке нефти, так и при термокаталитических процессах, охватывая вещества от газообразных фракций до масел и парафина.

При сгорании дизельного топлива, сера окисляется с образованием диоксида серы.  $\text{SO}_2$  является первичным сернистым соединением, которое выбрасывается вместе с отработанными выхлопными газами. А при его контакте с водой будут образовываться коррозионно-активные серная и сернистые кислоты. Наличие серы в дизельном топливе вызывает более быстрый износ двигателя внутреннего сгорания и срок службы моторного масла [2].

### 1.2 Химизм процесса гидроочистки

Удаление гетероатомов происходит в результате разрыва связей C-S, C-N и C-O и насыщения образующихся осколков водородом, то есть происходит гидродесульфуризация, гидродеазотирование и гидродеоксилирование. При этом сера, азот и кислород выделяются соответственно в виде  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Алкены присоединяют водород по двойной связи. Частично гидрируются полициклические ароматические углеводороды.

Если сопоставить энергии связей, то легче расщепляется и гидрируется  $\pi$ -C-C связь, затем  $\sigma$ -C-C, а после C-S, C-N, C-O. Однако при одинаковом строении соединений и в присутствии катализатора гидроочистки устойчивость связей относительно гидрирования возрастает в следующем ряду: C-S < C-O < C-N <  $\sigma$ -C-C. Это объясняется тем, что разрыв C-S, C-N, C-O облегчается их прочной

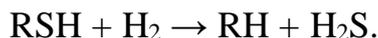
хемосорбцией на поверхности катализатора за счет электронно-донорной способности атомов S, N, O.

Соединения серы присутствуют в нефти в виде:

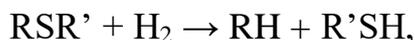
-элементарная сера

-H<sub>2</sub>S – сероводорода (коррозионно-активный);

-R-SH – меркаптановые соединения – способствуют коррозии, смолообразованию – реагируют по уравнению:



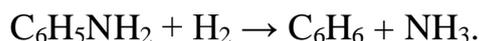
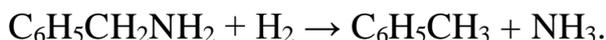
-R-S-R – сульфиды, R-S-S-R – дисульфиды – при низких температурах нейтральны, но термически неустойчивы и поэтому разлагаются при нагревании до 130-160 °С с образованием сероводорода и меркаптанов:



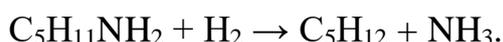
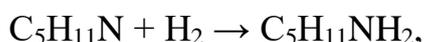
-моно- и полициклические сульфиды, к этой группе можно отнести тиофен (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) и его гомологи (химически стабильны) [3], подвергаются гидрированию с разрушением цикла, например, тиофан:



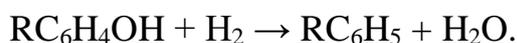
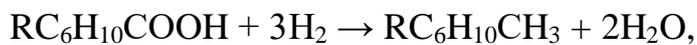
Азот встречается в нефти в виде: азотистых оснований, состоящих из ароматического кольца, в котором один из атомов углерода замещен на азот, и нейтральных соединений. Азотистые соединения в сырье в основном представлены в гетероциклах в виде нейтральных соединений (производных пиррола (бензопиррол (индол), карбазол)) и пиридина, также встречаются амины. Легче всего гидрируются амины:



Пиридин взаимодействует с водородом в несколько стадий, превращаясь в итоге в пентан и аммиак, по следующим уравнениям реакции:



В средних дистиллятных фракциях, выкипающих в пределах 200-350 °С, кислородсодержащие соединения могут быть представлены спиртами, эфирами, фенолами и нафтеновыми кислотами. В результате гидрирования соединений кислорода образуется соответствующий углеводород и вода:



Смолы и асфальтены превращаются в низкомолекулярные соединения. Металлорганические соединения нефти разлагаются на активных центрах катализатора с образованием свободного металла на 80-95 %.

Непредельные углеводороды, содержащиеся в нефтяных фракциях, такие как алкены, алкадиены, полициклические арены в процессе гидроочистки также подвергаются гидрированию, частичному или полному. Алкадиены при температуре 300-350 °С и давлении водорода 0,5-2 МПа гидрируются в алканы. Для алкенов условия жестче – давление 2-3 МПа и температура 350-400 °С. Полициклические арены требуют более высокого давления – 5-7 МПа, а температура такая же, как и у алкенов. В результате гидрирования алкенов образуется соответствующий алкан. Гидрирование алкилбензолов происходит в основном с последовательным отщеплением метана [4].

С увеличением температуры и давления возрастает возможность протекания побочной реакции – крекинга алканов и циклоалканов [5].

### **1.3 Катализаторы процесса гидроочистки**

Катализатор гидроочистки должен обеспечивать протекание реакций с разрывом С-S, С-N, С-O связей и насыщения алкенов, предотвращая при этом разрыв С-С связей и глубокое гидрирование ареновых колец [6]. Быть механически прочными, теплопроводными во избежание локального перегрева, устойчивыми к отравлению, не должен изменять свою структуру, при этом как можно дольше сохранять свою активность и избирательность, подвергаться регенерации с целью восстановления активности [7].

Традиционными катализаторами процесса гидроочистки являются сульфиды переходных металлов, нанесенные на мезопористую алюмооксидную

подложку, в которых активным компонентом чаще всего выступает сульфид молибдена, промотированный кобальтом или никелем. То есть получаем универсальную композицию – Co(Ni)Mo(W) на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В зависимости от условий синтеза, введении различных модифицирующих добавок, параметров сульфидирования и выбора носителя, можно менять активность и селективность катализатора.

Носители для катализаторов гидроочистки могут быть нейтральной природы – это Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, которые не придают дополнительных каталитических свойств, или же кислотные – аморфные и кристаллические алюмосиликаты, дающие дополнительные изомеризирующие и крекирующие свойства [8]. Также могут применяться углеродные и композитные материалы. Добавки различных модификаторов таких как галогены, фосфор, бор способны оказать существенное влияние на дисперсность активных компонентов, распределенных на оксиде алюминия, способствуют эффективности протекания процесса гидроочистки нефтяного сырья [9, 10]. В промышленных условиях наиболее распространенным носителем для катализаторов гидроочистки является термически стабильный (до 1000 °С), легко поддающийся формовке с развитой удельной поверхностью (100-400 м<sup>2</sup>/г)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11].

В состав катализаторов часто входят различные неорганические модификаторы, это могут быть Si, P, B, Mg, Mn, Cr, Zn, K, Sb, Ti, Zr, редкоземельные элементы, галоиды, цеолиты и другие. Обычно их вводят в количестве 2-10 % в расчете на оксиды [8]. Как правило, оптимальное содержание данных добавок в катализаторе определяется опытным путем, то есть эмпирически. И часто наблюдается, что зависимость активности от содержания модификатора проходит через максимум при определенном соотношении Mo/модификатор.

Никель, кобальт, платина, палладий придают катализаторам дегидрирующие свойства, но они чувствительны к отравлению контактными ядами [8]. Модифицирование поверхности оксида алюминия благородными металлами (Ru, Rh, Pd, Pt) положительно влияет на ГДС активность CoMo- и

NiMo- катализаторов. Каталитическая активность молибдена, вольфрама и их оксидов обусловлена наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции и гомолитическому распаду органических молекул. Однако Mo и W обладают значительно меньшей способностью к дегидрированию по сравнению с Ni, Co и особенно Pt [8].

Соединения бора являются модификаторами кислотности носителей, влияют на взаимодействие носителя с нанесенными активными компонентами и, как следствие, на каталитическую активность. Борная кислота ускоряет перестройку поверхности катализатора под действием серосодержащих соединений из оксидной формы в сульфидную, а также изменяет электронные свойства самих сульфидных центров.

Часто в качестве модификатора предлагается фосфор, но данные по его промотирующему действию до конца не ясны и часто противоречивы. Активность катализаторов в гидродеазотировании (ГДА) повышается, но активность в гидродесульфидировании (ГДС) повышается незначительно или даже снижается. Повышение активности катализаторов при введении P связывается только с изменением кислотности оксида алюминия при введении фосфорной кислоты, так как фосфор способствует образованию сильных и средних кислотных центров и повышает дисперсность активной фазы [11, 12].

Ванадий – один из перспективных модификаторов для катализаторов гидроочистки. Проведены подробные исследования ванадийсодержащих алюмоникельмолибденовых катализаторов в процессе гидроочистки различных дизельных фракций. Особенно резко ГДС и гидрирующая активность возрастают при содержании  $V_2O_5$  в катализаторе от 0,25 до 1 масс.%. Мольное отношение  $MoO_3/V_2O_5$  для самых активных образцов составляло 12-13 [12, 13].

Способов приготовления катализаторов гидроочистки следующие:

- пропитка носителя растворами соединений активных компонентов с последующей сушкой и прокаливанием катализатора;
- соэкструзия – смешение соединений активных компонентов или их растворов с носителем с последующей формовкой или грануляцией;

– возможно последующее введение второго компонента пропиткой гранул, полученных методом соэкструзией – соэкструзия совместно с пропиткой [14].

#### **1.4 Условия проведения процесса**

Сырьем процесса гидроочистки дизельного топлива выступают прямогонные дизельные фракции, выкипающие в пределах 180-330 °С, 180-360 °С, 240-360 °С, из малосернистых, сернистых и высокосернистых нефтей [15].

Температура. Реакции гидрирования являются экзотермическими соответственно уменьшение температуры благоприятно влияет на процесс, но скорость протекания реакций снижается, степень обессеривания будет недостаточно глубокой. Чрезмерное ее повышение увеличивает вероятность протекания нежелательных реакций гидрокрекинга, приводящих к увеличению объема выделяемых газов и снижению выхода жидкой фазы, также растет расход водорода. Поэтому для обеспечения эффективности процесса температура должна быть как можно ниже. Для каждого вида сырья и типа катализатора температурный режим подбирается экспериментально [5, 16, 17]. Также следует учесть, что при повышении температуры до 420 °С степень гидрирования сернистых соединений возрастает, а при дальнейшем повышении снижается, особенно резко для непредельных соединений.

Уменьшение объемной скорости подачи сырья приводит к снижению производительности установки, так как объем пропускаемого через реактор сырья в единицу времени падает, но одновременно возрастает глубина гидроочистки. Оптимальное значение подбирается экспериментально с учетом ряда других факторов: типа и состояния катализатора, температуры, парциального давления водорода. При увеличении данного параметра требуется повышение температуры и давления [5].

При проведении процесса гидроочистки необходимо принимать во внимание как общее давление в системе, так и парциальное давление водорода. Рассмотрим парциальное давление водорода, повышение которого оказывает положительное влияние на следующие показатели: ускоряются реакции гидрирования, происходит более полное удаление гетероатомов (серы, азота,

кислорода, металлов), закоксованность катализатора снижается, что приводит к увеличению его срока службы. С увеличением общего давления в системе наблюдается существенное возрастание расхода водорода. Значение величины давления не должно превышать давление начала конденсации при постоянной температуре, так как это может привести к образованию жидкой фазы, в которой диффузия водорода протекает медленнее, а поры катализатора заполнены жидкостью и практически не вовлечены в реакцию [17].

Высокое парциальное давление обеспечивается только при циркуляции ВСГ – отношение объема ВСГ при нормальных условиях к объему подаваемого сырья в единицу времени. Чем тяжелее сырье, тем выше должно быть значение кратности циркуляции ВСГ. Данный параметр зависит от концентрации водорода в ВСГ: чем выше это значение, тем меньше возможна кратность циркуляции; с понижением концентрации водорода в ВСГ происходит уменьшение межрегенерационного цикла, поэтому в этом случае следует повышать общее давление в системе.

Целесообразно поддерживать давление и содержание водорода в циркулирующем ВСГ на максимально возможном уровне с учетом экономических соображений.

Выбор режима проведения процесса, то есть сочетание давления, температуры, объемной скорости подачи сырья определяется индивидуальными его свойствами.

### **1.5 Реактор гидроочистки дизельного топлива**

Конструкция реактора представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд с сферическими днищами и двумя слоями катализатора. Как правило в процессе гидроочистки дизельного топлива для оптимального распределения реакционной смеси по объему катализатора используют реакторы с направлением сырья сверху вниз, то есть осевые. Реакции гидроочистки сопровождаются выделением тепла, поэтому для уменьшения разности температур по высоте реактора применяют захолаживание реакционной смеси холодным ВСГ между двумя слоями катализатора [2, 18].

## **1.6 Технологическая схема процесса гидроочистки в промышленности**

Промышленные установки гидроочистки могут функционировать как самостоятельно, так и включаться в другие схемы, образуя более сложные комбинированные установки. Например, предшествовать риформингу бензина или каталитическому крекингу, обеспечивая предварительную очистку сырья. Установки гидроочистки могут также занимать промежуточное положение или служить последним этапом обработки [3].

Как правило, установка включает 4 блока:

- нагревательно-реакторный – предварительный нагрев сырья и осуществление реакций гидроочистки;
- сепарационный – отделение ВСГ от продуктов реакции;
- стабилизационно-фракционирующий – стабилизация продуктов реакции, выделение углеводородного газа, бензина и гидрогенизата;
- блок очистки газов – очистка ВСГ раствором МЭА от сероводорода в абсорбере.

## **2 Экспериментальная часть**

Исследованы на гидродесульфидирующую активность на лабораторной установке проточного типа в среде водорода ряд промышленных импортных и российских катализаторов – DN-200, HR-526, ИК-ГО-1, ГО-70, а также два лабораторных образца – алюмолантанмолибденовых (Al-La-Mo) катализатора с послойным нанесением активных компонентов на носитель методом пропитки La(2%),Mo(10%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и La(3%),Mo(10%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием оксида лантана.

Концентрацию серы в дизельном топливе до и после гидроочистки находили методом ускоренного определения серы [19], заключающемся в сжигании нефтепродукта в струе воздуха при температуре 900 °С, при этом образующиеся диоксид серы (сернистый ангидрид) и триоксид серы (серный ангидрид) улавливаются раствором, состоящим из перекиси водорода и серной кислоты. Затем полученную смесь титруют гидроксидом натрия в присутствии смешанного индикатора до изменения окраски с фиолетовой на изумрудную.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ литературно-библиографических и патентных источников показал, что основным процессом удаления соединений серы из фракций нефти является гидрирование серосодержащих соединений на поверхности полиметаллических катализаторов.

В ходе проведенной экспериментальной части можно сделать следующие выводы:

– исследованы на гидродесульфидирующую активность полиметаллические катализаторы при температуре 320-380 °С и давлении 1 атм на лабораторной установке проточного типа.

– приготовлены методом пропитки носителя –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – и исследованы при гидроочистке дизельной фракции нефти Al-La-Mo – каталитические системы с содержанием 2 и 3 масс.% лантана.

– установлено, что количество La, введенного в состав катализатора, влияет на степень обессеривания сырья. Наибольшую активность проявил катализатор с меньшим содержанием La.

– проведено исследование гидродесульфидирующей способности лабораторных Al-La-Mo катализаторов и промышленных катализаторов DN-200, HR-526, ИК-ГО-1, ГО-70 в интервале температур 320-380 °С в токе водорода при давлении 1 атм. Выявлено, что среди промышленных катализаторов лучшим является HR-526.

– сравнительный анализ лабораторного катализатора с содержанием La в количестве 2 масс.% с промышленными показал, что La(2%),Mo(10%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уступает HR-526 в гидродесульфидирующей способности, но при температурах 360 и 380 °С является более активным, чем DN-200.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Технический регламент Таможенного Союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» : ТР ТС 013/2011 : с изм. от 24 ноября 2023 года.

2 Кожемякин М. Ю. Гидроочистка дизельного топлива / М. Ю. Кожемякин, Е. И. Черкасова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 23. С. 28-30.

3 Шмаль Г. Нефть без серы – это реальность / Г. Шмаль, А. Замрий, Н. Викторова и др. // Нефтегазовая вертикаль. – 2020. – № 3-4. С. 102-108.

4 Орочко Д. И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке / Д. И. Орочко, А. Д. Сулимов, Л. Н. Осипов. – М. : Химия, 1971. – 325 с.

5 Солодова Н. Л. Гидроочистка топлив: Учебное пособие / Н. Л. Солодова, Н. А. Терентьева. – Казань : Изд-во Казан. гос. технолог. ун-та, 2008. – 63 с.

6 Солодова Н. Л. Химическая технология переработки нефти и газа: Учебное пособие / Н. Л. Солодова, Г. Н. Шайдуллина. – Казань : Изд-во Казан. гос. технолог. ун-та, 2006. – 124 с.

7 Эрих В. Н. Химия и технология нефти и газа / В. Н. Эрих, М. Г. Расина, М. Г. Рдин. – 2-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1977. – 424 с.

8 Солодова Н. Л. Катализаторы гидроочистки / Н. Л. Солодова, А. Р. Нурмухаметова // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 10. С. 53-60.

9 Будуква С. В. Дезактивация катализаторов гидроочистки (обзор) / С. В. Будуква, Д. Д. Уваркин, О. В. Климов и др. // Катализ в промышленности. – 2022. – Т. 22, № 3. С. 38-65.

10 Логинова А. Н. Влияние способа введения бора на формирование и активность катализаторов гидроочистки / А. Н. Логинова, И. М. Круковский, Я. В. Морозова и др. // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, № 2. С. 193-205.

11 Семеченко Д. А. Современные катализаторы гидроочистки / Д. А. Семеченко // Академическая публицистика. – 2021. № 12-2. С. 73-76.

12 Томина Н. Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций / Н. Н. Томина, А. А. Пимерзин, И. К. Моисеев // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 4. С. 41-52.

13 Берг Г. А. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков / Г. А. Берг, С. Г. Хабибуллин. – Л. : Химия, 1986. – 189 с.

14 Старцев А. Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства / А. Н. Старцев. – Новосибирск: Гео, 2007. – 206 с.

15 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 30-2017 Переработка нефти. – Москва : Бюро НДТ, 2017. – 635 с.

16 Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2-я. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е. В. Смидович. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1980. – 382 с.

17 Аспель Н. В. Гидроочистка моторных топлив / Н. В. Аспель, Г. Г. Демкина. – М. : Химия, 1977. – 160 с.

18 Митусов Т. Н. Современное состояние производства дизельных топлив. Требования к качеству / Т. Н. Митусов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2009. – № 9-10. С. 6-9.

19 ГОСТ 1437-75 – Ускоренный метод определения серы. – Взамен ГОСТ 1437-56; Введ. 1975 - 0.5 – 19. – Москва : Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР, 1975. – 7 с.