

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 на модифицированных
алюмомолибденовых катализаторах

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Федотовой Екатерины Андреевны

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 2023

ВВЕДЕНИЕ Большая часть техники, без которой в наше время невозможно представить жизнь работает на дизельном топливе. Дизельное топливо эта нефтяная фракция от 180 до 360°C, легкие газойли каталитического и термического крекинга, коксования и гидрокрекинга. Коррозионные свойства дизельного топлива проявляются в воздействии на детали топливной аппаратуры и двигателя самого топлива и продуктов его сгорания. Коррозионная активность топлива обусловлена наличием в нем соединений серы, водорастворимых кислот и щелочей, органических кислот, воды [1].

Гидроочистка – процесс удаления из нефтепродуктов гетероатомных, непредельных соединений и частично полициклических аренов в среде водорода на катализаторах. Задача процесса состоит в удалении сернистых, азотистых, кислородных, металлсодержащих соединений из нефтяных фракций, насыщении непредельных и диеновых углеводородов, частичном гидрировании ароматических структур [2].

Характерной особенностью гидроочистки является ее высокая селективность, направленная на превращение определенных соединений и в меньшей степени затрагивающая полезные компоненты очищаемых продуктов.

В процессах гидроочистки химические превращения протекают с различными углеводородами и гетеросоединениями. Гетероциклические соединения гидрируются до высшего гидрида, соответствующего гетероатому и углеводородных соединений. Гидрирование для некоторых гетеросоединений проходит через ряд промежуточных стадий [3].

Целью выпускной квалификационной работы является исследование каталитической активности полиметаллических алюмомолибденовых систем в процессе гидрообессеривания дизельной фракции нефти.

Для достижения указанной цели поставлены и выполнены следующие задачи:

1. Приготовление каталитических систем путём последовательной пропитки на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавлением сначала MoO_3 (10%), а потом по отдельности NiO (3%) и V_2O_5 (3%).
2. Исследование влияния активного компонента на гидродесульфурирующую способность катализатора.
3. Исследование влияния температурного режима на степень очистки углеводородной смеси.

Работа выполнена на 40 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, заключения, содержит 10 рисунков, 10 таблиц, список литературных источников содержит 33 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ На российских промышленных предприятиях мероприятия по охране окружающей среды не рассматриваются в качестве приоритетных, а продукты и процессы отечественной нефтехимии зачастую не соответствуют международным стандартам, пока в то же время в мировой практике подобные мероприятия расходуется не менее 10-15% от совокупной стоимости проекта.

Чтобы достигнуть конкурентоспособности на мировом рынке, при условиях вступления во Всемирную торговую организацию, России необходимо соответствовать строгим экологическим требованиям к качеству нефтепродуктов, в особенности, европейскому стандарту Евро-5.

Увеличивающееся количество автомобилей на дизеле из-за того, что все ведущие европейские производители в настоящее время имеют модели с дизельным двигателем, и всё более жёсткие требования к дизельным топливам обуславливают актуальность проблемы его очистки. В основном, ужесточения требований затрагивают содержание серы в топливе [4].

Увеличение выпуска качественного топлива возможно достигнуть за счет привлечения вторичных дистиллятов в качестве сырья. Кроме этого предусматривается уменьшение присутствия ароматических углеводородов и

повышении цетанового числа не ниже 51. Производство такого топлива невозможно без добавления цетаноповышающих присадок.

В России принято законодательством два стандарта на дизельное топливо: ГОСТ 305-82 и ГОСТ Р 52368-2005. Последний из них соответствует требованиям в европейских странах (EN 590) [5].

Для гидрочистки характерны следующие реакции:

А. Для углеводородных компонентов:

- 1) насыщение непредельных углеводородов;
- 2) насыщение ароматических колец;
- 3) крекинг алканов и циклоалканов;
- 4) деалкилирование алкилбензолов;
- 5) гидроизомеризация алканов;

Б. Для неуглеводородных компонентов:

- 1) гидрогенолиз сернистых соединений:
 - Меркаптанов;
 - Сульфидов;
 - Дисульфидов;
 - Тиофанов;
 - Бициклических сульфидов;
 - Тиофенов;
 - Бензтиофенов.

Все серосодержащие соединения подвергаются гидрогенолизу до сероводорода и соответствующих углеводородов. Первичным является разрыв связи C-S и присоединение водорода к образовавшимся осколкам молекулы. Эти реакции протекают, почти не затрагивая связи C-C, то есть без значительного разложения сырья.

Сернистые соединения взаимодействуют с металлическими и оксиднометаллическими катализаторами, переводя их в сульфидную форму. В

зависимости от состава каталитической системы может возникнуть его активация или отравление, дезактивация [6].

Гидрогенолиз применяется для снижения содержания азотистых соединений в сырье или дизельной фракции; при этом процесс удаления азота происходит аналогично процессу удаления серы.

2) гидрогенолиз азотсодержащих:

- Аминов;
- Анилина;
- Пиррола;
- Пиридина.

3) гидрогенолиз кислородсодержащих соединений (спиртов, альдегидов, кислот);

4) металлоорганические соединения.

Скорость протекания реакций гидрообессеривания зависит от:

- химическая природа и физические свойства сырья;
- типа каталитической системы;
- парциального давления водорода;
- объёмной скорости подачи сырья;
- температуры процесса.

С увеличением температуры возрастает скорость гидрирования, но верхний предел $\sim 400-420^\circ\text{C}$ из-за термодинамического равновесия гидрирования тиофенов.

Фракции, применяемые для получения дизельного топлива, можно очищать при температуре до $400-420^\circ\text{C}$, потому что при дальнейшем повышении происходит дегидрирование би- и полициклических циклоалканов, и из-за этого понижается цетановое число, растет выход газа бензина и резко повышается расход водорода. Однако, при слишком заниженных температурах может образовываться жидкая фаза, которая будет способствовать уменьшению скорости диффузии [7].

По итогу, парциальное давление водорода влияет на степень превращения, а общее давление на скорость реакции. Целесообразно поддерживать общее и парциальное давление на максимально возможном уровне.

При неизменных параметрах процесса, отношение водорода к сырью оказывает влияние на парциальное давление водорода, длительность времени контакта с катализатором, а также на долю испаряющегося углеводорода. Данные факторы влияют на степень гидроочистки, приемлемая степень гидрообессеривания достигается при отношении в пределах от 5:1 до 15:1 [8].

Современные каталитические системы обычно состоят из таких функциональных компонентов, как активные центры, структурирующие компоненты и модификаторы. Иногда встречается смешанная функциональность. Как например, MoO_3 является активным компонентом и одновременно модификатором, при введении в состав катализатора оказывая влияние на пористую структуру и термостабильность [9].

В состав современных каталитических систем гидроочистки обычно входят такие компоненты, как:

- оксиды или сульфиды металлов VI группы;
- металлы VIII группы (промоторы);
- носители;
- модификаторы.

Модификаторы катализаторов содержатся обычно в количестве 2-10 % в расчете на оксиды.

В настоящее время большую часть отечественных катализаторов выпускают на основе активного Al_2O_3 , полученного осаждением, при смешении с суспензией активных металлов (Ni, Co, Mo) и промоторами в виде растворов (добавка). Полученную композицию несколько раз фильтруют, затем формуют, сушат и прокаливают при высоких температурах [10].

В ходе эксплуатации активность каталитической системы гидроочистки снижается из-за:

- отложения на поверхности катализатора тяжелых металлов;
- постепенной рекристаллизации активных компонентов;
- уменьшения поверхности Al_2O_3 , являющегося носителем;
- отложения на поверхности катализатора кокса, экранирующего активные центры [29].

Деактивация каталитических систем гидроочистки:

- около 50% от общего падения активности обусловлено образованием углеродистых отложений;
- около 35% - изменением строения активного компонента;
- не более 15% - загрязнением катализатора Na, Si, As, N;
- возможным отложением тяжелых металлов, которые могут содержаться в исходной нефти и продуктами коррозии оборудования.

Основным оборудованием процесса является реактор гидроочистки дизельного топлива. Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд с шаровыми днищами. Он отличается меньшим отношением высоты аппарата к диаметру, заполнение катализатора в два слоя. Между двумя слоями подается холодный ВСТ для поддержания равномерной температуры в реакторе. Фарфоровые шарики предотвращают шевеление катализатора и задерживают продукты коррозии.

Сырье подается через штуцер, который расположен в верхушке реактора, равномерно распределяется по всему сечению аппарата. В целях очистки сырья от механических примесей используют сетчатые корзины, погруженные в верхний слой катализатора. В верхней части катализатора происходит деметаллизация и деазотирование. Металлы закупоривают поры, азот отравляет активные центры. В нижнем слое происходит реакции удаления сераорганических соединений.

В нижней части реактора устанавливается перфорированный барабан, поверх него натянуты два слоя сетки, для предотвращения уноса катализатора с продуктами реакции. В верхней части реактора устанавливается распределительная тарелка, во избежание «удара» паров продукта.

По завершению процесса гидрирования, длительность которого определяется степенью понижения активности катализатора, один из блоков установки переводят на регенерацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ В связи с активным ростом спроса на бензин с 92 и 95 октановыми числами, вызванного приростом парка автомобилей, отвечающих требованиям европейского стандарта, почти все ведущие европейские производители в настоящее время имеют модели с дизельным двигателем. Всё более жёсткие требования к дизельным топливам служат источником проблем его очистки, в основном, ужесточения касаются содержания серы в топливе.

Для изучения степени очистки углеводородной смеси от соединений серы на катализаторах собственного приготовления был подготовлен носитель Al_2O_3 для изготовления катализаторов методом последовательной пропитки, произведено нанесение MoO_3 на всю массу носителя, разделение получившегося носителя на две равные части и нанесение на одну часть - NiO , на другую - V_2O_5 .

Получившиеся каталитические системы $3\%\text{NiO}10\%\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\%\text{V}_2\text{O}_510\%\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ исследовались на установке проточного типа в среде водорода. Определение содержания серы в исходном и очищенном сырье производилось сжиганием топлива в струе воздуха и в улавливании образующихся сернистого и серного ангидридов растворами перекиси водорода с серной кислотой, с последующим титрованием раствором гидроксида натрия.

Наилучший результат показал $3\%\text{V}_2\text{O}_510\%\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор при температуре 400°C и составил 74,4%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Мальцева, Е.И. Предъявляемые требования к качеству дизельных топлив / Е.И. Мальцева, Н.В. Охрименко, Е.В. Перфильева и др. // Научное и техническое обеспечение АПК, состояние и перспективы развития: сборник IV Международной научно-практической конференции / Омск: Изд-во ФГБОУ ВО Омский ГАУ, 2020. – С. 153-156.
2. Солодова, Н.Л. Гидроочистка топлив: учебное пособие / Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева – Казань : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 63 с.
3. Грин, Н.В. Теоретические основы процесса гидроочистки дизельного топлива / Н.В. Грин, Е.А. Бондаренко // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2019. – Т. 1. – С. 7-8
4. Руденко, А.В. Повышение эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива / А.В. Руденко // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2014. – № 5-1. – С. 25-27.
5. Кожемякин, М.Ю. Гидроочистка дизельного топлива / М.Ю. Кожемякин, Е.И. Черкасова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 23. – С. 28-30.
6. Рудых, М.Е. Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива: дис. ... :18.04.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии / Рудых Марина Евгеньевна; науч. рук. Н.И. Кривцова ; Ком. по высшему образованию РФ, Национальный исследовательский Томский политехнический университет – Томск, 2019 – 110 с.
7. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов / Р.З. Магарил – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
8. Аспель, Н.В. Гидроочистка моторных топлив / Н.В. Аспель, Г.Г. Демкина. – М.: Химия, 1977. – 160 с.

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

10. Алиев, Р.Р. Синтез катализаторов гидропроцессов переработки нефти : экологические процессы / Р. Р. Алиев, М.В. Трофимова, М.И. Целютина, И.Д. Резниченко // Экология и промышленность России. – 2005. – № 7. – С. 14-17.