



*Павлодарский государственный университет имени С.
Торайгырова*

Изучение влияния различных факторов на глубину обессеривания моторных топлив

Магистерский проект по специальности * – «Химическая технология
органических веществ»**

Магистрант:

Павлодар, 20..

С ужесточением природоохранных норм в последние годы во всем мире растет интерес к удалению серы из топлив и соответственно повышаются требования к ее содержанию в них. Важным условием повышения экологичности углеводородных топлив является развитие новых, ультраглубоких процессов обессеривания.

Цели и задачи исследования

Цель исследования: исследовать влияние различных факторов на глубину обессеривания моторных топлив (на примере исследования нанопорошков металлов как активных каталитических компонентов и сорбентов для удаления сернистых соединений из дизельных фракций нефти)

Задачи:

- изучить теоретические аспекты очистки углеводородного сырья от сернистых соединений
- показать практические аспекты очистки углеводородного сырья от сернистых соединений
- исследовать нанопорошки металлов как активные каталитические компоненты и сорбенты для удаления сернистых соединений из дизельных фракций нефти

В качестве **объекта исследования** выбраны:

прямогонные дизельные фракции ДФ-1, общее содержание серы 0,317% ДФ-2, общее содержание серы 1,18% с температурой выкипания 180—350°С; промышленный катализатор РК-442 состава 4—6% NiO, 12—15% MoO₃, остальное γ -Al₂O₃.

Предметом исследования является комплекс теоретических и практических вопросов, связанных с развитием новых, ультраглубоких процессов обессеривания.

Научная новизна исследования

Комплексное изучение свежих нанопорошков металлов, полученных методами электрического взрыва проводника и газофазного синтеза, которые характеризуются высоким сродством поверхности к серосодержащим соединениям дизельных фракций

Дифференциальный термический анализ (ДТА),
Метод термодесорбции аммиака (ТПД),
ИК-спектроскопия,
Методы ПМР,
ED,
Рамановской спектроскопии,
РФА,
Электронная микроскопия,
Хромато-масс-спектрометрия

Научная новизна исследования

Комплексное изучение свежих нанопорошков металлов, полученных методами электрического взрыва проводника и газофазного синтеза, которые характеризуются высоким сродством поверхности к серосодержащим соединениям дизельных фракций

Исследуемый образец	Содержание серы, %	Исследуемый образец	Содержание серы, %
Al	0.20	Mo	0.13
Cu	0.20	Mn	0.10
Ni	0.18	Zn	0.103
Co	0.15	Al+H ₂ O	0.081
Fe	0.15	Zn +H ₂ O	0.062

в присутствии свежеполученных металлов в нанодисперсном состоянии уже через несколько минут гетерофазного контакта компонентов при комнатной температуре содержание серы снижается от 0,317% в исходной фракции до 0,20—0,13% в ряду нанодисперсных металлов

Al...Cu...Ni...Co...Fe...Mo...Mn...Zn. Нанопорошковые системы легко регенерируются промывкой ароматическим растворителем. При этом после контакта фракции ДФ-1 с гидрореагирующей смесью (Me + H₂O), содержание серы в углеводородной фракции уменьшается до 0,08% и ниже

Влияние температуры на остаточное содержание серы при гидроочистке ДФ-1

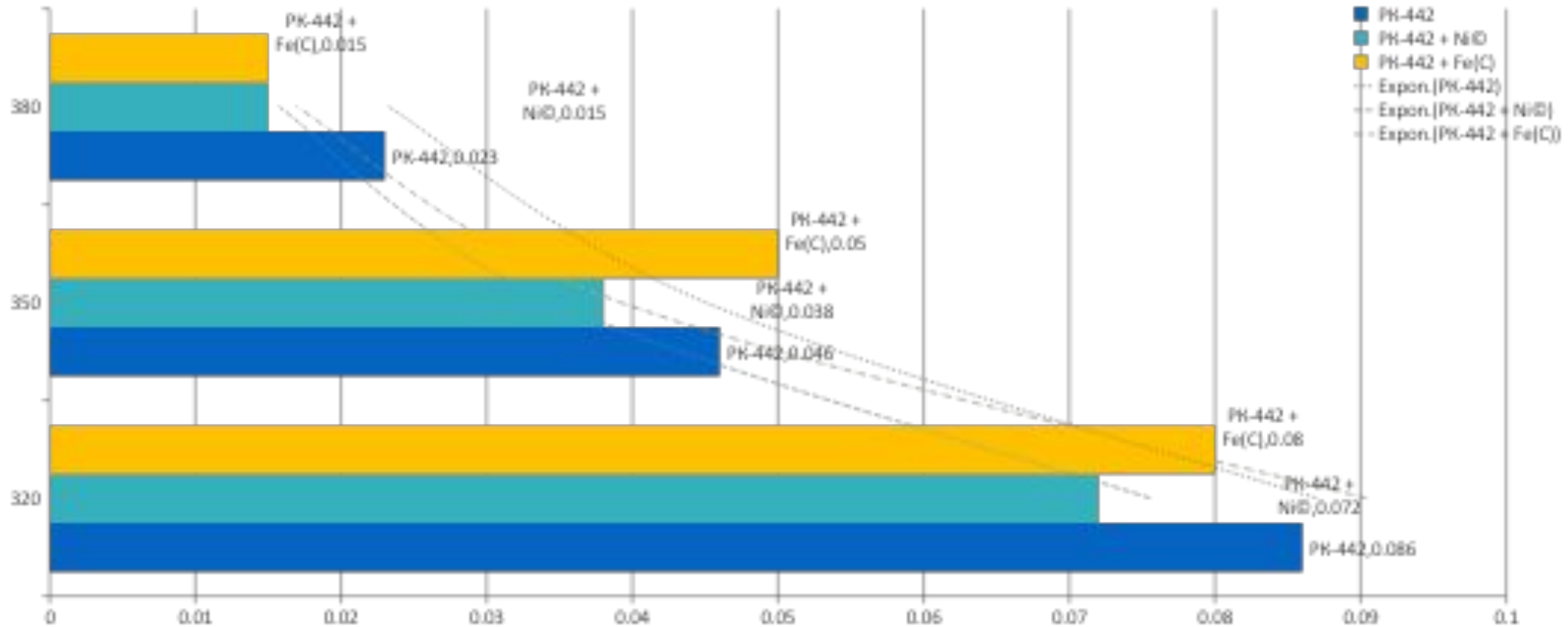


Температура процесса, °С	Содержание серы, %		
	РК-442	РК-442 + Ni(C)	РК-442 + Fe(C)
320	0,086	0,072	0,08
350	0,046	0,038	0,05
380	0,023	0,015	0,015

Примечание: составлено автором

В таблице приведены результаты, отражающие эффективность каталитического действия нанопорошков металлов в процессе гидрообессеривания, которую оценивали по снижению общего содержания серы в сравнении с результатами, полученными на промышленном катализаторе РК-442. В качестве активных компонентов были взяты нанопорошки никеля и железа, полученные газофазным способом, со средним размером частиц 2 нм, инкапсулированные в оболочку из аморфного углерода

Влияние температуры на остаточное содержание серы при гидроочистке ДФ-1



Из данных следует, что добавление нанопорошка никеля или железа к катализатору РК-442 в количестве 3,0% сопровождается понижением содержания серы в углеводородном продукте на 20—30%. Полученные результаты свидетельствуют о промотирующем действии газофазных нанопорошков никеля и железа относительно промышленной каталитической системы

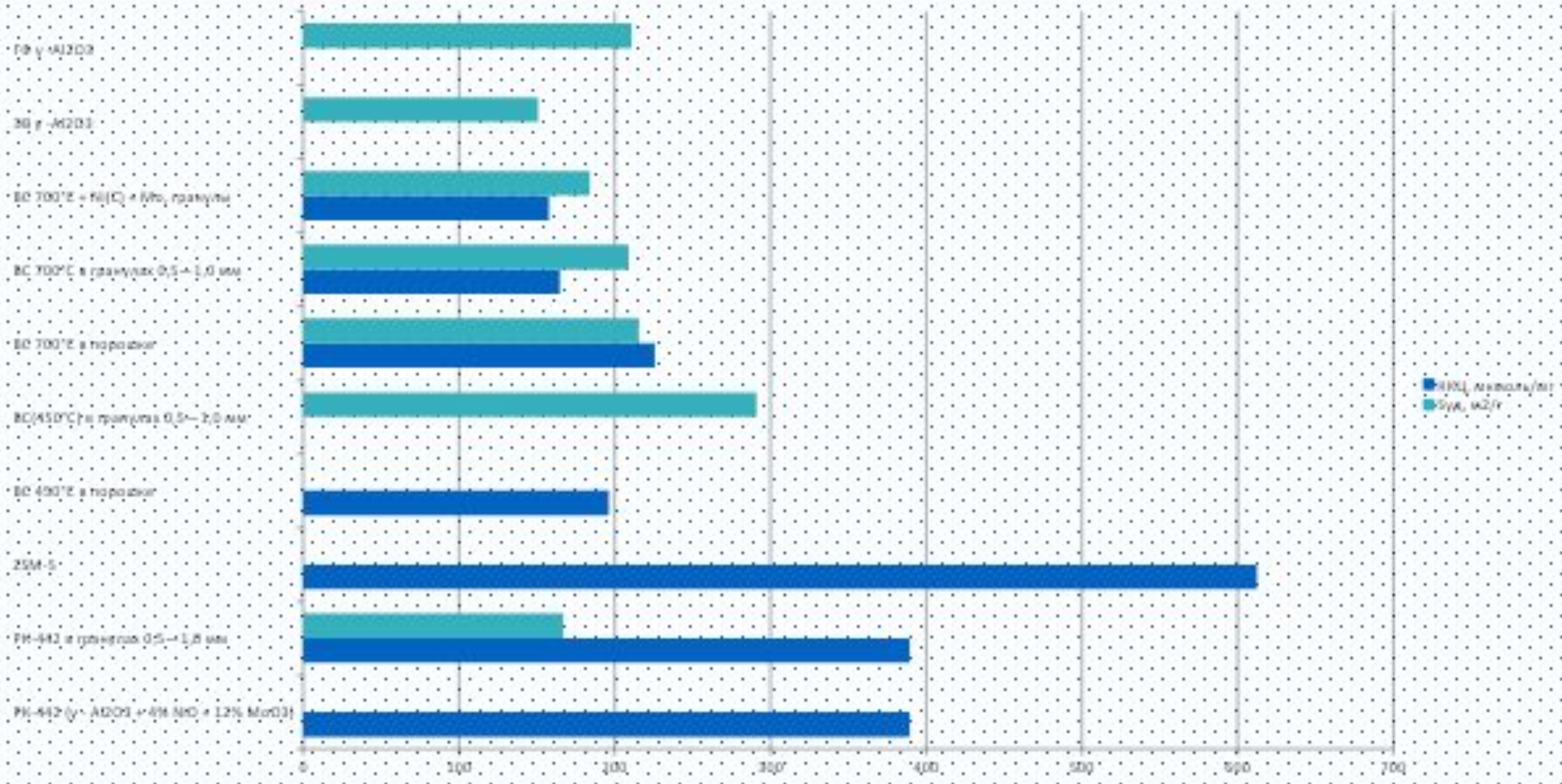
Кислотность и удельная поверхность каталитических систем

Исследуемый образец	ККЦ, мкмоль/мг	Суд, м ² /г
PK-442 (γ - Al ₂ O ₃ + 4% NiO + 12% MoO ₃)	389,4	-
PK-442 в гранулах 0,5—1,0 мм	389,4	167,0
ZSM-5	612,3	-
BC 450°C в порошке	196,2	-
BC(450°C) в гранулах 0,5—1,0 мм	-	291,0
BC 700°C в порошке	225,7	215,5
BC 700°C в гранулах 0,5—1,0 мм	164,7	209,0
BC 700°C + Ni(C) + Mo, гранулы	157,7	184,0
ЭВ γ -Al ₂ O ₃	-	150,8
ГФ γ -Al ₂ O ₃	-	210,8

Примечание: составлено автором

В таблице приведены некоторые характеристики носителей, характеризующие их кислотность, определенную методом термопрограммированной десорбции аммиака, и величины удельной поверхности. Из всех образцов только ZSM-5 характеризуется сравнительно высокой концентрацией кислотных центров (ККЦ), в том числе и в области высоких температур. Величины ККЦ для остальных сорбентов невысоки и обусловлены низкотемпературными пиками, что соответствует преимущественно центрам льюисовской природы

Наноразмерные носители и нанопорошки d-металлов как катализаторы гидрооблагораживания дизельных фракций



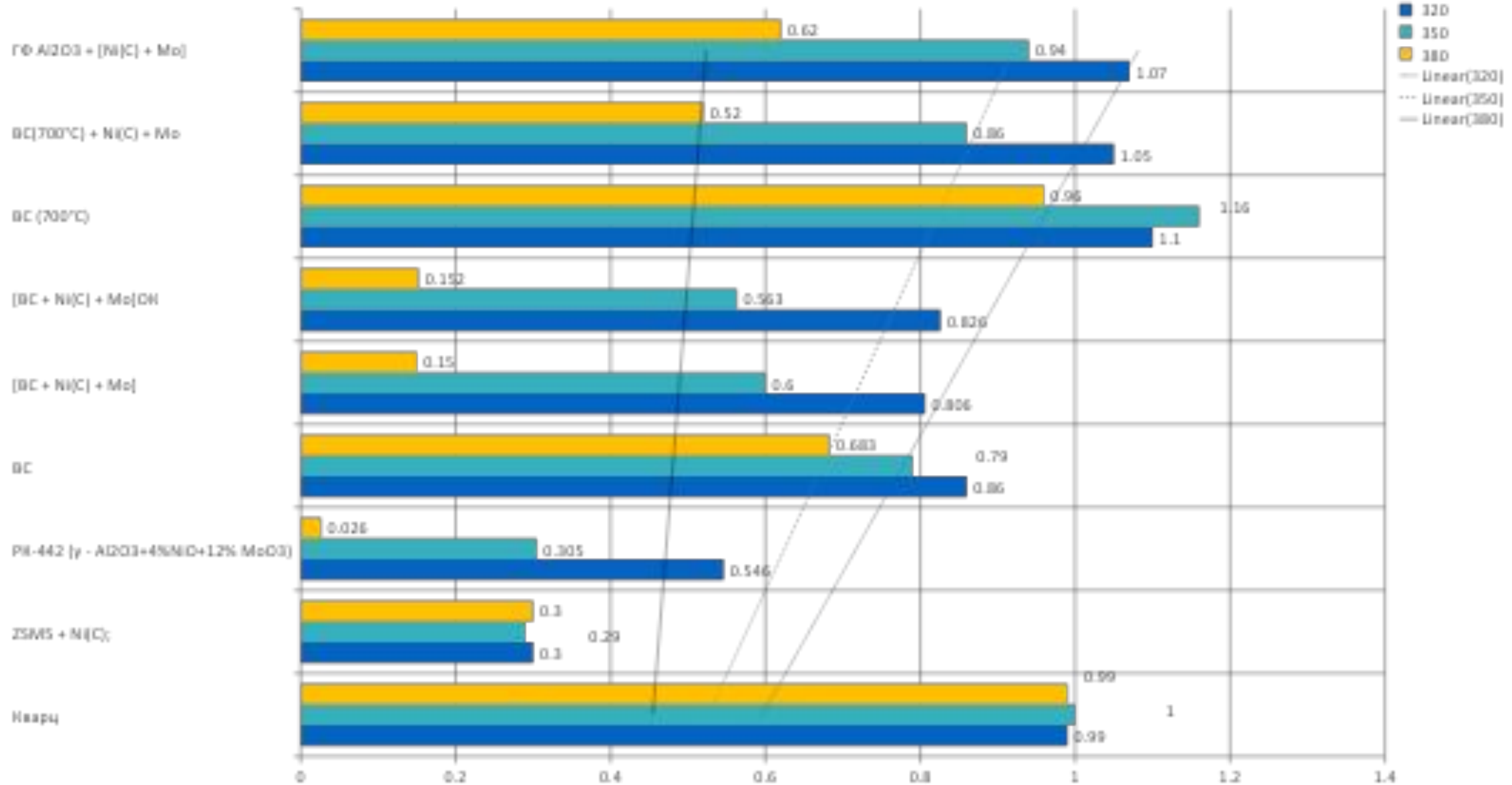
Влияние температуры и состава носителя на содержание серы в ДФ-2



Исследуемый образец	Температура, °С		
	320	350	380
Кварц	0,99	1	0,99
ZSM5 + Ni(C);	0,30	0,29	0,30
PK-442 (γ - $Al_2O_3+4\%NiO+12\%MoO_3$)	0,546	0,305	0,026
BC	0,86	0,79	0,683
[BC + Ni(C) + Mo]	0,806	0,600	0,150
[BC + Ni(C) + Mo]OK	0,826	0,563	0,152
BC (700°C)	1,10	1,16	0,96
BC(700°C) + Ni(C) + Mo	1,05	0,86	0,52
ГФ Al_2O_3 + [Ni(C) + Mo]	1,07	0,94	0,62

Использование наноразмерных носителей может быть оправдано, однако в исследованных условиях уровня степени снижения содержания серы, как на промышленном катализаторе, достигнуто не было. При этом окисленные и неокисленные нанопорошки в составе с волокнистым сорбентом (BC) показали одну и ту же величину остаточной серы.

Влияние температуры и состава носителя на содержание серы в ДФ-2



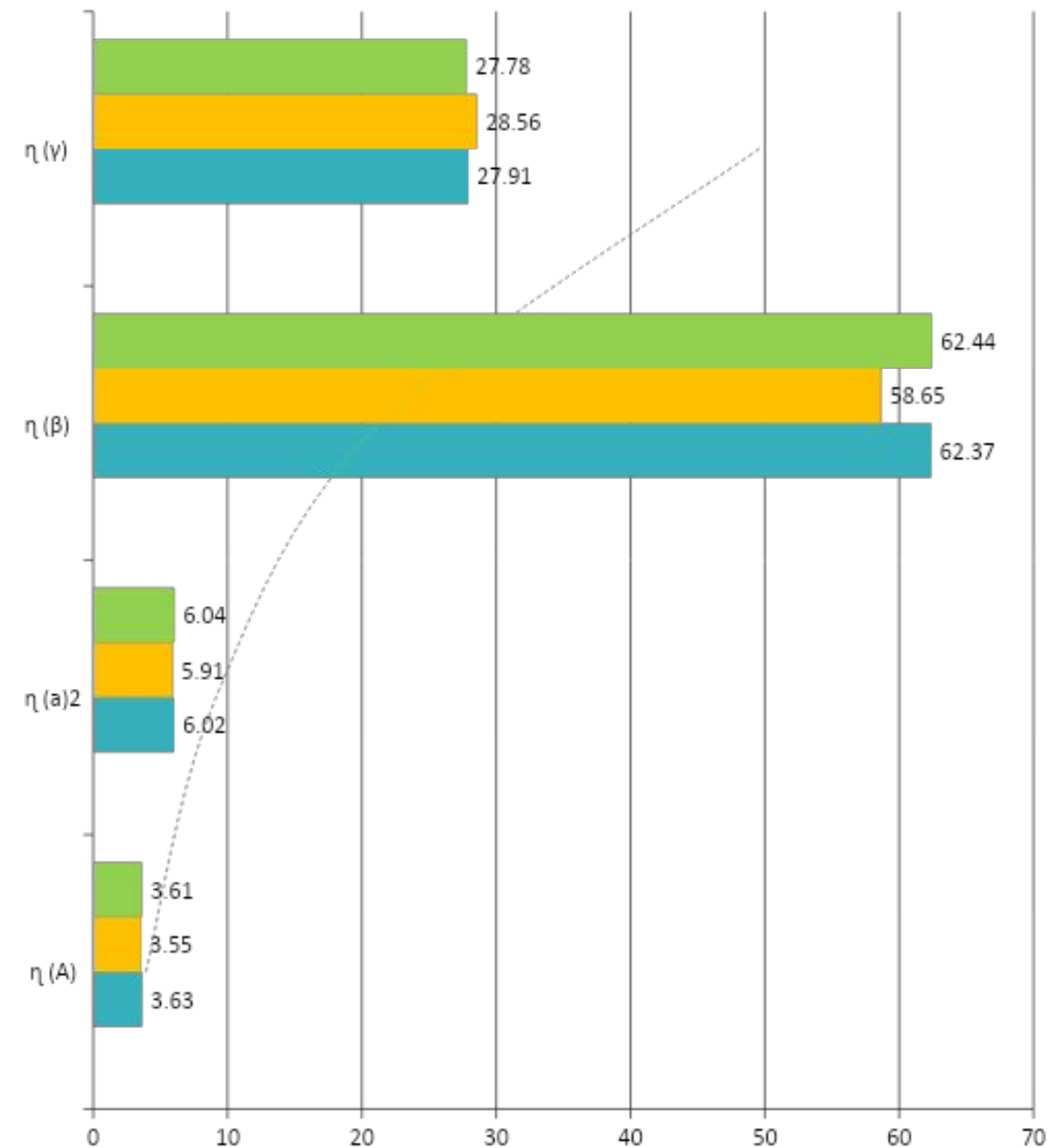
Изменение степени ароматичности углеводородов дизельных фракций (ДФ-1 и ДФ-2) в процессе каталитического гидрообессеривания



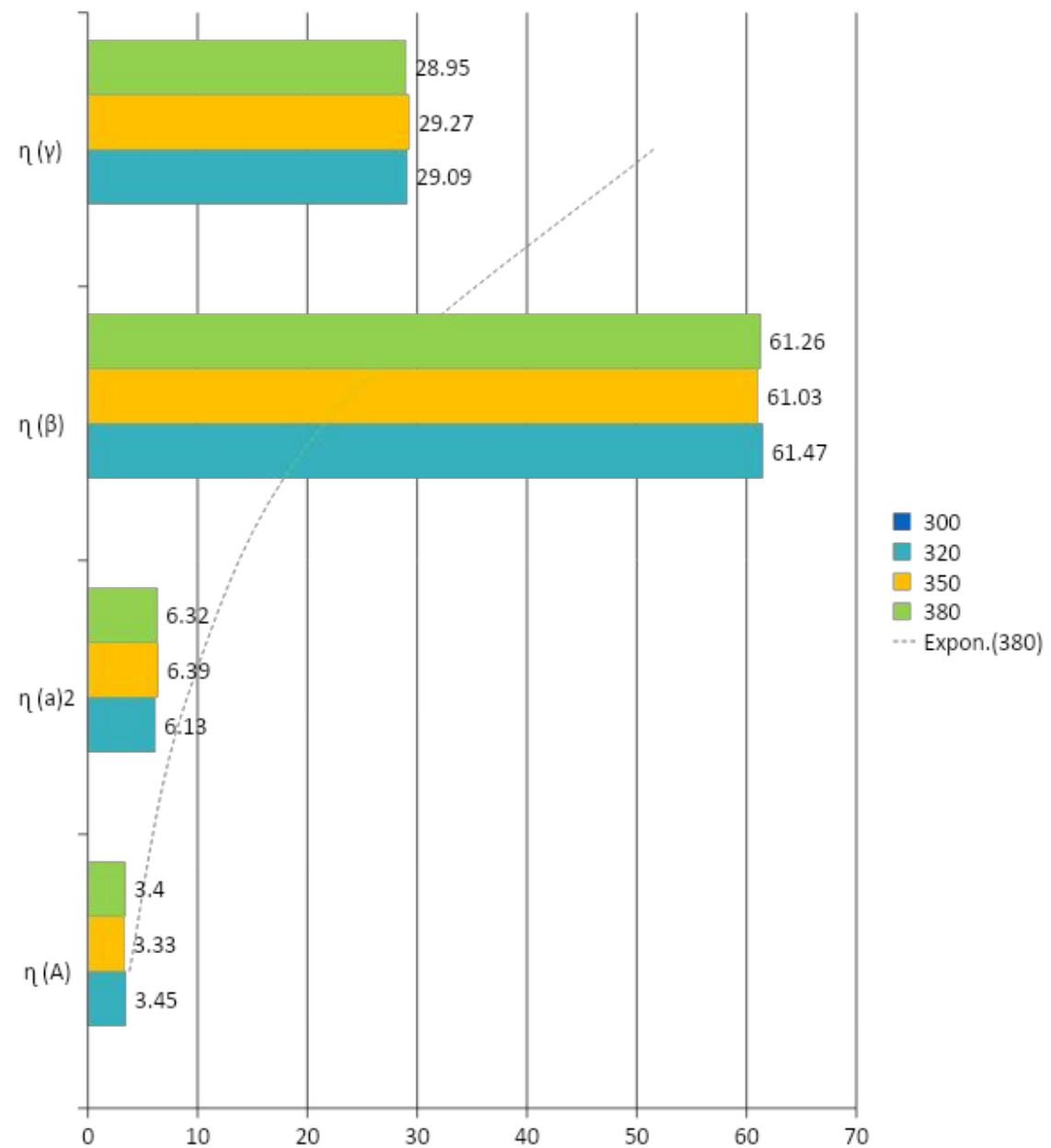
Образец	Температура	Доля протонов в продукте, % отн			
		η (A)	η (a)	η (β)	η (γ)
Исходная фракция – 0,317% S	-	3,84	6,43	62,31	27,37
PK-442	320	3,63	6,02	62,37	27,91
	350	3,55	5,91	58,65	28,56
	380	3,61	6,04	62,44	27,78
PK-442 + Ni(C)	320	3,66	6,11	62,28	27,94
	350	3,79	6,26	62,73	27,39
ZSM-5 + Ni(C)	380	3,72	6,19	62,59	27,57
Исходная фракция – 1,18% S	-	3,60	6,87	61,35	28,16
PK-442	320	3,45	6,13	61,47	29,09
	350	3,33	6,39	61,03	29,27
	380	3,40	6,32	61,26	28,95
[BC + Ni(C) + Mo]	300	3,46	6,13	61,58	28,92
	320	3,54	6,56	61,33	28,59
	350	3,46	6,26	61,89	28,26

Для исследованных образцов дизельных фракций наибольшее изменение в соотношении ароматических и алифатических протонов соответствует промышленному катализатору.

Изменение степени ароматичности углеводородов дизельных фракций в процессе каталитического гидрообессеривания (РК-442 Исходная фракция – 0,317% S) (РК-442 Исходная фракция – 1,18%



■ 300
■ 320
■ 350
■ 380
 --- Expon.(380)



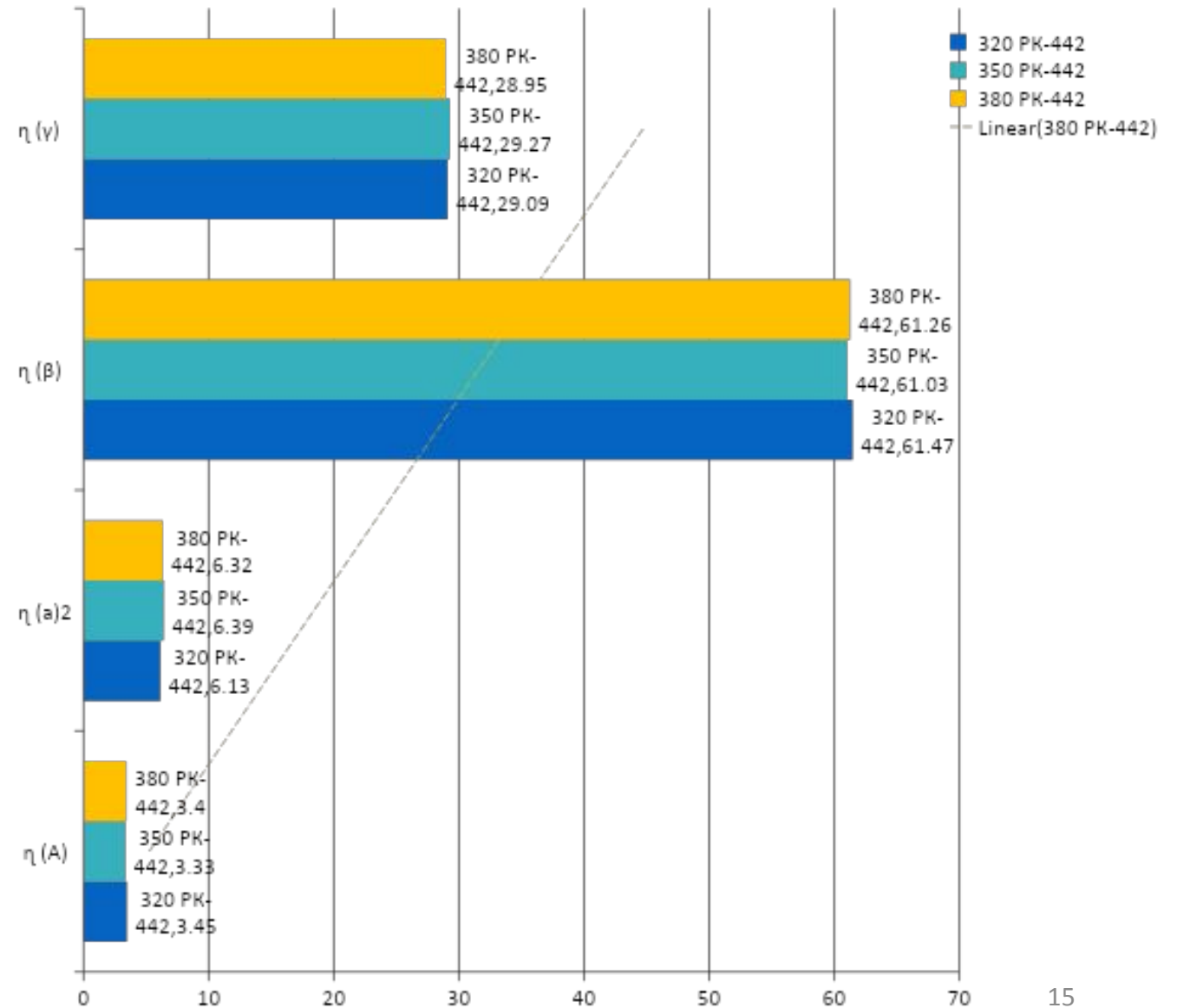
■ 300
■ 320
■ 350
■ 380
 --- Expon.(380)

- Проведенные нами эксперименты на аналогичных нанопорошках Co(C) и Ni(C) с использованием в качестве источника водорода гидрореагирующей смеси (Me + H₂O) показали, что для нанопорошков кобальта, покрытых аморфным углеродом, в мягких условиях (внешняя температура 100°C, время реакции 3 минуты, отсутствие избыточного давления) обеспечивается степень гидрирования ароматических углеводородов, аналогичная промышленному катализатору (давление водорода 4,0 МПа, температура 350°C). Причем, наиболее существенный вклад проявляется на концевых протонах метильных групп, что, в свою очередь, свидетельствует в пользу изомеризации парафинового скелета

Изменение доли протонов в ДФ-2 под действием гидрореагирующей смеси в присутствии нанопорошков, заключенных в оболочку аморфного углерода (20 мл ДФ + 2 мг НП + ГДС, где ГДС – гидрореагирующая смесь (НП + Н₂O))



Образец	Тем- пера- тура	Доля протонов в продукте, % отн			
		η (A)	η (a)	η (β)	η (γ)
Исходная фракция – 1,18% S	-	3,60	6,87	61,35	28,16
PK-442	320	3,45	6,13	61,47	29,09
	350	3,33	6,39	61,03	29,27
	380	3,40	6,32	61,26	28,95
Co(C)+ ДФ2+ГДС	100	3,41	6,21	61,11	29,23
Ni(C) + ДФ2+ГДС	100	3,60	6,91	61,37	27,97
Ni(C)+ ДФ2+ ГДС + NH ₄ OH	100	3,55	6,83	60,95	28,76
Ni + ДФ2+ ГДС	100	3,69	7,14	61,47	27,69
<i>Примечание: составлено автором</i>					



Выявлена способность свежеполученных нанопорошков сорбировать сернистые нефтяные компоненты вне зависимости от способа получения сорбента.

Установлено повышение активности промышленного катализатора РК-442 в реакции расщепления C—S-связи в присутствии газофазных нанопорошков никеля и железа, покрытых аморфной оболочкой углерода.

Обнаружена каталитическая активность наноразмерных сорбентов в одноименной реакции, а также активность газофазных Ni(C) и Fe(C) в гидрировании ароматических углеводородов.

Спасибо за внимание!!!