Ишутенко, Дарья Игоревна. Селективная гидроочистка олефинсодержащего углеводородного сырья как компонента высокооктановых топлив на модифицированных CoMo/Al2O3 катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13 / Ишутенко Дарья Игоревна; [Место защиты: Сам. гос. техн. ун-т].- Самара, 2013.- 138 с.: ил. РГБ ОД, 61 14-2/237

04201453528

ИШУТЕНКО Дарья Игоревна

Селективная гидроочистка олефинсодержащего углеводородного сырья

как компонента высокооктановых топлив на модифицированных

СОМО/А1203 катализаторах

02.00.13 - Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители: к.х.н. Никулынин П.А. д.х.н., профессор Пимерзин А.А.

САМАРА-2013

Список сокращений

БКК бензин каталитического крекинга

вк винная кислота

Дмдс диметилдисульфид

ДТБПС ди-отренг-бутилполисульфид

где гидродесульфуризация

гид гидрирование

го гидроочистка

ГПА гетерополианион

ГПК гетерополикислота

гпе гетерополисоединение

лк лимонная кислота

НТА нитрилотриуксусная кислота

оспе объемная скорость подачи сырья

04 октановое число

ПМА парамолибдат аммония

ПЭМ ВР просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РФА рентгенофазовый анализ

РФЭС рентгеновская фотоэлектронная микроскопия

СЭМ-EDX сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализатором

ТПВ термопрограммируемое восстановление

ЭДТА этилендиаминтетрауксусная кислота

ГЧНз-ТПД термопрограммируемая десорбция NH3

Введение 5

Глава 1. Литературный обзор 7

1.1 Особенности получения экологически чистых бензинов в

России и в мире 7

1.2 Особенности гидроочистки БКК 1 б

1.2.1 Природа серосодержащих и олефиновых углеводородов в БКК 17

1.2.2 Механизмы основных реакций, протекающих в процессе ГО

БКК 20

1.2.3 Кинетика и термодинамика основных реакций, протекающих

в процессе ГО БКК 24

1.3 Сульфидные катализаторы гидроочистки, их активность и

селективность 30

1.3.1 Активные центры катализаторов гидроочистки 31

1.3.2 Влияние состава активной фазы катализатора на его

каталитические свойства 36

1.4 Способы управления селективностью катализаторов

гидроочистки БКК 39

1.4.1 Способы направленного формирования активной фазы

катализаторов гидроочистки БКК 40

1.4.2 Способы направленного воздействия на активные центры

катализаторов гидроочистки БКК 46

Глава 2. Объекты и методы исследования 52

2.1 Приготовление катализаторов , , 52

2:2 Исследование физико-химических свойств ГПС и

катализаторов 57

2.3 Исследования каталитических свойств катализаторов

гидроочистки 61

Глава 3. Исследование влияния состава оксидных предшественников катализаторов на их физико-химические характеристики и каталитические свойства в гидроочистке модельного БКК 68

3.1 Влияние типа гетероатома X на каталитические свойства

катализаторов типа АМов-ГПС/АЬОз 68

3.2 Влияние мольного отношения Со/Мо и органического

комплексона на физико-химические и каталитические свойства катализаторов, синтезированных на основе Со2Мо10ГПК и органических комплексонатов Со 73

3.2.1 Морфология активной фазы и физико-химические свойства

катализаторов, синтезированных на основе С02М010ГГГК и органических комплексонатов Со 73

3.2.2 Каталитические свойства катализаторов, синтезированных на

основе Со2МоюГГЖ и органических комплексонатов Со 88

Глава 4. Модифицирование калием сульфидных катализаторов с

целью увеличения селективного фактора процесса гидроочистки 95

БКК

4.1 Модифицирование калием носителя катализаторов

гидроочистки 95

4.2 Модифицирование калием активной фазы катализаторов

гидроочистки 98

4.2.1 Влияние калия на физико-химические свойства

катализаторов, синтезированных на основе РМ012ГПК и цитрата кобальта 98

4.2.2 Каталитические свойства (СО6)-КХ(1Ж)-РМОІ2ГПК/А12ОЗ

катализаторов в модельных реакциях ГИД н-гексена-1 и ГДС тиофена 105

4.2.3 Каталитические свойства (СО6)-КХ(ЛК)-РМОІ2ГПК/А12ОЗ

катализаторов в гидроочистке БКК 108

Выводы 121

Список литературы 122

**выводы**

1. Активность и селективность сульфидных АМо6ГПС/АЬОз катализаторов в гидрогенолизе тиофена и гидрировании н-гексена-1 существенно зависит от природы гетероатома X в ГПС типа Андерсона, который в соответствии с «электронной» теорией промотирования изменяет электронную плотность на атоме Мо в AMoS активной фазе. Наибольшее отношение константы скорости реакции ГДС к константе скорости реакции ГИД было получено для СоМоб/А12Оз катализатора.
2. ГДС/ГИД селективный фактор в гидрогенолизе тиофена и

гидрировании //-гексена-1 в присутствии сульфидных СоМо/А1203

катализаторов линейно зависит от числа СоМо активных центров, расположенных на ребрах кристаллитов (Co)MoS2, и от средней длины активной фазы. Показано, что при прочих равных условиях СоМо катализатор, обладающий высоким значением длины и максимальной степенью декорирования атомами Со кристаллитов MoS2, будет обладать наибольшим селективным фактором в процессе гидроочистки БКК.

1. Использование калия в качестве модификатора активной фазы сульфидных катализаторов приводит к уменьшению константы скорости реакции ГИД в большей степени, чем константы скорости реакции ГДС. Это связано с большей чувствительностью центров ГИД по сравнению с центрами ГДС к частичному отравлением щелочным металлом. Кроме того, модифицирование катализаторов калием приводит к росту степени сульфидирования Со и Мо, увеличению содержания CoMoS фазы и средней длины ее частиц.
2. На основании экспериментальных данных были определены основные кинетические параметры реакций ГДС и ГИД процесса гидроочистки БКК. Установлено, что модифицирование катализатора калием приводит к уменьшению одновременно и кажущейся энергии активации, и предэкспоненциального множителя обеих реакций. При этом более существенно указанные величины снижаются в гидрировании олефинов.

На основании полученных данных предложена блок-схема процесса селективной гидроочистки БКК, позволяющая получить компонент товарного бензина с сохранением октанового числа и содержанием серы 13 ppm. Принимая долю БКК в товарном бензине на уровне 20-35 %, при смешении полученной фракции с другими компонентами товарный бензин будет отвечать требованиям Технического регламента по Классу 5