Сальников Антон Васильевич. Окислительная очистка дизельной фракции от сернистых соединений на медь-цинк-алюмооксидных катализаторах: диссертация ... кандидата Химических наук: 02.00.13 / Сальников Антон Васильевич;[Место защиты: ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук], 2017

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Сальников Антон Васильевич

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕДЬ-ЦИНК-АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

02.00.13 - нефтехимия

02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН

Исмагилов Зинфер Ришатович

кандидат химических наук, старший научдый сотрудник

Яшник Светлана Анатольевна

Томск - 2017 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 5

Глава 1 Литературный обзор 12

1.1 Сернистые соединения, содержащиеся в углеводородном

сырье 12

1.2 Способы очистки дизельной фракции от сернистых соединений...

1.2.1 Процесс гидрообессеривания дизельной фракции 17

1.2.2 Адсорбционная очистка дизельной фракции от сернистых

соединений 21

1.2.3 Экстракционные методы очистки дизельной фракции от

сернистых соединений 27

1.2.4 Окислительная очистка дизельной фракции от сернистых

соединений 31

Глава 2 Объекты и методы исследования 41

2.1 Изучение окислительной каталитической очистки дизельной

фракции и модельных смесей от сернистых соединений кислородом на медь - цинк-алюмооксидных катализаторах 41

2.2 Приготовление медь-цинк-алюмооксидных катализаторов 47

2.3 Методы анализа физико-химических и окислительно-восстановительных свойств CuZnAlO катализаторов 48

Глава 3 Исследование окислительной очитки модельной смеси от ДБТ растворенного в толуоле на CuZnAlO катализаторах с различным

содержанием меди 53

3.1 Исследование активности в окислительной очистке модельной

смеси 53

3.2 Исследование состава жидких продуктов в окислительной

каталитической очистки модельных смесей 57

3.3 Исследование физико-химических и окислительно¬

восстановительных свойств катализаторов до и после окислительной очистки 59

Основные выводы по главе 3 69

Глава 4 Исследование окислительной очистки модельных смесей от тиофена, ДБТ и ДМДБТ на CuZnAlO катализаторе модифицированном анионными и катионными добавками 71

4.1 Влияние анионных и катионных добавок в 45CuZnAlO

катализатор на селективность окислительной каталитической очистки от сернистых соединений 71

4.2 Влияние структуры сернистого соединения: тиофена, ДБТ и ДМДБТ на эффективность их удаления методом окислительной каталитической очистки на 45CuZnAlO катализаторе модифицированном

2

соединениями BO2- и MoO4 - 86

4.2.1 Индивидуальное удаление сернистых соединений методом окислительной каталитической очистки из модельной смеси 86

4.2.2 Удаление сернистых соединений методом окислительной

каталитической очистки из модельной смеси содержащей несколько сернистых соединений 91

4.2.3 Состав продуктов окислительной каталитической

очистки модельного топлива, содержащего сернистые соединения различной структуры 93

4.2.4 Изучение сорбционной способности BO2'-MoO4 -

/45CuZnAlO катализатора к сернистым соединениям в бескислородной среде 97

4.2.5 Влияние азотсодержащих углеводородных соединений на окислительную каталитическую очистку модельной смеси от сернистых

соединений 98

4.2.6 Влияние углеводородной матрицы на глубину окислительной каталитической очистки модельной смеси от сернистых соединений 100

4.3 Исследование физико-химических свойств катализаторов после

окислительной каталитической очистки

Основные выводы по главе 4 113

Глава 5 Окислительная каталитическая очистка дизельной фракции от сернистых соединений на CuZnAlO катализаторах, немодифицированном и модифицированном добавками BO2" и MoO42 115

5.1 Активность и физико-химические свойства катализаторов в окислительной очистке дизельной фракции от сернистых соединений ...115

5.2 Исследование состава дизельной фракции после окислительной

каталитической очистки от сернистых соединений 117

Основные выводы по главе 5 124

Выводы 125

Список литературы 128

ВЫВОДЫ

1. Впервые выполнена окислительная каталитическая очистка модельных смесей на основе толуола от тиофена, ДБТ и ДМБДТ на CuZnAlO катализаторе (содержащем 45%мас. Cu), в том числе модифицированном

Л

анионами BO2- и MoO4 ". Показано, что эффективность извлечения серы из модельной смеси зависит от структуры сернистых соединений, определяющей их реакционную способность в процессе окисления. Для

Л

CuZnAlO катализатора, модифицированного BO2" и MoO4 ", при температурах 330-430оС наблюдается увеличение способности к окислению сернистых соединений в зависимости от их структуры в следующем ряду: тиофен < ДБТ < ДМДБТ.

1. Показано, что эффективность извлечения серы из модельной смеси, содержащей ДБТ в толуоле, возрастает при увеличении содержания меди в катализаторе: 10 мас.% Cu < 25 мас.% Cu < 45 мас.% Cu. Степень извлечения серы в окислительной каталитической очистке на CuZnAlO катализаторе с содержанием меди 45 мас.% составляет 40-45% при температурах 375-430оС.
2. Установлено, что введение анионных и катионных добавок, таких

как Mg2+, Ca2+, PO43-, BO2", WO42- и MoO42- в 45CuZnAlO катализатор приводит к изменению его физико-химических, окислительно­

восстановительных и каталитических свойств. Существенный положительный эффект на активность и селективность в окислительной каталитической очистке модельной смеси, (ДБТ в толуоле), оказывает

Л

совместное введение добавок BO2- и MoO4 -. Их действие связано с изменением кислотных и окислительно-восстановительных свойств катализатора, а также увеличением сорбционной емкости катализатора по соединениям серы.

1. Впервые исследована окислительная каталитическая очистка дизельной фракции от сернистых соединений на 45CuZnAlO катализаторе, в

Л

том числе модифицированном соединениями BO2- и MoO4 ". Показано, что модифицирование катализатора приводит к повышению эффективности удаления серы путем окислительной каталитической очистки дизельной фракции кислородом, степень извлечения серы достигает 65% при температуре 400оС. Предложенный способ очистки дизельной фракции от сернистых соединений может быть перспективным для мини-НПЗ.

1. Установлена природа сернистых соединений и продуктов

углеводородного уплотнения, образующихся на поверхности катализаторов в окислительной каталитической очистке. Методами CHNS, ДТА-ТГ-МС и РФЭС анализов показано, что в процессе окислительной каталитической очистки на поверхности катализаторов наблюдается: а) образование

поверхностных сульфидов/полисульфидов металла, (характерно для тиофена и ДМДБТ); б) образование поверхностных сульфатов меди и цинка в результате окисления адсорбированных сернистых соединений кислородом газовой фазы и/или с поверхности катализатора; в) накопление продуктов уплотнений углеводородных компонентов топлив на катализаторе; г) частичное восстановление оксида меди углеводородами до Cu0.

Исследован состав продуктов окислительной каталитической очистки кислородом модельного топлива и дизельной фракции. Показано, что структура и концентрация сернистых соединений в модельной смеси не оказывает существенного влияния на окисление углеводородной части топлива. Толуол подвергается глубокому окислению, селективному окислению до бензальдегида и ароматической поликонденсации; общая конверсия толуола при температурах 375-430оС не превышает 3.5-4.2%. В случае очистки дизельной фракции, содержание алканов+алкенов остается практически неизменным, снижается количество диароматических и полиароматических углеводородов и увеличивается содержание моноароматических углеводородов. Наблюдаемые изменения углеводородного состава топлива приводят к незначительному увеличению плотности дизельной фракции и снижению температуры 99.5%-ного выкипания топлива