Ханов Айдар Рустамович. Гидрокаталитическая переработка нефтяных остатков с использованием нанокатализаторов;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»], 2023

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи

ХАНОВ АЙДАР РУСТАМОВИЧ

ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ

ОСТАТКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

2.6.12 - «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Ахметов Арслан Фаритович

Уфа - 2023

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 10

1.1 Анализ сырьевой базы тяжелых нефтяных остатков для получения

светлых (дистиллятных) нефтепродуктов 10

1.2 Обзор существующих технологий переработки нефтяных остатков для

получения светлых (дистиллятных) нефтепродуктов 19

1.3 Применение в процессах переработки тяжелого нефтяного сырья

наноразмерных катализаторов 29

1.4 Применение наноразмерных катализаторов в термических процессах .... 44

1.5 Технологии регенерации катализаторов 45

1.6 Процессы получения углеродных материалов 48

Выводы по главе 1 51

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 53

2.1 Характеристика объектов исследования 53

2.1.1 Исходное сырье 53

2.1.2 Катализаторы 55

2.2 Методики проведения процессов 57

2.2.1 Методика проведения процесса термической деструкции на

лабораторной установке 57

2.2.2 Методика проведения процесса гидрокрекинга на экспериментальной

установке гидрокрекинга 59

Выводы по главе 2 63

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫЕ

ПРОЦЕССЫ 64

3.1 Изучение влияния наноразмерного катализатора на термодеструктивные процессы 64

3.2 Изучение влияния наноразмерного катализатора на гидрокаталитические процессы 67

3.2.1 Влияние количества катализатора 67

3.2.2 Влияние температуры 74

3.2.3 Влияние давления водорода 78

3.2.4 Влияние объемной скорости подачи сырья 82

3.2.5 Влияние способа синтеза каталитической системы 85

3.3 Исследование продуктов процессов 88

Вывод по главе 3 90

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕКУРСОРА НАНОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ 92

4.1 Процесс термокаталитического разложения легких углеводородов в

присутствии каталитической системы, синтезированного из металлоорганической соли никеля 92

4.2 Исследование продуктов процесса термокаталитического разложения

легких углеводородов 98

Вывод по главе 4 102

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 103

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 106

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Исследовано влияние наноразмерных каталитических систем,

полученных путем разложения 2-этилгексаноатов никеля и цинка в

углеводородном сырье, на процессы термической деструкции мазута атмосферной перегонки. Показано, что добавление 2-этилгексаноата никеля, позволяет повысить выход дистиллятов с 17,5 до 34,3% мас., снизить выход остатка процесса с 76,8 до 61,4% мас. и снизить выход газа с 5,7 до 4,3% мас. Добавление 2-этилгексаноата цинка позволяет повысить выход дистиллятов с

1. до 23,1% мас., снизить выход остатка процесса с 76,8 до 74,2% мас. и снизить выход газа с 5,7 до 2,7% мас.
2. Установлено влияние наноразмерных каталитических систем,

полученных путем разложения 2-этилгексаноатов никеля и цинка в

углеводородном сырье, на процессы гидрокаталитической переработки мазута газового конденсата в проточном режиме. Добавление как 2- этилгексаноата никеля, так и 2-этилгексаноата цинка к сырью приводит к повышению выхода фракций н.к.-250°С (10,9 до 17,0% мас.), 250-450°С (с 45,0 до 53,7% мас.), снижению выхода газа (4,7 до 2,7% мас.), отложений остатка на неподвижном (с 2,5 до 0,3% мас.) и фракции 450+°С (с 36,9 до 26,3% мас.). У гидрогенизатов понижается содержание серы (с 1,9% мас. до 1,1% мас.) и плотность (с 915,9 до 890,2 кг/м3). Прекурсор наноразмерного катализатора 2-этилгексаноат никеля показал большую эффективность чем 2- этилгексаноат цинка (конверсия остатка 450+°С и степень обессеривания гидрогенизата в экспериментах в присутствии Ni - 45,2% и 59,4% соответственно, в экспериментах с добавлением Zn - 33,5% и 38,3% соответственно).

1. Определены оптимальные концентрации катализаторов и оптимальные параметры процесса гидропереработки сырья. Показано, что добавление 0,1% мас. Ni позволяет повысить степень конверсии сырья на

7,5% мас. и степень обессеривания сырья на 25,2% мас. Добавление 0,15%

103

мас. Zn позволяет повысить степень конверсии сырья на 2,2% мас. и степень обессеривания сырья на 16,7% мас. Исходя из результатов экспериментов за оптимальные приняты следующие параметры процесса гидропереработки мазута газового конденсата: температура 440°С, давлении 6 МПа, скорости подачи сырья 1,0 с-1, кратности циркуляции водорода 1000 нл3/л.

1. Наноразмерная каталитическая система, приготовленная вне реакционной зоны ex situ показала большую эффективность при гидропереработке исследуемого сырья, чем каталитическая система, полученная при непосредственном вводе в реакционную зону in situ. Степень конверсии в опытах с использованием никеля, синтезированного ex situ повысилась по сравнению с опытом in situ на 3,7%, а степень обессеривания повысилась на 4,1%. Плотность гидрогенизата снижается с 910,3 до 880,1 кг/м3.
2. Образец сырья, содержащий большее количество металлов (270 ppm), подвергается более глубокой конверсии (на 13,8%) и обессериванию (на 6,1%) в гидрокаталитических процессах, чем сырье с более низким содержанием металлов (6 ppm). Это свидетельствует о протекании процесса автокатализа.
3. Исследованы фракции 450+°С гидрогенизатов гидрокрекинга. Остатки с каталитически активными наночастицами имеют более низкую плотность (1023 кг/м3 у остатка с никелем, 1095 кг/м3 у остатка с цинком и 1109 кг/м3 у остатка без катализатора), содержание серы (2,12% мас. в образце с никелем, 2,74% мас. в образце с цинком и 2,93% мас. в образце без катализатора) и коксуемость (12,8% мас. у остатка с никелем, 17,4% мас. у остатка с цинком и 19,3% мас. у остатка без катализатора). Наибольшие различия имеют остатки содержащие частицы никеля. Остатки процессов, в которых концентрируются каталитически активные частицы, могут быть применены в качестве коксующих добавок.
4. Установлена каталитическая активность металлоорганической

системы на основе никеля в процессе термокаталитического разложения

104

индивидуальных углеводородов. Получены образцы газа с содержанием «бирюзового водорода» до 53% об, а также углеродный материал по структуре представляющий собой переплетение углеродных нитей диаметром менее 100 нм.