

На правах рукописи

**СОСНИН Глеб Андреевич**

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПАРОВОГО КРЕКИНГА  
ВЫСОКОСЕРНИСТОЙ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ  
ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ Ni И Mo**

02.00.15 – Кинетика и катализ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель:           Кандидат химических наук  
**Елецкий Петр Михайлович**

Официальные оппоненты:       **Восмериков Александр Владимирович,**  
доктор химических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии нефти СО  
РАН, директор

**Куликов Альберт Борисович,**  
кандидат химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Ордена Трудового Красного  
Знамени Институт нефтехимического синтеза  
имени А.В. Топчиева Российской академии наук,  
заместитель директора

Ведущая организация:           Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
Самарский государственный технический  
университет

Защита состоится «19» декабря 2019 года в 14:00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт  
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по  
адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный  
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского  
отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан «28» октября 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования и степень ее проработанности**

Ухудшение качества углеводородного сырья приводит к необходимости разработки подходов к переработке нетрадиционного – тяжелого нефтяного сырья. Вследствие дороговизны операций с таким сырьем на всех стадиях – от добычи до переработки на нефтеперерабатывающем заводе, разрабатываемые подходы должны быть максимально доступными, и в то же время – обеспечивать выход жидких продуктов и их качество на приемлемом уровне. В связи с этим, а также ужесточающимися экологическими требованиями к нефтепродуктам и топливам, все большую актуальность приобретают исследования, направленные на поиск альтернативных гидропроцессам подходов, основанных на термических и термокаталитических превращениях тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды в различных фазовых состояниях.

Процессы облагораживания тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды можно разделить по ее фазовому состоянию на три основных подхода: аквагермолиз – облагораживание в среде субкритической воды ( $T < 374\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), облагораживание в сверхкритической воде ( $T > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P > 22,1\text{ МПа}$ ) и каталитический паровой крекинг в среде перегретого водяного пара ( $T > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P < 22,1\text{ МПа}$ ). Для аквагермолиза не характерны высокие конверсии сырья и глубина обессеривания в связи с низкими температурами процесса. Сверхкритическая вода, несмотря на ее многочисленные преимущества, оказывает коррозионное воздействие по отношению к материалам конструкций установок облагораживания и катализаторам, что значительно затрудняет ее применение. Каталитический паровой крекинг не обладает вышеуказанными недостатками и является наиболее перспективным направлением в области облагораживания тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды. Катализаторы парового крекинга можно разделить на соосажденные/нанесенные, используемые в виде неподвижного слоя преимущественно для переработки разбавленного нефтяного сырья, и дисперсные катализаторы с размерами частиц не более 100 нм, представляющие собой активный компонент без носителя. Последние в свою очередь обладают рядом преимуществ при переработке тяжелого нефтяного сырья, а именно: отсутствие диффузионных затруднений при массопереносе, отсутствие блокировки пор коксовыми отложениями, а также возможность стабилизации высоковязкими компонентами дисперсии при термообработке. Однако, в современной научной литературе исследования процесса каталитического парового крекинга тяжелого нефтяного сырья в присутствии дисперсных катализаторов представлены неполно и не дают исчерпывающей информации об особенностях и закономерностях протекания данного процесса. Актуальной задачей является исследование подходов к регенерации дисперсных катализаторов парового крекинга, поскольку работы в данном направлении отсутствуют в научной и патентной литературе.

В настоящей работе проведено исследование каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсных катализаторов на основе Ni и Mo и подобраны условия регенерации Mo-содержащего дисперсного катализатора как наиболее активного в процессе парового крекинга путем слоевого сжигания коксовых отложений.

## **Цели и задачи**

**Целью работы** является исследование каталитического парового крекинга высокосернистой тяжелой нефти в присутствии дисперсных частиц на основе Ni и Mo.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния различных параметров (температура, содержание и тип катализатора) каталитического парового крекинга тяжелой нефти на выход и свойства продуктов облагораживания;
2. Сравнительное исследование свойств продуктов каталитического парового крекинга и гидрокрекинга в присутствии дисперсных катализаторов с определением особенностей каждого процесса;
3. Подбор условий регенерации Mo-содержащих дисперсных катализаторов, аккумулярованных в коксе после проведения процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти, путем слоевого сжигания коксовых отложений.

## **Научная новизна**

1. Впервые проведено исследование каталитической активности дисперсных частиц на основе Ni и Mo в процессе парового крекинга высокосернистой тяжелой нефти в статическом режиме.
2. Впервые проведено сравнительное исследование эффективности применения Mo-содержащих дисперсных катализаторов, полученных разложением обратных нефтяных эмульсий *in situ*, в процессах каталитического парового крекинга и гидрокрекинга.
3. Впервые изучено влияние реакционной среды на фазовый состав и морфологию Ni- и Mo-содержащих катализаторов, содержащихся в коксовых остатках процессов облагораживания тяжелой нефти.
4. Показана принципиальная возможность регенерации дисперсного Mo-содержащего катализатора, аккумулярованного в коксовых отложениях после проведения процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти, путем слоевого сжигания без значительных потерь Mo вследствие сублимации (менее 0.6 мас. %).

## **Теоретическая значимость работы**

Полученные в рамках данной работы результаты имеют важное значение для понимания основных закономерностей протекания процессов облагораживания высокосернистой татарской нефти в присутствии водяного пара и дисперсных катализаторов на основе Ni и Mo. Исследования особенностей физико-химических свойств и структуры катализатора позволяют предположить роль воды и характер протекающих реакций в процессе облагораживания тяжелой нефти.

Подобранные условия регенерации дисперсных катализаторов на основе Mo позволяет практически количественно извлекать данный дорогостоящий компонент катализатора энерго- и экономически эффективным способом – слоевым сжиганием продуктов уплотнения каталитического парового крекинга.

## **Практическая значимость работы**

Рассматриваемые в данной работе новые каталитические системы облагораживания тяжелой нефти могут представлять интерес для промышленного применения при разработке новых перспективных технологий облагораживания

тяжелого нефтяного сырья и тяжелых остатков в присутствии воды. Важным аспектом, рассмотренным в работе, является технология регенерации используемых в процессе облагораживания металлов со степенью извлечения более 99 мас. % с дальнейшим преобразованием их соединений в водорастворимую форму с возможностью повторного использования. Как теоретические, так и практические результаты проведенных исследований могут быть востребованы при оптимизации процессов, в которых используются дисперсные частицы катализатора, ввиду необходимости их извлечения и дальнейшей регенерации. Результаты работы могут быть использованы на ведущих нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях Российской Федерации.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности влияния основных параметров проведения процесса каталитического парового крекинга высокосернистой тяжелой нефти в статическом режиме в присутствии дисперсных частиц на основе никеля и молибдена на свойства и выход продуктов облагораживания.
2. Результаты сравнительного исследования свойств продуктов гидрокрекинга и парового крекинга в присутствии молибденсодержащего дисперсного катализатора с определением особенностей каждого процесса.
3. Результаты исследования влияния реакционной среды на фазовый состав и морфологию Ni- и Mo-содержащих катализаторов, содержащихся в коксовых остатках процессов облагораживания тяжелой нефти.
4. Условия регенерации дисперсного молибденсодержащего катализатора, аккумулированного в коксовых отложениях после проведения процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти, путем слоевого сжигания, позволяющие регенерировать предшественник катализатора без значительных потерь Mo вследствие сублимации (менее 0.6 мас. %).

**Достоверность полученных результатов** подтверждается корректным использованием современных физико-химических методов с использованием сертифицированного оборудования, планированием проведения экспериментальных исследований, а также взаимодополняющим характером и высокой воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований.

#### **Апробация результатов работы**

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" (EuropaCat-XII), 30 Aug - 4 Sep 2015; II Scientific-Technological Symposium "Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining", 17-23 Apr 2016; Научная конференция грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века», 20-24 ноября 2016; III Российский конгресс по катализу «Роскатализ-2017», 22-26 мая 2017; Fourth International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals, 04-08 Sep 2017, 13th European Congress on Catalysis (EuropaCat-XIII), 27-31 Aug 2017; III Scientific-Technological Symposium "Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining", 16-20 Apr 2018, 14th European Congress on Catalysis (EuropaCat-XIV), 18 - 23 Aug 2019.

## **Публикации по теме работы**

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, 2 патента на изобретения РФ и 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

## **Личный вклад автора**

Автору принадлежит значительная роль в выборе направлений исследований и постановке задач диссертационной работы. Автор принимал непосредственное участие в проведении исследований, в том числе в обработке и интерпретации данных, полученных в ходе физико-химических исследований дисперсного катализатора и продуктов облагораживания высокосернистой тяжелой нефти, в систематизации результатов исследований и дальнейшей их подготовке к публикации в научных журналах.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа изложена на 125 страницах, включает 22 рисунка и 22 таблицы. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения (выводов) и библиографического списка из 177 источников.

## **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, изложены научная новизна и практическая значимость результатов, указана их апробация.

**Обзор литературы** состоит из четырех основных разделов. В первом и втором разделах представлены сведения о промышленных термических и термокаталитических процессах облагораживания тяжелого нефтяного сырья, обсуждены преимущества и недостатки данных процессов. Следующий раздел посвящен анализу литературы по исследованию процессов облагораживания тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды в различных фазовых состояниях. Используемые в данных процессах катализаторы классифицированы по типу и размерам активного компонента. В последнем разделе рассмотрены подходы по регенерации Mo-содержащих дисперсных катализаторов гидрокрекинга, обсуждены проблематика и методология стадий концентрирования и извлечения молибдена из отработанных дисперсных катализаторов.

В главе **экспериментальная часть** описаны методики приготовления дисперсных катализаторов на основе никеля и молибдена в высокосернистой тяжелой нефти, экспериментов по паровому крекингу в статическом режиме и регенерации молибденсодержащего катализатора в коксовых отложениях после проведения процесса. Представлена разработанная методика разделения продуктов каталитического парового крекинга тяжелой нефти по фазовому состоянию, позволяющая в дальнейшем анализировать каждый тип продуктов комплексом физико-химических методов. Разделенные продукты облагораживания тяжелой нефти исследованы рядом физико-химических методов: газовая хроматография, CHNS-анализ жидких и твердых продуктов, фракционирование в соответствии с ASTM-1160. Для исследования состава дисперсного катализатора использовали РФА и ПЭМ, а также для молибденсодержащих систем методы рентгеновского поглощения XANES/EXAFS.

**Третья глава** посвящена изучению закономерностей протекания парового крекинга тяжелой нефти (ТН) в статическом режиме в присутствии катализаторов на основе никеля и молибдена, сравнению основных показателей процессов гидрокрекинга и парового крекинга.

Было установлено, что введение воды (соотношение вода : ТН = 0.3 :1) в процесс термического крекинга тяжелой нефти при 425 °С (табл. 1) позволяет повысить выход светлых фракций углеводородов на 3 мас. % с одновременным снижением содержания серы в полусинтетической нефти (ПСН – жидкие продукты суммарно) на 0,2 мас. %. Сравнение экспериментов без воды (КК с 1.0 и 2.0 мас. % Ni) и с водой (КПК с 1.0 и 2.0 мас. % Ni) позволило установить, что в присутствии катализатора вода позволяет достичь большего насыщения жидких продуктов водородом при сопоставимых выходах кокса.

Таблица 1 – Выход полусинтетической нефти (ПСН), кокса (с учетом зольности) и газообразных продуктов, соотношение Н : С в ПСН, в зависимости от концентрации катализатора при проведении экспериментов по термическому (ТК), паровому крекингу (ПК) тяжелой нефти в присутствии Ni катализатора (КПК) и крекингу без воды в присутствии катализатора (КК) при 425 °С (время процесса – 1 ч)

Выход, мас. %	ТН	ТК	ПК	КПК (Ni, мас. %)					
				0.3	1.0	1.0 (КК)	2.0	2.0 (КК)	
Светлые фракции ( $T_{кип} < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	21	47	50	50	50	50	46	48	
Синтетическая нефть ( $T_{кип} < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	52	65	64	63	61	60	59	58	
ПСН	100	83	82	81	77	78	76	74	
Кокс	–	7	7	8	11	12	13	15	
Газ	–	2	2	2	3	3	4	3	
Баланс	100	92	91	93	91	93	93	92	
Соотношение Н : С в ПСН	1.74	1.61	1.64	1.68	1.67	1.64	1.69	1.64	
S, мас. %	ПСН	4.3	3.5	3.3	3.2	2.9	3.0	3.0	2.9
	Кокс	-	6.4	6.3	7.4	9.0	9.7	10.1	10.8

При увеличении концентрации катализатора на основе Ni с 0.3 до 2 мас. % выход ПСН постепенно снижается (с 81 до 76 мас. %) с увеличением выхода кокса с 8 до 13 мас. % и газообразных продуктов. При этом, в случае экспериментов, где содержание Ni не превышает 1.0 мас. %, выход светлых продуктов держится на одном уровне и составляет 50 мас. % и снижается до 46 мас. % при увеличении содержания катализатора до 2 мас. %. Таким образом, по совокупности показателей в данной серии экспериментов использование 0.3 мас. % Ni показало наилучшие результаты.

Результаты исследования коксовых остатков, в состав которых входит Ni-содержащий дисперсный катализатор, методами РФА (рис. 1) и ПЭМ доказывают полное превращение катализатора в хорошо окристаллизованную фазу Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> с размерами частиц не более 100 нм. Данный факт коррелирует с тенденциями распределения серы в полусинтетической нефти и коксе, а именно: при увеличении содержания никеля происходит уменьшение содержания серы в жидких продуктах

и ее концентрирование в коксе, т.е. наблюдается поглощение серы никелем с аккумулярованием  $Ni_9S_8$  в коксовом остатке.

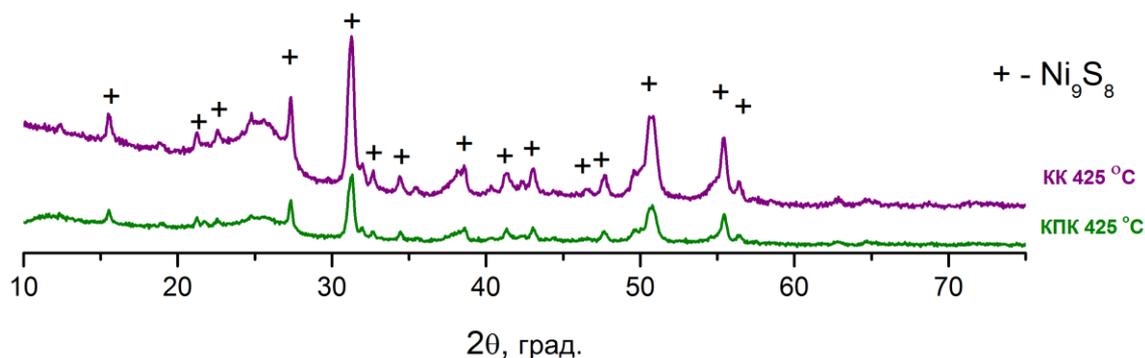


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов коксового остатка с дисперсным Ni-содержащим катализатором после экспериментов по каталитическому паровому крекингу (КПК) и каталитическому крекингу без воды (КК) при 425 °С, 1 ч

В таблице 2 представлены результаты экспериментов по каталитическому паровому крекингу ТН при 425 °С и 1 – 2 мас. % Мо-содержащего катализатора. Для сравнения также приведены результаты ТК, ПК и КПК в присутствии 0.3 мас. % Ni-содержащего дисперсного катализатора.

Таблица 2 – Выход полусинтетической нефти (ПСН), кокса (с учетом зольности) и газообразных продуктов, соотношение Н : С в жидких продуктах, в зависимости от концентрации катализатора, при проведении экспериментов по термическому (ТК), паровому крекингу (ПК) тяжелой нефти (ТН) в присутствии Ni- и Мо-содержащих дисперсных катализаторов (КПК) и крекингу без воды в присутствии Мо-содержащего катализатора (КК) при 425 °С (время процесса – 1 ч)

Выход, мас. %	ТН	ТК	ПК	КПК 0.3 % Ni	КПК (Мо. мас. %)			
					1.0	2.0 (КК)	2.0	
Светлые фракции ( $T_{кип} < 350\text{ °C}$ )	21	47	50	50	51	48	51	
Синтетическая нефть ( $T_{кип} < 500\text{ °C}$ )	52	65	64	63	64	61	66	
ПСН	100	83	82	81	81	82	82	
Кокс	–	7	7	8	8	8	8	
Газ	–	2	2	2	3	3	3	
Баланс	100	92	91	93	92	93	93	
Соотношение Н : С в ПСН	1.74	1.61	1.64	1.68	1.64	1.62	1.70	
S, мас. %	ПСН	4.3	3.5	3.3	3.2	3.1	2.8	2.8
	Кокс	-	6.4	6.3	7.4	7.8	12	6.4

Выход ПСН во всех случаях превышает 81 мас. %, применение Мо- и Ni-содержащих дисперсных катализаторов в КПК характеризуется примерно равными выходами основных продуктов процесса (светлых фракций, синтетической нефти и др.). Таким образом, рост концентрации Мо не приводит к увеличению выхода побочных продуктов, в отличие от Ni, но приводит к снижению содержания серы в

ПСН. При этом следует отметить, что при введении катализаторов в процесс, за исключением 1 мас. % Мо-содержащего катализатора, во всех случаях отмечается увеличение соотношения Н : С с 1.64 (для ПК без катализатора) до 1.68 – 1.70. В случае Мо добавление воды в процесс облагораживания позволяет достичь большего насыщения ПСН водородом, выхода фракций с  $T_{\text{кип}} < 500$  °С, в том числе и светлых фракций.

Исследование содержания серы в жидких продуктах и коксе при различной концентрации Мо-содержащего дисперсного катализатора позволило установить существенные различия в маршруте обессеривания тяжелого нефтяного сырья в процессе КПК. Ранее было указано, что в случае Ni, удаление серы из жидких продуктов протекает в значительной степени за счет поглощения серы Ni-содержащим катализатором. Однако в случае Мо наблюдается обратная зависимость: с ростом концентрации Мо содержание серы в коксе и в ПСН снижается, что указывает на обессеривание путем образования газообразных серосодержащих продуктов. Следует также отметить, что эксперимент с 2 мас. % Мо в отсутствие воды показал к резкий скачок содержания серы в коксе (с 6.4 до 12 мас. %), что указывает на интенсивное участие воды в процессе удаления серы из ТН. Кроме того, следует отметить повышенный выход фракций с температурой кипения ниже 500 °С при ПК в присутствии 2 мас. % Мо, что свидетельствует об увеличении конверсии тяжелых фракций при участии воды в процессе облагораживания.

Ввиду различий в характере закономерностей облагораживания тяжелой нефти в присутствии дисперсных катализаторов на основе Ni и Мо, концентрация молибдена в 2 мас. % была выбрана для дальнейшего исследования влияния температуры и времени процесса КПК на свойства и выход продуктов, а также для сравнения с гидрокрекингом в схожих условиях.

Как видно из данных таблицы 3, в случае ТК тяжелой нефти, ПК, КПК и КК ТН в присутствии 2 % Мо-содержащего катализатора при 425 °С и длительности эксперимента 1 ч наблюдается одинаковый выход жидких продуктов (82 – 83 мас. %). Уменьшение времени КПК при 425 °С с 1 часа до 30 мин приводит к увеличению выхода жидких продуктов с 82 до 93 мас. %, выход коксового остатка падает до 3 мас. %, но соотношение Н : С уменьшается до 1.62, при этом также наблюдается увеличение содержания серы в ПСН (с 2.8 до 3.2 мас. %). Снижение выхода кокса, вероятнее всего, связано с уменьшением вклада ТК с образованием продуктов уплотнения за счет меньшего времени термического воздействия. При увеличении температуры КПК до 450 °С (0.25 и 1 час) выход жидких продуктов уменьшается, а выход кокса увеличивается, что связано с интенсификацией процесса коксообразования. Также наблюдается увеличение выхода газообразных продуктов (с 2 до 4 и 6 мас. % соответственно). Содержание серы в ПСН во всех случаях снизилось, глубина обессеривания зависит, в первую очередь, от температуры процесса.

В целом, исследование условий проведения процессов облагораживания высокосернистой татарской тяжелой нефти в статическом режиме при массовом соотношении воды к сырью 0.3 : 1 позволило установить, что КПК следует проводить при температуре 425 °С в течении 1 часа.

Таблица 3 – Выход продуктов термического крекинга (ТК) тяжелой нефти, парового крекинга (ПК), каталитического парового крекинга (КПК) в присутствии 2 % Мо-содержащего катализатора. Условия процесса: температура – 425 и 450 °С, продолжительность – 0.25, 0.5 и 1 ч

Выход, мас. %	ТН	ТК	ПК	КПК (2 мас. % Мо)			
		425 1 ч	425 1 ч	425 1 ч	425 0.5 ч	450 0.25 ч	450 1 ч
Светлые фракции ( $T_{кип} < 350$ °С)	21	47	50	51	50	55	46
Синтетическая нефть ( $T_{кип} < 500$ °С)	52	65	64	66	69	63	52
ПСН	100	83	82	82	93	74	58
Кокс	–	8	7	8	3	13	20
Газ	–	2	2	3	2	4	6
Баланс	100	93	91	93	98	91	85
Соотношение Н : С в ПСН	1.74	1.61	1.64	1.70	1.62	1.68	1.66
S, мас. %	ПСН	4.3	3.5	3.3	2.8	3.2	2.6
	Кокс	0	6.4	6.3	6.6	6.6	6.2

Следующим этапом работ являлось сравнение особенностей протекания процессов КПК и гидрокрекинга (ГК) в присутствии дисперсных катализаторов на основе Мо.

Эксперименты по ГК ТН для сравнения с КПК проводили при 425 и 450 °С (1 ч) в присутствии 2 % Мо-содержащего катализатора. Начальное давление водорода при 20 °С составляло 6.0 МПа. В таблице 4 представлены выход и свойства продуктов ГК в сравнении с продуктами КПК, проведенного в тех же условиях.

Таблица 4 – Выход и свойства продуктов каталитического парового крекинга (КПК) и гидрокрекинга (ГК) тяжелой нефти в присутствии катализатора, содержащего 2 мас. % Мо (в случае ГК:  $P_0(H_2) = 6.0$  МПа при 20 °С, температура – 425 и 450 °С, продолжительность – 1 ч)

Параметры	ТН	Выход, мас. %			
		КПК		ГК	
		425 °С	450 °С	425 °С	450 °С
Светлые фракции ( $T_{кип} < 350$ °С)	21	51	46	51	64
Синтетическая нефть ( $T_{кип} < 500$ °С)	52	66	52	75	76
ПСН	100	82	58	93	86
Кокс	–	8	20	2	2
Газ	–	3	6	2	4
Баланс	100	93	85	97	91
Соотношение Н : С в ПСН	1.74	1.70	1.66	1.79	1.82
S, мас. %	ПСН	4.3	2.8	2.6	2.3
	Кокс	0	6.6	6.1	28

Проведение ГК ТН, по сравнению с КПК, приводит к увеличению выхода жидких продуктов до 93 мас. %, выход светлых фракций при этом одинаков (51 мас. %). Соотношение Н : С, в случае ГК, возрастает до 1.79. При увеличении температуры процесса до 450 °С выход жидких продуктов снижается, вероятно, в основном за счет снижения балансового выхода и увеличения выхода газообразных

продуктов. При этом выход светлых углеводородов увеличился до 64 мас. %, а соотношение Н : С составило 1.82.

Исследование содержания серы в продуктах облагораживания показало, что при проведении ГК в присутствии Мо-содержащего катализатора наблюдается более интенсивное снижение содержания серы в жидких продуктах по сравнению с процессом КПК при 425 °С – с 2.8 до 2.3 мас. %. При 450 °С происходит интенсификация процесса десульфидирования в ходе ГК: количество серы в полусинтетической нефти снижается на 0.6 мас. %. Таким образом, КПК по совокупности показателей процесса и качества жидких продуктов занимает промежуточное положение между термическим крекингом и гидрокрекингом. Можно предположить, что в данных условиях проведения процесса облагораживания тяжелой высокосернистой нефти, вода, в отличие от водорода, не обладает столь высокой реакционной способностью и ингибирует конденсацию углеводородных радикалов с меньшей эффективностью.

Исследование твердых продуктов процессов КПК, КК и ГК методом РФА, показало, что Мо в коксовых остатках находится в виде  $\text{MoO}_2$  с небольшими примесями  $\text{MoS}_2$ . На рисунке 2 приведены типичные ПЭМ-снимки коксовых остатков КПК (рис. 2А), КК (рис. 2Б) и ГК (рис. 2В) ТН в присутствии 2.0 мас. % Мо-содержащего катализатора при 425 °С, 1 ч.

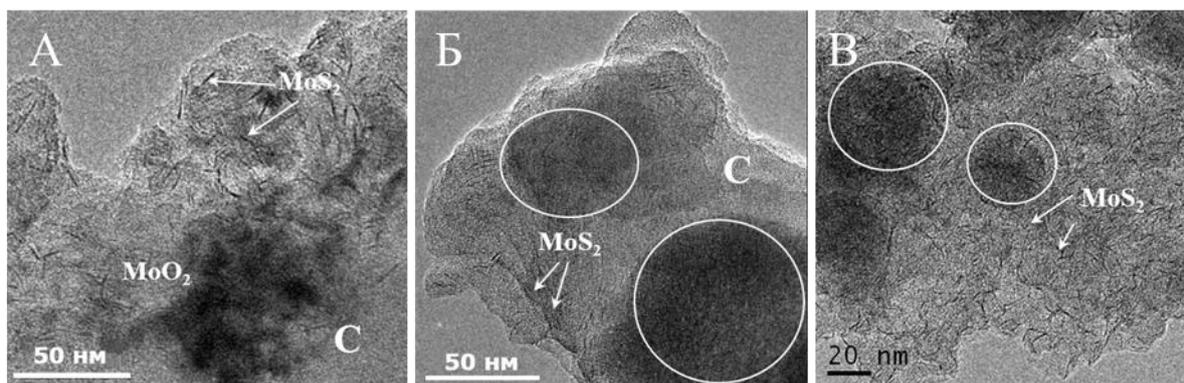


Рисунок 2 – Типичные ПЭМ-снимки образцов коксового остатка с дисперсным Мо-содержащим катализатором после эксперимента по каталитическому крекингу без воды, каталитическому паровому крекингу и гидрокрекингу ТН при 425 °С (А – КПК; Б – КК; В – ГК)

После КПК ТН в присутствии Мо-катализатора по данным ПЭМ молибден находится в виде двух хорошо окристаллизованных фаз в матрице аморфного углерода: частиц и агломератов  $\text{MoO}_2$  (20–100 нм) и 1 – 2-слойных линейных частиц  $\text{MoS}_2$ , протяженность которых составляет 10 – 15 нм. Следует отметить, что  $\text{MoS}_2$  находится как в непосредственном контакте с частицами оксида молибдена, так и на некотором расстоянии от них.

В случае КК (рис. 2Б) в коксе увеличивается доля фазы  $\text{MoS}_2$ , что согласуется с данными СННС-анализа. При этом наблюдаются 1 – 3-слойные частицы и их протяжённость составляет 7 – 10 нм. После ГК при 425 °С (рис. 2В) Мо-содержащая фаза в коксовых отложениях практически полностью состоит из частиц  $\text{MoS}_2$ , что типично для процессов ГК ТНС в присутствии Мо-содержащих катализаторов. Данные частицы характеризуются толщиной в 4 – 6 слоев и протяженностью 10 – 20 нм.

Коксы, полученные в процессах КПК, КК без воды и ГК, были изучены методами рентгеновского поглощения XANES/EXAFS. Для моделирования в качестве реперных соединений использовали чистые фазы MoS<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub>. Данные, представленные в таблице 5, согласуются с ранее установленными закономерностями распределения серы в ПСН и коксах соответствующих процессов.

Таблица 5 – Содержание Mo в виде MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> и MoS<sub>2</sub> в образцах коксового остатка процессов КПК, КК и ГК при 425 °С по данным XANES

Образец	MoO <sub>3</sub> , ат. %	MoO <sub>2</sub> , ат. %	MoS <sub>2</sub> , ат. %
КПК	16	74	10
КК	0	37	63
ГК	6	19	75

Согласно результатам, полученным в ходе физико-химических исследований дисперсного катализатора на основе Mo, можно сделать вывод о существенном различии в соотношении молибденсодержащих фаз и размерах данных частиц после процессов облагораживания тяжелой нефти. При этом, дисперсии катализаторов (разложение предшественника катализатора до оксидных форм) первоначально были получены в одинаковых условиях.

В **четвертой главе** приведены результаты исследований, проведенных с целью подбора условий регенерации молибдена путем слоевого сжигания коксовых отложений, полученных в процессе КПК тяжелой нефти в присутствии дисперсных Mo-содержащих катализаторов. Проведены эксперименты по сжиганию в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе модельных смесей, состоящих из кокса процесса замедленного коксования марки А (АО «Газпромнефть-ОНПЗ») и Mo-содержащих соединений (MoO<sub>3</sub> и MoS<sub>2</sub>) в диапазоне температур 550 – 750 °С при расходе воздуха в 45 л/ч (соответствует  $\alpha \approx 4.5$ ). Предварительно сырой кокс был высушен при температуре 300 °С в течение 3 ч (до постоянной массы) для удаления влаги и легколетучих компонентов. Характеристики сухого кокса представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики прокаленного кокса АО «Газпромнефть-ОНПЗ»

Содержание, мас. %			
H	C	N	S
3.9	92.2	1.20	1.9
Зольность, мас. %		0.32	

В таблице 7 представлены основные показатели процесса сжигания модельных смесей кокса и Mo-содержащих соединений. Содержание Mo в смеси составляло 15 мас. %, что приблизительно равно содержанию в коксе КПК. На основании полученных результатов было установлено, что в случае всех модельных смесей кокса и молибденсодержащих соединений потери молибдена, связанные с сублимацией триоксида молибдена, соответствуют погрешности эксперимента и не превышают 0.5 мас. % Mo. Таким образом, в данных условиях (при температурах не более 750 °С и расходе воздуха в 45 л/ч) потери молибдена незначительны, по сравнению с процессами сжигания коксовых остатков при температурах свыше 1000 °С, где сублимация вносит значительный вклад в материальный баланс по молибдену.

Таблица 7 – Выход CO и CO<sub>2</sub>, потери молибдена в процессе сжигания смеси кокса и молибденсодержащих соединений (15 мас. % Mo) в горизонтальном трубчатом реакторе при различных температурах, а также элементный состав зольных остатков и баланс углерода в процессе озоления

T <sub>печи</sub> , °C	Выход, об. %		Потери Mo, мас. %	Элементный анализ, мас. %				Материальный баланс по углероду, %
	CO	CO <sub>2</sub>		C	H	N	S	
MoO <sub>3</sub>								
550	22	78	< 0.5	-	-	0.04	0.05	96
600	22	78	< 0.5	-	-	0.05	0.03	96
650	17	83	< 0.5	-	-	0.05	0.04	97
700	10	90	< 0.5	-	-	-	0.02	98
750	5	95	< 0.5	-	-	-	0.01	96
без Mo								
650	13	87	-	-	-	-	-	96
MoS <sub>2</sub>								
650	16	84	< 0.5	-	-	-	0.04	97

По результатам исследования можно заключить, что основные показатели процесса регенерации кокса в данных условиях не зависят от типа Мо-содержащего соединения и его наличия в системе. Данная закономерность позволяет не учитывать наличие Мо в регенерируемой системе при определении оптимального режима сжигания коксовых отложений с точки зрения выхода оксидов углерода.

На дифракционных картинах во всех зольных остатках (рис. 3) наблюдаются интенсивные узкие пики, соответствующие оксиду MoO<sub>3</sub> [PDF # 35-609]. Видно,

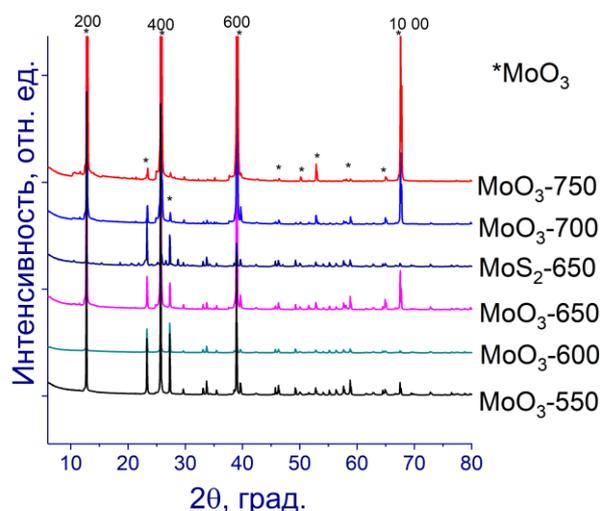


Рисунок 3 – Рентгенограммы зольных остатков, полученных при сжигании модельных смесей кокса (АО «Газпромнефть-ОНПЗ») и MoO<sub>3</sub> и MoS<sub>2</sub> при различных температурах

что относительная интенсивность дифракционных рефлексов отличается для представленных образцов. Для зол, полученных при 750, 700 и 650 °C наблюдается увеличение интенсивности рефлексов 200, 400, 600 и 10 00. Экспериментальный факт того, что интенсивность рефлексов превышает табличные значения [PDF # 35-609] может быть связано с текстурными особенностями частиц MoO<sub>3</sub> в направлении [100]. Возможно, это объясняется игольчатой формой кристаллов, что также согласуется с результатами, полученными методом ПЭМ (рис. 4).

Исследование исходного кокса (АО «Газпромнефть-ОНПЗ») методом ПЭМ (рис. 4А) показало, что данный образец представляет собой фазу грубодисперсного аморфного углерода. После смешения с MoO<sub>3</sub> (рис. 4Б) и MoS<sub>2</sub> (рис. 4В) и сжигания в горизонтальном трубчатом реакторе зольный остаток

представлен хорошо окристаллизованными игольчатыми и массивными частицами триоксида молибдена. Увеличение температуры сжигания модельных смесей кокса и Мо-содержащих соединений с 550 до 750 °С приводит к повышению доли игольчатых частиц  $\text{MoO}_3$ .

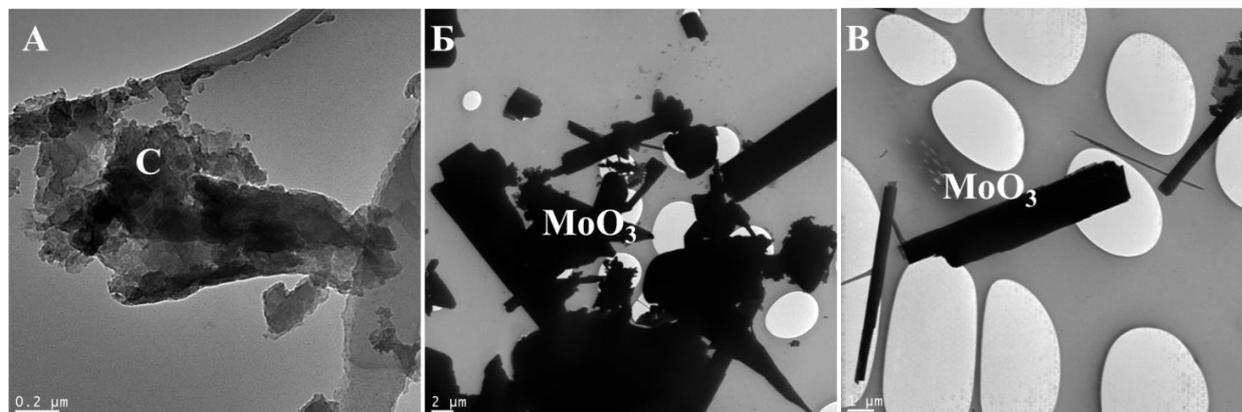


Рисунок 4 – Типичные ПЭМ-снимки исходного кокса (АО «Газпромнефть ОНПЗ») (А) и зольных остатков, полученных при сжигании модельных систем с использованием  $\text{MoO}_3$  (750 °С – Б) и  $\text{MoS}_2$  (650 °С – В)

Таким образом, методом рентгенофазового анализа было установлено, что при температурах 550 – 750 °С вне зависимости от исходного Мо-содержащего соединения происходит его полное окисление до  $\text{MoO}_3$ .

Для исследования особенностей протекания процесса регенерации молибдена из коксовых отложений процесса КПК тяжелой нефти было проведено их сжигание в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе в диапазоне температур от 350 до 750 °С. Характеристики используемого кокса представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Элементный состав кокса и содержание молибдена исходя из материального баланса Мо процесса КПК тяжелой нефти

Содержание, мас. %			
H	C	N	S
3.7	75.6	1.10	6.3
Содержание Мо, мас. %		11.9	

Основные показатели процесса сжигания кокса после КПК представлены в таблице 9, стоит отметить, что полное выгорание углерода из коксового остатка происходит при температурах не менее 450 °С. Как и в случае с модельными смесями кокса и Мо-содержащих соединений не было установлено значительных потерь Мо вследствие сублимации, то есть данный показатель определяется погрешностью эксперимента и не превышает 0,6 мас. % Мо. Данный результат позволяет сделать вывод о том, что дисперсное состояние Мо-содержащих фаз, инкапсулированных в углеродной матрице, не влияет на степень сублимации молибдена, что, возможно, в свою очередь связано со спеканием данных частиц при увеличении температуры и, соответственно, нивелированию размерных эффектов.

Для всех изученных зольных остатков на дифракционных картинах (рис. 5) наблюдаются интенсивные узкие пики, соответствующие оксиду  $\text{MoO}_3$  [PDF # 35-609].  $\text{MoO}_2$  присутствует только в остатке после неполного сжигания кокса при 350 °С.

Таблица 9 – Выход CO и CO<sub>2</sub>, потери молибдена в процессе сжигания смеси кокса КПК тяжелой нефти в присутствии дисперсного катализатора на основе Мо в горизонтальном трубчатом реакторе при различных температурах, а также элементный состав зольных остатков и баланс углерода в процессе озоления

Т <sub>печи</sub> , °С	Выход, об. %		Потери Мо, мас. %	Элементный анализ, мас. %				Материальный баланс по углероду, %
	CO	CO <sub>2</sub>		С	Н	N	S	
350	26	74	< 0.6	66	2.2	1.14	4.5	96
450	24	76	< 0.6	-	-	0.05	-	97
550	23	77	< 0.6	-	-	-	0.04	96
650	21	79	< 0.6	-	-	-	0.04	96
700	14	86	< 0.6	-	-	-	0.03	97
750	10	90	< 0.6	-	-	0.05	-	96

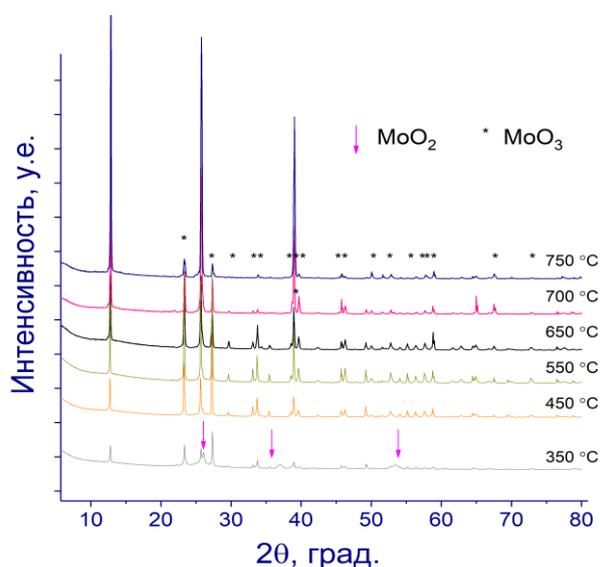


Рисунок 5 – Рентгенограммы зольных остатков, полученных при сжигании Мо-содержащего кокса КПК при различных температурах

На рисунке 6 представлены ПЭМ-снимки зольных остатков сжигания кокса парового крекинга тяжелой нефти в присутствии Мо-содержащего дисперсного катализатора при температурах 350, 450 и 750 °С. Можно заметить, что в случае сжигания при 350 °С (рис. 6А) наблюдается фаза аморфного углерода, что свидетельствует о неполном его сгорании и согласуется с данными РФА. При температурах выше 350 °С в зольных остатках аморфной фазы углерода обнаружено не было. В данных образцах наблюдаются хорошо окристаллизованные массивные и игольчатые фазы МоО<sub>3</sub>, что находится в соответствии с данными РФА.

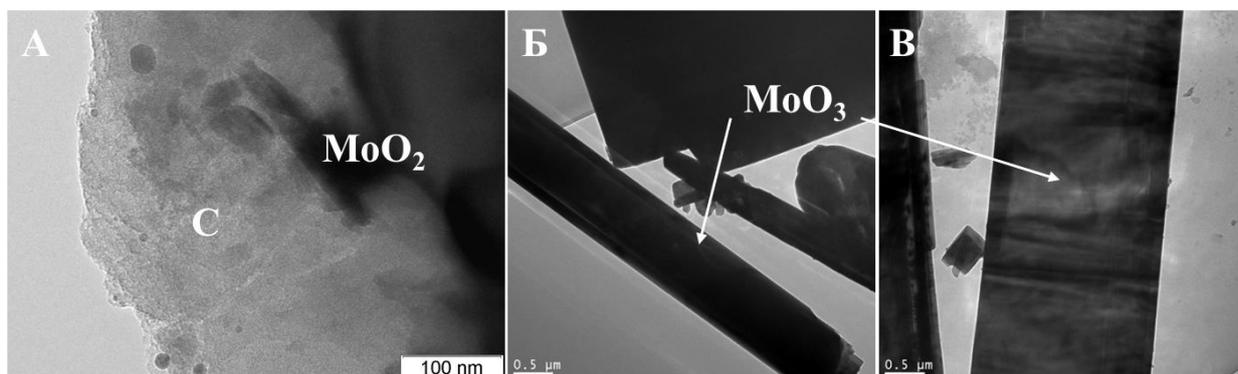


Рисунок 6 – Типичные ПЭМ-снимки зольных остатков, полученных при сжигании кокса парового крекинга тяжелой нефти в присутствии Мо-содержащих дисперсных катализаторов при различных температурах (350 °С – А, 450 °С – Б и 750 °С – В)

Таким образом, на основании полученных результатов установлено, что процесс регенерации дисперсного катализатора, аккумулированного в коксе после проведения процесса КПК путем его сжигания в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе при температурах выше 450 °С, позволяет осуществить полное превращение дисульфида и диоксида молибдена в  $\text{MoO}_3$  без значительных потерь последнего вследствие сублимации, что в свою очередь, позволяет проводить данный процесс в широком диапазоне температур в зависимости от необходимости контроля выхода  $\text{CO}$  и других параметров.

Для повторного использования  $\text{Mo}$  в процессе КПК тяжелой нефти необходимо перевести  $\text{MoO}_3$  в водорастворимое состояние для дальнейшего использования в качестве предшественника при получении каталитической дисперсии. Зольный остаток, представленный преимущественно  $\text{MoO}_3$ , количественно преобразовали в кристаллический парамолибдат аммония – ПМА (рис. 7) путем растворения в аммиачной воде и упаривания раствора при 60 °С.

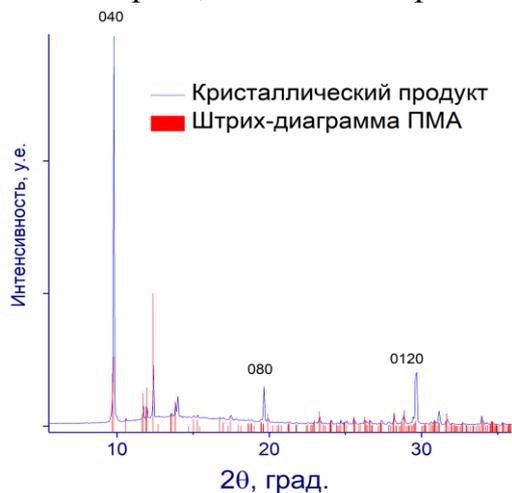


Рисунок 7 – Рентгенограмма кристаллического парамолибдата аммония (ПМА), полученного при растворении в аммиачной воде зольного остатка  $\text{Mo}$ -содержащего кокса КПК

На рисунке 8 представлена принципиальная схема регенерации  $\text{Mo}$ -содержащих катализаторов парового крекинга. Таким образом, подобранные условия регенерации дисперсного  $\text{Mo}$ -содержащего катализатора путем слоевого сжигания коксовых отложений КПК в трубчатом реакторе и растворение полученного  $\text{MoO}_3$  в аммиачной воде позволяет регенерировать раствор ПМА для дальнейшего получения дисперсного катализатора без значительных потерь  $\text{Mo}$  в ходе сублимации.

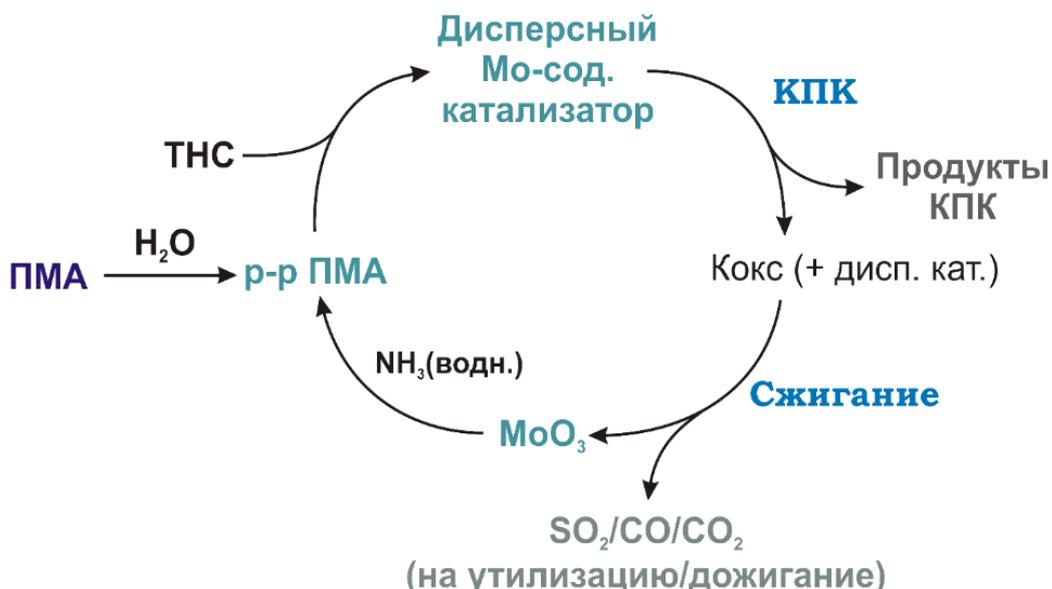


Рисунок 8 – Принципиальная схема регенерации  $\text{Mo}$ -содержащего дисперсного катализатора после проведения процесса парового крекинга тяжелой нефти

## Основные результаты и выводы

- 1) Показано, что по сравнению с термическим крекингом использование воды в крекинге тяжелой нефти в статическом режиме при 425 °С и соотношении  $H_2O$  к тяжелой нефти 0.3 : 1 в течение 1 ч приводит к увеличению выхода светлых фракций (с 47 до 50 мас. %), снижению содержания серы в полусинтетической нефти (с 3.5 до 3.3 мас. %) при постоянстве выхода кокса.
- 2) Впервые установлено, что паровой крекинг тяжелой нефти в статическом режиме в присутствии Ni- и Mo-содержащих дисперсных катализаторов с концентрациями 0.3 и 2 мас. % соответственно, позволяет повысить соотношение Н : С в жидких продуктах с 1.64 до 1.68 – 1.70, при этом происходит снижение содержания серы в жидких продуктах с 3.3 до 3.2 – 2.8 мас. % по сравнению с паровым крекингом без катализатора. Наиболее эффективной каталитической системой является 2 мас. % Mo, которая позволяет достичь максимального выхода светлых фракций (51 мас. %), синтетической нефти (66 мас. %), жидких продуктов (82 мас. %) с минимальным содержанием серы (2.8 мас. %) и минимального выхода газообразных продуктов и кокса.
- 3) Согласно данным РФА и ПЭМ было обнаружено, что в случае использования Ni-содержащих катализаторов кокс содержит частицы фазы  $Ni_9S_8$  с размерами не более 100 нм. В случае Mo-содержащего катализатора обнаружены две окристаллизованные фазы: частицы и агломераты  $MoO_2$  с размерами не более 100 нм, а также слоистые частицы  $MoS_2$  протяженностью 10-15 нм и толщиной в 1-2 слоя. Согласно результатам исследования методом XANES/EXAFS молярное содержание  $MoO_3$ ,  $MoO_2$  и  $MoS_2$  составило 16, 74 и 10 % соответственно. Установлено, что в случае Ni удаление серы из жидких продуктов в значительной степени происходит за счет ее связывания катализатором в  $Ni_9S_8$ , в случае Mo интенсифицируются процессы обессеривания с переходом серы в газообразные продукты.
- 4) Установлено, что процесс каталитического парового крекинга следует проводить при температуре 425 °С, поскольку при увеличении температуры до 450 °С (0.25 и 1 ч) выход жидких продуктов уменьшается, а выход кокса и газообразных продуктов увеличивается, что связано с интенсификацией процессов крекинга и коксообразования. Снижение продолжительности каталитического парового крекинга при 425 °С в присутствии Mo-содержащего дисперсного катализатора с 1 ч до 30 мин приводит к увеличению выхода жидких продуктов с 82 до 93 мас. %, выход кокса падает до 3 мас. %. Однако соотношение Н : С уменьшается с 1.70 до 1.62. Каталитический паровой крекинг по совокупности показателей процесса и качества жидких продуктов занимает промежуточное положение между термическим крекингом и гидрокрекингом.
- 5) Подобраны условия регенерации дисперсного Mo-содержащего катализатора, аккумулярованного в коксе парового крекинга, путем сжигания в трубчатом кварцевом реакторе при температурах 450 – 750 °С. В этих условиях происходит полное удаление углеродной матрицы без значительных потерь Mo вследствие сублимации (менее 0.6 мас. %) с количественным превращением  $MoS_2$  и  $MoO_2$  в  $MoO_3$ . В дальнейшем полученный  $MoO_3$  может быть преобразован в исходный предшественник катализатора (парамолибдат аммония) путем растворения в аммиачной воде.

### Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Елецкий П.М., Мироненко О.О., **Соснин Г.А.**, Булавченко О.А., Стонкус О.А., Яковлев В.А. Исследование процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсных катализаторов. Часть 2. Изучение влияния концентрации Ni-содержащего катализатора на выход и свойства продуктов // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 4. С. 42-50.
2. Мироненко О.О., **Соснин Г.А.**, Елецкий П.М., Гуляева Ю.К., Булавченко О.А., Стонкус О.А., Родина В.О., Яковлев В.А. Каталитический паровой крекинг тяжелой нефти в присутствии молибден- и никельсодержащих нанодисперсных катализаторов // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 2. С. 127-136.
3. Мироненко О.О., **Соснин Г.А.**, Елецкий П.М., Гуляева Ю.К., Булавченко О.А., Стонкус О.А., Родина В.О., Яковлев В.А. Исследование процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии Mo-содержащего дисперсного катализатора // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. № 1. С. 74-87.
4. Елецкий П.М., **Соснин Г.А.**, Заикина О.О., Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А. Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия = Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2017. Т. 10. № 4. С. 544-571.
5. **Соснин Г.А.**, Ларичев Ю.В., Елецкий П.М., Заикина О.О., Кукушкин Р.Г., Герасимов Е.Ю., Яковлев В.А. Исследование генезиса Ni- и Mo-содержащих суспендированных катализаторов парового крекинга тяжелой нефти // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия = Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2017. Т. 10. № 4. С. 489-501.
6. Елецкий П.М., Мироненко О.О., Кукушкин Р.Г., **Соснин Г.А.**, Яковлев В.А. Каталитический паровой крекинг тяжелого нефтяного сырья: обзор // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 1. С. 13-32.
7. **Соснин Г.А.**, Мироненко О.О., Елецкий П.М., Кукушкин Р.Г., Гуляева Ю.К., Булавченко О.А., Герасимов Е.Ю., Сараев А.А., Каичев В.В., Храмов Е.В., Яковлев В.А. Особенности структуры Mo-содержащего дисперсного катализатора в процессе облагораживания тяжелой нефти в среде водяного пара и водорода // Журнал структурной химии. 2018. Т.59. №6. С.1357-1366.
8. Елецкий П.М., Заикина О.О., **Соснин Г.А.**, Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А. Катализатор процесса облагораживания углеводородного сырья и способ его приготовления. Номер: RU2659076C1, опубликован 28 июнь 2018 г., Заявка 2017143097 от 8 дек. 2017 г. AN: 2018:1303940 CAN: 169:163041
9. Елецкий П.М., Заикина О.О., **Соснин Г.А.**, Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А. Катализатор процесса облагораживания тяжелого нефтяного сырья и способ его приготовления (варианты). Заявка № 2019114871/04(028324) от 16 мая 2019 (принято решение о выдаче патента на изобретение).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: соглашение № 14.607.21.0172, идентификационный номер соглашения RFMEFI-60717X0172, название “Разработка новых технологических решений облагораживания углеводородного сырья, минимизирующих или исключаящих образование отходов и негативного воздействия на окружающую среду”.*

*СОСНИН Глеб Андреевич*

Исследование каталитического парового крекинга высокосернистой тяжелой нефти в присутствии дисперсных частиц на основе Ni и Mo

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук

Подписано в печать 17.10.19 Заказ № 57

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>