

Каталитическая гидроконверсия тяжелой нефти в присутствии наноразмерных катализаторов

Э.Э. Магомадов, М.Я. Висалиев, Х.М. Кадиев, М.Х. Кадиева, Л. А. Зекель

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

Тяжелое нефтяное сырьё характеризуется низким отношением Н/С, низким содержанием дистиллятных фракций, более высокими содержаниями смол, асфальтенов и металлов. Одним из вариантов глубокой переработки ТНС является каталитическая гидроконверсия под давлением водорода в присутствии наноразмерных катализаторов. В ряде исследований в качестве катализатора гидроконверсии использовали дисульфид молибдена, формирующийся в реакционных условиях из предварительно растворенного в сырье органического соединения молибдена – нафтената, олеата и др. [1, 2]. В данной работе исследована гидроконверсия тяжелой нефти Татарстана (ТН) в присутствии суспензии наноразмерных частиц MoS_2 , полученной из эмульсии водного раствора прекурсора. ТН имела плотность при 15°C 965 кг/м^3 , коксовое число по Конрадсону – 10,1 %, содержание суммы бензиновых и дизельных фракций 22,7 %, ванадия – 220 ppm, никеля -77 ppm.

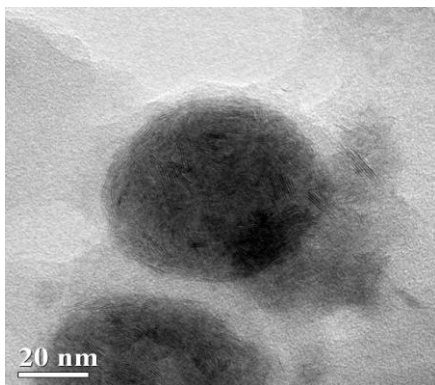


Рис.1. ПЭМ изображение частиц катализатора

В сырье эмульгировали водный раствор прекурсора – парамолибдата аммония. В процессе гидроконверсии происходило восстановление и сульфидирование прекурсора. По данным электронной микроскопии и рентгеновского фазового анализа в гидрогенизате присутствуют сферические частицы MoS_2 , диаметром 20-70 нм – рис. 1. При большем разрешении обнаружена слоистая структура частицы с периодичностью $\sim 0.6- 0,7$ нм, соответствующая структуре MoS_2 . Гидроконверсию проводили в проточном режиме в пустотелом вертикальном реакторе в восходящем потоке сырья. Продукты гидроконверсии разделяли на газ и гидрогенизат, который подвергали фракционной разгонке. Конверсию сырья оценивали по изменению количества тяжелого остатка дистилляции с температурой начала кипения 520°C . Изучено влияние температуры, давления водорода, объёмной скорости подачи сырья, соотношения водорода и сырья, состава и количества прекурсоров катализаторов на выход и состав продуктов гидроконверсии тяжелой нефти. Установлено,

что с увеличением температуры и времени контакта растут конверсия сырья и выход дистиллятных продуктов. В интервале значений конверсии 26 – 64 % процесс не сопровождается образованием кокса. При более высоких значениях конверсии происходит образование продуктов уплотнения, которое обусловлено агрегацией молекул асфальтенов и потерей устойчивости образовавшихся агрегатов. Из-за близости структуры конденсированных плоских участков молекул асфальтенов к структуре графита в агрегате асфальтена происходит экзотермическая реакция конденсации полиядерных структур с формированием частиц кокса. Потеря устойчивости асфальтенов в органической среде может происходить вследствие ряда причин: изменение состава среды, уменьшения количества жидкой фазы (или увеличение концентрации асфальтенов), изменения термобарических условий и др. факторов. Исследованы причины коксообразования при гидроконверсии ТН. Установлено, что с увеличением конверсии сырья в жидкой фазе реактора растет концентрация асфальтенов, о чем свидетельствуют результаты исследований жидких продуктов гидроконверсии. Определенные в работе константы скорости гидроконверсии асфальтенов ниже, чем фракции 520 °С+. Так при 450 °С константа скорости асфальтенов и фракции 520 °С+ соответственно равны 0,0113 мин⁻¹ и 0,0173 мин⁻¹. Определены оптимальные условия гидроконверсии ТН. В оптимальных условиях выход синтетической нефти составил 88,6 %. В полученной синтетической нефти массовая доля дистиллятных фракций составила 99 %, в том числе, бензиновой и дизельной фракций - 68,2 %, металлов (ванадий + никель) – 1,9 ppm.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации при проведении прикладных научных исследований «Проведение исследований и разработка технологии глубокой переработки тяжелых нефтей, природных битумов, сланцевых смол в синтетическую нефть методом каталитической гидроконверсии в присутствии ультрадисперсных катализаторов» (соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0052 от 26 августа 2014 г., уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60714X0052) в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса на 2014–2020 гг.».

Литература

1. *Bellussi G., Rispoli G., Molinari D. et al.* The role of MoS₂ nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates - *Catal. Sci. Technol.* - 2013. - V. 3. - № 1. - P. 176-182.
2. *SangGoo Jeon, Jeong-GeolNa, ChangHyun Ko* Preparation and Application of an Oil-Soluble CoMo Bimetallic Catalyst for the Hydrocracking of Oil Sands Bitumen - *Energy and Fuels.* – 2011. – V. 25. – P. 4256–4260.