



УДК 66.092.097.3

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОР ГИДРООЧИСТКИ В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

STUDY OF THE ACTIVITY OF THE REGENERATED CATALYST HYDROTREATMENTS IN THE CRACKING PROCESS OF VACUUM GAS OIL

Докучаев Игорь Станиславович

аспирант
кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет

Максимов Николай Михайлович

кандидат химических наук, доцент, доцент
кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет

Тыщенко Владимир Александрович

доктор химических наук, профессор, профессор
кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет
e2.71@mail.ru

Аннотация. Главной задачей при разработке термодеструктивного процесса переработки тяжелого нефтяного сырья с суспендированным слоем активного вещества является подбор оптимального катализатора процесса.

Перспективным типом катализатора для изучения, исходя из обзора литературных данных, являются молибденсодержащие образцы. В данной работе выполнено исследование активности регенерированного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки, изучено влияние технологических условий на результаты процесса термического крекинга вакуумного газойля в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки, изучены физико-химические свойства продуктов, рассмотрена перспектива промышленного использования данного катализатора.

Ключевые слова: катализатор, крекинг, термическая деструкция, вакуумный газойль.

Dokuchaev Igor Stanislavovich

Graduate Student,
Department of Chemical Technology
of Oil and Gas Processing,
Samara State Technical University

Maksimov Nikolai Mikhailovich

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor, Associate Professor
Department of Chemical Technology
of Oil and Gas Processing,
Samara State Technical University

Tyshchenko Vladimir Alexandrovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Professor of the Department of Chemical
Technology of Oil and Gas Processing,
Samara State Technical University
e2.71@mail.ru

Annotation. The main task in the development of a thermodestructive process for the processing of heavy oil feedstock with a suspended layer of the active substance is the selection of the optimal catalyst for the process.

A promising type of catalyst for study, based on a review of the literature data, are molybdenum-containing samples. In this work, we studied the activity of a regenerated aluminum-cobalt-molybdenum hydrotreatment catalyst, studied the effect of technological conditions on the results of the vacuum gas oil thermal cracking process in the presence of a regenerated hydrotreatment catalyst, studied the physicochemical properties of the products, and considered the prospects for the industrial use of this catalyst.

Keywords: catalyst, cracking, thermal destruction, vacuum gas oil.

Доля тяжелой нефти, которая требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат для глубокой переработки, постепенно увеличивается за счет высокого потребления легкой [1].

С каждым годом все более актуальным направлением развития нефтеперерабатывающей промышленности становится разработка эффективных и дешевых способов переработки тяжелой нефти и нефтяных остатков, относительно применяемых в РФ процессов для производства светлых нефтепродуктов – гидрокрекинга, каталитического крекинга и замедленного коксования [2].

Главной задачей при разработке термодеструктивного процесса с суспендированным слоем активного вещества является подбор оптимального катализатора процесса.

Вакуумные погоны характеризуются низким соотношением Н/С, что требует использования доноров водорода. Выходы светлых продуктов при переработке данного сырья можно увеличить применением катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью в реакциях переноса водорода. Данный тип катализаторов способен перераспределять водород между молекулами сырья, тем самым формируя более благоприятные условия для переработки в процессе термического крекинга сырья усредненного состава, имеющее меньшее содержание полициклических ароматических углеводородов [3].

Перспективным типом катализатора для изучения, исходя из обзора литературных данных, являются молибденсодержащие образцы. Катализатор данного состава способствует переносу водорода, и тем самым подавляет коксообразование при увеличении выхода светлых нефтепродуктов [4].



В данной работе выполнено исследование активности регенерированного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки, изучено влияние технологических условий на результаты процесса термического крекинга вакуумного газойля в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки, изучены физико-химические свойства продуктов, рассмотрена перспектива промышленного использования данного катализатора.

Эксперименты проводились в автоклаве под давлением водорода с использованием в качестве сырья вакуумного газойля массой 270 г. Алюмокобальтмолибденовый отработанный катализатор гидроочистки предварительно измельчался в ступке до порошка с размером частиц 5–100 мкм и прокаливался ступенчато при повышенной температуре – 470 °С.

Условия процесса представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия проведения экспериментов

Показатель	Значение
Температура процесса, °С	450, 460, 470
Исходное давление водорода, МПа	1,6
Время контакта, мин	30
Содержание катализатора, % масс.	0,01

Применяемый отработанный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки содержит 4,31 % масс. СоО и 20,52 % масс. МоОЗ, имеет типичную пористую структуру, с несколько сниженными значениями по площади поверхности и объему пор, что может быть обусловлено термическим воздействием, оказываемым как в процессе эксплуатации катализатора, так и в процессе регенерации [5].

Полученные катализаты проведенных процессов при различных температурах подвергались разгонке с получением фр. нк-180 °С, фр. 180–350 °С и фр. 350-кк.

В таблице 2 представлено сравнение материальных балансов термического крекинга при давлении 0,1 МПа и исследуемого термического крекинга в присутствии катализатора и водорода. Условия проведения процесса отличаются только наличием катализатора и давлением водорода.

Таблица 2 – Сравнение материального баланса процессов термического крекинга и термического крекинга в присутствии катализатора при различных температурах процесса

Статья баланса	Выход, % масс.					
	Термический крекинг, °С			Термический крекинг в присутствии катализатора, °С		
	450	460	470	450	460	470
Приход:						
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:						
Газ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
фр. нк-180 °С	7,1	14,6	12,5	6,8	15,1	20,2
фр. 180–350 °С	33,6	32,3	30,6	38,4	39,4	33,7
фр. 350-кк	52,0	40,9	32,8	47,5	33,7	21,2
Кокс + потери	6,8	11,7	23,6	6,8	11,3	24,4
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Как следует из данных таблицы, при рассмотрении результатов выхода фракций, полученных при термическом крекинге в присутствии катализатора, можно заметить, что выход фракции нк-180 °С повышается при переходе от температуры 450 °С к температуре 470 °С, выход дизельных фракций изменяется экстремально, максимум выхода лежит в области температуры 460 °С, выход фракции 350-кк уменьшается при переходе от температуры 450 °С к температуре 470 °С.

Сравнив результаты термического крекинга и термического крекинга в присутствии катализатора при соответствующих температурах, можно сделать вывод о более низких выходах фракций 350-кк при сопоставимом выходе газа и кокса в процессе термического крекинга в присутствии катализатора во всем интервале температур, что свидетельствует о большей степени превращения сырья в исследуемом процессе.

Все продукты исследуемого процесса, исходя из анализа физико-химических свойств отдельных фракций, могут быть вовлечены в переработку, что позволяет сделать вывод о возможной перспективе использования регенерированного катализатора гидроочистки в промышленных термодеструктивных процессах переработки вакуумного газойля и тяжелых нефтяных остатков.

**Литература:**

1. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии // Нефтехимия. – 2011. – № 1. – С. 3–16.
2. Крекинг вакуумных погонов в режиме каталитического низкотемпературного термокрекинга в присутствии катализатора КМК-10 / В.Б. Коптенармусов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 1. – С. 20–25.
3. Wojciechowski B.V., Korma A. Catalytic cracking // Catalysts, chemistry, kinetics. – М. : Chemistry. – 1990. – 152 p.
4. Liu Bin, Zhao Kedi, Chai Yongming. Slurry phase hydrocracking of vacuum residue in the presence of pre-sulfided oil-soluble MoS₂ catalyst // Fuel. – 2019. – № 246. – P. 133–140.
5. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. – М., 2010. – 389 с.

References:

1. Khadzhiev S.N. Nanoheterogeneous catalysis is a new sector of nanotechnologies in chemistry and petrochemistry // Petrochemistry. – 2011. – № 1. – P. 3–16.
2. Cracking of vacuum cuts in the mode of catalytic low-temperature thermal cracking in the presence of a KMK-10 catalyst / V.B. Koptenarmusov [et al.] // Oil refining and petrochemistry. – 2016. – № 1. – P. 20–25.
3. Wojciechowski B.V., Korma A. Catalytic cracking // Catalysts, chemistry, kinetics. – М. : Chemistry. – 1990. – 152 p.
4. Liu Bin, Zhao Kedi, Chai Yongming. Slurry phase hydrocracking of vacuum residue in the presence of pre-sulfided oil-soluble MoS₂ catalyst // Fuel. – 2019. – № 246. – P. 133–140.
5. Aliev R.R. Catalysts and oil refining processes. – М., 2010. – 389 p.