

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Оценка эффективности никель – молибденовых катализаторов на  
установках гидрокрекинга**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студент 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

Института химии

Иванова Виктора Александровича

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С. Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2022 год

## ВВЕДЕНИЕ

В современной нефтеперерабатывающей промышленности прослеживаются тенденции к увеличению глубины переработки нефти, повышению качества выпускаемых нефтепродуктов. Всё это связано с вовлечением в переработку все более тяжелой и высокосернистой нефти. Наиболее подходящий процесс, который удовлетворяет данные запросы нефтеперерабатывающей промышленности – это гидрокрекинг тяжёлого сырья. Современная нефтеперерабатывающая промышленность для дальнейшего технического прогресса нуждается в разработках катализаторов и внедрениях новых каталитических процессов. На современном рынке представлен широкий ассортимент катализаторов (свыше 200 наименований). В основном, в их состав входят такие компоненты: кислотные, которые представлены алюмосиликатами, оксидом алюминия и цеолитами; дегидро-гидрирующие – Ni, Co, Pt, Pb, Mo и W; связывающие, необходимые для образования механической прочности и пористости у готовой продукции [1].

Таким образом, рассмотрение разработок катализаторов и каталитических процессов, которые применяются в нефтехимии и нефтепереработке является актуальной темой исследования. Для этого необходимо решить следующие задачи: изучить основные составы катализаторов, рассмотреть их применение в промышленности, а также химизм и механизм реакций процесса гидрокрекинга.

В условиях современного законодательства Российской Федерации наиболее эффективной схемой переработки нефти является схема с максимальной выработкой средних дистиллятов, поэтому актуальной задачей является разработка отечественных катализаторов для процессов гидрокрекинга, обеспечивающих максимальный выход низкосернистой дизельной фракции [2].

Основной целью данной работы является проведение сравнительного анализа технологических параметров и выхода целевых продуктов процесса гидрокрекинга на промышленных никель – вольфрам-молибденовых катализаторах и вновь синтезируемой никель – молибденовой системе.

Магистерская работа Иванова Виктора Александровича на тему «Оценка эффективности никель – молибденовых катализаторов на установках гидрокрекинга» представлена на 74 страницах и состоит из двух 2 глав:

1 – ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2 – РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

*В первой главе* магистерской работы осуществлен поиск литературных данных о процессе гидрокрекинга, схемах проведения процесса. Произведён обзор на катализаторы применяемые в настоящее время, а также описан химизм реакций процесса гидрокрекинга.

Процесс гидрокрекинга вакуумного газойля проводят в трехфазном реакторе с неподвижным слоем катализатора (газ - жидкость – твердый катализатор). Газообразный водород контактирует с жидкой в условиях проведения процесса нефтяной фракцией, проходя сверху вниз через реактор, заполненный гранулами катализатора. Наиболее широко распространенным сырьем для процесса гидрокрекинга является вакуумный газойль, хотя в некоторых случаях могут использоваться тяжелые вторичные фракции процессов коксования и каталитического крекинга. В зависимости от условий процесса и используемых катализаторов основным продуктом гидрокрекинга могут быть: бензиновая, керосиновая, дизельная либо масляная фракция.

Гидрокрекинг ВГО может проходить по одноступенчатому механизму или по двухступенчатому. При одноступенчатом режиме работы все реакции гидрокрекинга (гидроочистка, деметаллизация, гидрокрекинг) проходят в одном реакторе. На одноступенчатой установке возможны уровни конверсии от 40% в однопроводном варианте и до 98% в режиме циркуляции. Сырьё одноступенчатого гидрокрекинга может быть нагрето за счёт тепла отходящего потока реактора с последующим добавлением к нему горячего циркулирующего газа. Другим вариантом может быть предварительное смешивание циркулирующего газа с предварительно нагретым сырьём, которое



используемые для приготовления никель – молибденовых катализаторов. Рассчитаны материальные и тепловые балансы на никель – вольфрамовых и никель – молибденовых каталитических системах. По результатам расчётов был выбран политропический реактор для новой каталитической системы, которая позволит повысить выход дизельной фракции [3].

Разработка новых каталитических систем позволяет изменить селективность по выходу продукции для получения наиболее ценных компонентов. В расчётной части работы предлагается использование нового никель – молибденового катализатора. Проведён расчёт теплового баланса и размера реактора гидрокрекинга для существующих каталитических систем и для новой никель – молибденовой каталитической системы. Сравнение новой каталитической системы проводится с используемыми в настоящее время никель – вольфрамовыми катализаторами марки НС - 120 на основе оксида алюминия и цеолитсодержащего никель - вольфрамового катализатора ГК - 45. Процесс проводят при температуре 340-410°C, давлении 10-15 МПа, скорости подачи сырья от 0,3 до 0,7 ч<sup>-1</sup> и кратности циркуляции водородсодержащего газа 800-1200 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Одной из проблем действующих производств является дезактивация катализатора гидрокрекинга. Большое значение для процесса имеет групповой химический состав сырья, и особенно, содержание аренов, азот- и серосодержащих соединений, смолисто-асфальтеновых веществ, способных снизить срок службы катализатора. В качестве носителя катализатора ГК-45 используются алюмосиликаты и цеолиты Y, обладающие кислотными свойствами, которые придают катализаторам дополнительные изомеризирующие и крекирующие свойства, что позволит осуществить более глубокое превращение сырья, а также повышают селективность катализатора. Алюмосиликаты или цеолиты. Для расчёта материального баланса производства были использованы следующие данные [4]:

- Годовая производительность установки – 650000. т/год;

- Годовой фонд рабочего времени – 345 сут/год = 8400 ч/год (с учетом вычета времени на текущий и капитальный ремонт, который составляет около 20 дней в год);

- Сырье – вакуумный газойль с АВТ.

Расчёт материального баланса для никель – вольфрамовых катализаторов проводился с учётом анализа действующих производств использующих данный тип катализатора на установках гидрокрекинга. Параметры процесса: давление 10МПа, температура 380 – 400°С, объёмное соотношение сырьё/водород 1100 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Расчёт материального баланса для NiMo - катализаторов проводился по результатам опытов на лабораторной установке высокого давления. Тип реактора – проточный со стационарным слоем катализатора.

Основные блоки лабораторной установки: блок подачи сырья, реактор, блок нагнетания давления, блок фракционирования продуктов. В установку входят: приёмная ёмкость для сырья, жидкостной насос, регуляторы расхода и давления газа. Проточный реактор длиной 130 см и диаметром 25 мм с термопарами для контроля температуры процесса. После реактора газо - продуктовая смесь поступает в блок фракционирования, который содержит сепаратор низкого давления с водяным охлаждением [5].

В реактор засыпали цеолитсодержащий катализатор в виде шариков диаметром 3-5 мм, на нижний слой. Верхние слои реактора составляют катализаторы гидроочистки и катализаторы гидрокрекинга на основе алюмосиликатов. Общая масса катализаторов в реакторе составляет 25 грамм. Для обеспечения требуемого гидродинамического режима, катализатор перемешивают с кварцем в объёме 240 см<sup>3</sup>.

В качестве сырья был использован вакуумный газойль типичный для отечественных НПЗ НК – 350-500, плотностью 920 кг/м<sup>3</sup>. Процесс проводили в стандартных условиях гидрокрекинга: давление 10 МПа, массовый расход

сырья 0,83 ч<sup>-1</sup>, объёмное соотношение сырьё/водород 1100 - 1500 нл/л, температура в реакторе 390 - 410°C. Эксперимент проводили в течении 40 часов, с постоянным отбором газообразных и жидких продуктов. Исследование продуктов проводилось на хроматографе «Кристалл 5000».

В блоке фракционирования разгоняли жидкие продукты при атмосферном давлении согласно ГОСТ 2177-99. В результате разгонки выделялись фракции: бензиновая (<180°C), дизельная (180-360°C) и остаточная часть (>360°C). По результатам опытов был рассчитан материальный баланс процесса гидрокрекинга ВГО, методом суммирования всех полученных фракций углеводородов. В интервале температур 390 – 410°C, при использовании никель-молибденовых катализаторов [6].

Таким образом, экспериментально показано, что каталитические свойства катализаторов предварительной гидроочистки в однопроходном процессе гидрокрекинга ВГО влияют не только на содержание серы в получаемых продуктах и активность в гидрокрекинге, но и на селективность катализатора по отношению к дизельной фракции. Увеличение активности в гидрокрекинге при увеличении доли катализатора на основе ААС в составе пакета может быть обусловлено как увеличением вклада гидрокрекинга на кислотных центрах катализатора на основе ААС, так и большей эффективностью работы цеолитсодержащего катализатора за счет большей глубины обессеривания ВГО на катализаторе на основе ААС. Из трех типов никель – молибденовых катализаторов для получения максимального выхода дизельной фракции целесообразно использовать в качестве носителя аморфные алюмосиликаты, подверженные предварительной прокалке.

Представлен расчёт материального баланса на загрузку по сырью 650000 т/год при температуре проведения процесса 410°C. Значения загрузки выбраны в соответствии с действующими установками гидрокрекинга в России [7].

Для оценки использования в промышленных целях NiMo – катализатора приведена сравнительная таблица, где представлены массовые выходы продуктов на применяемых в настоящее время катализаторах HC – 120, GK – 45 и новой каталитической системы NiMo/Al-AAC.

Никель – молибденовый катализатор на основе аморфных алюмосиликатов (NiMo/Al-AAC) имеет наибольший выход по дизельной фракции - 61,2 масс. %. При этом выход побочных газообразных продуктов не превышает 2,1 масс. %, что значительно меньше, чем на промышленных катализаторах. Использование новой каталитической системы целесообразно, если требуется максимальная селективность по дизельной фракции.

Так как, во время процесса в реакторе выделяется тепло, и преобладают экзотермические реакции, необходимо выбирать политропический реактор с промежуточным охлаждением слоёв катализатора. Также необходимо подбирать котёл утилизатор, для отвода избыточного тепла [8].

Тепловой баланс для новой каталитической системы совпадает с тепловыми балансами для промышленных катализаторов гидрокрекинга. Благодаря этому представляется возможным произвести замену катализатора гидрокрекинга без существенного изменения в теплообменное оборудование установки гидрокрекинга. В ходе процесса каталитического гидрокрекинга вакуумного газойля происходит выделение избыточного количества тепла, которое необходимо отводить. Это создает риск перегрева катализатора выше температуры рабочей области и может привести к нарушению целостности оборудования [9].

Выбран политропный секционный реактор с возможностью охлаждения реакционной зоны введением холодного ВСГ. Реактор гидрокрекинга – это вертикальный цилиндрический аппарат с полусферическими днищами. Диаметр реактора может составлять 1,2 – 5 м, а высота чаще всего 10 – 20 м, в редких случаях может достигать 40 м.

## ВЫВОДЫ

1. Выход дизельной фракции на катализаторе NiMo/Al-ААС составляет 61,2%, что на 6,7% больше чем на промышленном цеолитсодержащем никель вольфрамовом катализаторе;
2. Составлены материальные и тепловые балансы для для каталитических систем: NiMo/Al-ААС, НС-120, GK-45;
3. Рассчитаны основные параметры реактора каталитического гидрокрекинга ВГО: высота катализаторного слоя в реакторе – 10,2 м, высота цилиндрической части реактора – 13,6 м, высота реактора – 15,2 м, диаметр реактора – 1,6 м;
4. По результатам работы была опубликована одна статья в международном журнале.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Гордеев, Д. С. Влияние повышения акцизов на нефтепродукты на доходы бюджета / Д. С. Гордеев // Экономическое развитие России. – 2020. – Т. 27, № 2. – С. 9–14.
- 2 Голубева, И. А. Перспективы развития нефтегазохимии в России. Проектируемые и строящиеся нефтегазохимические комплексы / И. А. Голубева, Д. С. Худяков, Е. В. Родина // НефтеГазоХимия. – 2019. – № 2. – С. 5 – 12.
- 3 Ахметов, С. А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов; под ред. С. А. Ахметова. — СПб. : Недра, 2006. — 868 с.
- 4 Бендеров, Д. И. Процесс замедленного коксования в необогреваемых камерах / Д. И. Бендеров, Н. Т. Походенко, Б. И. Брондз. – М : Химия, 1976. - 176 с.
- 5 Пат. 2515323 Российская Федерация. Способ замедленного коксования нефтяных остатков / Г. Г. Валявин, В. П. Запорин, С. В. Сухов. – Заявка № 2012130380/05 от 17.07.2012 ; опубл. 10.05.2014, Бюл. № 13.
- 6 Тихонов, А. А. Проблемы повышения работоспособности реакторов установок замедленного коксования / А.А. Тихонов // Нефтехимия и нефтепереработка. - 2001. - Т. 1, № 10. - С. 17-19.
- 7 Походенко, Н. Т. Получение и обработка нефтяного кокса / Н. Т. Походенко, Б. И. Брондз. - М. : Химия, 1986. - 310 с.
- 8 Капустин, В. М. Технология переработки нефти / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. - М. : КолосС, 2007. - 334 с.
- 9 Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Винокуров Б.В. Место гидрогенизационных процессов в модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – №7. – С. 8-11.