

На правах рукописи



Федотов Константин Владимирович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ
ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ
ОСТАТКОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ С
ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ПОР

2.6.12. Химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» и Публичном акционерном обществе «Газпром нефть»

Научный руководитель	кандидат химических наук, Пархомчук Екатерина Васильевна
Официальные оппоненты:	Кутепов Борис Иванович , доктор химических наук, профессор, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, заведующий лабораторией приготовления катализаторов Капустин Владимир Михайлович , доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», заведующий кафедрой технологии переработки нефти
Ведущая организация	федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Защита состоится 17 марта 2022 года в 15.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.05, созданного на базе федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета),

<http://technolog.edu.ru/university/dissovet/autoreferats/file/8583-...html>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан

2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Клементьев Василий Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Несмотря на то, что РФ занимает третье место в мире по объемам перерабатываемой нефти, наблюдается существенное отставание по степени использования нефти, о чем свидетельствует низкий уровень конверсии нефтяного сырья в более ценные продукты переработки. Невысокая глубина переработки нефти в РФ обуславливает выпуск значительных количеств мазута и гудрона, являющихся остатками атмосферной и вакуумной перегонки нефти, с высоким содержанием серы, азота, металлов. Возросшие требования к качеству нефтепродуктов, например, в соответствии с Международной конвенцией по предотвращению загрязнения с судов МАРПОЛ, при одновременном повышении эффективности использования нефтяного сырья диктуют необходимость сокращения выпуска сернистого мазута и вовлечения остатков атмосферной и вакуумной перегонки нефти в переработку с использованием вторичных деструктивных процессов.

Технология гидрогенизационной переработки нефтяных остатков требует использования катализаторов, обладающих не только высокой каталитической активностью, но и повышенной устойчивостью к быстрому формированию на поверхности углеродистых отложений и каталитическим ядам. Таким требованиям удовлетворяют катализаторы с иерархией пористой структуры, обеспечивающей улучшенные свойства в распределении потока жидкости в объеме материала. Диссертационная работа посвящена разработке технологии гидропереработки тяжелых остатков, а именно гудрона и мазута, на неподвижном слое катализатора, имеющего особую структуру крупных пор.

Степень разработанности.

В России каталитическая гидрогенизационная переработка тяжелых остатков находится в основном на стадии создания пилотных установок, при этом отсутствует производство соответствующих катализаторов и, как следствие, имеется существенный пробел в исследованиях катализаторов и технологий их применения в данной области. С другой стороны, направление

по приготовлению катализаторов с иерархической пористостью бурно развиваются в зарубежных компаниях и научно-исследовательских институтах с начала 1990-х годов и включает множество подходов с использованием различных типов предшественников, темплатов и обработок, однако детальная информация о новых катализаторах и их внедрению остается предметом «ноу-хау». Известно, что предлагаемые альянсом NipponKetjen/Albemarle катализаторы имеют развитую структуру макропор и показывают 50-70% конверсию тяжелых углеводородов. Результаты, полученные в данной работе, по приготовлению новых типов катализаторов с иерархической пористостью и исследованию многостадийной гидропереработки гудрона и мазута на них позволят восполнить пробел в этой важной области нефтепереработки, а также, в случае промышленного внедрения технологии, помогут решить проблему дефицита и ограниченного коммерческого использования судовых топлив.

Цели и задачи. Цель работы заключается в разработке технологии многофункциональной гидропереработки тяжелых нефтяных остатков на иерархических пористых катализаторах. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. приготовление и исследование фазовых, текстурных и химических свойств трех типов катализаторов, отличающихся химическим составом и текстурными характеристиками;
2. разработка программы и проведение испытаний трех типов катализаторов гидропереработки гудрона и мазута Московского нефтеперерабатывающего завода (МНПЗ);
3. определение оптимальных технологических параметров (температуры, давления, соотношение H_2 /сырье и т.д.) процесса гидропереработки гудрона (ГПГ) и мазута (ГПМ) для каждого типа катализаторов;
4. при установленных оптимальных параметрах последовательная наработка нефтепродукта на трех стадиях ГПГ и ГПМ с составлением материального баланса процессов и определением физико-химических показателей продуктов на каждой стадии: плотности, вязкости, фракционного состава,

- содержания S, N, металлов, асфальтенов, группового состава, коксумости, температуры застывания;
5. разработка технологической схемы стендовой установки гидропереработки гудрона/мазута на разработанных иерархических пористых катализаторах для масштабирования процесса и наработки опытных партий продуктов;
 6. выработка рекомендаций по промышленному использованию технологии гидропереработки гудрона и мазута на иерархических пористых катализаторах для получения сырья различных технологических процессов – судовое топливо, сырье коксования (УЗК), сырье каталитического крекинга (RFCC), сырье гидрокрекинга (ГК).

Научная новизна. В ходе работы разработаны новые катализаторы, способы приготовления и новые процессы гидропереработки нефтяных остатков, в том числе гудрона и мазута, с использованием этих катализаторов, описанные в полученных патентах РФ. Впервые проведено исследование трехстадийного процесса гидропереработки гудрона и мазута в условиях, близких к промышленным, на катализаторах с иерархической структурой пор, приготовленных темплатным методом с использованием полимерных микросфер. Впервые показана возможность получения из гудрона и мазута ценных нефтепродуктов с высокой добавочной стоимостью и разработана технологическая схема стендовой установки гидропереработки гудрона/мазута на разработанных иерархических пористых катализаторах, для масштабирования процесса и наработки опытных партий продуктов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложенные технологии гидропереработки тяжелого и сверхтяжелого нефтяного сырья на иерархических пористых катализаторах имеют перспективу реализации в промышленности, как в части катализаторов, так и в части процессов с их использованием. В качестве потенциальных потребителей катализаторов следует рассматривать нефтеперерабатывающие предприятия, использующие установки глубокой каталитической переработки нефтяных остатков, а также предприятия,

использующие каталитические процессы превращения высокомолекулярных соединений. Результаты работы позволяют перейти к пилотным испытаниям процесса гидропереработки нефтяных остатков с целью последующего внедрения технологии и получения судовых топлив и других нефтепродуктов с улучшенными техническими и экологическими свойствами.

Методология и методы исследования. Методология исследования включает в себя последовательные этапы экспериментальных и теоретических работ:

1) синтез полимерных микросфер с последующим темплатным приготовлением носителей для катализаторов, затем – пропиточных растворов из различных предшественников, и, в итоге – катализаторов для каждой стадии гидропереработки мазута и гудрона;

2) исследование физико-химических свойств получаемых материалов; 3) экспериментальные испытания катализаторов в лабораторных реакторах в условиях, близких к промышленным, с выбором оптимальных условий проведения каждой стадии;

4) наработка нефтепродуктов в оптимальных условиях в количествах, необходимых и достаточных для проведения последующих стадий и анализа свойств;

5) анализ свойств полученных нефтепродуктов;

6) анализ материального баланса и расчет эффективности процессов, в том числе в комбинации с другими технологиями для получения продуктов с требуемыми свойствами.

Полимерные темплаты изучены методами динамического рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии. Носители и катализаторы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, термопрограммируемой десорбции аммиака, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения. Углеводородное сырье и получаемые нефтепродукты исследовали рядом методов химического,

группового, фракционного анализа, измерения физических свойств и другими современными стандартизованными методами.

Положения, выносимые на защиту.

1. Методы приготовления катализаторов на основе оксида алюминия с иерархической текстурой в диапазонах мезо- и макропор, обладающих высокой активностью и стабильностью в условиях процесса гидропереработки гудрона и мазута.
2. Оптимальные технологические параметры каждой стадии процесса каталитической гидропереработки гудрона и мазута, включающего стадии с различным вкладом преимущественно протекающих реакций: демеаллизации, деасфальтизации, гидроочистки от серы и гидрокрекинга.
3. Расчет материального баланса и эффективности процесса гидропереработки гудрона и мазута на разработанных катализаторах.
4. Технологическая схема стендовой установки для масштабирования процесса ГП гудрона и мазута.
5. Рекомендации по применению гудрона и мазута в качестве сырья для различных процессов углубленной переработки нефти.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов обеспечивается применением стандартизованных методик и современного оборудования с высоким уровнем точности измеряемых параметров, воспроизводимостью данных, полученных различными методами исследования, а также их согласованностью с имеющимися результатами в открытых источниках информации. Результаты работы проходили экспертизу во время опубликования в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на международных научных конференциях. Результаты работы представлены в качестве устных докладов на 4-х международных конференциях: Mathematics in (bio)Chemical Kinetics and Engineering (Гент, Бельгия, 2018), XXIII International Conference on

Chemical Reactors CHEMREACTOR-23 (Гент, Бельгия, 2018), III Scientific-Technological Symposium "Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining" (Лион, Франция, 2018), International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions ISAHOF (Масатлан, Мексика, 2019), 6 патентах, а также опубликованы в 3-х англоязычных статьях в международных рецензируемых журналах, индексируемых в Scopus и WoS, и в одной статье в журнале, индексируемом РИНЦ.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка из 129 источников. Общий объём работы составляет 214 страниц, содержит 104 рисунка и 53 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования процесса гидропереработки нефтяных остатков на иерархических макропористых катализаторах, а также перспективность реализации данного процесса при его интеграции с классическими процессами нефтепереработки.

Первая глава представляет собой литературный обзор, который состоит из шести разделов: первый раздел посвящен структуре мировой переработки остатков в сравнении с положением дел в РФ, второй раздел освещает термические процессы переработки, третий – описывает каталитические гидропроцессы нефтепереработки, четвертый – действующие промышленные технологии переработки остатков, пятый посвящен катализаторам гидропереработки остатков и, наконец, шестой обобщает представленный материал из доступных источников информации. Отличие мезо-макропористых катализаторов от традиционных показано на рисунке 1.

Регулярная иерархическая структура создает сеть транспортных каналов пригодных для доставки высокомолекулярных компонентов сырья к активным центрам катализатора, находящимся в глубине гранул, кратно увеличивает емкость катализатора в отношении кокса, металлов и серы, что значительно увеличивает срок работы иерархического катализатора

по сравнению с традиционным показано на рисунке 2. Традиционный катализатор теряет свою активность после 150-200 часов работы, а мезомакропористый сохраняет свою активность в течении всего эксперимента.

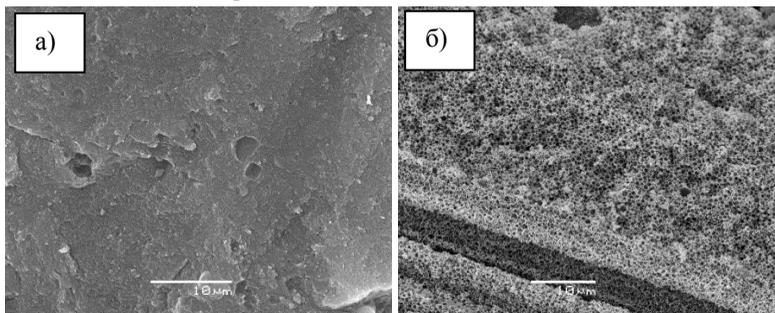


Рисунок 1 – Изображения СЭМ образцов катализаторов гидропроцессов: а) с традиционной структурой; б) с регулярной иерархической структурой макро и мезопор.

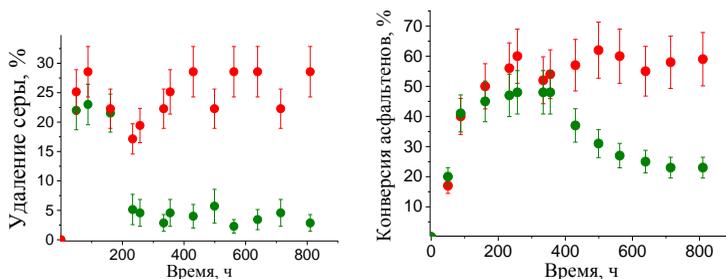


Рисунок 2 – Степень удаления серы (а) и конверсии асфальтенов (б) из тяжелой нефти в процессе гидропереработки на макро-мезопористом Al_2O_3 (красные символы) и мезопористом Al_2O_3 (зеленые символы)

Во второй главе приведены используемые материалы и реактивы, детально изложены методики приготовления макропористых носителей и катализаторов, описаны процедуры каталитических экспериментов и протоколы физико-химических методов исследования катализаторов и нефтепродуктов.

В третьей главе представлены результаты анализа свойств носителей и катализаторов, свежих и отработанных в процессах гидропереработки остаточного нефтяного сырья, поиска оптимальных технологических параметров стадий, а также анализа

свойств наработанных нефтепродуктов после каждой стадии гидропереработки гудрона и мазута.

Носители для катализаторов готовили темплатным методом с использованием растворов полимерных микросфер, синтезированных в лаборатории или из коммерческого раствора акрилатного полимера, что значительно упрощает промышленное производство макропористых катализаторов. В обоих случаях конечный продукт представлял собой иерархический пористый материал с высокой долей макропор в общем объеме пор, представлено на рисунке 3.

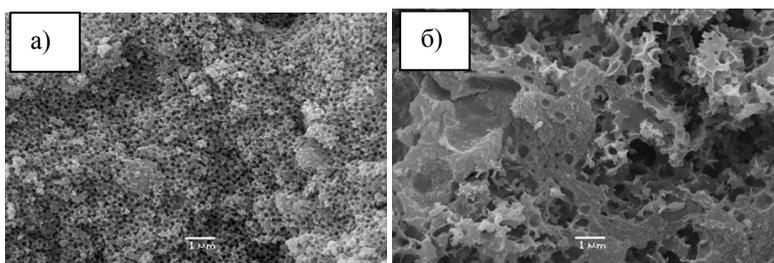


Рисунок 3 – Изображения СЭМ образцов носителей для катализаторов гидропереработки нефтяных остатков: а) Al_2O_3 , полученный с использованием синтезированных в работе полистирольных микросфер, б) Al_2O_3 , полученный с использованием коммерческого раствора акрилатного полимера

Полученные экспериментальные образцы макропористых носителей для катализаторов трехстадийной гидропереработки гудрона и мазута имеют следующие характеристики: удельная поверхность всех образцов более $110 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор с учетом мезо- и макропор не менее $0,80 \text{ см}^3/\text{г}$, прочность носителей более 2 МПа.

В качестве катализатора 1-й стадии гидропроцесса выступал мезо-макропористый оксид алюминия с высокой долей макропор для выполнения функции защитного слоя – для очистки сырья от механических примесей, снижения содержания примесей металлов, агрегированных макромолекул, кокса. Катализаторы 2-й и 3-й стадий содержали каталитические активные компоненты в виде сульфидов молибдена, промотированных никелем и кобальтом, для ускорения реакций гидроочистки (ГОС, ГДМ,

ГДА). В носитель для катализатора 3-й стадии дополнительно вводили кислотный материал: для переработки гудрона – цеолит NaY (в натриевой форме для снижения кислотности, избыток которой приводит к быстрому отложению углеродистых побочных продуктов и дезактивации катализатора); для переработки мазута – цеолитоподобный силикоалюмофосфат SAPO-11, занимающий среднее положение в ряду кислотности поверхности относительно оксида алюминия и цеолита. Полученные образцы макропористых катализаторов трехстадийной гидропереработки гудрона и мазута имеют характеристики, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики макропористых катализаторов ГПГ и ГПМ

Наименование показателя	Ед. изм.	Норма	Значение для катализаторов					
			гудрон			мазут		
			1-ая ст.	2-ая ст.	3-ая ст.	1-ая ст.	2-ая ст.	3-ая ст.
Форма гранул		Цилиндр	Цилиндр					
Размер гранул	мм	3×5-7	3×5			3×7		
Прочность на раздавливание по торцу по образующей	МПа	>2,0	2,1 6,8	2,3 7,1	2,2 6,9	8,0 55,24	10,3 56,9	4,2 20,0
Удельная поверхность	м ² /г	50-180	111	64	84	168	77	124
Объем пор (по БЭТ)	см ³ /г	0,2-0,7	0,51	0,28	0,17	0,4	0,17	0,19
Объем пор (по Нг)		0,3-1,2	0,79	0,62	0,27	0,8	0,5	0,6
Доля макропор	%	>30	35	55	74	43	38	68
Насыпная плотность	кг/м ³	300-700	612	565	590	573	638	523
Химический состав:	масс.%	100	100	100	100	100	100	100
Оксид алюминия		70-100	96,7	76,0	71,2	100	79,3	75,4
Оксид никеля			0	7,4	6,0	0	0,6	0,6
Оксид молибдена			0	16,7	13,4	0	15,9	8,6
Оксид кобальта			0	0	0	0	4,2	3,6
Оксид магния		0-5	3,3	0	0	0	0	0
Цеолит (NaY или SAPO-11)		0-15	0	0	9,4	0	0	1гпм3

Пропитка носителей приводит к снижению удельной поверхности, активным компонентом заполняются преимущественно мезопоры, объем которых снижается относительно носителя. Содержание молибдена в катализаторах от 5,7 до 11,1 масс. %, промоторов (никеля и кобальта) – от 3,3 до 5,8 масс. %. В катализаторах 3-ей стадии гидропереработки гудрона и мазута содержание цеолита и силикоалюмофосфата 9,4 и 13 масс. %, соответственно.

Общая схема процесса гидропереработки тяжелых нефтяных остатков заключалась в проведении трех последовательных стадий на трех типах катализаторов с выбором оптимальных условий (Т, Р и ОСПС) на каждой стадии и наработкой нефтепродукта в количестве, достаточном для проведения последующих стадий, одновременно проверялась стабильность катализаторов, т.к. время наработки продукта составляло 600 – 1200 ч.

Гидропереработка гудрона. Проведенные исследования показывают высокую стабильность макропористых катализаторов в процессах ГПГ и ГПМ, основные свойства свежих и отработанных катализаторов представлены в таблице 2, изображения катализаторов представлены на рисунках 4 и 5.

Таблица 2 – Характеристики свежих и отработанных катализаторов ГПГ/ГПМ

Стадия	Катализатор	гудрон				мазут			
		$S_{БЭТ},$ $м^2/г$	$V_{мезо.},$ $см^3/г$	$S_{Нг},$ $м^2/г$	$V_{Нг},$ $см^3/г$	$S_{БЭТ},$ $м^2/г$	$V_{мезо.},$ $см^3/г$	$S_{Нг},$ $м^2/г$	$V_{Нг},$ $см^3/г$
1	Свежий	111	0,51	139	0,79	168	0,4	272	0,8
	Отработанный	99	0,33	111	0,63	15	0,02	43	0,14
2	Свежий	64	0,28	125	0,62	77	0,17	116	0,50
	Отработанный	61	0,24	119	0,49	91	0,18	157	0,60
3	Свежий	84	0,17	33	0,27	124	0,19	119	0,60
	Отработанный	74	0,13	60	0,33	91	0,21	152	0,67

Назначение первой стадии – это подготовка сырья к дальнейшему превращению, основные задачи на данном этапе снижение вязкости сырья, его коксумости и содержания металлов.

Гидрообессеривающая и крекирующая способности катализатора на данной стадии вторичны, т.к. эти процессы протекают на катализаторах 2-ой и 3-ей стадий. В соответствии с данной концепцией был приготовлен катализатор, не содержащий активного компонента и имеющий пониженную стоимость по сравнению с катализаторами последующих стадий передела.



Рисунок 4 – Фотографии гранул катализатора 2-ой стадии гидропереработки гудрона: свежего (а), отработанного (б) и отработанного после термической обработки на воздухе (в)

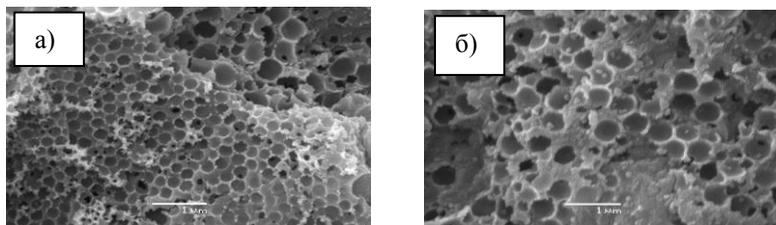


Рисунок 5 – Изображения СЭМ свежего (а) и отработанного (б) катализатора 2-ой стадии гидропереработки гудрона

Назначение второй стадии – это глубокая деметаллизация, основная гидроочистка, гидрокрекинг тяжелых молекул сырья. В соответствии с данными требованиями был приготовлен катализатор 2-ой стадии, содержащий активный компонент NiMoS, традиционный для катализаторов гидроочистки, нанесенный на макропористый носитель Al_2O_3 .

Назначение третьей стадии – это доведение продукта процессов ГПГ и ГПМ до требований стандартов, предъявляемых к товарным нефтепродуктам. В данном случае это спецификации МАРПОЛ на судовое остаточное топливо, а именно, содержание серы не более 0,5% (0,1%) и минимальная вязкость, для повышения

сортности топлива. В соответствии с данными требованиями был приготовлен катализатор 3-ой стадии содержащий активный компонент NiMoS, традиционный для катализаторов гидроочистки, нанесенный на макропористый носитель Al_2O_3 , содержащий в своем составе цеолит NaY в натриевой форме в процессе ГПГ и SAPO-11 в процессе ГПМ, для интенсификации реакций крекинга.

Основные характеристики продуктов гидропереработки гудрона представлены на рисунках 6 и 7.

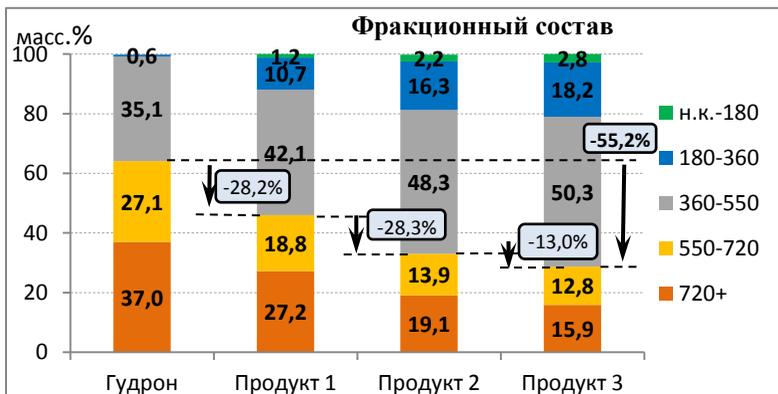


Рисунок 6 – Фракционный состав сырья и продуктов ГПГ

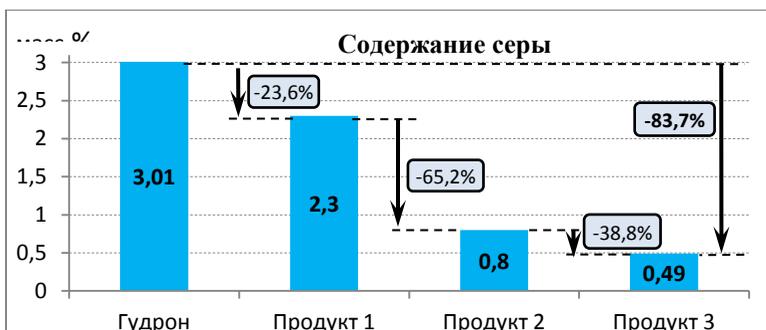


Рисунок 7 – Содержание серы в сырье и продуктах ГПГ

Полученный на лабораторной установке продукт трехстадийной гидропереработки гудрона по основным параметрам качества соответствует требованиям МАРПОЛ, предъявляемым к остаточным судовым топливам марок RMG 380 (500, 700), а также

подходит в качестве основного компонента для блендирования при производстве марок RME и RMG 180. Сравнение характеристик продукта ГПГ с требованиями спецификаций МАРПОЛ представлено в таблице 3.

Таблица 3 – Соответствие продукта ГПГ требованиям МАРПОЛ

Характеристики	Требования МАРПОЛ							Продукт ГПГ
	RMB 30	RMD 80	RME 180	RMG 180	RMG 380	RMG 500	RMG 700	
Марки судового топлива								
Кинематическая вязкость при 50°C, мм ² /с	30	80	180	180	380	500	700	186
Плотность при 15°C, кг/м ³ , не более	960	975	991	991	991	991	991	942
Массовая доля S, %, не более	0,5							0,45
Содержание V + Ni, ppm, не более	150	150	150	350	350	350	350	19
Коксуемость, % масс., не более	10	14	15	18	18	18	18	5,2
Соответствие продукта ГПГ требованиям МАРПОЛ	Не соответствует		Требует блендирования		Полностью соответствует			

Для повышения конверсии сырья, улучшения качества получаемых продуктов и более эффективной интеграции процесса ГПГ в схему НПЗ процесс целесообразно проводить с рециклом непревращенного остатка. Основные результаты таких исследований представлены на рисунках 8 и 9.

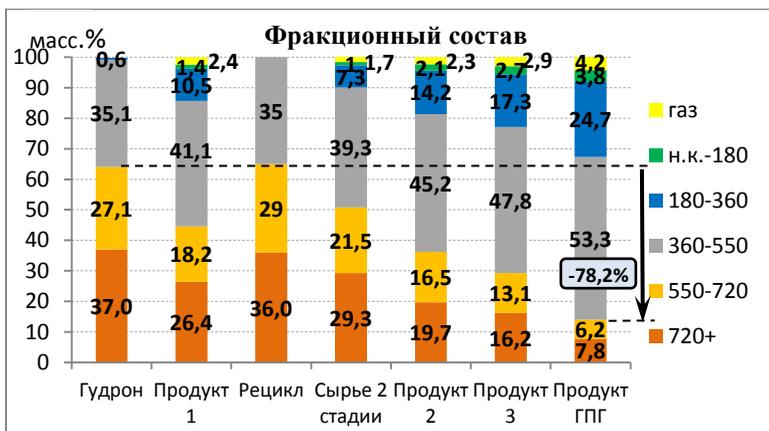


Рисунок 8 – Фракционный состав сырья и продуктов гидропереработки гудрона с рециклом непревращенного осадка

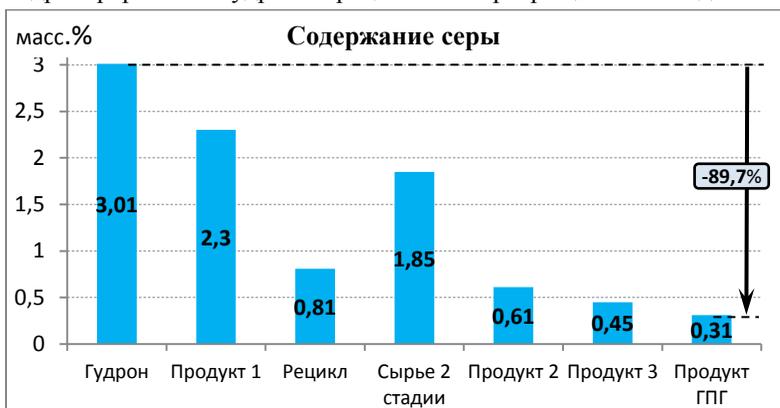


Рисунок 9 – Содержание серы в сырье и продуктах гидропереработки гудрона с рециклом непревращенного остатка

Основной эффект от рецикла — это повышение конверсии фракции выше 550°C, что позволяет получить большее количество атмосферного и вакуумного газойлей. Самостоятельное применение процесса ППГ с рециклом дает незначительный эффект по сравнению с процессом без рецикла, его основное назначение – получение сырья для последующих процессов, таких как каталитический крекинг или гидрокрекинг. Именно интеграция процесса ППГ с другими традиционными процессами

нефтепереработки позволяет перерабатывать гудрон в высокомаржинальные продукты.

Гидропереработка мазута. Основные характеристики полученных продуктов ГПМ приведены на рисунках 10 и 11.

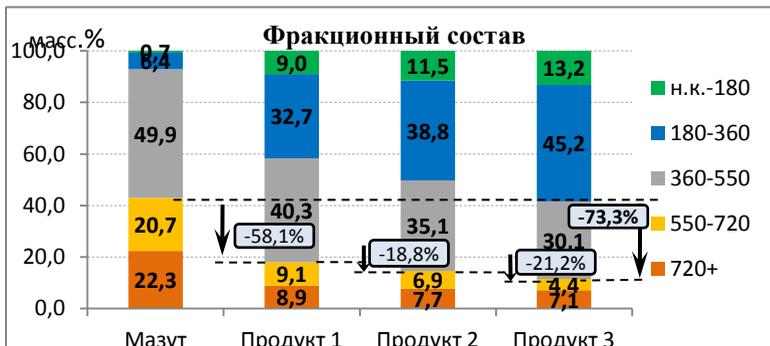


Рисунок 10 – Фракционный состав сырья и продуктов ГПМ



Рисунок 11 – Содержание серы в сырье и продуктах гидропереработки мазута

Анализ результатов, полученных в процессе гидропереработки мазута показывает, что разработанные катализаторы можно использовать для получения судового топлива, отвечающего требованиям МАРПОЛ с низким содержанием серы – менее 0,1 масс. %, любых марок. Сравнение характеристик продукта ГПМ с требованиями спецификаций МАРПОЛ представлено в таблице 4.

Таблица 4 – Соответствие продукта ГПМ требованиям МАРПОЛ

Характеристики	Требования МАРПОЛ							Продукт ГПМ
	RMB 30	RMD 80	RME 180	RMG 180	RMG 380	RMG 500	RMG 700	
Марки судового топлива								
Кинематическая вязкость при 50°C, мм ² /с	30	80	180	180	380	500	700	4,1
Плотность при 15°C, кг/м ³ , не более	960	975	991	991	991	991	991	873
Массовая доля S, %, не более	0,1							0,08
Содержание V + Ni, ppm, не более	150	150	150	350	350	350	350	6
Коксуемость, % масс., не более	10	14	15	18	18	18	18	2,7
Соответствие продукта ГПМ требованиям МАРПОЛ	Полностью соответствует							

Наиболее перспективно использовать процесс ГПМ в разработанной конфигурации для выработки дополнительного количества ДТ из мазута, что особенно актуально для новых НПЗ, у которых еще не построены установки вторичных процессов FCC и ГК, т.е. для тех заводов, на которых имеется большой резерв мазута и не проведена модернизация. Эффективность разработанного процесса можно повысить введением рецикла части непревращенного остатка, таким образом значительно увеличится выработка дизельного топлива и снизится производство СТ.

В четвертой главе предложена схема пилотной установки для отработки одновременно всех стадий процесса и ее подробное описание для масштабирования процесса гидропереработки остатков.

Пятая глава посвящена оценке экономической эффективности новой технологии, как в самостоятельном исполнении, так и при интеграции с другими процессами НПЗ.

Наиболее распространенный процесс переработки нефтяных остатков — это замедленное коксование. Поэтому традиционно все процессы переработки нефтяных остатков сравниваются с УЗК. Для экономической оценки эффективности

той или иной схемы переработки используют получаемую Маржу с одной тонны перерабатываемого сырья. Результаты оценки эффективности ГПП в различных вариантах ее интеграции в схемы НПЗ представлены на рисунке 12.

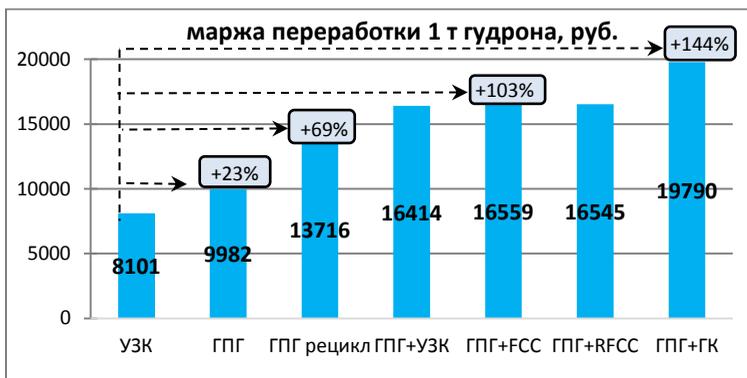


Рисунок 12 – Экономическая эффективность интеграции процесса ГПП

По экономическим показателям эффективности процесс ГПП незначительно превосходит УЗК, основной процесс НПЗ по переработке гудрона, значительно превосходя его по сложности и металлоемкости. Но интеграция процесса ГПП с традиционными процессами нефтепереработки позволяет повысить его эффективность по сравнению с УЗК в 2 – 2,5 раза. Выбор направления интеграции зависит от существующей конфигурации НПЗ и требуемой продуктовой корзины.

Сравнение ГПП с классическими вариантами переработки мазута на НПЗ нецелесообразно ввиду большого количества схем переработки мазута. Процесс ГПП в основном предназначен для новых НПЗ, не имеющих в своем составе установок вторичной переработки (FCC, RFCC, ГК, УЗК и других), его задача повысить глубину переработки и повысить выпуск востребованных современной экономикой продуктов, таких как нефтя, ДТ и СТ. При этом из продуктовой корзины таких НПЗ исключается производство прямогонного мазута и остаются только востребованные рынком продукты. Т.е. строительство одной установки ГПП для НПЗ позволяет решить проблему глубины

переработки нефти и отказаться от строительства традиционных установок вторичной переработки нефти.

Оценка эффективности процесса ГПМ в сравнении с продажей прямогонного мазута представлена на рисунке 13.

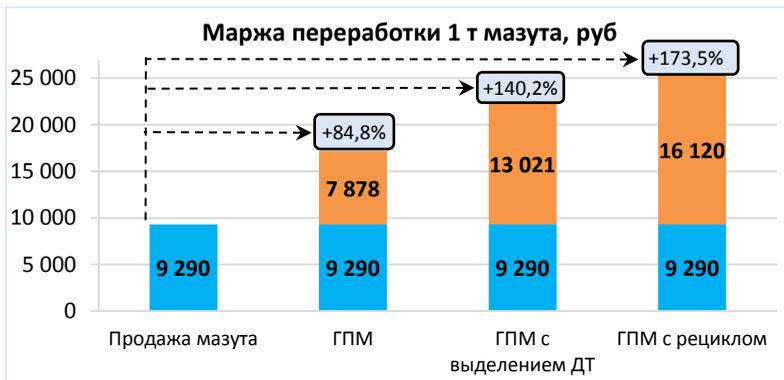


Рисунок 13 – Экономическая эффективность процесса ГПМ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С использованием полимерных микросфер приготовлены носители и катализаторы, имеющие иерархию мезо- и макропор, для трехстадийных процессов гидропереработки гудрона и мазута. Материал носителей представляет собой смесь фаз γ - и δ - Al_2O_3 для 3-ей стадии ГПГ в состав носителя добавлен цеолит NaY, для 3-ей стадии ГПМ – цеолитоподобный SAPO-11.

2. Разработана программа и проведены испытания трех типов катализаторов гидропереработки гудрона и трех типов катализаторов гидропереработки мазута, полученных на МНПЗ. Катализаторы сохраняли стабильную активность в течение длительного времени эксплуатации (от 870 до 1420 ч при ГПГ и от 56 до 800 ч при ГПМ), что свидетельствует об их устойчивости к отравлению металлами и коксом.

3. Определены оптимальные технологические параметры (температура, давление, ОСПС) процессов гидропереработки гудрона и мазута для каждого типа катализаторов: Для 1-ой стадии ГПГ и ГПМ – это $T = 450$ и $400^\circ C$, $P = 125$ и 80 атм, соответственно,

и ОСПС = $0,5 \text{ ч}^{-1}$ для обоих процессов; для 2-ой стадии ГПГ и ГПМ – это $T = 420$ и 390°C , $P = 140$ и 85 атм и ОСПС = $0,25$ и $0,5 \text{ ч}^{-1}$, соответственно; для 3-ей стадии ГПГ и ГПМ – это $T = 420$ и 390°C , соответственно, и $P = 12 \text{ атм}$, ОСПС = $0,25 \text{ ч}^{-1}$ для обоих процессов.

4. При установленных оптимальных параметрах проведена последовательная наработка нефтепродуктов на трех стадиях гидропереработки гудрона. В результате проведения процесса происходит снижение: содержания фракции 550+ с $64,1$ до $28,7\%$, содержания серы – с $3,01$ до $0,49 \text{ масс. \%}$, плотности при 20°C с 985 до 939 кг/м^3 , содержания металлов с 175 до 17 мг/кг , вязкости при 100°C с 247 до 18 сСт . Полученный нефтепродукт может быть использован в качестве судового топлива марки RMG-380 и как основной компонент для блендирования марок RME-180 RMG-180, отвечающего современным экологическим требованиям МАРПОЛ.

5. При установленных оптимальных параметрах проведена последовательная наработка нефтепродуктов на трех стадиях гидропереработки мазута. В результате проведения процесса происходит снижение: содержания фракции 550+ с $43,0$ до $11,5\%$, содержания серы – с $2,53$ до $0,08 \text{ масс. \%}$, плотности при 20°C с 958 до 870 кг/м^3 , содержания металлов с 122 до 6 мг/кг , вязкости при 50°C с 353 до $4,1 \text{ сСт}$. Нефтепродукт можно использовать для получения судового топлива любых марок, включая маловязкие RMB-30 и RMD-80, отвечающего требованиям МАРПОЛ с низким содержанием серы – менее $0,1 \text{ масс. \%}$.

6. Разработана технологическая схема стеновой установки гидропереработки нефтяных остатков на новых иерархических пористых катализаторах для масштабирования процесса и наработки опытных партий нефтепродуктов.

7. Показано, что процесс ГПГ эффективнее применять в интеграции с традиционными процессами нефтепереработки для увеличения маржинальности НПЗ. Для российских НПЗ целесообразно рассматривать интеграцию ГПГ с процессами УЗК, FCC и ГК, которая позволяет повысить экономическую эффективность по сравнению с УЗК в $2 - 2,5$ раза. Добавление в схему НПЗ процесса ГПГ позволит решить проблему квалифицированной переработки гудрона и углубления

переработки, а также повысит выпуск востребованных продуктов нефтепереработки, отвечающих современным стандартам качества, таких как: бензин, дизельное топливо, судовое топливо с содержанием серы <0,5 % и малосернистый нефтяной кокс для электродной промышленности, в зависимости от выбранного направления переработки.

8. Внедрение процесса ГПМ на НПЗ без вторичных процессов, позволит повысить экономическую эффективность от реализации мазута на 84 – 170 % в зависимости от выбранной схемы процесса и требуемой предприятию продуктовой корзины. Данный процесс больше подходит для новых НПЗ, не имеющих в своем составе традиционных вторичных процессов переработки нефти.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Parkhomchuk, E.V. Polystyrene microsphere-template method for textural design of alumina – an effective catalyst support for macromolecule conversion / E.V. Parkhomchuk, K.V. Fedotov, V.S. Semeykina, A.I. Lysikov // *Catalysis Today*. – 2020. – V, 353. P. 180–186.

2. Semeykina, V.S. Texture evolution of hard-templated hierarchically porous alumina catalyst in heavy oil hydroprocessing / V.S. Semeykina, A.V. Polukhin, A.I. Lysikov, A.V. Kleymenov, K.V. Fedotov, E.V. Parkhomchuk // *Catalysis Letters*. – 2019. – V. 149. – N 2. - P. 513–521.

3. Parkhomchuk, E.V. 4-scale model for macromolecule conversion over mesoporous and hierarchical alumina catalysts / E.V. Parkhomchuk, Ya.V. Bazaikin, E.G. Malkovich, A.I. Lysikov, E.E. Vorobieva, K.V. Fedotov, A.V. Kleymenov // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 405, P. 126551.

4. Пархомчук, Е.В. Инновационная технология получения судового топлива из гудрона / Е.В. Пархомчук, А.И. Лысиков, А.В. Полухин, К.В. Федотов, А.В. Клейменов // Нефть. Газ. Новации. – 2020. – V. 233. – N 4. – С. 72–74.

5. Патент РФ RU2699354C1. Катализатор защитного слоя для переработки тяжелого нефтяного сырья и способ его приготовления: №2018141581: заявл. 27.11.2018: опубл. 5.09.2019 / Е.В. Пархомчук, А.И. Лысиков, В.С. Семейкина, А.В. Полухин, К.А. Сашкина, К.В. Федотов, А.В. Клейменов; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, патентообладатель АО «Газпромнефть – МНПЗ». – 4 с.

6. Патент РФ RU2698265C1. Бифункциональный катализатор защитного слоя для переработки тяжелого нефтяного сырья и способ его приготовления: №2018141579: заявл. 27.11.2018: опубл. 26.08.2019 / Е.В. Пархомчук, А.И. Лысиков, В.С. Семейкина, А.В. Полухин, К.А. Сашкина, К.В. Федотов, А.В. Клейменов; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, патентообладатель АО «Газпромнефть – МНПЗ». – 4 с.

7. Патент РФ RU2698191C1. Катализатор защитного слоя для переработки тяжелого нефтяного сырья: №2018141582: заявл. 27.11.2018: опубл. 23.08.2019 / Е.В. Пархомчук, А.И. Лысиков, В.С. Семейкина, А.В. Полухин, К.А. Сашкина, К.В. Федотов, А.В. Клейменов; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, патентообладатель АО «Газпромнефть – МНПЗ». – 3 с.

8. Патент РФ RU2704122C1. Переработка тяжелого нефтяного сырья на катализаторе защитного слоя: №2019119530: заявл. 24.06.2019: опубл. 24.10.2019 / Е.В. Пархомчук, А.И. Лысиков, А.В. Полухин, К.А. Сашкина, К.В. Федотов, А.В. Клейменов; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, патентообладатель АО «Газпромнефть – МНПЗ». – 6 с.

9. Патент РФ RU2704123C1. Способ переработки тяжелого нефтяного сырья на защитном слое бифункционального

катализатора: №2019119528: заявл. 24.06.2019: опубл. 24.10.2019 / Е.В. Пархомчук, А.И. Лыиков, А.В. Полухин, К.А. Сашкина, К.В. Федотов, А.В. Клейменов; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, патентообладатель АО «Газпромнефть – МНПЗ». – 8 с.

10. Патент РФ RU2717095C1. Катализатор, способ его приготовления и способ переработки тяжелого углеводородного сырья: №2019128433: заявл. 11.00.2019: опубл. 18.03.2020 / Е.В. Пархомчук, А.И. Лыиков, А.В. Полухин, А.И. Шаманаева, Н.И. Санькова, Е.Е. Воробьева, К.В. Федотов, А.В. Клейменов; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, патентообладатель АО «Газпромнефть – МНПЗ». – 7 с.