

На правах рукописи



ХАНОВ АЙДАР РУСТАМОВИЧ

**ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ**

2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа-2023

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ахметов Арслан Фаритович

Официальные оппоненты: **Якубов Махмут Ренатович**
доктор химических наук, доцент
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова – ОСП «Федеральный
исследовательский центр «Казанский
научный центр РАН» / заместитель
руководителя по научной работе, главный
научный сотрудник лаборатории
переработки нефти и природных битумов

Солманов Павел Сергеевич
кандидат химических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Самарский государственный
технический университет» / доцент кафедры
«Химическая технология переработки нефти
и газа»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Грозненский государственный
нефтяной технический университет имени
академика М.Д. Миллионщикова»,
г. Грозный

Защита диссертационной работы состоится «27» сентября 2023 года в 14:00
на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» по адресу:

450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бадикова Альбина Дарисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Одной из основных проблем для отечественной нефтеперерабатывающей промышленности в настоящее время является необходимость повышения глубины переработки, которая отстает от показателей более развитых стран. Возникает необходимость в переработке мазута, потому что котельные постепенно переходят на газовое топливо. Другой проблемой является снижение запасов легких нефтей. По некоторым оценкам, при современном уровне потребления, нефти хватит на 40 лет, а природного газа на 60-100 лет. Возрастает доля высоковязких и высокосернистых нефтей в добыче.

Существующие катализаторы являются неустойчивыми к отравляющему воздействию металлоорганических и гетероатомных соединений, содержащихся в тяжелых нефтях и нефтяных остатках. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков на существующих отечественных нефтеперерабатывающих заводах по традиционным схемам не рентабельна, во-первых, из-за низкой доли современных процессов вторичной переработки, а во-вторых, высокое содержание гетероатомных соединений, тяжелых металлов и смолисто-асфальтеновых соединений в таком сырье требуют создания новых технологий переработки. Для обеспечения высокого качества нефтепродуктов, соответствующего современным требованиям, необходимо построить и модернизировать десятки технологических установок.

Решением проблем могут стать процессы, в которых в качестве катализаторов используются наноразмерные металлические частицы, которые образуются из маслорастворимых прекурсоров непосредственно в углеводородной среде.

В настоящее время данный вид катализа глубоко не изучен: нет однозначного мнения о природе каталитически активных центров, механизме и химизме реакций разложения высокомолекулярных компонентов углеводородного сырья, закономерностях формирования каталитических частиц в

среде и их стабилизации. Существующие прекурсоры наноразмерных катализаторов сложны в синтезе, либо очень токсичны, либо их смешение с сырьем осложнено. Отсутствуют эффективные процессы извлечения наночастиц из продуктов переработки углеводородного сырья, что в конечном счете сдерживает от внедрения процессов с использованием наноразмерных катализаторов в промышленность. Следовательно, для возможности внедрения процессов переработки тяжелого нефтяного сырья с использованием нанокатализаторов в промышленность требуются дальнейшие исследования в данной области.

Степень разработанности темы

Исследованием ультрадисперсных катализаторов занимаются исследователи и нефтяные компании во многих странах. Существует ряд установок с использованием суспендированных катализаторов, однако, их размерность больше 500 нм. Наибольших успехов добились в ИНХС РАН им. Топчиева, разработав и запустив в эксплуатацию опытно-промышленную установку гидроконверсии гудрона с использованием водорастворимого прекурсора. Несмотря на исследования не найден наиболее простой в синтезе и смешении с сырьем прекурсор нанокатализатора. Наиболее эффективными прекурсорами считаются маслорастворимые прекурсоры, однако, они имеют недостатки в виде токсичности и высокой вязкости.

Целью работы является разработка способов и технологических решений переработки различного углеводородного сырья с использованием нанокаталитических систем на основе никеля и цинка.

Основные задачи исследования:

1. Исследование процесса термической деструкции нефтяных остатков в присутствии наноразмерных каталитических систем (исследование материального баланса процесса, качества получаемых продуктов);
2. Исследование процесса гидрокаталитической переработки нефтяных остатков в присутствии наноразмерных каталитических систем (исследование материального баланса процесса, качества получаемых продуктов);

3. Подбор оптимальных технологических параметров для гидрокаталитического процесса;

4. Исследование возможности использования прекурсоров наноразмерных катализаторов в процессах получения водородсодержащего газа и углеродных материалов термокаталитической деструкцией легких углеводородов.

Научная новизна работы

1. Установлена возможность применения в гидрокаталитических процессах наноразмерных каталитических систем, полученных путем разложения доступных прекурсоров – 2-этилгексаноатов металлов. Добавление 2-этилгексаноатов металлов к сырью позволяет повысить выход фракции н.к.-250°С на 6,1% мас., 250-450°С на 8,7% мас., снизить выход газа на 2% мас. и выход остатка на 12,8% мас., повысить степень обессеривания на 25,2%.

2. Установлено, что 2-этилгексаноат никеля эффективен как в процессах термокаталитической деструкции тяжелого сырья, так и в гидрокаталитических процессах. Добавление 2-этилгексаноатов металлов к сырью в процессах термокаталитической деструкции приводит к повышению выхода дистиллята на 16,8% мас. и снижению выхода остатка на 15,4% мас. Содержание серы снижается на 10%.

3. Обнаружена возможность использования металлоорганической соли на основе никеля в процессах получения из легких углеводородов водородсодержащего газа с содержанием водорода до 52% об. и углеродных материалов с выходом до 11,6% мас.

Теоретическая и практическая значимость работы

Получены закономерности и зависимости, позволяющие решить основные задачи исследований. Показана роль нативных металлов в сырье на ход процессов.

Используемые наноразмерные каталитические системы, полученные из металлоорганических солей, могут найти применение в качестве катализаторов в трех различных процессах: в термокаталитической и гидрокаталитической переработке тяжелого углеводородного сырья, и в получении водорода и

углеродных материалов термокаталитическим разложением легких углеводородов. Предложенные каталитические системы доступны и обладают низкой токсичностью.

Методология и методы исследования

Решение поставленных задач осуществлялось при помощи планирования экспериментов и последующих экспериментальных исследований. Процессы проводились на разработанных экспериментальных и лабораторных установках. Анализ физико-химических свойств сырья и продуктов проводились с использованием стандартных методов. Изучение состава газов проводились на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования процессов термической деструкции нефтяных остатков в присутствии наноразмерных каталитических систем, полученных из 2-этилгексаноатов никеля и цинка;

2. Результаты исследования процессов гидрокаталитической переработки нефтяных остатков в присутствии наноразмерных каталитических систем, полученных из 2-этилгексаноатов никеля и цинка;

3. Результаты исследования процессов получения водородсодержащего газа и углеродных материалов в присутствии металлоорганической соли на основе никеля из легких углеводородов.

Степень достоверности и апробация результатов

Все анализы проводились на сертифицированном оборудовании по известным стандартам или методикам. Эксперименты проводились на исправном оборудовании и по известным методикам. Для подтверждения достоверности все анализы и эксперименты повторялись несколько раз. Все результаты коррелируют с теоретическими итогами.

Материалы по проведенной работе докладывались и обсуждались на международной научно-практической конференции «Инженерное образование в контексте будущих промышленных революций - СИНЕРГИЯ-2020» (Уфа, 2020), всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы развития

малотоннажной химии» (Уфа, 2021), международной научно-технической конференции ««Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2020» (Уфа, 2020), всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2020), всероссийской научно-практической конференции «Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях» (Уфа, 2020), международной научно-практической и методической конференции «Инновации и наукоемкие технологии в образовании и экономике: материалы» (Уфа, 2019), всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы развития малотоннажной химии» (Уфа, 2021), 71-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2020) и 74-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2023).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ, 3 статьи - в базе Scopus и 9 статей и тезисов в материалах научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех разделов, выводов и списка литературы из 175 наименований. Работа изложена на 126 страницах, содержит 28 таблиц и 30 рисунков.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертационной работы, сформированы ее цели, научная новизна и практическая ценность.

В первой главе выполнен обзор сырьевой базы тяжелого нефтяного сырья. Показаны современные проблемы, с которыми сталкивается нефтеперерабатывающая отрасль в связи с утяжелением сырья. Из-за утяжеления нефтяного сырья существующие технологии вторичной переработки нефти

являются малоэффективными, традиционные технологии становятся уязвимыми к каталитическим ядам, содержащимся в сырье. Рассмотрены существующие технологии по переработке нефтяных остатков. Проанализированы исследования по технологиям нанокатализа. Изучена природа нанокатализаторов, способы их синтеза, механизм катализа, существующие технологические установки, работающие с суспендированным слоем катализатора, новые достижения в этом процессе. Рассмотрены технологии извлечения и регенерации нанокатализаторов. Также рассмотрена технология получения водорода и углеродного материала термокаталитическим разложением легких углеводородов.

Во второй главе представлены физико-химические свойства используемого сырья. Описаны методики проведения процессов термокаталитической деструкции и гидрокаталитической переработки нефтяных остатков.

В качестве сырья в исследовании использовали высокосернистые нефтяные остатки: мазут атмосферной перегонки нефти и мазут газового конденсата. Выбранные образцы сырья имеют высокое содержание серы и имеют различное содержание металлов. Свойства исследуемого сырья приведены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физико-химические свойства исследуемого сырья

Показатель	Методика проведения анализа	Мазут атмосферной перегонки	Мазут газового конденсата
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900-85	954,1	937
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	295,1	67,5
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	26,0	8,9
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287-91	17	30
Температура вспышки, °С	ГОСТ 4333-2014	224	179
Содержание воды, % мас.	ГОСТ 2477-65	0	0
Содержание металлов, ppm:			
- железо		173	3
- свинец		13	2
- никель		23	0
- марганец		0	0
- ванадий		61	1
- цинк		0	0
Содержание общей серы, % мас.	ГОСТ Р 51947-2002	2,79	3,87
Коксуемость, % мас.	ГОСТ 19932-99	6,3	3,0

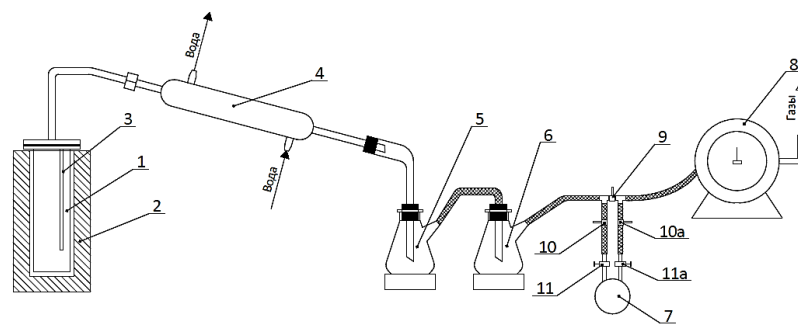
В качестве прекурсоров нанокатализаторов использовали растворы маслорастворимых солей металлов в бензоле: 2-этилгексаноат никеля ($\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$) и 2-этилгексаноат цинка ($\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$). Применялись два способа синтеза нанокатализатора, непосредственно в реакционной зоне *in situ* и способ синтеза за пределами реакционной зоны *ex situ*.

Проведенные исследования остатков термического разложения углеводородного сырья на анализаторе размеров наночастиц SALD-7001 показали, что при термическом воздействии на сырье содержащем 2-этилгексаноат никеля образуются частицы размером от 10 до 90 нм, а в сырье содержащем 2-этилгексаноат цинка образуются частицы размером от 20 до 120 нм. Каталитически активные частицы представляют собой металлический никель или цинк, а также их оксиды и сульфиды.

Экспериментальные методы

Для проведения экспериментов были разработаны и запущены три установки: лабораторная установка термической деструкции нефтяного сырья периодического действия, экспериментальная установка гидрокрекинга с проточным реактором и лабораторная установка получения углеродных материалов.

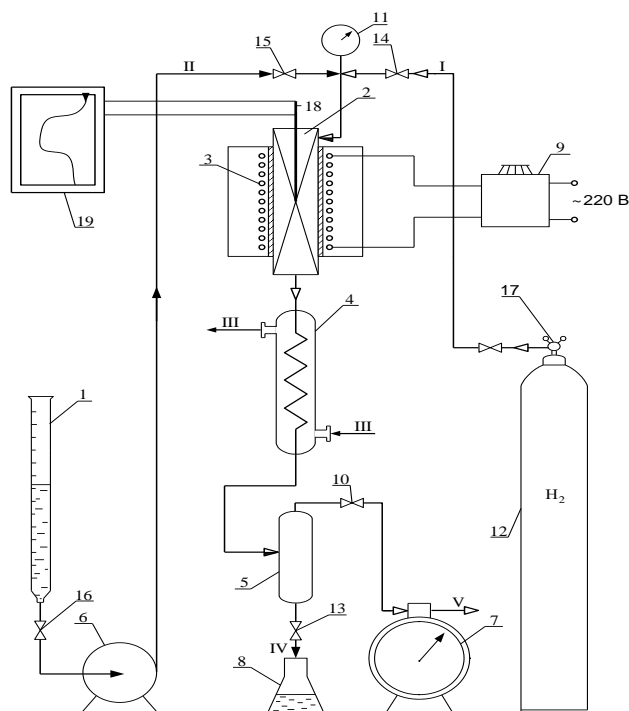
Эксперименты по термической деструкции нефтяных остатков проводились на лабораторной установке термической деструкции нефтяного сырья периодического действия (Рисунок 1.1). Процесс проводили при температуре 420°C и атмосферном давлении. Эффективность процесса определялась по материальному балансу и по показателям качества полученных дистиллятов. Для жидкого продукта (дистиллята) определялись содержание серы и плотность. Содержание серы в дистилляте определялось на аппарате «Спектроскан S». Плотности жидких продуктов определялись на вибрационных плотномерах ВИП-2МР.



- 1 – реактор; 2 – печь; 3 – карман для термопары; 4 – холодильник
(металлический); 5 – колба приемная; 6 – колба промежуточная;
7 – пикнометр; 8 – газовые часы; 9 – зажим средний;
10, 10а – зажимы крайние; 11, 11а – краны пикнометра

Рисунок 1.1 – Схема лабораторной установки термической деструкции нефтяного сырья периодического действия

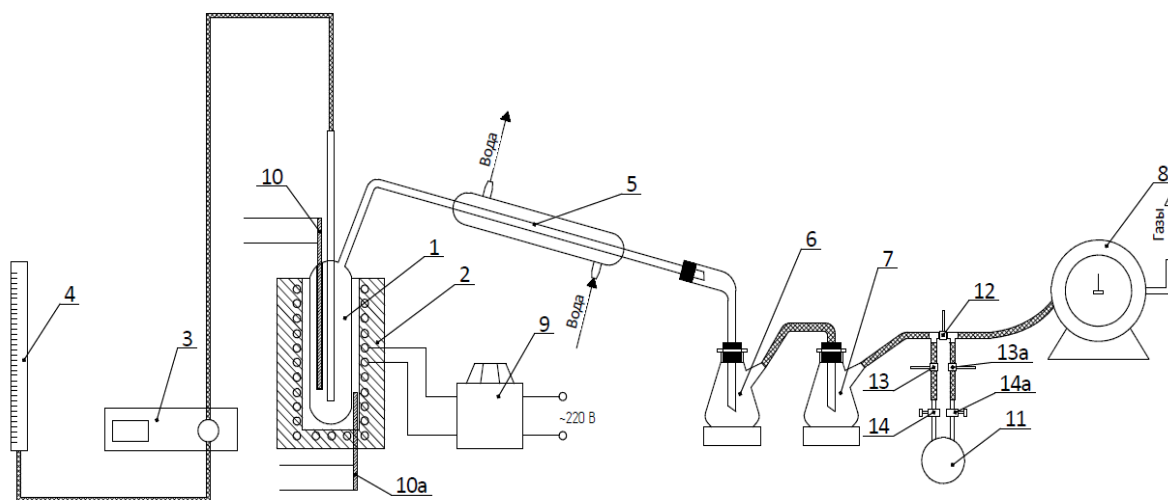
Эксперименты по гидрокаталитической переработке нефтяных остатков проводились на экспериментальной установке гидрокрекинга с проточным реактором. Процесс проводили при температуре 410-450°C, давлении 5-7 МПа, скорости подачи сырья 1,0-2,0 с⁻¹, кратности циркуляции водорода 1000 нл/л. Процесс гидрокрекинга проводили в присутствии катализаторов, которые были синтезированы *in situ* или *ex situ*. В качестве неподвижного слоя использовали керамические шарики. Технологическая схема установки гидрокрекинга приведена на Рисунке 1.2. Эффективность процесса оценивалась по фракционному составу гидрогенизата, привесу массы остатка на керамических шариках, содержанию серы в гидрогенизате и полученных фракциях, плотности гидрогенизата и степени конверсии сырья.



- 1 – сырьевая бюретка; 2 – реактор; 3 – печь; 4 – холодильник; 5 – сепаратор;
 6 – дозировочный насос; 7 – газовые часы; 8 – приемник; 9 – ЛАТР;
 10, 13, 14, 15, 16 – запорная арматура; 11 – манометр;
 12 – баллон с водородом; 17 – редуктор; 18 – термопара; 19 – потенциометр
 I – водород; II – сырье; III – вода; IV – жидкий продукт; V – отдув водорода

Рисунок 1.2 – Схема экспериментальной установки гидрокрекинга

Эксперименты по получению водородсодержащего газа и углеродного материала проводились на лабораторной установке получения углеродных материалов (Рисунок 1.3). Процесс проводили при температуре 400-600°C, атмосферном давлении, скорости подачи сырья 25-100 мл/ч. Катализатор процесса синтезировался *in situ*. Масса катализатора составляла 0,01...0,2 г Ni. Состав газа анализировался на газовом хроматографе ХРОМАТЭК-Кристалл, углеродный материал исследовался просвечивающей сканирующей электронной микроскопией и атомно-силовой микроскопией.



- 1 – реактор; 2 – печь; 3 – насос; 4 – сырьевая бюретка; 5 – холодильник;
 6 – колба приемная; 7 – колба промежуточная; 8 – газовые часы; 9 – ЛАТР;
 10, 10а – термопары; 11 – пикнометр; 12 – зажим средний;
 13, 13а – зажимы крайние; 14, 14а – краны пикнометра

Рисунок 1.3 – Схема лабораторной установки получения углеродных материалов

В третьей главе представлены результаты процессов термокatalитической деструкции и гидрокatalитической переработки углеводородного сырья с добавлением нанокatalизаторов. В качестве исходного сырья были использованы мазут атмосферной перегонки нефти и мазут газового конденсата.

Для оценки эффективности наноразмерных кatalитических систем, были проведены процессы термической деструкции сырья без добавления и с добавлением прекурсоров кatalизаторов. Результаты исследования влияния кatalизаторов на процессы термической деструкции мазутов приведены в Таблице 1.2. Концентрации кatalизаторов выбраны с учетом проведенных ранее исследований.

Таблица 1.2 – Показатели процесса термического превращения мазутов (Т = 420°С)

Показатели	Мазут атмосферной перегонки нефти			Мазут газового конденсата		
	Без катализатора	Ni	Zn	Без катализатора	Ni	Zn
Концентрация катализатора по металлу, % мас.	0	0,3	0,3	0	0,3	0,3
Газ и потери, % мас.	5,7	4,3	2,7	3,8	3,3	3,0
Жидкие продукты, % мас.	17,5	34,3	23,1	12,4	16,1	14,6
Остаток, % мас.	76,8	61,4	74,2	83,8	80,6	82,4
Показатель преломления	1,5051	1,5122	1,5024	1,5116	1,5132	1,5105
Плотность при 20 °С, кг/м ³	850,2	860,8	852,8	865,3	869,1	862,6
Содержание серы, % мас.	1,71	1,69	1,38	2,30	2,13	2,15
Йодное число, г I ₂ /100г	1,8	3,0	2,0	-	-	-

Исследования показали, что добавление прекурсоров наноразмерных катализаторов к мазуту атмосферной перегонки нефти приводит к повышению выхода жидких продуктов (с 17,5 до 34,3% мас. с Ni и с 17,5 до 23,1% мас. с Zn) и снижению выхода остатка в экспериментах с добавлением 2-этилгексаноата никеля с 76,8 до 61,4% мас. При добавлении прекурсоров наноразмерных катализаторов понижается выход газов (с 5,7 до 4,3% мас. в экспериментах с Ni и с 5,7 до 2,7% мас. в экспериментах с Zn).

В жидком продукте, полученном из образца с добавлением 2-этилгексаноата никеля повышается йодное число с 1,8 до 3,0, в жидком продукте, полученном из образца с добавлением 2-этилгексаноата цинка йодное число повышается с 1,8 до 2,0. Содержание серы снижается только в жидком продукте, полученном из образца с добавлением с добавлением 2-этилгексаноата цинка (с 1,71 до 1,38%).

Добавление прекурсоров наноразмерных катализаторов к мазуту газового конденсата привело к меньшим результатам. Выход жидких продуктов

повышается с 12,4 до 16,1% мас. с Ni и с 12,4 до 14,6% мас. с Zn, выход остатков снижается с 83,8 до 80,6% мас. с Ni и с 83,8 до 82,4% мас. с Zn.

Как видно из приведенных данных, глубина превращения мазута атмосферной перегонки нефти выше, чем мазута газового конденсата. Вероятно, металлы, которые содержатся в сырье оказывают каталитическое воздействие, поскольку мазут атмосферной перегонки нефти, который содержит больше металлов, подвергается более глубокому разложению, чем мазут газового конденсата.

Для оценки эффективности наноразмерных каталитических систем в гидрокаталитических процессах, были проведены процессы гидрокрекинга мазута газового конденсата без добавления и с добавлением прекурсоров наноразмерных катализаторов. Результаты исследования влияния концентрации катализатора на процессы гидрокрекинга мазута газового конденсата приведены в Таблице 1.3.

Как видно из приведенных результатов, повышение количества никеля до 0,1% и цинка до 0,15% сопровождается ростом выхода дистиллятных продуктов, степени конверсии сырья (с 24,2 до 31,7% мас. в опытах с Ni, и с 24,2 до 26,4% мас. в опытах с Zn) и степени обессеривания (с 23,2 до 48,4% мас. в опытах с Ni, и с 23,2 до 39,9% мас. в опытах с Zn). При дальнейшем повышении концентрации катализатора выход дистиллятных фракций стабилизируется и незначительно зависит от роста содержания Ni и Zn. При меньших концентрациях катализатора процесс приближается к термической деструкции с повышенным выходом газа. Из приведенных данных следует, что концентрацию Ni 0,1 % мас. и Zn 0,15% мас. в реакционной смеси можно считать оптимальными.

В случаях обоих катализаторов наблюдается снижение плотности и показателя преломления катализатора. В опытах с добавлением никеля плотность снижается с 910,3 до 880,1 кг/м³, а показатель преломления с 1,5161 до 1,5072 (0,1% мас. Ni на сырье). В опытах с добавлением цинка плотность снижается с 910,3 до 895,1 кг/м³, а показатель преломления с 1,5161 до 1,5132 (0,15% мас. Zn на сырье).

Таблица 1.3 – Материальный баланс и свойства продуктов процесса гидрокаталитической переработки мазута газового конденсата в зависимости от концентрации катализатора, синтезированного *in situ* (T = 440°C, P = 6 МПа, V = 1 ч⁻¹, H₂/сырье = 1000 нл/л)

Показатели	Без катализатора	2-этилгексаноат никеля					2-этилгексаноат цинка				
		0,01	0,05	0,1	0,15	0,2	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2
Концентрация катализатора по металлу, % мас.	0	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2
Газ и потери, % мас.	3,3	2,8	2,5	2,4	2,4	2,2	3,0	2,9	2,8	2,6	2,5
Привес на неподвижном слое, % мас.	1,0	0,3	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	1,0	0,8	0,8	0,7	0,7
Гидрогенизат, % мас.	95,7	96,9	97,5	97,6	97,6	97,8	96,0	96,3	96,4	96,7	96,8
Фракция н.к.-180°C	2,1	1,9	1,9	1,8	1,9	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9	1,8
Фракция 180-350°C	17,8	23,5	25,1	27,5	27,8	28,0	18,9	19,3	20,1	21,2	21,2
Фракция 350+°C	75,8	71,5	70,5	68,3	68,0	67,8	75,1	75,1	74,4	73,6	73,8
Конверсия сырья, % мас.	24,2	28,5	29,5	31,7	32,0	32,2	24,9	24,9	25,6	26,4	26,3
Степень обессеривания, %	23,2	40,0	44,3	48,4	48,9	49,1	26,8	31,5	35,6	39,9	40,7
Свойства гидрогенизатов											
Содержание серы, % мас.	2,970	2,321	2,153	1,996	1,975	1,968	2,830	2,650	2,491	2,325	2,295
Плотность, кг/м ³	910,3	894,5	889,4	880,1	883,2	883,3	908,7	907,2	902,4	895,1	892,3
Показатель преломления	1,5161	1,5104	1,5097	1,5072	1,5084	1,5083	1,5159	1,5153	1,5144	1,5132	1,5131

Снижение показателя преломления служит косвенным показателем повышения соотношения Н/С в образцах, что может свидетельствовать о наличии реакций гидрирования ароматических углеводородов. Также стоит отметить снижение выхода газа (с 3,3 до 2,4% мас. в опытах с Ni, и с 3,3 до 2,6% мас. в опытах с Zn) и бензиновой фракции (с 2,1 до 1,8% мас. в опытах с Ni, и с 2,1 до 1,7% мас. в опытах с Zn) при увеличении выхода фракции 180-350°C (с 17,8 до 27,5% мас. в опытах с Ni, и с 17,8 до 21,9% мас. в опытах с Zn).

Серией экспериментов были определены оптимальные технологические параметры процесса гидрокаталитической переработки: давление водорода – 6 МПа, температура процесса 440°C, объемная скорость подачи сырья – 1 ч⁻¹, Н₂/сырье = 1000 нл/л. В Таблице 1.4 приведены результаты гидрокаталитической переработки мазута атмосферной перегонки нефти при оптимальных концентрациях и аналогичных режимных параметрах.

Таблица 1.4 – Показатели процесса гидрокаталитической переработки мазута атмосферной перегонки нефти, синтезированного *in situ* (Т = 440°C, Р = 6 МПа, V = 1 ч⁻¹, Н₂/сырье = 1000 нл/л)

Показатели	Исходное сырье	Без катализатора	2-этилгексаноат никеля	2-этилгексаноат цинка
Концентрация катализатора по металлу, % мас.	-	0	0,1	0,15
Газ и потери, % мас.	-	4,7	2,7	4,0
Гидрогенизат, % мас.	-	92,8	97,0	94,2
Привес на неподвижном слое, % мас.	-	2,5	0,3	1,8
Фракция н.к.-250°C, % мас.	-	10,9	17,0	14,2
Фракция 250-350°C, % мас.	4,3	22,6	28,2	25,7
Фракция 350-450°C, % мас.	47,7	22,4	25,5	22,4
Фракция 450+°C, % мас.	48,0	36,9	26,3	31,9
Степень обессеривания, %	-	29,3	59,4	38,3
Конверсия фракции 450+°C, % мас.	-	23,0	45,2	33,5
Конверсия фракции 350+°C, % мас.	-	38,0	45,9	43,3
Свойства гидрогенизатов				
Содержание серы, % мас.	2,79	1,98	1,13	1,72
Плотность, кг/м ³	954,1	915,9	890,2	902,6

При добавлении прекурсоров наноразмерных катализаторов показано существенное ускорение реакции – понижается выход газа (с 4,7 до 2,7% мас. в опытах с Ni, и с 4,7 до 4,0% мас. в опытах с Zn), значительно сокращается отложение остатка на неподвижном слое (с 2,5 до 0,3% мас. в опытах с Ni, и с 2,5 до 1,8% мас. в опытах с Zn) и понижается выход фракции 450+°С (с 36,9 до 26,3% мас. в опытах с Ni, и с 36,9 до 31,9% мас. в опытах с Zn), повышается выход фракции н.к.-250°С (с 10,9 до 17,0% мас. в опытах с Ni, и с 10,9 до 14,2% мас. в опытах с Zn) и фракции 250-450°С (с 45,0 до 53,7% мас. в опытах с Ni, и с 45,0 до 48,1% мас. в опытах с Zn). Присутствие нанокатализаторов сопровождается повышением степени обессеривания (с 29,3 до 59,4% мас. в опытах с Ni, и с 29,3 до 38,3% мас. в опытах с Zn).

В Таблице 1.5 приведены результаты гидрокрекинга мазута газового конденсата в присутствии синтезированных *in situ* и *ex situ* наноразмерных катализаторов.

Таблица 1.5 – Показатели процесса гидрокаталитической переработки мазута газового конденсата в присутствии катализаторов, синтезируемых *in situ* и *ex situ* (Т = 440°С, Р = 6 МПа, V = 1 ч⁻¹, Н₂/сырье = 1000 нл/л, количество катализатора – 0,1% мас. на сырье для Ni или 0,15% мас. для Zn)

Показатели	Исходное сырье	2-этилгексаноат никеля			2-этилгексаноат цинка		
		3	4	5	6	7	8
Способ синтеза катализатора	-	без катализатора	<i>in situ</i>	<i>ex situ</i>	без катализатора	<i>in situ</i>	<i>ex situ</i>
Газ и потери, % мас.	-	3,3	2,4	2,0	3,3	2,6	2,4
Гидрогенизат, % мас.	-	95,7	97,6	98,0	95,7	96,7	97,0
Привес на неподвижном слое, % мас.	-	1,0	менее 0,1	менее 0,1	1,0	0,7	0,6
Фракция н.к.-180°С, % мас.	-	2,1	1,8	1,6	2,1	1,9	1,9
Фракция 180-350°С, % мас.	0,3	17,8	27,5	31,8	17,8	21,2	22,0

Продолжение Таблицы 1.5

Показатели	Исходное сырье	2-этилгексаноат никеля			2-этилгексаноат цинка		
		3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8
Фракция 350+°С, % мас.	99,7	75,8	68,3	64,6	75,8	73,6	73,1
Фракция 350-450°С	61,9	51,4	47	45,1	51,4	50,7	50,6
Фракция 450+°С	37,8	24,4	21,3	19,5	24,4	22,9	22,5
Конверсия фракции 450+°С, % мас.	-	35,4	43,7	48,4	35,4	39,4	40,5
Конверсия фракции 350+°С, % мас.	-	24,2	31,7	35,4	24,2	27,4	36,9
Степень обессеривания, %	-	23,2	48,4	52,5	23,2	39,9	40,1
Свойства гидрогенизатов							
Содержание серы, % мас.	3,87	2,97	1,99	1,84	2,97	2,33	2,32
Плотность, кг/м ³	937	910,3	880,1	873,3	910,3	895,1	894,4
Показатель преломления	-	1,5161	1,5072	1,5026	1,5161	1,5132	1,5128

Как видно из результатов, синтез каталитической системы, за пределами реакционной зоны *ex situ* из 2-этилгексаноата никеля, позволяет повысить (по сравнению со способом синтеза в реакционной зоне *in situ*) выход фракции 180-350°С (на 4,3% мас.), повысить конверсию фракции 450+°С (на 4,7% мас.) и конверсию фракции 350+°С (на 3,7% мас.). Также повышается степень обессеривания сырья (на 4,1% мас.), понижается плотность (с 880,1 до 873,3 кг/м³) и показатель преломления гидрогенизата (с 1,5072 до 1,5026). В опытах с использованием 2-этилгексаноата никеля отложение на неподвижном слое практически не наблюдается при любом способе синтеза. Способ синтеза частиц цинка никак не повлиял на результат.

При сравнении двух мазутов с разным содержанием металлов, было обнаружено, что мазут атмосферной перегонки нефти, который содержит большее количество металлов, чем мазут газового конденсата, подвергается более глубокой конверсии и обессериванию, что может говорить о том, что атомы

металлов, которые содержатся в сырье могут проявлять каталитическую активность.

В четвертой главе представлены результаты процессов термокаталитического разложения легких углеводородов с добавлением нанокатализаторов.

Был проведен ряд экспериментов по вовлечению металлоорганических систем в термокаталитическое разложение горючего природного газа, газовой смеси (пропан, бутан и изобутан), н-гексана химически чистого по ТУ 2631-158-44493179-13 и циклогексана химически чистого по ТУ 2631-204-44493179-2016 по механизму «карбидного цикла» с целью получения «бирюзового водорода».

В результате получены следующие материальные балансы процесса термокаталитического разложения горючего природного газа и н-гексана (Таблицы 1.6 и 1.7 соответственно).

Таблица 1.6 – Материальный баланс процесса термокаталитического разложения горючего природного газа за один проход (температура процесса – 500 °С, расход сырья – 63 л/ч, содержание Ni – 0,1 г)

Взято	% мас.
Сырье	100
Получено	
Газ	91,7
Метан	83,0
Этан	3,7
Пропан	2,5
Изобутан	0,4
Н-бутан	0,2
Водород	1,9
Углеродный материал	8,3

Таблица 1.7 – Материальный баланс процесса термokatалитического разложения н-гексана за один проход (температура процесса – 500 °С, расход сырья – 100 мл/ч, содержание Ni – 0,1 г)

Взято	% мас.
Сырье	100
Получено	
Газ	32,6
Метан	15,5
Этан	0,5
Пропан	1,0
Циклогексан	0,2
Н-гексан	12,3
Бензол	0,5
Водород	2,6
Жидкий продукт	61,6
Углеродный материал	5,7

Хроматографические исследования газа (Таблицы 1.8 и 1.9) позволяют судить, что получен искомый продукт – водород.

Таблица 1.8 – Состав газа, полученного в процессе термokatалитического разложения горючего природного газа

Наименование компонента	Содержание в исходном газе		Содержание в продуктовом газе		
	% об.	% мас.	% об.	% мас.	Выход на сырье, % мас.
Метан	94,9	89,6	82,0	90,5	83,0
Этан	3,0	5,3	1,9	4,0	3,7
Пропан	0,9	2,4	0,9	2,8	2,5
Изобутан	0,1	0,5	0,1	0,4	0,4
Н-бутан	0,1	0,5	0,1	0,2	0,2
Изопентан	менее 0,1	0,1	менее 0,1	менее 0,1	-
Н-пентан	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	-
Н-гексан	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	-
Водород	-	-	15,0	2,1	1,9

Таблица 1.9 – Состав газа, полученного в процессе термokatалитического разложения н-гексана

Наименование компонента	Содержание		
	% об.	% мас.	Выход на сырье, % мас.
Метан	39,4	47,5	15,5
Этан	0,6	1,4	0,5
Пропан	0,9	3,0	1,0
Циклогексан	0,1	0,8	0,2
Н-гексан	5,9	37,9	12,3
Бензол	0,3	1,5	0,5
Водород	52,8	8,0	2,6

Наибольший выход углеродного материала наблюдается при использовании газового сырья, причем наибольший выход углеродного материала наблюдается при использовании более высокомолекулярного газа. Более низкий выход углеродного материала при использовании в качестве сырья жидких углеводородов вероятнее всего связан с тем, что жидким углеводородам требуется больше теплоты для перехода в жидкое состояние и нагрев до рабочей температуры.

Наибольший выход водорода наблюдается при переработке более высокомолекулярного сырья. В опытах с природным газом соотношение выхода водорода к выходу углерода приблизительно соответствует соотношению молекулярных масс атомов водорода к молекулярной массе атома углерода в метане. В опытах с более высокомолекулярным сырьем помимо водорода также образуются метан, этан и пропан.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано влияние наноразмерных каталитических систем, полученных путем разложения 2-этилгексаноатов никеля и цинка в углеводородном сырье, на процессы термической деструкции мазута атмосферной перегонки. Показано, что добавление 2-этилгексаноата никеля, позволяет повысить выход дистиллятов с 17,5 до 34,3% мас., снизить выход остатка процесса с 76,8 до 61,4% мас. и снизить выход газа с 5,7 до 4,3% мас. Добавление 2-этилгексаноата цинка позволяет повысить выход дистиллятов с 17,5 до 23,1% мас., снизить выход остатка процесса с 76,8 до 74,2% мас. и снизить выход газа с 5,7 до 2,7% мас.

2. Установлено влияние наноразмерных каталитических систем, полученных путем разложения 2-этилгексаноатов никеля и цинка в углеводородном сырье, на процессы гидрокаталитической переработки мазута газового конденсата в проточном режиме. Добавление как 2-этилгексаноата никеля, так и 2-этилгексаноата цинка к сырью приводит к повышению выхода фракций н.к.-250°C (10,9 до 17,0% мас.), 250-450°C (с 45,0 до 53,7% мас.), снижению выхода газа (4,7 до 2,7% мас.), отложений остатка на неподвижном (с 2,5 до 0,3% мас.) и фракции 450+°C (с 36,9 до 26,3% мас.). У гидрогенизаторов понижается содержание серы (с 1,9% мас. до 1,1% мас.) и плотность (с 915,9 до 890,2 кг/м³). Прекурсор наноразмерного катализатора 2-этилгексаноат никеля показал большую эффективность чем 2-этилгексаноат цинка (конверсия остатка 450+°C и степень обессеривания гидрогенизата в экспериментах в присутствии Ni – 45,2% и 59,4% соответственно, в экспериментах с добавлением Zn – 33,5% и 38,3% соответственно).

3. Определены оптимальные концентрации катализаторов и оптимальные параметры процесса гидропереработки сырья. Показано, что добавление 0,1% мас. Ni позволяет повысить степень конверсии сырья на 7,5% мас. и степень обессеривания сырья на 25,2% мас. Добавление 0,15% мас. Zn позволяет повысить степень конверсии сырья на 2,2% мас. и степень обессеривания сырья на 16,7% мас. Исходя из результатов экспериментов за оптимальные приняты следующие параметры процесса гидропереработки мазута газового конденсата: температура 440°C, давления 6 МПа, скорости подачи сырья 1,0 с⁻¹, кратности циркуляции водорода 1000 нл³/л.

4. Наноразмерная каталитическая система, приготовленная вне реакционной зоны *ex situ* показала большую эффективность при гидропереработке исследуемого сырья, чем каталитическая система, полученная при непосредственном вводе в реакционную зону *in situ*. Степень конверсии в опытах с использованием никеля, синтезированного *ex situ* повысилась по сравнению с

опытом *in situ* на 3,7%, а степень обессеривания повысилась на 4,1%. Плотность гидрогенизата снижается с 910,3 до 880,1 кг/м³.

5. Образец сырья, содержащий большее количество металлов (270 ppm), подвергается более глубокой конверсии (на 13,8%) и обессериванию (на 6,1%) в гидрокаталитических процессах, чем сырье с более низким содержанием металлов (6 ppm). Это свидетельствует о протекании процесса автокатализа.

6. Исследованы фракции 450+°С гидрогенизатов гидрокрекинга. Остатки с каталитически активными наночастицами имеют более низкую плотность (1023 кг/м³ у остатка с никелем, 1095 кг/м³ у остатка с цинком и 1109 кг/м³ у остатка без катализатора), содержание серы (2,12% мас. в образце с никелем, 2,74% мас. в образце с цинком и 2,93% мас. в образце без катализатора) и коксуемость (12,8% мас. у остатка с никелем, 17,4% мас. у остатка с цинком и 19,3% мас. у остатка без катализатора). Наибольшие различия имеют остатки содержащие частицы никеля. Остатки процессов, в которых концентрируются каталитически активные частицы, могут быть применены в качестве коксующих добавок.

7. Установлена каталитическая активность металлоорганической системы на основе никеля в процессе термокаталитического разложения индивидуальных углеводородов. Получены образцы газа с содержанием «бирюзового водорода» до 53% об, а также углеродный материал по структуре представляющий собой переплетение углеродных нитей диаметром менее 100 нм.

Основные работы, опубликованные по материалам диссертации: статьи, индексируемые в Web of science и Scopus:

1. Мустафин, И.А. Получение 2-этилгексаноата никеля - прекурсора катализаторов крекинга тяжелого углеводородного сырья / И.А. Мустафин, А.Ф. Ахметов, А.Р. Гимадиева, **А.Р. Ханов**, Р.Н. Галиахметов, О.М. Судакова, // *Химия и технология топлив и масел.* – 2022. – № 6. – С. 27-29.
2. Мустафин, И.А. Термографические исследования деасфальтизата в присутствии 2-этилгексаноатов цинка, никеля и железа / И.А. Мустафин, А.Ф. Ахметов, Р.Н. Галиахметов, **А.Р. Ханов** // *Химия и технология топлив и масел.* – 2022. – № 6. – С. 30-34.
3. Мустафин, И.А. Термодеструктивная перегонка газойля каталитических систем в опытно-промышленных условиях / И.А. Мустафин, Р.Н. Галиахметов, А.К. Курочкин, А.Ф. Ахметов, **А.Р. Ханов** // *Химия и технология топлив и масел.* – 2022. – № 3 (631). – С. 5-9.

в журналах из перечня ВАК:

4. Ахметов, А.Ф. Нанокатализ в нефтепереработке / А.Ф. Ахметов, **А.Р. Ханов**, И.А. Мустафин, Д.З. Бурангулов, О.М. Судакова // *Башкирский химический журнал.* – 2022. – Т. 29. – № 4. – С. 110-118.
5. Мустафин, И.А. Газохроматомасс-спектрометрический анализ продуктов гидроконверсии вакуумного газойля в присутствии 2-этилгексаноата цинка / И.А. Мустафин, А.Ф. Ахметов, М.Ф. Абдуллин, **А.Р. Ханов**, Р.Н. Галиахметов // *Башкирский химический журнал.* – 2022. – Т. 29. – № 1. – С. 65-69.

6. Мустафин, И.А. Многократное использование наноразмерного металлсодержащего катализатора цинка при крекинге прямогонного мазута / И.А. Мустафин, О.М. Судакова, К.Е. Станкевич, Р.Н. Галиахметов, Э.Р. Валинурова, **А.Р. Ханов** // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*. – 2020. – № 5. – С. 93-106.
7. Мустафин, И.А. Исследование углеводородного состава продуктов каталитической переработки мазута в присутствии цинк и никельсодержащих нанокатализаторов / И.А. Мустафин, А.Ф. Ахметов, А.Д. Бадикова, А.В. Ганцев, К.Е. Станкевич, **А.Р. Ханов** // *Башкирский химический журнал*. – 2020. – Т. 27. – № 4. – С. 41-45.
8. Ахметов, С.А. Нефтегазовый комплекс России и мира: состояние и перспективы развития / С.А. Ахметов, И.А. Мустафин, К.Е. Станкевич, **А.Р. Ханов**, А.В. Ганцев // *Деловой журнал Neftegaz.RU*. – 2020. – № 6 – (102). – С. 64-69.

учебно-методические пособия:

9. **Ханов, А.Р.** Процессы термической переработки нефтяного сырья: учебно-методическое пособие для выполнения процессов термической переработки нефтяного сырья / сост.: А.Р. Ханов, И.А. Мустафин, К.Е. Станкевич. – Уфа: Изд-во УГНТУ. – Уфа, 2023. – 8 с.
10. Бурангулов, Д.З. Процесс коксования тяжелого нефтяного сырья: учебно-методическое пособие для выполнения процессов коксования на лабораторных установках / сост.: Д.З. Бурангулов, **А.Р. Ханов**, И.Г. Лапшин, И.А. Мустафин. – Уфа: Изд-во УГНТУ. – Уфа, 2023. – 24 с.