

УДК 665.7.032.5:66.092.094.25

А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедрой НГПиНХ;
В.С. Францкевич, канд. техн. наук, зав. кафедрой МиАХиСП;
В.Н. Павлечко, канд. техн. наук, доц.;
В.И. Козловский, канд. техн. наук, ст. преп.;
К.И. Трусов, ассист., К.Н. Малахова, инж. (БГТУ, г. Минск)

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ПИЛОТНОЙ ПРОТОЧНОЙ УСТАНОВКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПРЕКУРСОРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКОНВЕРСИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Гидроконверсия тяжелого нефтяного сырья в присутствии наногетерогенных катализаторов (суспензионный гидрокрекинг) позволяет достигать высоких степеней превращения нефтяных остатков в светлые нефтепродукты и является эффективным средством увеличения глубины переработки нефти на НПЗ.

Один из методов получения наноразмерных частиц сульфидов переходных металлов, проявляющих высокую каталитическую активность в реакциях гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья, заключается в их синтезе из водорастворимых прекурсоров через обратные микроэмульсии «вода–масло» [1]. Превращение прекурсоров инициируют путем введения сульфидирующих агентов и/или термического воздействия. Синтез протекает в «нанореакторах» – каплях водной фазы размером 1–100 нм, диспергированных в углеводородной среде. В качестве прекурсоров катализаторов используют гептамолибдат аммония, а также хлориды и нитраты Mo, Ni, Co, Fe. Для стабилизации эмульсий применяют ПАВ: бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, сорбитан моноолеат, додецилтриметил-аммоний хлорид и др. В качестве углеводородной фазы выступают алканы или алкиларены, к которым могут добавлять первичные спирты. Размер частиц синтезируемого катализатора варьируется от 2 нм до сотен нанометров в зависимости от природы неполярной фазы, содержания воды в эмульсии, соотношения воды и ПАВ, концентрации прекурсора в водной фазе, поэтому для получения наиболее эффективного катализатора гидроконверсии в каждом конкретном случае состав эмульсии и условия ее получения должны быть оптимизированы экспериментальным путем.

Синтез *in situ* наноразмерных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья из водорастворимых прекурсоров можно осуществлять в одну или две стадии. При одностадийном способе обратную микроэмульсию, содержащую водный раствор прекурсора, вводят непосредственно в разогретую реакционную среду, где в

результате последовательных химических превращений образуются частицы каталитически активных соединений. Метод имеет ряд недостатков: низкая концентрация каталитически активного металла в микроэмульсии; возникновение гидроударов в результате быстрого испарения воды; трудность или невозможность контролирования размеров и химического состава образующихся каталитических частиц, сложность обеспечения их равномерного распределения в реакционном объеме. При двухстадийном способе микроэмульсию, содержащую водорастворимые соли переходных металлов, предварительно подвергают термообработке в условиях, оптимальных для образования наночастиц оксидов или маслорастворимых соединений металлов, полученную безводную дисперсию стабилизируют и концентрируют. На второй стадии концентрат наночастиц предшественников катализатора вводят в реакционную среду, где они равномерно распределяются и переходят в активную форму, например, за счет реакции сульфидирования.

С учетом вышеизложенного была спроектирована установка приготовления каталитических дисперсий, предусматривающая возможность предварительного получения безводных концентратов наночастиц предшественников катализатора в модельных углеводородных средах наряду с прямым вводом обратных микроэмульсий водорастворимых прекурсоров в реакционную зону установки гидроконверсии нефтяного сырья.

Технологическая схема пилотной установки приготовления катализаторов гидроконверсии производительностью до 250 мл/ч по микроэмульсии водного раствора прекурсора представлена на рисунке.

Установка включает узел приготовления и дозирования обратных микроэмульсий (диспергаторы Е-1 и Е-2, насос Н-1), реакторы для разложения микроэмульсий Р-1 и Р-2, узел отделения воды и летучих продуктов от каталитической дисперсии (сепараторы Е-3, Е-4, Е-5). Предусмотрена предохранительная арматура для безопасной эксплуатации оборудования, контрольно-измерительные приборы и система автоматики для контроля и регулирования параметров технологического режима. Установка позволяет изучать процесс разложения микроэмульсий и образования наночастиц катализатора при температурах до 450°C и давлениях до 120 бар в инертной среде либо под давлением водорода, полностью имитируя условия в реакторе гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья.

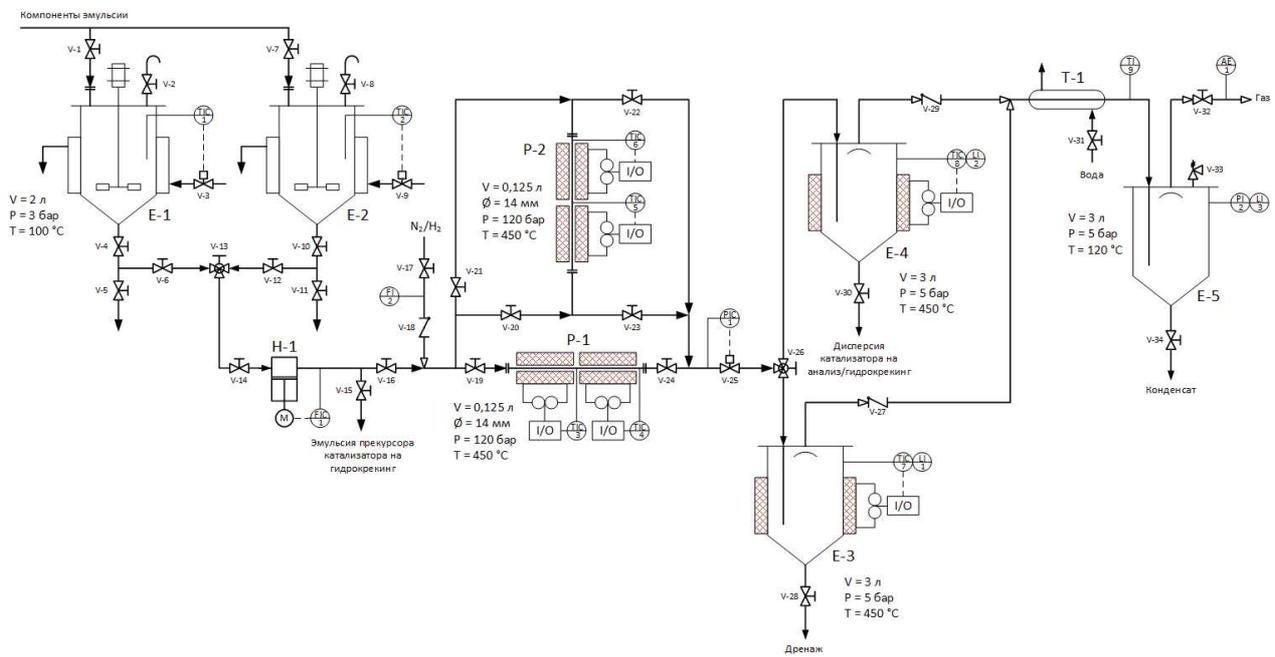


Рисунок 1 – Технологическая схема блока приготовления наноразмерных дисперсий прекурсоров катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья

Режим работы установки – полунепрерывный, продолжительность работы от пуска до останова определяется количеством микроэмульсии, приготовленной в диспергаторе Е-2, и скоростью подачи ее в реактор. Для обеспечения непрерывной работы установки микроэмульсия может подаваться попеременно из диспергаторов Е-1 и Е-2. Диспергаторы – стеклянные емкости с рубашками, снабженные турбинными мешалками. Стеклянная емкость позволяет визуальное контролировать качество микроэмульсии. Обогрев емкости осуществляется теплоносителем, циркулирующим между рубашкой и термостатом.

Дозирование микроэмульсии в реактор осуществляется плунжерным насосом высокого давления Н-1. Учитывая, что гидродинамический режим процесса оказывает сильное влияние на размеры частиц получаемых дисперсий [2], термическое разложение микроэмульсий можно проводить как в горизонтальном реакторе Р-1, так и в вертикальном реакторе Р-2 с подачей потока снизу-вверх либо сверху вниз.

Система разделения продуктов термического разложения микроэмульсий спроектирована таким образом, что в сепараторах можно накапливать и хранить жидкие фракции до окончания процесса. Вместе с тем предусмотрена возможность слива продуктов из сепараторов без остановки процесса, например, для отбора проб либо при переходе из одного стационарного режима работы установки в другой. В горячих сепараторах Е-3 и Е-4 предусмотрена система электрообогрева, что позволяет поддерживать постоянной температуру собираемых жидких продуктов в течение всего времени работы установки.

Выполнены конструктивные, теплотехнические и прочностные расчеты оборудования.

Работа выполнена в рамках

Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Кадиева М. Х. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 5. – С. 327–351.
2. Thompson J., Vasquez A., Hill J. M., Pereira-Almao P. The synthesis and evaluation of up-scalable molybdenum based ultra dispersed catalysts: effect of temperature on particle size // Catal. Lett. – 2008. – Vol. 123. – P. 16–23.