

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

Подсекция 1 – Углеводородное сырье

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

В.И. Ерофеев, д. т. н., профессор, заслуженный деятель науки РФ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В последние годы в связи с сильным истощением нефтяных месторождений все больший вклад в общий сырьевой нефтяной баланс вносят трудноизвлекаемые тяжелые нефти, что требует огромных затрат по их добыче, созданию новых эффективных технологий по глубокой переработке различных тяжелых дистиллятов, нефтяных остатков и легкого углеводородного сырья: природных и попутных нефтяных газов (ПНГ) с использованием катализаторов и различных термических процессов.

Тяжелые нефти и их тяжелые дистилляты: мазуты, битумы и гудроны обладают повышенной плотностью, высоким содержанием различных полиароматических углеводородов и гетероатомных соединений, особенно сернистых веществ. Переработка таких тяжелых нефтей и их дистиллятов требует применения для их переработки различных гидрогенизационных процессов: гидрокрекинга, гидроочистки, каталитического крекинга и термических гидропроцессов [1-4].

Кроме того необходимо отметить, что все больший вклад в общий сырьевой энергетический баланс вносят различные виды легкого углеводородного сырья: природный и попутные нефтяные газы, газовые конденсаты, что требует огромных затрат для создания и разработки новых эффективных технологий по их глубокой переработке в различные ценные продукты. Важной особенностью современной нефтегазопереработки является создание новых эффективных ресурсо- и энергосберегающих экологически чистых процессов переработки углеводородного сырья. Одним из наиболее перспективных направлений развития отечественной нефтегазохимии являются создание новых прямых процессов переработки природных и попутных нефтяных газов и газовых конденсатов в различные ценные продукты: низшие олефины C_2-C_4 , ароматические соединения, высококивдные моторные топлива: высокооктановые бензины различных марок, дизельные и авиационные топлива [5-15].

Альтернативными технологиями переработки природных и попутных нефтяных газов могут быть процессы получения различных классов углеводородов через синтез-газ по Фишеру-Тропшу. Технология Фишера-Тропша позволяет получать различные смеси парафинов с олефинами или линейные парафины нормального строения, переработка которых требует комплексной схемы производства. Существующие в настоящее время процессы фирм Sasol и Shell недостаточно технологичны и требуют огромных капиталовложений. Технология получения углеводородов из синтез-газа значительно менее производительна, чем процессы получения метанола или диметилового эфира.

В отличие от многих процессов нефтепереработки современные газохимические технологии – это более сложные, многостадийные энергоемкие процессы, требующие огромных энергетических и капитальных затрат. Это объясняется термодинамическими, кинетическими и другими технологическими особенностями процессов нефте- и газохимии.

Если в основе нефтехимических процессов лежит преимущественно разрыв относительно слабых С-С и С-Н связей в длинных углеводородных цепочках различных молекул нефтяных дистиллятов с целью получения более низкомолекулярных соединений, то основное направление газохимических процессов прямо противоположно: из небольших и очень химически стабильных молекул метана и его ближайших гомологов (этана, пропана и бутанов) необходимо получать различные по строению более высокомолекулярные соединения, что требует значительных энергетических затрат, а также более эффективных катализаторов. Также важно отметить, что в основе многих нефтехимических процессов лежит в первую очередь разработка активных и долговечных катализаторов, то в газохимических процессах на первом плане стоит достижение необходимой селективности процессов по целевым продуктам [16-26].

Данные газохимические процессы требуют использования новых эффективных, высокостабильных и активных катализаторов для получения смеси углеводородов и разработка наноструктурированных катализаторов может позволить увеличить эффективность этих процессов. Наиболее перспективными для переработки природного газа, попутных нефтяных газов и газовых конденсатов являются катализаторы на основе микропористых высококремнеземных цеолитов типа MFI, которые благодаря своей микропористой структуре (диаметр пор 6-8 Å) и молекулярно-ситовым свойствам активны и селективны в реакциях дегидрирования, крекинга, олигомеризации и дегидроциклизации с образованием олефиновых, изопарафиновых и ароматических углеводородов [20-31].

Основными конкурентными технологиями получения низших олефинов и ароматических углеводородов являются традиционные технологии пиролиза различных углеводородов: широкой фракции легких углеводородов C_2-C_4 , различных прямогонных бензиновых фракций. Существенно, что в данном случае реальную конкуренцию может составить лишь технология пиролиза нефти и сжиженных углеводородных газов, в которой на 1 т сырья

получается 34-41% этилена и 15 -17% пропилена, а также высшие углеводороды. Таким образом, увеличение эффективности использования углеродсодержащих ресурсов и как следствие рост доходности и конкурентоспособности отечественных предприятий. Увеличение глубины переработки нефти, различных видов легкого углеводородного сырья, производство качественных экологически чистых моторных топлив, создание производств новых мономеров и полимеров, материалов на их основе приведет к увеличению уровня технологических переделов внутри нефтегазопереработки, нефтехимии, промышленности органического синтеза,

Таким образом, в заключение необходимо отметить, что для газохимии важнейшими признаны технологии, связанные с переработкой природных и попутных нефтяных газов в синтез-газ, с конверсией синтез-газов через метанол в бензины и олефины, конверсией диметилового эфира в бензины, получением олефинов из диметилового эфира, получение метанола из синтез-газа в кипящем слое, мембранные технологии разделения и выделения водорода, получение синтез-газа с раздельным окислением – восстановлением, получение этилена из метана окислительной димеризацией и другие процессы, направленные на переработку различных дешевых видов углеводородного и органического сырья на получение низших олефинов, алкилароматических и кислородсодержащих соединений, высоколиквидных моторных топлив и других ценных продуктов.

Литература

1. Арутюнов В.С., Лапидус А.Л. Газохимия как ключевое направление развития энергохимических технологий XXI века. // Рос. хим. ж. – 2003. – Т. 47. – № 2. – С. 23 – 32.
2. Yerofeev V.I., Kaletchits I.V. Adsorption and Catalytic Properties of CoMo-Al₂O₃ Catalysts and of Their Components in Thiophene Hydrodesulfurization Reaction. // J. of Catal. – 1984. – V. 86. – P. 55 – 67.
3. Брагинский О.Б., Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение. – М.: Академия, 2003. – 262 с.
4. Ерофеев В.И. Проблемы и перспективы развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России. // В Сб.: «Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 130-летию академика М.А.Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. Том II; Томский политехнический университет; под ред. А. Ю. Дмитриева. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, – 2013. – Т. 2. – С. 44–47.
5. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Kukharenko O.A. Effect of high-temperature treatment of Pentasils on their acid catalytic properties in conversion of straight-run Naphthas. // Russ. J. Appl. Chem. – 2001. – V. 74. – № 11. – P. 1846 – 1849.
6. Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Lower Olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals. // Rus. J. of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – pp. S537–S540.
7. Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils. // Russ. J. Appl. Chem. – 2003. – V. 76. – № 7. – P. 1083–1088.
8. Guo J., Lou H., Zhao H., Zheng L., Zheng X. Degydrogenation and aromatization of propane over rhenium-modified HZSM-5 catalyst. // J. Molecular Catal. A: Chemical. – 2005. – V. 239. № 1-2. – P. 222-227.
9. Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Guisnet M., Ribeiro F.R. Activation of C₂-C₄ alkanes over acid bifunctional zeolite catalysts. // J. Molecular Catal. A: Chemical. – 2006. – V. 255. – № 1-2. P. 131 – 158.
10. Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Effect of high-temperature steam treatment on acidic and catalytic properties of Catalysts for Aromatization of lower Alkanes // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – P. 537 – 540.
11. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. The Preparation of the lower olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified by Lithium // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 76. – N 6. – P. 922–925.
12. Mentzel U.V., Rovik A.K. Christensen. Co – conversion of ethane and methanol into higher hydrocarbons over Ga/H-ZSM-5, Mo/H-ZSM-5 and Ga-Mo/H-ZSM-5. // Catal. Lett. – 2009. – V. 127. – № 1-2. – P. 44–48.
13. Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Stepanov A.G., Freude D. Propane aromatization on Zn-modified zeolite BEA studied by solid – state NMR in situ. // J. Phys. Chem.: C. – 2010. – V. 114. – № 29. – P. 12681–12688.
14. Rodrigues V.D.O., Eon J.-G., Faro Jr. A.C. Correlations between dispersion, acidity, reducibility, and propane aromatization activity of gallium species supported on HZSM5 zeolites // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 4557-4567.
15. Xiao H., Zhang J., Wang X., Zhang Q., Xie H., Han Y., Tan Y. A highly efficient Ga/ZSM-5 catalyst prepared by formic acid impregnation and in situ treatment for propane aromatization. // Catalysis Science and Technology. – 2015. – V. 5. – P. 4081-4090.
16. Asaftei I.V., Lungu N.C., Birsa M.L., Sarbu L.G., Ignat M., Sandu. Conversion of light hydrocarbons from petroleum refining processes over Zn-HZSM-5 (nitrate) and Zn-HZSM-5 (acetate) catalyst a comparative study. // Revista de Chimie – 2016. – V. 67. – P. 1523-1528.
17. Choi S.-W., Kim W.-G., So J.-S., Sievers C., Sholl D.S., Nair S., Jones C.W., Moore J.S., Liu Y., Dixit R.S., Pendergast J.G. Propane dehydrogenation catalyzed by gallosilicate MFI zeolites with perturbed acidity. // J. Catal. – 2017. – V. 345. – P. 113-123.
18. Liu R.-L., Zhu H.-Q., Wu Z.-W., Qin Z.-F., Fan W.-B., Wang J.-G. Aromatization of propane over Ga-modified ZSM-5 Catalysts. // Ranniao Huaxue Xuebao. – 2015. – V. 43. – P. 961-969.
19. Safronova S.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Catalytic activity of Ga-containing zeolite catalysts in the coupled reforming of methanol and C₃-C₄ alkanes. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2008. – V. 42. – № 5. – P. 550–555.
20. Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Егорова Л.А. Получение ароматических углеводородов из низших алканов C₃-C₄ на цеолитсодержащих катализаторах. // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 10, ч. 3. – С. 433–437.
21. Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Вайсбеккер М.С., Егорова Л.А. Конверсия попутных нефтяных газов C₃-C₄ на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных гетерополисиодинениями состава Mo-P-Co. // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 7. – С. 7–11.
22. Pidko E.A., Santen R.A.V. Activation of light alkanes over zinc species stabilized in ZSM-5: A comprehensive DFT study. // J. Phys. Chem.: C. – 2007. – V. 111. – № 6. – P. 2643 – 2655.
23. Bhan A., Delgass W.N., Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts. // Catalysis Reviews – Science and Engineering. – 2008. – V. 50. – № 1. – P. 19–151.

24. Bai L.Y., Zhou Y.M., Zhang Y.W., Liu H., Tang. Influence of Calcium Addition on Catalytic Properties of PtSn/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation. // Catal. Lett. – 2009. – V. 129. – P. 449–456.
25. Choudhary V.R., Mantri K., Sivadinarayana C. Influence of zeolite factors affecting zeolitic acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/H-ZSM-5// Microporous and Mesoporous Materials.– 2000. – V. 37. – № 1-2. – P. 1–8.
26. Asachenko E.V., Rodina O.V., Ordonskii V.V., Gurev Yu.V., Ivanova I.I. Specifics of the deactivation of acid and zinc-containing propane aromatization catalysts.// Petroleum Chemistry. – 2008. – V. 48. – № 2. – P. 100 – 104.
27. Erofeev Vladimir I., Khasanov Vyacheslav V., Dzhaliilova Sofia N., Reschetilowski Wladimir P., Syskina Anna A., Bogdankova Lybov A. Acidic and Catalytic Properties of Zeolite Modified by Zinc in the Conversion Process of Lower C₃–C₄ Alkanes // Catalysts. – V. 9. – issue5.- art.421 <https://doi.org/10.3390/catal9050421>.
28. Bhan A., Delgass W.N., Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts. // Catalysis Reviews – Science and Engineering. – 2008. – V. 50. – № 1. – P. 19–151.
29. Rodrigues V.D.O., Faro Junior A.C. On catalyst activation and reaction mechanisms in propane aromatization on Ga/HZSM5 catalysts. // Appl. Catal. A: General. – 2012. – V. 435-436. – P. 68 – 77.
30. Xiao H., Zhang J., Wang P., Zhang Z., Zhang Q., Xie H., Yang G., Han Y., Tan. Mechanistic insight to acidity effects of Ga/HZSM-5 on its activity for propane aromatization. // RSC Advances. – 2015. – V. 112. – P. 92222-92233.
31. Rodrigues V.D.O., Vasconcellos F.J. Jr., Junior A.C. Faro. Mechanistic studies through H-D exchange reactions: Propane aromatization in HZSM5 catalysts. // J. Catal. – 2016. – V. 344. – P. 252 – 262.

ДЕСТРУКЦИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

М.А. Воронин, Н.Н. Свириденко, А.К. Головки

Научный руководитель - научный сотрудник Н.Н. Свириденко

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

Республика Татарстан располагает существенными запасами тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, в том числе, и в районах добычи нефти. Однако, несмотря на то, что в распределенном фонде недр Татарстана числятся крупные месторождения высоковязких нефтей, их промышленное освоение идет медленными темпами, а месторождения природных битумов находятся в стадии исследования. Основной причиной этого является – низкая рентабельность их освоения, что обусловлено особенностями их состава и свойств [1].

Тяжелые нефти и природные битумы характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, высокими значениями плотности и вязкости, повышенной коксуетемостью, что приводит к высокой себестоимости добычи, практически невозможной транспортировке по существующим нефтепроводам и нерентабельной, по классическим схемам, нефтепереработке. Снижение эксплуатационных затрат и повышение конкурентоспособности их добычи и переработки может быть достигнуто только за счет применения эффективных технологий, принципиально нового оборудования, мер экономического стимулирования [2].

Цель данной работы – изучить трансформацию смол и асфальтенов тяжелой нефти после проведения термо- и каталитического крекинга.

В качестве объекта исследования была выбрана нефть Зюлеевского месторождения. Физико-химические характеристики нефти представлены в таблице 1. Данный объект является высокосернистым (содержание серы 4,53 %), с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (31,8 % мас.), атомное отношение Н/С составляет – 1,69. Так же в данном объекте содержится небольшое количество светлых фракций, выкипающих в интервале НК-200 °С и 200-360 °С – 13,5 и 17,3 % соответственно. Содержание фракции вакуумных газойлей (360-476 °С) составило 25,1 % мас., а фракций выкипающих выше 476 °С – 44,1 % мас.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика Зюлеевской нефти

Параметр	Содержание, % мас
Вязкость при 20 °С, сСт	742,9
Плотность при 20 °С	940,0
атомное отношение Н/С	1,69
Содержание серы	4,53
Вещественный состав, % мас	
Масел	68,2
Смол	22,5
Асфальтенов	9,3
Фракционный состав, % мас.	
НК-200	13,5
200-360	17,3
360-476	25,1
>476	44,1