

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

М.А. Морозов^{1,2}, А.С. Акимов¹, С.П. Журавков³, А.В. Восмериков¹

Научный руководитель к.х.н., с.н.с. Федущак Т.А.¹

¹Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Вопросам высокотехнологичной переработки нефти в России уделяется повышенное внимание. Нефтеперерабатывающая отрасль интенсивно развивается, растёт спрос на моторные топлива, возникла необходимость импортозамещения зарубежных технологий – все это требует решения новых задач по улучшению качества и повышению количества продуктов, производящихся на отечественных НПЗ [1]. Повышение качества моторных топлив до соответствия уровню современных экологических требований обеспечивается совершенствованием процессов изомеризации, каталитического риформинга, гидроочистки легких и средних дистиллятных фракций. Также перед отечественными НПЗ стоит другая задача – увеличение глубины переработки нефти и, соответственно, выработки светлых нефтепродуктов [1]. Большой вклад в решение данной задачи может быть внесен путем широкого вовлечения в процесс переработки тяжелых остаточных фракций, в том числе и мазута, потребление которого на российском рынке сократилось в последние десятилетия, при сохранении уровня его производства [2]. Возможным вариантом решения этого вопроса является поиск и испытание новых катализаторов крекинга тяжелого нефтяного сырья и остаточных фракций, позволяющих увеличить выход светлых топливных фракций и обладающих устойчивостью к отравлению серо- и азотсодержащими соединениями сырья [3].

Цель данной работы – исследование влияния порошков кобальта в микронном и субмикронном состоянии после механоактивации, на состав и качество продуктов крекинга тяжелого нефтяного сырья.

В качестве исходного сырья для каталитического крекинга использовался мазут Новокуйбышевского НПЗ, имеющий следующие характеристики: плотность – 0,9870 г/см³, содержание серы – 3,04 % мас., температура начала кипения – 343 °С, соотношение Н/С = 1,56, фракционный состав: н.к.-350 °С – 8,7%; 350-500 °С – 80,2%; от 500 °С и выше – 11,1%. В работе использован коммерческий кобальт марки ПК-1у, изготовленный электролитическим методом. Кобальт подвергали механической активации (МА) в вертикальной вибрационной мельнице на воздухе в течение 8 ч. Крекинг образцов выполняли в периодическом режиме в реакторах объемом 12 см³, в среде инертного газа аргона; продолжительность реакции при температуре 420 °С составляла 90 минут. Навеска каталитических добавок составляла 0,04 г (0,8% масс.). Каталитическую активность добавок кобальта оценивали составу и содержанию светлых топливных фракций в продуктах крекинга. После проведения крекинга, составляли материальный баланс продуктов по их фазовому состоянию: газ, жидкость, кокс. Фракционный состав жидких продуктов определяли по термогравиметрическому анализу жидких продуктов на приборе STA-449C (Netzsch, Германия). Нагрев образца осуществляли со скоростью 10 °С/мин до температуры 650 °С в токе азота (скорость подачи азота 20 мл/мин). Для обработки результатов анализа использовали программу «ProteusAnalysis». Морфологию частиц кобальта и образцов, полученных при его модификации, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6000 (JEOL Ltd., Япония) с ускоряющим напряжением 15 кВ. Для элементного анализа образцов использовали совмещенный с микроскопом энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (EDX). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker, Германия), используя монохромное CuK α -излучение и LynxEye-детектор, в диапазоне углов $2\theta = 10-90^\circ$, при шаге 0,02 град, накопление в точке – 3 с. Отношение Н/С для жидких продуктов крекинга оценивали с использованием элементного анализатора Vario El Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, США).

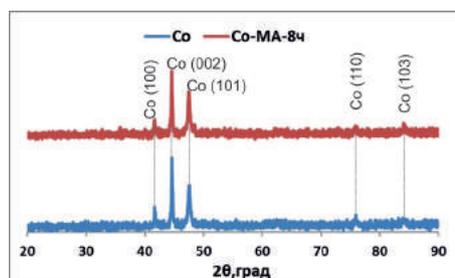


Рис. 1. Дифрактограммы образцов кобальта до и после механоактивации

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходных порошков Co и наиболее активных образцов после его модификации, а на рис. 2 микроснимки соответствующих систем. Представленная на рис. 1 дифрактограмма исходного порошка кобальта свидетельствует о том, что кобальт находится в α -модификации – рефлексы при $41,7^\circ$;

44,7°; 47,6°. Механоактивация кобальта в течение 8 ч не приводит к изменению его кристаллической структуры или образованию новых фаз. На микрофотографиях порошка кобальта видно, что в ходе механоактивации происходит диспергирование агломератов частиц (рис. 2). Кроме того, по данным EDX содержания кислорода в образце уменьшается с 27,37 до 19,11% мас.

В табл. 1 представлены данные по влиянию добавок кобальта на фракционный состав образующихся продуктов каткрекинга, а также результаты повторных испытаний наиболее активного образца кобальта.

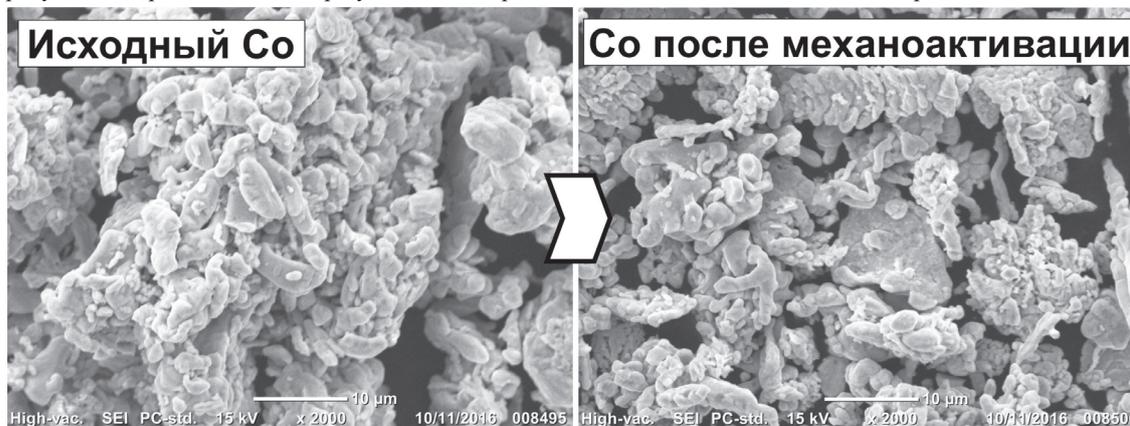


Рис. 2. Микрофотографии порошка кобальта до и после механоактивации

Исследована активность исходного порошка кобальта в процессе крекинга мазута и установлено, что в его присутствии образуется жидкий продукт, содержащий 60,3% мас. светлых фракций, и это почти на 15% больше, чем их содержится в продукте, полученном без использования катализатора (табл. 3). Механическое диспергирование кобальта в вибромельнице в течение 8 ч повышает его каталитическую активность: выход светлых фракций увеличивается ещё на 9,1%, а соотношение Н/С для жидких продуктов составляет 1,70. При этом наблюдается значительное снижение образования побочных продуктов: суммарное количество газа и кокса, образующихся при использовании образца Со (МА 8 ч), составляет 5,4% мас. по сравнению с количеством газа и кокса (12,2% мас.), образующимся в случае проведения процесса без катализатора.

Таблица 1

Фракционный состав продуктов крекинга

Катализатор	Содержание катализатора, % мас.	Выход фракции, % мас.				
		Газ	Светлые фракции (н.к.-350 °С)	Вакуумный газойль (350-500 °С)	Вакуумный остаток (500 °С и выше)	Кокс
без добавки	–	6,7	45,9	23,1	18,8	5,5
Со	0,8	3,9	60,3	22,5	8,9	4,3
Со*	0,8	3,1	69,4	17,3	7,8	2,3
Со* (2-й цикл)	0,8	5,4	72,5	12,6	7,3	2,3
Со* (3-й цикл)	0,8	3,9	50,6	31,1	11,7	2,7

Примечание: * – образец Со после механообработки в течение 8 ч.

Были проведены его испытания в 3-х реакционных циклах. Из представленных в табл. 3 данных, видно, что каталитическая активность кобальта остается высокой при 2-ом цикле его эксплуатации: образуется 72,5% мас. светлых фракций, соотношение Н/С для жидких продуктов составляет 1,69. При использовании образца Со в 3-ем реакционном цикле наблюдается образование жидкого продукта, содержащего светлых фракций 50,6% мас., соотношение Н/С для жидких продуктов составляет 1,66, т.е. активность катализатора становится значительно ниже первоначальной. Можно предположить, что падение крекирующей активности катализатора связано, прежде всего, с отравлением катализатора и образованием на его поверхности коксовых отложений (образец после 3-го цикла проявляет магнитные свойства), что ограничивает доступ реагирующих молекул сырья к активным центрам катализатора.

Был изучен индивидуальный состав бензиновой фракции продуктов каткрекинга. По сравнению с бензином эксперимента без добавок, бензин каткрекинга на механоактивированном Со отличается меньшим содержанием олефинов и нафтенов и имеет аналогичное октановое число – 83 (ИМ).

Таким образом, получены новые данные о каталитической активности порошков кобальта микронного и субмикронного размеров в реакции каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья. Использование порошков кобальта позволяет увеличить образование светлых топливных фракций до 70%.

Литература

1. Муслимов, Р. Х. Перспективы тяжелых нефтей // Экономика и организация. – 2012. – № 1. – С. 35–40.
2. Zhao, Y. Pattern Recognition Technology Application in Intelligent Processing of Heavy Oil // Energy & Fuels. – 2012. – V. 26. – P. 7251–7256.
3. Хайрудинов, И.Р. Получение синтетических нефтей из высоковязких нефтей процессом термического крекинга // Нефтегазопереработка. – 2014. – С. 10-11.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Нажису

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В связи с быстрым развитием мировой экономики общая потребность на нефть и газы значительно повысились. Большинство нефтедобывающих месторождений в мире уже находятся в поздней стадии разработки. Запасы месторождений с трудноизвлекаемой нефтью в мире, по оценкам экспертов, превышает 1 трлн. тонн [1]. Доля трудноизвлекаемых запасов нефти в России также постоянно растет и составляет 67%, в том числе высоковязкой нефти – 13%, малопроницаемых коллекторов – 36%. В Китае, кроме месторождения Чан Цин, Синьцзян и Цин хай, остальные нефтедобывающие месторождения входят в позднюю стадию разработки [2]. Развитие методов и технологий по увеличению нефтеотдачи (МУН) являются актуальными задачами для освоения нефтегазовых месторождений на поздних стадиях разработки.

Химические методы увеличения нефтеотдачи пластов являются одним из важных направлений МУН. Химические методы увеличения нефтеотдачи пластов используются на основе заводнения и позволяют увеличить нефтеотдачу пластов с 30% до 56% из добывающих запасов нефти [3]. Дополнительный объем добычи нефти за счет использования химических методов увеличения нефтеотдачи пластов составляет 26% из всех объемов добычи нефти через МУН. Они в промышленных масштабах используются в Китае, Канаде, США и России. Китайский объем добычи нефти с использованием химических методов увеличения нефтеотдачи пластов занимает первое место в мире, выше чем 50% от всего объема, и оно составляет 60883 м³ в сутки, Россия – на втором месте, объем составляют 47184 м³ в сутки. Химические методы увеличения нефтеотдачи пластов разделяются на полимерное заводнение, вытеснение нефти водными растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ), щелочное заводнение и совместное применение щелочи, ПАВ и полимера (технология АСП заводнения). Среди них полимерное заводнение и технология АСП заводнения играют доминирующую роль [4].

1. Полимерное заводнение.

Полимерное заводнение является самым широко применяемым химическим методом увеличения нефтеотдачи пластов. Сущность технологии заключается в применении загущающих добавок - полимер к воде и уменьшение отношения подвижностей воды и нефти (M_0). С уменьшением M_0 увеличивается коэффициент охвата пласта. [5].

Из литературных данных известно, что полимерное заводнение используется при определенных условиях: когда вязкость нефти выше чем 200 мПа•с, сопротивление потока раствора полимера над землей и в пласте высокое, поэтому процесс вытеснения неэффективен. Для добычи вязкой нефти обычно используются тепловые методы, но для нефтяного пласта, у которого небольшая мощность (<10м), большая глубина (>1000м) и присутствующей в больших количествах воды, эффективность применения тепловых методов невысокая из-за больших потерь теплоты. В связи с этим полимерное заводнение применяется для добычи вязких нефти [6].

Вязкость нефти может достигать до тысячи мПа•с, поэтому выбранная концентрация полимерного раствора должна соответствовать стандарту в целях уменьшения M_0 . В работе [7] была исследована связь между нефтеотдачей пластов и оптимальной вязкостью полимерного раствора в лабораторных условиях. Результаты показывают, что оптимальная вязкость полимерного раствора имеет минимальное и максимальное значение. Если вязкость в оптимальном диапазоне, то с повышением вязкости полимерного раствора заметно повышается нефтеотдачи пластов. Если вне диапазона, то с увеличением вязкости полимерного раствора изменение нефтеотдачи пластов не большое. В работе [8] было исследовано вытеснение вязкой нефти высокомолекулярным раствором с помощью экспериментального и цифрового моделирования. Результаты свидетельствовали о том, что высокомолекулярный полимер имеет лучше надежность и вязкоупругое свойство. По сравнению с заводнением водного раствора, вытеснение вязкой нефти высокомолекулярным раствором повышает нефтеотдачу пластов на 27,2%. Когда M_0 достигает 3, процесс вытеснения самый эффективный.

В лабораторных условиях полимерное заводнение увеличивает нефтеотдачу пластов в диапазоне 2,2%-44%, но в реальной ситуации нефтеотдачи пластов повышается в диапазоне 2%-20%. В связи с тем, что в лабораторных условия трудно воспроизвести все параметры пластовой нефти в месторождении. В работе [9] были анализированы самые основные параметры успешного проекта полимерного заводнения и созданы новые критерии полимерного заводнения для добычи вязкой нефти: глубина залежи <5250 фут; пористость >21%; проницаемость >1000 мД; температура <149 °C; вязкость нефти <5400 сП; плотность нефти >11 г/см³ API; насыщенность нефти >50%; соленость образования <46000 мг/кг.

2. Щелочное заводнение.

Метод щелочного заводнения нефтяных пластов основан на взаимодействии кислотных компонентов нефти со