**Мурзагалеев, Тагир Муратович. Исследование превращений высокомолекулярных нефтяных компонентов в присутствии катализаторов на основе цеолитов и нанопорошков металлов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13 / Мурзагалеев Тагир Муратович; [Место защиты: Ин-т химии нефти СО РАН].- Томск, 2012.- 131 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-2/669**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

***На правах рукописи***

04201 201 154

Мурзагалеев Тагир Муратович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ И НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ
02.00.13 - Нефтехимия**

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: д-р хим. наук Восмериков А.В.

Томск - 2012



ВВЕДЕНИЕ 4

[ГЛАВА Г СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ 8](#bookmark0)

1. [Общемировые запасы углеводородного сырья 8](#bookmark1)
2. Запасы тяжелой нефти 9
3. Классификации тяжелой нефти 9
4. Мировые запасы тяжелой нефти 11
5. Тяжелые нефти России 13
6. Проблемы, связанные с переработкой тяжелого нефтяного сырья 17
7. Состав и свойства тяжелого нефтяного сырья 18
8. Промышленные процессы переработки тяжелого нефтяного сырья 21
9. [Термические процессы переработки тяжелого нефтяного сырья 22](#bookmark10)
10. Каталитические процессы и катализаторы для переработки тяжелого

нефтяного сырья 24

1. Новые подходы и современные технологии переработки тяжелого 27

нефтяного сырья 27

1. Суперкислотные катализаторы 28
2. [Активные добавки 33](#bookmark11)
3. Наноразмерные порошки металлов 36
4. [Нетрадиционные способы переработки тяжелого нефтяного сырья 41](#bookmark12)
5. Постановка задачи исследования 44

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 47

1. Объекты исследования, используемые катализаторы и активирующие

добавки 47

1. Методика проведения экспериментов по термическому и каталитическому

крекингу тяжелой нефти 55

1. Анализ газообразных и жидких продуктов реакции 57
2. [Методика определения фракционного состава жидких продуктов 60](#bookmark13)
3. [Методика определения вещественного состава жидких продуктов 58](#bookmark14)
4. Методика элементного анализа 63
5. Исследование бензиновой фракции (н.к.-180 °С) методом парамагнитного

резонанса (ПМР) 64

[ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК 66](#bookmark15)

1. Термический крекинг и крекинг тяжелой нефти в присутствии

активирующих добавок 66

3.2. Продукты крекинга тяжелой нефти в присутствии активирующих добавок 76

[ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ 85](#bookmark19)

1. Крекинг тяжелой нефти в присутствии цеолитных катализаторов 85
2. Каталитический крекинг тяжелой нефти в присутствии цеолита,

содержащего нанопорошок никеля 94

1. Исследование твердого остатка термического и каталитического крекинга

тяжелой нефти 103

1. Механизм превращения углеводородных компонентов нефти при

термическом и каталитическом воздействии 105

1. Оценка экономической целесообразности использования активирующих

добавок 112

ВЫВОДЫ 115

[СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 117](#bookmark26)

В последние годы в мире наблюдается закономерная тенденция сокращения запасов легких нефтей и увеличения доли добычи тяжелых нефтей. Совершенствование технологий добычи тяжелой нефти и природных битумов приобретает всё большую актуальность, поскольку запасы этих ресурсов уже превышают запасы обычной (легкой) нефти, а по мере продолжающегося роста добычи лёгкой нефти доля тяжелой в структуре запасов углеводородов будет только возрастать [1-7]. Сейчас разрабатывается около 12 % запасов тяжелой нефти.

В связи с растущими потребностями в моторном топливе, тяжелая нефть, как один из перспективных источников углеводородов, привлекает повышенный интерес исследователей. Добыча тяжелых нефтей влечет необходимость увеличения эффективности их переработки с получением максимального выхода светлых нефтепродуктов и повышением их качества [8]. На сегодняшний день не существует кардинальных решений проблемы комплексной переработки тяжелых нефтей и их компонентов с получением ценных нефтепродуктов. По существу, эффективные технологии переработки тяжелой нефти отсутствуют, имеются различные технологии переработки нефтяных остатков, которые образуются при первичной переработке легких нефтей. Переработка тяжелой нефти по существующим в настоящее время технологиям требует больших капитальных и материальных затрат на тонну нефти. Выход светлых продуктов увеличивается за счет превращения тяжелых компонентов нефтяных остатков, а это дорогостоящий процесс.

Вовлечение в переработку тяжелых нефтей определяет необходимость разработки новых эффективных нетрадиционных технологий переработки ее тяжелых компонентов [9, 10].

Традиционными методами получения легких углеводородов из тяжелых нефтяных компонентов являются гидрокрекинг, термический и каталитический крекинг. При термическом крекинге, наиболее простом и дешевом способе переработки тяжелых нефтяных фракций, не происходит, к сожалению, значительного образования легких и средних дистиллятов. Процессы

гидрокрекинга характеризуются высокой гибкостью и хорошим качеством получаемых продуктов, но имеют такие недостатки, как повышенное коксообразование и быстрая дезактивация катализаторов, высокая стоимость оборудования из-за необходимости вести процесс при высоком давлении и в присутствии водородсодержащего газа. Каталитический крекинг в сравнении с гидрокрекингом относительно простой и дешевый процесс, не требующий высокого давления и присутствия водорода, а применяемые катализаторы характеризуются относительно невысокой стоимостью. В то же время недостатком процесса является то, что при использовании тяжелого сырья с высоким содержанием смол и асфальтенов катализатор быстро теряет свою активность вследствие интенсивного зауглероживания поверхности и блокирования его активных центров [8, 11-13].

Цели работы: исследование активности цеолитных катализаторов, различающихся параметрами пористой структуры и кислотными свойствами, и наноразмерпых порошков металлов (НРП) при крекинге тяжелых нефтяных компонентов; оптимизация условий проведения каталитического крекинга тяжелой нефти в присутствии наиболее активных каталитических систем.

Для достижения поставленных целей решались следующие наиболее важные задачи:

* исследование активности цеолитов ZSM-5, Y, (3 и морденита в процессе крекинга тяжелой нефти и установление влияния их структурного типа на состав продуктов крекинга;
* изучение каталитических свойств нанопорошков Fe, Ni, Мо и W в процессе термического превращения компонентов тяжелой нефти;
* исследование влияния добавки нанопорошка металла в цеолит на активность катализатора при крекинге тяжелой нефти;
* выявление зависимости степени превращения тяжелой нефти от условий проведения процесса на наиболее активных из изучаемых катализаторов;
* установление основных направлений превращений высокомолекулярных соединений (смол и асфальтенов) нефтяного сырья в присутствии катализаторов на основе цеолита и НРП металла, выявление роли нанопорошка металла в превращении высокомолекулярных соединений нефти.

Основные положения, выносимые на защиту:

* зависимость физико-химических свойств и каталитической активности цеолитов от добавки НРП металлов в процессе крекинга тяжелой нефти;
* закономерности превращений высокомолекулярных компонентов нефти в присутствии цеолита Y, содержащего нанопорошок никеля.

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей превращения высокомолекулярных соединений нефти в присутствии катализаторов на основе цеолитов различного структурного типа, наноразмерных порошков Fe, Ni, Mo, W и цеолита типа Y с добавкой нанопорошка никеля.

Впервые показано, что НРП Ni в качестве активной твердофазной добавки к нефти инициирует процесс термической деструкции ее тяжелых компонентов и способствует образованию углеродоподобных структур. Установлено, что при использовании инициирующей добавки в процессе крекинга тяжелой нефти выход светлых фракций увеличивается на 20,9 % по сравнению с чисто термическим воздействием.

Выявлена зависимость глубины деструкции смол и асфальтенов от температуры и продолжительности обработки нефти, а также от количества добавляемого нанопорошка никеля. Показано, что при добавке НРП никеля к нефти снижается содержание в жидком продукте ее переработке высокомолекулярных соединений (смол и асфальтенов) на 11,5 % по сравнению с продуктом, получаемом при термолизе нефтяного сырья.

Определены основные направления и оценена скорость реакций термического превращения нефтяных компонентов и их крекинга в присутствии ИРП никеля. Установлено, что при термическом крекинге преимущественно протекают реакции деструкции и полимеризации высокомолекулярных соединений, при крекинге с добавками: цеолита ITY - деструкции, ароматизации, изомеризации и полимеризации; нанопорошка Ni - дегидрирования и деструкции; катализатора 2,0 %Ni/HY- дегидрирования, деструкции и изомеризации.

Практическая значимость работы заключается в получении экспериментальных данных, которые могут послужить основой для разработки эффективных катализаторов переработки тяжелой нефти (с повышенным содержанием смол и асфальтенов).

Найдены оптимальные условия получения фракций моторных топлив каталитическим крекингом тяжелой нефти, для проведения процесса не требуется присутствие в реакционной смеси водородсодержащего газа или протонодонорных соединений с целью повышения выхода светлых фракций нефти, направляемой на НПЗ для переработки по традиционным схемам.

На основе цеолита типа Y и нанопорошка Ni предложена каталитическая система для переработки тяжелой нефти, в присутствии которой выход светлых фракций увеличивается на 20,4 и 11,9 % по сравнению с термическим и каталитическим крекингом в присутствии немодифицированного цеолита, соответственно.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на: VII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск,

1. , IV Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии» (Томск, 2009), XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2010), V Всероссийской научно­практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск,
2. , Всероссийской научно-практической конференции «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья» (Уфа, 2011), Всероссийской научно-практической конференции-форуме молодых ученых и специалистов «Современная российская наука глазами молодых исследователей» (Красноярск, 2011), XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 2 статьи в российских журналах, включенных в список ВАК, материалы 6

докладов в сборниках трудов международных и российских конференций, тезисы в сборнике трудов международной конференции, патент РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка из 159 наименований использованных литературных источников. Объем диссертации составляет 131 страницу, включая 39 рисунков и 20 таблиц.

выводы

1. Исследован процесс каталитического крекинга тяжелой нефти в присутствии цеолитов ZSM-5, Y, р, морденита и установлено влияние структурного типа цеолита на выход и состав образующихся продуктов. Впервые установлено, что при крекинге нефти с добавкой 7,0 % цеолита Y выход светлых фракций в зависимости от условий! процесса увеличивается на 6,0-8,5 % и снижается на 5,5 % содержание высокомолекулярных соединений (смол и асфальтенов) в жидком продукте по сравнению с чисто термическим воздействием.
2. Впервые исследовано превращение компонентов тяжелой нефти в присутствии наноразмерных порошков Fe, Ni, Мо и W, выявлено влияние природы и размера наночастиц металла на выход и состав продуктов крекинга. Установлено, что наибольшую активность проявляет ІІРП никеля со средним размером частиц 20 нм, а его оптимальное количество в нефти составляет 1,0 *%.* Добавка к нефти 1,0 % НРП Ni позволяет увеличить в процессе ее крекинга выход светлых продуктов на 20,9 *%* и снизить содержание высокомолекулярных соединений (смол и асфальтенов) в жидком продукте на 11,5 % по сравнению с термолизом. Использование НРП Ni в качестве добавки к тяжелой нефти увеличивает глубину ее переработки на 17,8 % по сравнению с обычным термическим крекингом.
3. Исследована активность каталитической системы на основе цеолита Y и НРП Ni при крекинге тяжелой нефти и выявлена зависимость выхода светлых фракций от температуры и продолжительности процесса, количества добавляемого катализатора. Показано, что максимальный выход фракций, выкипающих до 350 °С, достигается при добавке к нефти 5 % мае. катализатора 2,0 % Ni/HY, температуре 450 °С и времени реакции 60 мин. Повышение продолжительности процесса до 120 мин не приводит к существенному росту выхода светлых фракций. Установлено, что модифицирование цеолита Y нанопорошком Ni повышает активность катализатора в деструкции высокомолекулярных соединений нефти.
4. В соответствии с использованным формализованным механизмом каталитического крекинга нефти и составленной кинетической моделью процесса превращения фракций тяжелой нефти установлены конкурирующие направления протекания процесса в присутствии НРП никеля. Оптимизированы условия крекинга нефти с добавкой НРП никеля, при которых достигается максимально возможный выход светлых фракций и образуется минимальное количество побочных продуктов - газа и коксоподобных отложений.
5. На основании детального анализа состава жидких продуктов, образующихся при крекинге тяжелой нефти в присутствии цеолита Y, НРП никеля и катализатора 2,0 % Ni/HY, выявлены основные закономерности превращения компонентов тяжелой нефти. Установлено, что в процессе термического крекинга нефти в присутствии цеолита преимущественно протекают реакции деструкции, ароматизации, изомеризации и полимеризации; в присутствии НРП никеля - дегидрирования и деструкции; в присутствии катализатора 2,0 % Ni/HY - дегидрирования, деструкции и изомеризации.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н. А.В. Восмерикову и сотрудникам лаборатории каталитической переработки легких углеводородов, а также д.х.н., профессору А.К. Головко и сотрудникам лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти ИХН СО РАН за помощь в выполнении исследований и ценные советы.