

На правах рукописи



ЗАЙЦЕВА ЕЛИЗАВЕТА ГЕОРГИЕВНА

**КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГОЛЬНЫХ ДОБАВОК**

Специальность 1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Башкирцева Наталья Юрьевна

Официальные оппоненты: **Давлетшин Артур Раисович,**
доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа), кафедра технологии нефти и газа, профессор;

Барская Екатерина Евгеньевна,
кандидат химических наук, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», (г. Казань), лаборатория химии и геохимии нефти, старший научный сотрудник

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (г. Москва)

Защита состоится «25» сентября 2025 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.06, созданного на базе ФГБОУ ВО «КНИТУ», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета – каб. 330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «КНИТУ» и на сайте:
<https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=552077>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.06,
кандидат технических наук



С.М. Петров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Интенсивное освоение традиционных углеводородных ресурсов привело к существенному сокращению их запасов, в связи с этим во всем мире в разработку стали вовлекаться месторождения тяжелых нефтей (ТН), отличающиеся высокими затратами как на транспортировку, так и на переработку.

По составу тяжелые нефти отличаются высоким содержанием смолисто-асфальтовых, гетероатомных и полициклических соединений, углеводородов гибридного строения, практически полным отсутствием легкокипящих топливных фракций. Переработка тяжелых нефтей на действующих нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) обусловлена высокими процентными нормами эксплуатационных затрат, оборотных средств и, в целом, большими капиталовложениями. В странах, успешно осваивающих месторождения тяжелых нефтей, на стадиях их подготовки к транспортировке и дальнейшей переработке, как правило, используются технологии облагораживания состава, заключающиеся в удалении асфальто-смолистых компонентов, серо- и металлосодержащих соединений, увеличении количества целевых светлых дистиллятных фракций. Ограничивающим фактором в разработке технологий переработки тяжелых нефтей является недостаточная изученность влияния термобарических параметров низкотемпературного крекинга, состава катализаторов и свойств реакционной среды на степень превращения компонентов тяжелого углеводородного сырья.

Вовлечение тяжелых нефтей в общий объем перерабатываемого углеводородного сырья по традиционным схемам отечественных НПЗ без предварительного облагораживания состава приводит к значительному увеличению производства тяжелых остаточных фракций. В настоящее время наиболее перспективными и эффективными способами увеличения глубины переработки тяжелых нефтяных остатков до 90 % и выше являются различные варианты крекинга, отличающиеся катализаторами, температурой проведения процесса и давлением водорода. Сдерживающими факторами широкомасштабного применения технологий гидрокрекинга нефтяных остатков являются короткий срок службы катализаторов из-за высокой концентрации смолисто-асфальтовых веществ, являющихся каталитическими ядами, а также высокий расход водорода, проблемы отделения каталитических систем и их регенерации, что в целом приводит к снижению рентабельности данных процессов. Одним из вариантов решения проблемы интенсификации термической деструкции смолисто-асфальтовых компонентов с удалением коксообразных соединений из реакционной смеси является использование добавок, характеризующихся высокими адсорбционными свойствами. Наиболее доступными соединениями, использующимися в процессах крекинга тяжелого нефтяного сырья, являются угольные добавки. Увеличение адсорбционной способности данных добавок достигается за счет различных вариантов их активации и модификации, которые приводят к увеличению общей площади, объема мезапор и обогащают поверхность соединениями, интенсифицирующими термолиз смолисто-асфальтовых компонентов. В связи с этим, важными и актуальными представляются исследования, направленные на изучение влияния активации и модификации угольных добавок на процессы термической переработки тяжелого углеводородного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной программы Фонда содействия инновациям в рамках гранта договор № 2080ГССС15-L/88578 от 02.10.2023.

Степень разработанности темы исследования.

В настоящее время интерес к переработке нетрадиционных углеводородных ресурсов значительно возрастает. Исследование научной литературы показало рост внимания исследователей к высокомолекулярным компонентам тяжелых нефтей и остаточных нефтяных фракций, однако, несмотря на активное изучение, каталитические превращения этих компонентов до сих пор остаются недостаточно исследованными. Исследования в данном направлении ведутся научными группами, как в России: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (г. Москва), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск), ИОФХ им. А.Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН (г. Казань), Казанский (Приволжский) федеральный университет (г. Казань), Казанский национальный исследовательский технологический университет (г. Казань), так и за рубежом: Университет Калгари (UCalgary, Канада), Ньюкаслский университет (Newcastle University, Великобритания), Топсе (Торсое, Дания), Лионский университет I им. Клода Бернара (UCBL, Франция), Китайский нефтяной университет (CUP, Китай) и др. Несмотря на большое количество ранее выполненных научно-поисковых работ, знания о реакционной способности и отличительных особенностях превращений высокомолекулярных компонентов тяжелого углеводородного сырья в зависимости от состава реакционной среды и термобарических параметров процессов имеют разрозненный и часто противоречивый характер. Остаются не выявленными особенности взаимосвязи состава и текстурных параметров добавок процессов крекинга на глубину и селективность превращения асфальто-смолистых и гетероатомных компонентов.

Цель работы: выявление закономерностей превращений тяжелой нефти и нефтяного остатка в процессах крекинга в присутствии угольных добавок, модифицированных оксидами Ni/Al и Ni/Fe.

Задачи исследования:

1. Изучение взаимосвязи текстурных свойств угольных добавок от условий активации.
2. Модификация угольных добавок импрегнированием оксидами для увеличения сорбционной способности по отношению к асфальтоновым ассоциатам и повышения термической стабильности.
3. Изучение превращений компонентов тяжелой нефти в процессе низкотемпературного крекинга на развитой поверхности угольных добавок.
4. Исследование влияния модификации угольных добавок на процесс гидрокрекинга гудрона.
5. Разработка блок-схемы установки крекинга тяжелого нефтяного сырья.

Научная новизна работы.

Впервые установлено, что активация и модификация угольных добавок оксидами Ni/Al и Ni/Fe позволила создать необходимое поровое пространство, за счет направленного формирования пор с размерами от 10 до 100 нм, которое обеспечивает увеличение сорбционной емкости по отношению к асфальтенам более чем в 1,5 раза и увеличивает термостабильность угольной добавки.

Впервые показано, что использование в процессах крекинга тяжелого нефтяного сырья угольной добавки, модифицированной оксидами Ni/Fe, приводит к значительному увеличению степени превращения асфальтенов, что связано с проявлением синергетического эффекта, заключающегося в сорбции смолисто-асфальтеновых веществ

на поверхности добавки и последующем действии металлов Ni/Fe, интенсифицирующих реакции крекинга и гидрирования.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Определены оптимальные условия активации угольных добавок с получением развитого порового пространства и последующей модификацией импрегнированием оксидами Ni/Al и Ni/Fe с получением максимально возможного объема пор с диаметрами от 10 до 100 нм, соизмеримыми с размерами асфальтовых ассоциатов, обеспечивающими увеличение сорбционной емкости более чем в 1,5 раза. Это позволяет повысить эффективность процессов крекинга тяжелого нефтяного сырья.

Показано, что при крекинге тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в субкритическом водном флюиде при температуре 356 °С и давлении 17 МПа применение угольной добавки, импрегнированной оксидами Ni/Al, приводит к увеличению содержания в составе продуктов насыщенных углеводородов, а оксидами Ni/Fe – к увеличению количества ароматических углеводородов. На основании экспериментальных данных предложена блок-схема крекинга тяжелой нефти.

Применение субкритического водного флюида позволяет не только эффективно проводить крекинг тяжелой нефти, но и дает возможность регенерировать отработанную угольную добавку за счет ее высокой термостабильности.

Проведение гидрокрекинга гудрона АО «ТАИФ-НК» в более мягких условиях при 450 °С в присутствии угольной добавки, модифицированной оксидами Ni/Fe, обеспечивает увеличение степени превращения асфальтенов до 72,5 % и наибольший выход жидкого продукта – 87 %.

Методология и методы исследования.

Методология исследования состояла из стандартных методик оценки количества и свойств асфальтенов в составе тяжелых нефтей и гудронов; анализа порового пространства угольных добавок, прошедших стадии активации, их модификации оксидами металлов известными методами соосаждения из водных растворов соответствующих солей и определения их сорбционной емкости; анализа исходного сырья и продуктов крекинга тяжелой нефти и гудрона в присутствии модифицированных угольных добавок. В качестве методов исследования использовались жидкостно-адсорбционная хроматография, ИК-Фурье спектроскопия, термический анализ, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ и сканирующая электронная микроскопия.

Положения, выносимые на защиту:

- сравнительный анализ порового пространства угольных добавок, определяющий возможность их использования в крекинговых процессах глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья;

- особенности состава и текстурных свойств угольных добавок, модифицированных оксидами металлов Ni/Al и Ni/Fe;

- методология оценки сорбционной емкости угольных добавок по отношению к асфальтенам тяжелого нефтяного сырья;

- выявленные особенности в изменениях компонентного, углеводородного составов продуктов крекинга тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в присутствии угольных добавок, модифицированных оксидами Ni/Al и Ni/Fe, при температуре 356 °С и давлении 17 МПа;

- блок-схема низкотемпературного крекинга тяжелой нефти в субкритическом водном флюиде;

- данные о влиянии модификации угольной добавки оксидами металлов Ni/Fe на состав продуктов гидрокрекинга гудрона в интервале температур 435 – 460 °С при давлении 17 МПа.

Степень достоверности полученных результатов. Результаты анализа объектов получены на сертифицированном оборудовании с использованием современных методов исследования, обработка полученных данных проводилась с использованием методов математической статистики. Достоверность научных положений и выводов обеспечивается достаточным объемом экспериментальных исследований, сопоставимостью экспериментально полученных зависимостей с литературными данными.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы были представлены на конференциях: XV Всероссийская научно-практическая конференция «Нефтепромысловая химия» (г. Москва, 2020); XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (г. Томск, 2021); Всероссийская научная конференция с участием иностранных ученых, посвященной 150-летию академика АН СССР И.М. Губкина и 110-летию академика АН СССР и РАН А.А. Трофимука «Новые вызовы фундаментальной и прикладной геологии нефти и газа - XXI век» (г. Новосибирск, 2021); 76-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ - 2022» (г. Москва, 2022); XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера (г. Томск, 2022); XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2022); Международная научно-практическая конференция «Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков» (г. Казань, 2022); XIV Международный молодежный научно-практический конгресс «Нефтегазовые горизонты» (г. Москва, 2022); XV научно-практическая конференция Итогового заседания технологической платформы и I Научной школы молодых ученых (г. Москва, 2022); XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2023).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 9 статьях в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией России, 2 статьях, входящих в базу Scopus, а также в 11 тезисах докладов на конференциях различного уровня и 1 патенте.

Личный вклад автора заключается в формулировании цели и задач; подготовке и проведении исследований; определении оптимальных условий активации угольных добавок и их модификации; интерпретации полученных экспериментальных результатов и подготовке публикаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 242 наименований. Работа изложена на 143 страницах, включая 18 таблиц и 36 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена аналитическому обзору отечественной и зарубежной научной литературы в области изучения состава и реакционных свойств компонентов тяжелых нефтей и тяжелых нефтяных остатков. Исследования в данном направлении ведутся научными коллективами под руководством ведущих ученых как России: *Туманян Б.П., Кадиев Х.М., Капустин В.М. (г. Москва), Елецкий П.М., Соснин Г.А. (г. Новосибирск), Кривцов Е.Б., Антипенко В.Р., Свириденко Н.Н. (г. Томск), Вахин А.В., Варфоломеев М.А., Каюкова Г.П. (г. Казань)*, так и за рубежом: *Грей М.Р., Нассар Н.Н. (Канада), Сэвидж Ф.Э., Кляйн М.Т., Кукес С.Г. (Америка), Хорхе Анчейта (Мексика), Саймон Й.Б., Андерсен И. (Дания), Тим Янсен, Максим Лакруа (Франция), Йенс Вайткамп (Германия), Джузеппе Беллусси, Джакомо Рисполи (Италия), Инсянь Чжао, Фэн Вэй (Китай), Ясуо Оцука, Казуюки Усуи (Япония)*. Исследования подтверждают эффективность применения каталитически активных соединений в переработке тяжелых нефтей и остатков. Однако эмпирический характер работ затрудняет обобщение данных. Объектами служат разнообразные тяжелые нефти, природные битумы и остатки, а эксперименты отличаются аппаратным оформлением, параметрами и методами анализов.

Вторая глава описывает обоснование выбора объектов, условия активации, модификации угольных добавок, экспериментальные методы исследования процессов крекинга тяжелого нефтяного сырья и анализа полученных продуктов.

В качестве добавок были выбраны обогащенные и предварительно подготовленные бурые угли компании СУЭК «Красноярск», характеризующиеся высокой площадью поверхности (до 400 м²/г) и размерами частиц от 500 до 1200 мкм.

В качестве основного объекта была выбрана тяжелая нефть Ашальчинского месторождения. Нефть характеризуется высокой плотностью 0,976 г/см³, большим содержанием серы, смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и малым количеством светлых дистиллятных фракций (таблица 1). Объектом исследования также являлся кубовый остаток от вакуумной перегонки мазута компании АО «ТАИФ-НК» (гудрон) с плотностью 1,007 г/см³ и содержанием смол и асфальтенов более 30 масс. % (таблица 1). Экспериментальные исследования проводились в реакторе периодического действия, оснащенный термопарой и манометром, вентилем тонкой регулировки (рисунок 1).

Таблица 1 – Физико-химические свойства тяжелого нефтяного сырья

Показатель	Нефть	Гудрон
Плотность, при 20 °С, г/см ³	0,976	1,007
Вязкость, Па·с	2,9	3,1
Содержание серы, масс. %	2,8	3,6
САВ, масс. %	24,6	30,2
Выход фракций до 350 °С, масс. %	18	-

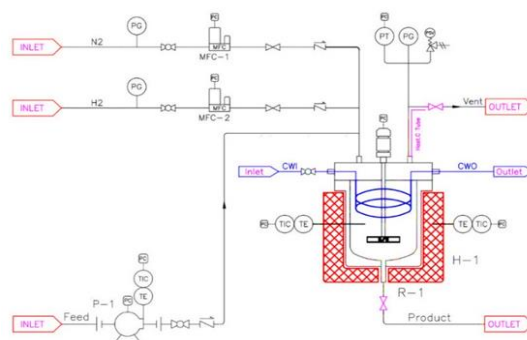


Рисунок 1 – Схема реактора

Изучение низкотемпературного крекинга ТН с участием угольной добавки проводили при температуре 356 °С и давлении 17 МПа в атмосфере азота и субкритического водного флюида в течение 40 минут. Соотношение ТН к воде – 2:1. Содержание в нефти угольной добавки составляло 2,5 масс. %. Крекинг гудрона в

присутствии водорода проводили в интервале температур 435 – 460 °С и давлении 17 МПа, содержание угольной добавки составляло 1,5 масс. %.

Состав и свойства объектов и продуктов экспериментов изучались с помощью современных методов анализа: низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье и рентгенофлуоресцентной спектроскопии, термического и рентгеноструктурного анализа, жидкостно-адсорбционной хроматографии, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

В третьей главе приведены результаты активации и модификации угольных добавок оксидами *Ni/Al* и *Ni/Fe*.

Для увеличения порового пространства, доступного для смолисто-асфальтеновых веществ, перед модификацией угольных добавок проводили их активацию в паровоздушной среде с последующей термообработкой в токе азота (таблица 2).

Активация угольной добавки приводит к увеличению удельной поверхности с 398,2 м²/г (образец 1) до 712,3 м²/г (образец 2), преимущественно за счет увеличения площади микропор до 618,5 м²/г. Последующая обработка в токе азота при 400 °С приводит к увеличению общей площади поверхности (до 807,5 м²/г), а также росту объема пор с размером от 10-100 нм. Повышение температуры термической обработки с 400 до 500 °С (образец 4), напротив, ведет к снижению площади микропор с 652,9 до 600,3 м²/г. Таким образом, наибольшим объемом пор с размерами 10-100 нм обладает угольная добавка 3, прошедшая стадию термообработки в токе азота при 400 °С. Сравнительный анализ активированных добавок с иностранными аналогами (RWE) показал, что объем пор от 10 до 100 нм значительно превосходит их показатели (образцы 5 и 6).

Таблица 2 – Текстульные характеристики активированных угольных добавок

Показатели	Исх. угольная добавка	Активация, 600-800 °С	Термическая обработка добавки (2) в токе N ₂		Угольные добавки компания RWE (Германия)	
			при 400 °С	при 500 °С		
Угольная добавка, образец №	1	2	3	4	5	6
Площадь поверхности по ВЕТ, м ² /г	398,2	712,3	807,5	768,6	282,4	267,9
Площадь микропор по t-методу де Бура, м ² /г	263,7	618,5	652,9	600,3	116,5	119,6
Общий объем пор, см ³ /г	0,17	0,46	0,58	0,54	0,13	0,12
Объем пор от 10-100 нм, см ³ /г	0,008	0,12	0,19	0,18	0,03	0,01

Модификация угольной добавки 3 заключалась в импрегнировании оксидов *Ni/Al* и *Ni/Fe* в количествах до 10 масс. % методом соосаждения из предварительно приготовленных водных растворов нитратов *Ni*⁺², *Al*⁺³ и *Fe*⁺³ с соотношением двух- и трехвалентных катионов металлов 2:1 и 3:1. На заключительной стадии модификации проводили термообработку угольной добавки при температуре 400 °С в атмосфере азота.

Объем пор с размерами от 10 до 100 нм, сопоставимыми с размерами асфальтеновых агрегатов, в модифицированных угольных добавках варьируется от 0,07 до 0,12 см³/г (таблица 3). Наибольшее количество пор с размерами от 10-100 нм наблюдается в модифицированных угольных добавках при соотношении (2:1) *Ni/Al* и *Ni/Fe*.

Таблица 3 – Характеристики модифицированных добавок *Ni/Al* и *Ni/Fe*

Показатели	Условия модификации угольной добавки 3			
	<i>Ni/Al</i>		<i>Ni/Fe</i>	
	2:1	3:1	2:1	3:1
Угольная добавка, №	1	2	3	4
Площадь поверхности по ВЕТ, м ² /г	230,3	119,5	230,5	197,5
Площадь поверхности микропор по t-методу де Бура, м ² /г	90,91	53,2	101,6	65,7
Площадь поверхности пор по методу ВЈН, м ² /г	51,8	69,3	69,8	75,8
Объем микропор по t-методу де Бура, см ³ /г	0,042	0,020	0,044	0,029
Объем пор по методу ВЈН, см ³ /г	0,185	0,155	0,153	0,146
Объем пор от 10-100 нм, см ³ /г	0,12	0,09	0,09	0,07

Для оценки эффективности активации и последующей модификации угольных добавок исследовали их сорбционную емкость по отношению к асфальтенам в растворе бензола (таблица 4). Активация добавок приводит к увеличению сорбционной емкости по асфальтенам с 70,1 до 154,3 мг/г. Дальнейшая модификация ведет к увеличению их сорбционной емкости для *Ni/Al* (2:1) до 259,5 мг/г, для *Ni/Fe* (2:1) до 241,8 мг/г. По данным термогравиметрического анализа, активирование исходной добавки приводит к снижению потери массы при температуре 550 °С. Если до активации потеря массы составляла 13,6 масс. %, то после этот показатель снижается до 8,7 масс. %, что указывает на повышение их термостабильности. Модификация угольных добавок оксидами *Ni/Al* и *Ni/Fe* снижает потери их массы при температуре 550 °С до 5,5 и 3,8 масс. %, что позволяет проводить регенерацию при высоких температурах.

Таблица 4 – Сорбционная емкость угольных добавок по асфальтенам

Угольная добавка	Угольная добавка		Модификация активированной угольной добавки			
	исход.	актив.	<i>Ni/Al</i>		<i>Ni/Fe</i>	
			2:1	3:1	2:1	3:1
Сорбционная емкость, мг/г	70,1	154,3	259,5	217,4	241,8	230,7
Потеря массы при 550 °С, масс. %	13,6	8,7	5,5	-	3,8	-

Таким образом, активация в паровоздушной среде при температурах до 800 °С с последующей термообработкой при 400 °С и модификацией оксидами *Ni/Al* и *Ni/Fe* в соотношении 2:1 позволяет получить угольные добавки с наибольшим объемом пор от 10-100 нм, имеющие высокую термическую стабильность и сорбционную емкость по отношению к асфальтенам.

В четвертой главе представлены результаты исследований превращения ТН в процессе низкотемпературного крекинга при температуре 356 °С и давлении 17 МПа в токе азота и субкритического водного флюида (СВФ) в присутствии активированных и модифицированных угольных добавок *Ni/Al* (2:1) и *Ni/Fe* (2:1).

После крекинга тяжелой нефти в токе азота выход жидких углеводородов составляет 81,4 масс. %, что свидетельствует об интенсивно протекающих реакциях деструкции высокомолекулярных углеводородов с образованием газообразных соединений в количестве 15,7 масс. % (рисунок 2). Деструкция компонентов ТН сопровождается реакциями поликонденсации, что приводит к увеличению коксообразных продуктов до 0,44 масс. %.

При крекинге в СВФ выход жидких углеводородов увеличивается до 85,8 масс. %, а выход газов и кокса снижается до 11,3 масс. %. Образование относительно большого количества H_2 указывает на протекающие реакции дегидрирования (рисунок 3). Водород участвует в реакциях гидрирования образующихся при крекинге САВ непредельных соединений с образованием насыщенных углеводородов.

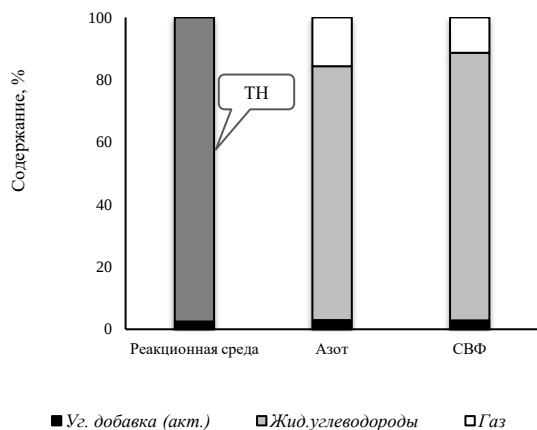


Рисунок 2 – Состав исходной смеси и выход продуктов крекинга ТН с активированной угольной добавкой

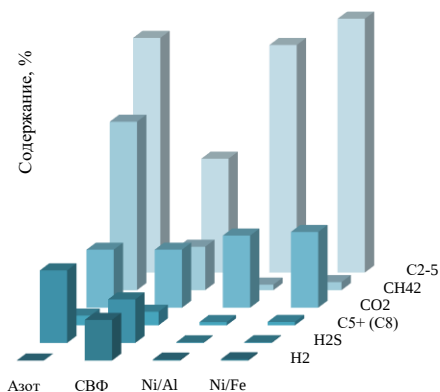


Рисунок 3 – Состав газообразных продуктов крекинга ТН с активированной угольной добавкой

Проведение низкотемпературного крекинга ТН в СВФ приводит к снижению содержания асфальтенов до 3,4 масс. % и увеличению ароматических углеводородов до 48,0 масс. % (рисунок 4). Таким образом, для проведения процесса крекинга ТН с угольной добавкой наиболее подходящей средой является СВФ. Использование модифицированных угольных добавок приводит к увеличению степени превращения асфальтенов, их количество в жидких продуктах крекинга снижается до 0,27 и 0,17 масс. %. При модификации добавки оксидами Ni/Al (2:1) в составе жидкого продукта происходит снижение ароматических соединений с 48 до 40,9 масс. % и увеличение количества насыщенных углеводородов с 21,8 до 55,4 масс. %. При модификации Ni/Fe (2:1) увеличивается количество ароматических углеводородов до 55,8 масс. % и снижается содержание смол до 1,34 масс. %. Наибольшей степенью превращения смол (92 %) и асфальтенов (97 %) отличается добавка, модифицированная Ni/Fe (2:1).

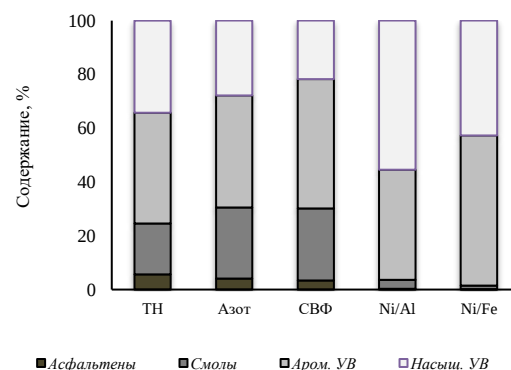


Рисунок 4 – Компонентный состав жидких углеводородов продуктов крекинга ТН с угольной добавкой

Для оценки возможности повторного использования в процессах крекинга отработанных угольных добавок проводили сравнительный анализ различных вариантов их регенерации: экстракцией горячими растворителями (смесь бензола, хлороформа и изопропилового спирта в соотношении 1:1:1); регенерацией в среде СВФ при температуре 400 °С с последующей термообработкой при 550 °С в токе азота. Степень регенерации

оценивали по восстановлению общей площади поверхности (по ВЕТ) и объема пор с размерами 10-100 нм (таблица 5).

Таблица 5 – Характеристики угольной добавки до и после регенерации

Показатели	Активированная угольная добавка	Отработанная угольная добавка	Регенерация	
			Экстракция растворителями	В среде СВФ с термообработкой в токе N_2
Площадь поверхности по ВЕТ, m^2/g	807,5	285,41	295,38	918,82
Объем пор (ВН), cm^3/g	0,17	0,065	0,074	0,124

Регенерация отработанной угольной добавки экстракцией растворителями незначительно меняет общую площадь поверхности и не восстанавливает поровое пространство. В то время как при регенерации в СВФ происходит восстановление общей площади объема пор на 73 %.

С учетом полученных экспериментальных данных предложена блок-схема крекинга тяжелого нефтяного сырья, отличающаяся наличием блоков активации и модификации угольной добавки, а также блоком регенерации отработанной добавки (рисунок 5).

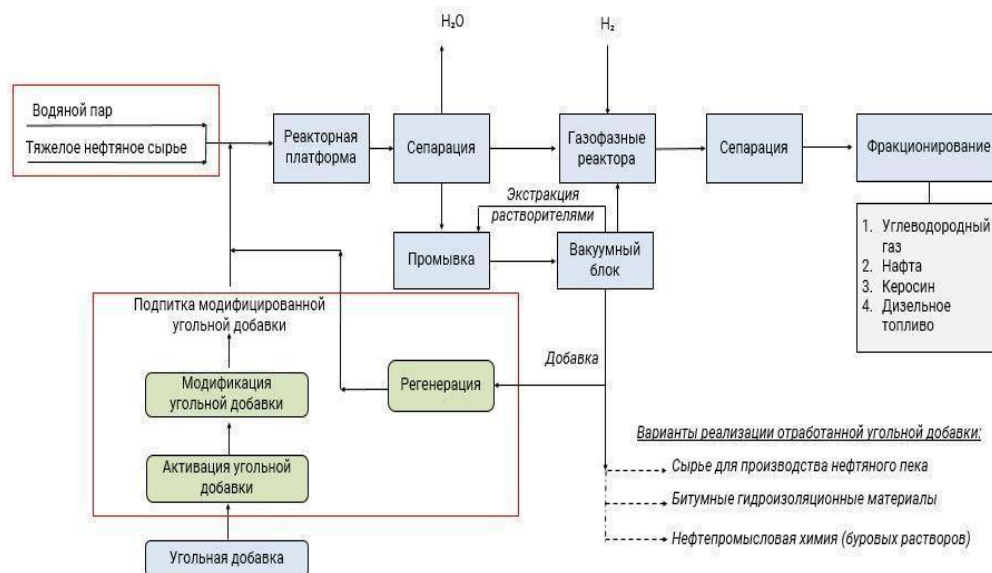


Рисунок 5 – Блок-схема установки крекинга тяжелой нефти

Поступая на установку, тяжелое нефтяное сырье смешивается с водяным паром в соотношении 2:1 и с модифицированной угольной добавкой в количестве 2,5 масс. %. После смешения сырьевой поток направляется на реакторную платформу, где подогревается в печи до температуры 356 °С и далее поступает в реакторный блок. В реакторе протекают реакции крекинга ТН с образованием жидких углеводородов с низким количеством САВ и высоким содержанием насыщенных углеводородов.

Отличительной особенностью предлагаемой схемы является блок регенерации отработанной угольной добавки, позволяющий осуществлять ее рецикл. В результате реализации блок-схемы конечными продуктами являются углеводородный газ, нефть, керосин и дизельное топливо.

В пятой главе представлены результаты исследований влияния модификации угольной добавки оксидами Ni/Fe (2:1) на состав продуктов гидрокрекинга гудрона. Процесс проводили в интервале температур 435–460 °С и давлении 17 МПа, сопоставимых с параметрами промышленных процессов гидрокрекинга (рисунок 6 и 7).

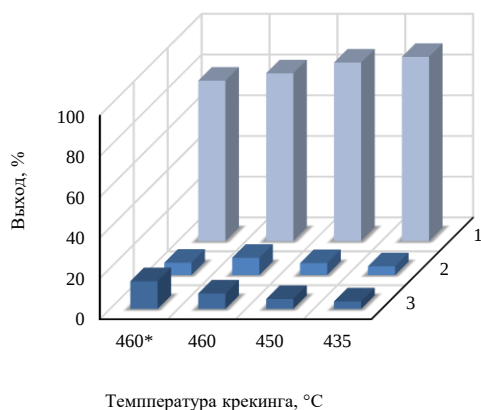


Рисунок 6 – Выход продуктов гидрокрекинга в присутствии исходной (*) и модифицированной угольных добавок: 1) жидкий продукт; 2) газ; 3) твердый остаток (кокс)

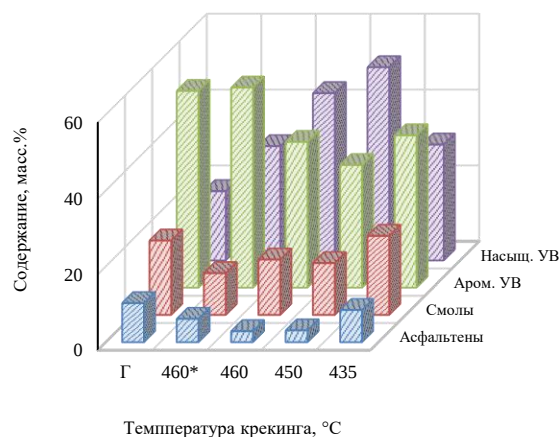


Рисунок 7 – Компонентный состав жидких продуктов гидрокрекинга гудрона в присутствии исходной (*) и модифицированной угольных добавок

С повышением температуры гидрокрекинга с 435 до 460 °C выход жидких продуктов снижается с 90,5 до 82,4 масс. %, а выход газа увеличивается. Использование модифицированной угольной добавки при температуре 460 °C приводит к снижению количества кокса с 13,6 до 7,6 масс. % (рисунок 6) и увеличению выхода светлых фракций, выкипающих в интервале н.к. – 350 °C, до 55,6 масс. %, а при температуре 450 °C - к увеличению конверсии сырья до 91 масс. %, выхода жидких продуктов до 87 масс. % и содержания светлых фракций до 46,9 масс. %. (таблица 6).

Таблица 6 – Сравнительный анализ эффективности крекинга гудрона в атмосфере водорода в присутствии модифицированной угольной добавки Ni/Fe (2:1) и угольной добавки компании СУЭК

Показатели процесса	Угольная добавка модифицированный Ni/Fe (2:1)			Угольная добавка СУЭК
	435	450	460	
Температура, °C:	435	450	460	460*
Конверсия, %	78,7	91,4	95,1	86,3
Выход жидких продуктов, %	90,5	87,7	82,4	78,8
Степень превращения, %:				
- асфальтенов	22,5	72,5	76,2	51,8
- смол	5,7	36,4	37,0	54,1
Содержание светлых фракций в жидких продуктах, н.к.-350 °C, %	37,6	46,9	55,6	41,3

В составе жидких продуктов при температуре 460 °C в присутствии угольной добавки доминируют ароматические углеводороды (52,7 масс. %), модификация добавки приводит к увеличению в их составе насыщенных соединений с 30,0 до 44,1 масс. %. С ростом температуры процесса также наблюдается и увеличение степени превращения смол и асфальтенов до 37,0 и 76,2 % соответственно. Использование модифицированной добавки позволяет снизить температуру процесса с 460 до 450 °C при сохранении высокой степени превращения асфальтенов.

Использование при гидрокрекинге гудрона модифицированной угольной добавки Ni/Fe (2:1) приводит к увеличению выхода жидких продуктов и повышению степени превращения САВ, снижению ароматических и увеличению насыщенных соединений. По результатам выполненной работы получен патент «Способ переработки тяжелой нефти или гудрона».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании были проведены комплексные эксперименты с целью изучения влияния активации угольных добавок и их модификации оксидами на физико-химические свойства и каталитическую активность в процессах переработки тяжелых нефтяных фракций.

1. Показано, что активация угольной добавки паровоздушной смесью при увеличении температуры до 800 °С приводит к увеличению общей поверхности с 398,2 до 712,3 м²/г преимущественно за счет увеличения объема микропор. Последующая термообработка добавки в токе азота при 400 °С приводит к наибольшему образованию мезопор с размерами 10 - 100 нм, сопоставимыми с размерами асфальтеновых ассоциатов. Показано, что активированные угольные добавки, по объему пор от 10-100 нм, превосходят зарубежные аналоги RWE (0,03 см³/г).

2. Модификация угольных добавок оксидами приводит к общему снижению микропор. При соотношении Ni/Al (2:1) и Ni/Fe (2:1) количество пор с размерами 10-100 нм угольной добавки по отношению к исходной увеличивается, что приводит к увеличению сорбционной емкости по асфальтенам. Дальнейшее увеличение соотношений Ni/Al и Ni/Fe до 3:1 приводит к уменьшению объема мезопор и снижению эффективности угольной добавки.

3. Установлено, что проведение процесса низкотемпературного крекинга в субкритическом водном флюиде тяжелой нефти в присутствии угольной добавки, модифицированной Ni/Fe (2:1), способствует наибольшей степени превращения асфальтенов 97 % и смол 92 % в низкомолекулярные соединения. Одновременно снижается образование газов и коксообразных веществ, увеличивается выход жидких продуктов, содержащих большое количество ароматических углеводородов 55,8 масс. %. Модификация угольной добавки Ni/Al (2:1) обеспечивает наибольший выход насыщенных углеводородов, при этом содержание в жидкой фазе ароматических углеводородов составляет 40,9 %.

4. Применение модифицированной угольной добавки оксидами Ni/Fe (2:1) при крекинге гудрона в атмосфере водорода позволяет снизить температуру процесса с 460 до 450 °С с увеличением конверсии до 91 % и выхода жидких продуктов до 87 %, содержащих 46 % светлых фракций.

5. На основании экспериментально полученных данных предложена блок-схема крекинга тяжелой нефти в субкритическом водном флюиде с участием модифицированной угольной добавки, позволяющая получать продукт с низким количеством смолисто-асфальтеновых веществ. На разработанные технологии получен патент «Способ переработки тяжелых нефтей или гудрона» с применением модифицированной угольной добавкой, оксидами никеля и железа.

Результаты исследования могут применяться в подготовке специалистов по нефтепереработке и разработке промышленных проектов для глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков. Дальнейшие исследования предполагается проводить в области изучения каталитической активности модифицированных угольных добавок.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. **Moiseeva (Zaitseva), E.G.** Conversion of high-viscosity oil of Ashalchinsk deposit in the presence of activated carbon and supercritical aqueous fluid / E.G. Moiseeva (Zaitseva), A.I. Lakhova, S.M. Petrov, N.Y. Bashkirtseva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2021. – V. 57. – P. 746-752.
2. **Moiseeva (Zaitseva) E.G.**, Synthesis and investigation of nickel–aluminum oxide catalysts on a carbon support / E.G Moiseeva (Zaitseva), A.S. Il'menskii, K.A. Mishagin, S.M. Petrov, A.I. Lakhova, N.Y. Bashkirtseva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – V. 58. – № 2. – P. 283-288.
3. Пылов, П.А. Применение мультимодального трансформера для прогнозирования выходных параметров насыщенных углеводородных соединений из состава тяжелой нефти в присутствии катализаторов / П.А. Пылов, Р.В. Майтак, **Е.Г. Зайцева** // Труды Института системного программирования РАН. – 2023. – Т. 35. – № 5. – С. 229-244.
4. **Moiseeva (Zaitseva), E.G.** Synthesis and investigation of nickel–aluminum catalyst for treatment of heavy oil residue / E.G. Moiseeva (Zaitseva), R.R. Maksumova, S.M. Petrov, A.G. Safiulina // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2023. – V. 59. – № 1. – P. 28-32.
5. Аглиуллина, И.Д. Исследование Zn-Fe-O смешанных оксидов и их каталитической активности при облагораживании тяжелой нефти в сверхкритическом водном флюиде / И.Д. Аглиуллина, **Е.Г. Зайцева**, С.М. Петров // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26. – № 8. – С. 52-57.
6. **Zaitseva, E.G.** Modification and investigation catalytic activity of coal additive of veba combi cracking (VCC) / S.M. Petrov, N.Y. Bashkirtseva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2024. – V. 60. – № 3 – P. 374-382.
7. Аглиуллина, И.Д. Использование гидрокрекинга при переработке сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения / И.Д. Аглиуллина, М.Ю. Антонова, **Е.Г. Зайцева**, С.М. Петров, Г.П. Каюкова, Н.Ю. Башкирцева // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 6. С. – 23-29.
8. **Зайцева, Е.Г.** Исследование каталитической активности модифицированных углеродных сорбентов / Е.Г. Зайцева, Р.И. Гилязов, Н.В. Котова, С.М. Петров, Башкирцевой, Н.Ю. // Научный журнал «Российское газовое общество». – 2024. – № 2(44). – С. 106-113.
9. **Zaitseva, E.G.** Cracking of resinous-asphaltene extra-heavy oil compounds on the highly developed surface of a coal additive / E.G. Zaitseva, R.I. Gilyazev, Ya.V Onishchenko, A.V. Vakhin, S.M. Petrov, N.Yu. Bashkirtseva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2024. – V. 60. – № 3. – P. 551-558.

Публикации, входящие в реферативную базу Scopus:

10. **Zaitseva, E.G.** Activation of carbon sorbents used in the hydrocracking process of vacuum oil distillation residue / E.G. Zaitseva, A.G. Safiulina., S.M. Petrov // Egyptian Journal of Petroleum. – 2024. – V. 33. – P. 315-327 (Q1 – согласно международной классификации).
11. Petrov, S.M. Investigation of the transformation of organic matter of carbonate deposits of the Semiluksky–Mendymsky horizon under hydrothermal conditions / S.M. Petrov, A.I. Lakhova, **E.G. Moiseeva (Zaitseva)**, A.G. Safiulina // Petroleum. – 2024. – V. 10. – № 2. – P. 216-223. (Q1 – согласно международной классификации).

Патентные документы:

12. Патент RU № 2826743, 16.09.2024 - Способ переработки тяжелой нефти или гудрона // Н.Ю. Башкирцева, С.М. Петров, **Е.Г. Зайцева**.

Публикации в сборниках трудов научных конференций:

13. Башкирцева, Н.Ю. Превращения тяжелой высоковязкой нефти в присутствии породообразующих соединений карбонатных отложений / Н.Ю. Башкирцева, А.Х. Алиев, **Е.Г. Моисеева (Зайцева)** // Нефтепромысловая химия: Материалы VII Международной научно-практ. конф. (XV Всероссийской научно-практ. конференции). – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2020. – С. 129-131.

14. Алиев, А.Х. Превращения тяжелой высоковязкой нефти в присутствии породообразующих соединений карбонатных отложений / А.Х. Алиев, **Е.Г. Моисеева (Зайцева)** // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXII Международной научно-практ. конф. студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. Том 1. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2021. – С. 156-157.

15. Лахова, А.И. Гидротермальное превращение углеводородного флюида Ашальчинского месторождения вблизи сверхкритической точки воды / А.И. Лахова, С.М. Петров, **Е.Г. Моисеева (Зайцева)**, В.С. Балицкий, И.Н. Плотникова, Е.Д. Балицкая // Новые вызовы фундаментальной и прикладной геологии нефти и газа - XXI век : Материалы Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых, посвященной 150-летию академика АН СССР И.М. Губкина и 110-летию академика АН СССР и РАН А.А. Трофимука. – Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2021. – С. 126-129.

16. **Моисеева (Зайцева), Е.Г.** Синтез и исследование алюмоникелевого катализатора на углеродном носителе / Е.Г. Моисеева (Зайцева), А.С. Ильменский, А.И. Лахова // 76-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2022»: тезисы докладов 76-ой Международной молодежной научной конференции. Том 2. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2022. – С. 90-91.

17. **Моисеева (Зайцева), Е.Г.** Конверсия тяжелой высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения в присутствии активного угля и сверхкритического водного флюида / Е.Г. Моисеева (Зайцева), А.И. Лахова, С.М. Петров // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXIII Международной научно-практ. конф. студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Том 2. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2022. – С. 72-73.

18. Угву, Ч. Модификация угольных добавок для процесса VCC / Ч. Угву, **Е.Г. Моисеева (Зайцева)**, А.И. Лахова // Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых. Том 1. – Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – С. 306-308.

19. **Моисеева (Зайцева), Е.Г.** Синтез и исследование алюмоникелевого катализатора на углеродном носителе для переработки высоковязких нефтей / Е. Г. Моисеева (Зайцева), А.С. Ильменский, А.И. Лахова // Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых. Том 1. – Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – С. 262-264.

20. **Моисеева (Зайцева), Е.Г.** Синтез и исследование Al-Ni катализатора для переработки тяжелого нефтяного остатка / Е.Г. Моисеева (Зайцева), С.М. Петров, Н.Ю. Башкирцева // Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков: сборник материалов Международной научно-практ. конференции. – Казань: Издательство «Фэн» Академии наук Республики Татарстан, 2022. – С. 85-89.
21. Chinedu, U. Modification of catalysts for heavy oil processing / U. Chinedu, **E. Moiseeva (Zaitseva)**, S. Petrov // Нефтегазовые горизонты: тезисы докладов четырнадцатого Международного молодежного научно-практ. конгресса. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2022. – Р. 194-195.
22. Угву, Ч. Модификация катализаторов для переработки тяжелой нефти / Ч. Угву, **Е.Г. Моисеева (Зайцева)**, А.И. Лахова, С.М. Петров, А.Б. Абдуллахи, Н.Д. Джефтах // Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса: Материалы XV научно-практ. конф., Итогового заседания техн. платформы и I Научной школы молодых ученых. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2023. – С. 75.
23. **Зайцева, Е.Г.** Исследование удельной поверхности и порового пространства катализатора на углеродном носителе для глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья / Е.Г. Зайцева, С.М. Петров // Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов участников XIX Межд. форума-конкурса студентов и молодых ученых. Том 1. – Санкт-Петербургский горный университет, 2023. – С. 156-158.

*Автор выражает благодарность к.т.н. С.М. Петрову
за помощь в проведении аналитических исследований.*