МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ И ОСВОЕНИЯ НЕДР

Том II

*Труды XXIV Международного симпозиума
имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных,
посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне*

Томск 2020

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ КОБАЛЬТ- И ПОЛИОКСОМОЛИБДАТ-СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМООКСИДНЫХ СИСТЕМ

Х.В. Нальгиева[1,2], С.П. Журавков[3], А.В.Восмериков[2]
Научный руководитель - к.х.н., н.с. А.С. Акимов[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия
[2]Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия
[3]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Первостепенная задача, которая стоит перед отечественной нефтеперерабатывающей промышленностью это ее скорейшая модернизация, направленная на повышение количества вырабатываемых светлых фракций и доведения их качества до необходимых требований с одновременным снижением выхода мазута [5]. Глубина переработки нефти зависит от количества моторных топлив, которая в свою очередь зависит от мощности вторичных процессов. Сырьем для процессов вторичной переработки нефти может выступать следующее тяжелое нефтяное сырье: остатки от атмосферной и вакуумной перегонки (мазут и гудрон соответственно), тяжелые вакуумные газойли, газойли термических процессов. Наличие на нефтеперерабатывающем заводе процессов первичной перегонки нефти позволяет получать глубину не более 60%. Глубина 75-80%, достигается переработкой вакуумного газойля и только переработка тяжелых остатков и гудрона позволяет получить значения 85-90%.

Основными технологиями, позволяющими перерабатывать тяжелое нефтяное сырье различного состава являются следующие процессы: процессы коксования (периодические и непрерывные), каталитического крекинга, гидрокрекинга и гидропереработки (гидроконверсии) с использованием различных каталитических систем и катализаторов. В процессах вторичной переработки в качестве катализаторов чаще всего используют катализаторы на основе соединений переходных металлов (кобальта и/или никеля, молибдена и/или вольфрама). Принципиальным отличием вышеуказанных катализаторов (на основе переходных соединений) от катализаторов на основе металлов платиновой группы (платина, палладий), является сохранение активности в среде (тяжелое нефтяное сырье) с высоким содержанием гетороатомных соединений [2].

Известно, что свойства катализаторов во многом зависят от свойств материала носителя. В качестве носителей для катализаторов нефтепереработки могут быть использованы индивидуальные оксиды или их смеси (оксиды алюминия, титана, магния и.т.д.), алюмосиликаты, цеолиты, композитные и углеродные материалы [3-4]. Несмотря на то, что каталитические системы на основе оксидов кремния, циркония, магния и титана, могут проявлять большую активность в вторичных процессах, наиболее широкое применение находят катализаторы на основе оксида алюминия (γ-Al2O3). Это связано с проявлением следующих свойств у γ-Al2O3: низкая стоимость, термическая стабильность, возможность получения гранул с оптимальным размером, формой и текстурными характеристиками. Значительное влияние на каталитические свойства катализаторов нефтепереработки оказывает состав используемых предшественников активной фазы. Особый интерес представляет использование полиоксомолибдатных соединений (молибденовых синей) в качестве прекурсоров активной фазы. Ранее [1], было показано, что каталитические системы, полученные с использованием молибденовых синей, показывают активность в процессе переработки тяжелого нефтяного сырья. В составе катализаторов вторичных процессов переработки наряду с Mo(W) фигурируют металлы промоторы (Co/Ni). В этой связи, одновременное использование Co-содержащих соединений и молибденовых синей для синтеза каталитических систем является актуальной задачей.

Целью данной работы является синтез и применение алюмооксидных Co- и полиоксомолибдат-содержащих каталитических систем. В качестве носителя для катализаторов использовали γ-Al2O3 полученный в ходе прокаливания порошка псевдобемита (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»). Каталитические системы на основе полученных носителей готовили по традиционным методикам пропитки по влагоемкости. В качестве предшественника Co-содержащего соединения применяли Co(NO3)2*6H2O (ч.д.а.), в качестве предшественника Mo-содержащего соединения использовали молибденовые сини, синтезированные с привлечением метода механоактивации и природного молибденита. Готовые катализаторы сушили при 100 °C и прокаливали при температуре 550 °C. Физико-химические свойства образцов исследовали с помощью следующих методов анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноструктурный анализа (РСА), ИК-спектроскопия, спектроскопия видимой области, сканирующая электронная микроскопия.

В результате исследований синтезирован ряд алюмооксидных Co- и полиоксомолибдат-содержащих катализаторов. Отличительной особенностью синтеза от аналогичных работ является следующий момент – использование в качестве Mo-содержащего прекурсора раствор молибденовых синей. Синтезированные катализаторы были протестированы в термокаталитических и гидрокаталитических процессах переработки тяжелого нефтяного сырья.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Akimov A. S. et al. Processing of heavy residual feedstock on Mo/Al2O3-catalytic systems obtained using polyoxomolybdate compounds //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 597. – №. 1. – С. 012015.

2. Батрышин Р. А. и др. Никель-вольфрам-и никель-молибденсульфидные катализаторы, полученные в порах полимерных ароматических материалов, для гидрирования углеводородов дизельной фракции //Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – №. 7. – С. 745-751.
3. Leonova K. A. et al. Optimal pretreatment conditions for Co–Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylenediamine as a chelating agent //Catalysis Today. – 2014. – Т. 220. – С.327-336.
4. Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головко А.К., Восмериков А.В., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И., Король И.С. Деструкция высокомолекулярных компонентов природных битумов на никельсодержащем мезопористом алюмосиликатном катализаторе // Катализ в промышленности. -2018. - №3. – С.64-71.
5. Ярошенко П.М., Ромаденкина С.Б. Развитие технологии флексикокинг для переработки тяжелых нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. –2009. –№8. –С. 20-23.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ АБСОРБЦИОННОЙ ОСУШКИ ГАЗА РАЗЛИЧНЫМИ АБСОРБЕНТАМИ

Т.Г. Полякова
Научный руководитель - доцент М.В. Мищенко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Помимо непосредственной добычи газа из недр его необходимо подготовить, обеспечить товарное качество, в частности, удалить влагу, которая пагубно влияет на технико-экономические показатели работы установок и способствует образованию кристаллогидратов.

В связи с высокими требованиями к качеству подготовленного газа и ростом влагосодержания для повышения рентабельности добычи технология подготовки газа постоянно совершенствуется и обновляется, в том числе и абсорбционный метод осушки [4].

Целью данной работы является повышение эффективности абсорбционной осушки газа с применением жидких поглотителей (этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль(ТЭГ)) в условиях установки комплексной подготовки газа №5 Ямбургского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ).

В качестве «базовых» параметров схемы в процессе моделирования в «Honeywell UniSim Design» были выбраны реальные технологические параметры УКПГ-5 Ямбургского месторождения: ДЭГ 99% масс., температура контакта 18^{o}С, давление газа 4 МПа, давление в абсорбере 4 МПа, расход гликоля 3 м^3/ч, расход газа 300 тыс. м^3/ч. Состав газа, поступающего на УКПГ, % масс: метан (CH_4) - 98,9%, этан (C_2H_6) – 0,01%, пропан (C_3H_8) – 0,02%, бутан (C_4H_{10}) – следы, диоксид углерода (CO_2) – 0,03%, азот (N_2) -0,7%, гелий (He) – 0,01-0,02%, водород (H_2) – 0,002-0,04%, аргон (Ar) – 0,01-0,03%. Содержание других компонентов пренебрежимо мало [1]. Содержание влаги при моделировании задавалось 2 г/м^3.

При заданных параметрах были получены следующие значения основных показателей: точка росы осушенного газа минус 20,78 ^{o}С; унос ДЭГа с осушенным газом в абсорбере и при регенерации 0,46 кг/ч или 1,53 г/1000 м^3; получены массовые концентрации насыщенного ДЭГа (НДЭГ) – 95,2% и регенерированного ДЭГа (РДЭГ) – 96,5 % .

Сравнение гликолей проводилось при следующих параметрах: давление газа, контактная температура, концентрация и расход осушителя. Показателями эффективности абсорбентов выступали: температура точки росы (ТТР); потери осушителя; простота регенерации насыщенных гликолей.

Влияние давления (рисунок 1). При увеличении давления ТТР осушаемого газа снижается, то есть наблюдается обратно пропорциональная зависимость, что соответствует теоретическим данным.

ДЭГ обеспечивает ТТР в минус 20^{o}С при давлении 4 МПа, ТЭГ при 3,6 МПа, что способствует экономии энергии и ресурсов, потребляемых ДКС при компримировании газа. ЭГ показал себя неэффективным осушителем во всем диапазоне давлений, точка росы в минус 10^{o}С была получена только при давлении 7 МПа, дальнейшее увеличение давления в условиях данного УКПГ не оправдано.

До 4,5 МПа преимущество ТЭГа над ДЭГом легко прослеживается, разница ТТР на этом участке составляет от 2 до 13,5^{o}С при прочих равных условиях. При давлении 4,5 МПа и выше ТЭГ теряет свое преимущество, сначала точки росы сравниваются, а потом ДЭГ начинает осушать газ до более низких точек росы.

Количество уносимого гликоля тоже зависит от изменения давления. Наблюдается обратно пропорциональная зависимость: при увеличении давления потеря гликолей уменьшается, как и в случае с точкой росы газа. При этом на всем промежутке унос ТЭГа меньше примерно в два раза, чем ДЭГа. Унос ЭГа при этом абсолютно не сопоставим со значениями уноса двух других гликолей.

Влияние температуры (рисунок 2). При росте температуры контакта ТТР увеличиается, что негативно сказывается на качестве подготовленного газа. ТЭГ при температурах более 15^{o}С обеспечивает более низкую точку росы, а при температурах ниже 15^{o}С его преимущество перед ДЭГом теряется – это является одной из причин выбора ДЭГа при проектировании северных месторождений России. ЭГ уступает обоим конкурентам на всем интервале температур.

Точка росы ниже минус 20^{o}С (требования СТО Газпром 089- 2010) при осушке ТЭГом достигается при температуре контакта ниже 21^{o}С, в то время как ДЭГ осушает газ до регламентируемой точки росы при температуре контакта 19^{o}С и ниже, ЭГ – лишь при очень низких температурах контакта 0-5^{o}С. Точки росы при использовании ТЭГа на 4-20^{o}С ниже в интервале от 20 до 40 ^{o}С, чем при использовании ДЭГа. В диапазоне 0-15^{o}С ДЭГ осушает на 1-6^{o}С лучше. В диапазоне 15-18^{o}С точки росы примерно равны.