

Резюме проекта, выполненного

в рамках ФЦП

«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

по этапу № 3

Номер Соглашения Электронного бюджета: 075-15-2019-1213, Внутренний номер соглашения 14.578.21.0225

Тема: «Разработка новых технологических решений облагораживания углеводородного сырья, минимизирующих или исключаящих образование отходов и негативного воздействия на окружающую среду»

Приоритетное направление: Рациональное природопользование (РП)

Критическая технология: Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе

Период выполнения: 26.09.2017 - 30.06.2020

Плановое финансирование проекта: 90.00 млн. руб.

Бюджетные средства 45.00 млн. руб.,

Внебюджетные средства 45.00 млн. руб.

Получатель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет"

Индустриальный партнер: Общество с ограниченной ответственностью "ГИРС-сервис"

Ключевые слова: Экстрактивное облагораживание дизельных фракций, окислительное обессеривание, сульфоны, сульфоксиды

1. Цель проекта

Цель выполнения ПНИЭР - создание отечественной конкурентоспособной ресурсосберегающей технологии облагораживания различных видов углеводородного сырья для минимизации образования отходов при переработке и выделения сероорганических и полиароматических соединений в качестве ценных продуктов.

В связи с поставленной целью возник ряд задач:

- разработать и экспериментально апробировать безотходные, экологически безопасные технологии экстрактивного облагораживания дизельной фракции и легкого газойля вторичных процессов нефтепереработки с целью снижения содержания полиароматических и гетероциклических соединений за счет их выделения в качестве продуктов;
- разработать технологические решения по безводородному способу переработки тяжелого углеводородного сырья, в т.ч. с высоким содержанием серы, с выделением практически важных продуктов (сульфоны, сульфоксиды).

Научно-технические результаты, полученные в ходе работы, смогут обеспечить создание новых технологических решений по облагораживанию углеводородного сырья, минимизирующих образование отходов и негативное воздействие на окружающую среду.

2. Основные результаты проекта

Основные результаты ПНИЭР:

- 1) Разработан новый экстракционный метод облагораживания дизельной фракции (ДФ), основанный на использовании гелей шитых селективных полимеров с селективными растворителями. Степень обессеривания ДФ 50,2 % (за два цикла экстракции).
- 2) Разработан метод селективной экстракции эфиром трехфтористого бора, позволяющий селективно и с малым соотношением экстрагент/нефтепродукт (1:10) эффективно извлекать полиароматические и гетероциклические соединения.
- 3) Проведены работы по экстракции серосодержащих соединений с применением координирующих с солями металлов полярных органических растворителей, а так же с применением ионных жидкостей.
- 4) Предложены новые перспективные комплексообразующие соединения на основе трифторацетатов переходных металлов. Степень обессеривания дизельной фракции составила 75 %, при использовании в качестве экстракционных систем 1,3-бутил-2-метилимидазолий бромид с $\text{Cu}(\text{TFA})_2$, массовое отношение экстрагент : сырье 1:2, температура 20°C; более 90 % (два цикла) при использовании в качестве экстракционных систем ДМФА с раствором $\text{Mn}(\text{TFA})_2$, массовое отношение экстрагент : сырье 2:1, температура 20°C.

Проведены экспериментальные исследования процесса окислительного обессеривания тяжелого углеводородного сырья в

присутствии перекиси водорода с использованием в качестве катализатора: оксидгидроксида железа, степень обессеривания нефти составила 73,2 % при осуществлении процесса при температуре 50°C продолжительности процесса 90 минут; диоксида титана с нанесенными совместно никелем и кобальтом, степень удаления серы для мазута 77,9 %, для нефти – 70,2 %; солей переходных металлов (CoCl_2 , MnCl_2 , CuCl_2 , CoTFA), степень удаления серы из мазута 88,5 %, с нефти – 76,3 %; технического углерода с нанесенными совместно никелем и кобальтом, использование которого позволило достичь высоких степеней удаления серы 98 и 73,7 % из мазута и нефти, соответственно.

Разработанная технология безводородной переработки тяжелого углеводородного сырья обеспечивает высокую степень обессеривания более 90 %, массовая доля образующихся отходов менее 2 %.

3. Охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности (РИД), полученные в рамках прикладного научного исследования и экспериментальной разработки

Патент № 2666362 на изобретение «Способ очистки нефтепродуктов от серосодержащих и ароматических углеводородов» от 07.09.2018 г., заявка на получение изобретения от 18.12.2017 г. № 2017144235;

Патент № 2673539 на изобретение «Способ очистки дизельного топлива от серосодержащих соединений» от 28.11.2018 г., заявка на получение изобретения от 02.07.2018 г. № 2018123940;

Патент № 2680145 на изобретение «Способ каталитического фотоокисления серосодержащих органических веществ» от 18.02.2019 г., заявка на получение изобретения от 15.06.2018 г. № 2018121780;

Патент № 2708629 на изобретение «Способ обессеривания тяжелого нефтепродукта с применением микроволнового излучения» от 10.12.2019 г., заявка на получение изобретения от 30.05.2019 г. № 2019116766;

Ноу-хау «Способ десульфуризации тяжелых нефтяных остатков», приказ ТГУ № 1149/ОД от 03.12.2018 г.;

Ноу-хау «Десульфуризация нефти», приказ ТГУ № 659/ОД от 04.06.2019 г.;

Ноу-хау «Способ десульфуризации мазута», приказ ТГУ № 658/ОД от 04.06.2019 г.

4. Назначение и область применения результатов проекта

Наибольшее распространение для удаления серы из дизельного топлива получил метод гидроочистки на твердофазных катализаторах. Однако процессы гидроочистки для мини НПЗ, не имеющих установок каталитического риформинга, нерентабельны. Одним из альтернативных методов повышения качества дизельного топлива является экстракционное облагораживание. Однако и процесс экстракционного облагораживания не лишен недостатков: большие объемы используемых экстрагентов, дополнительные энерго- и экономические расходы на процессы их регенерации, потери очищенных нефтепродуктов при уносе их экстрагентом и т.д. Поэтому возникает необходимость в устранении перечисленных недостатков за счет создания экстрагентов (экстракционных систем), которые позволяли бы очистить нефтепродукты до предъявляемых требований и устранили бы или свели к минимуму имеющие минусы процесса экстракционного облагораживания. Такими экстрагентами (экстракционными системами) являются модифицированные экстракционные системы и твердые импрегнированные экстрагенты. Экстракционные системы такого рода займут определенное положение при очистке дизельной фракции, поскольку одни из них получены на основе хорошо известных органических растворителей (ДМФА, ДМСО и др.), которые применяются для очистки, другие упростят процесс транспортировки самих экстрагентов, за счет нахождения их в твердом виде.

По мере истощения крупнейших месторождений легкого и малосернистого углеводородного сырья будет увеличиваться доля добываемых и перерабатываемых тяжелых высокосернистых нефтей и газовых конденсатов. Для удаления сернистых соединений из углеводородных фракций можно использовать безводородные способы удаления сернистых соединений, из которых наиболее перспективным представляется окислительное обессеривание. Процесс окислительного обессеривания тяжелого нефтяного сырья был проведен с солями переходных металлов и технического углерода с совместно нанесенными никелем и кобальтом, удалось достичь высокой степени очистки тяжелого углеводородного сырья от серы. Кроме того, в ходе проведения процесса окислительного обессеривания тяжелого нефтяного остатка было исследование влияния микроволнового излучения на сам процесс окисления, которая способствует сокращению времени процесса обессеривания от часов до нескольких минут. Такое значительное сокращение времени процесса ведет к снижению энергозатрат процесса, а следовательно к сокращению экономических расходов. Предложенные каталитические системы для процесса обессеривания нефти и тяжелого нефтяного остатка могут быть востребованы как на крупных НПЗ, так и на мини-НПЗ, поскольку данные катализаторы обладают доступной ценой, процесс их изготовления достаточно прост, и могут быть многократно использованы в процессе обессеривания углеводородного сырья.

5. Эффекты от внедрения результатов проекта

Внедрение в промышленность описанных в работе методов по обессериванию углеводородного сырья от соединений серы позволит получать качественные продукты при сниженных энергетических и экономических затратах, снизить отрицательное техногенное воздействие на окружающую среду и удовлетворить потребности населения в высококачественных нефтепродуктах (дизельное топливо, топочный мазут).

6. Формы и объемы коммерциализации результатов проекта

Анализ тенденций развития рынка показал, что продукция, планируемая к созданию с применением РИД займет исключительное

положение на рынке, поскольку отвечает спросу и основным тенденциям рынка. Разработанные способы обессеривания нефти и нефтепродуктов в основном будут востребованы на мини-НПЗ. Это обусловлено проведением модернизации НПЗ за счет увеличения глубины переработки нефти, а поскольку степень переработки на мини-НПЗ составляет в среднем 50%, то для закрепления на рынке необходимо внедрение технологий переработки нефтяных фракций, которые были бы энергетически и экономически выгодными и имели минимальную экологическую нагрузку. Поэтому разработанные подходы в осуществлении процесса облагораживания углеводородного сырья весьма привлекательны и имеют высокую степень вероятности прижиться на рынке. Продукты окисления нефтяных сульфидов - сульфоксиды и сульфоны имеют многоцелевое применение (экстрагенты для выделения редких и благородных металлов, растворители и др.) и спрос на них неизменно растет. Применение полученных результатов в ходе реализации проекта приведут к уменьшению отходов при облагораживании нефтяных фракций за счет выделения окисленных серосодержащих соединений, уменьшению себестоимости производства нефтепродуктов за счет снижения эксплуатационных расходов на их очистку. Таким образом, перспективы коммерциализации результатов проекта, полученных в ходе выполнения ПНИЭР, очень высоки.

7. Наличие соисполнителей

На 3-ем этапе ПНИЭР привлекался соисполнитель - Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Реагенты Сибири» для выполнения составных частей работы по проведению экспериментальных исследований процесса безводородной переработки тяжелого углеводородного сырья.

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет"

Начальник научного управления

(должность)

(подпись)

Краснова Т.С.

(фамилия, имя, отчество)

Руководитель работ по проекту

Старший научный сотрудник

(должность)

(подпись)

Анриенко О.С.

(фамилия, имя, отчество)

М.П.