

В ходе выполнения проекта по Соглашению о предоставлении субсидии **от 8 августа 2014 г. № 14.607.21.0051** с Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка основ комплексной технологии каталитической переработки нетрадиционной нефти керогенсодержащих пород в жидкие углеводороды» на этапе № 1 в период с 20.08 2014 г. по 31.12.2014 г. выполнялись следующие работы:

По п.1.1. ПГ Аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы в области методов и технологий переработки нетрадиционных видов углеводородного сырья (тяжелые нефти, битуминозные породы и углеродистые сланцы, керогенсодержащие породы и др.) для получения синтетической нефти - не менее 15 научно-информационных источников за период 2009 – 2014 гг. с обоснованием и выбором направления исследований и способов решения поставленных задач.

По п. 1.2. ПГ Проведение патентных исследований по ГОСТ 15.011-96 в области методов и технологий переработки нетрадиционных видов сырья в синтетическую нефть с 2004 по 2014 гг.

По п.1.3. ПГ Проведение исследований (по существующим методикам на стандартном лабораторном оборудовании) влияния на керогенсодержащие породы физических воздействий (электромагнитное излучение, ультразвук) в различных дисперсионных средах.

По п. 1.4. ПГ Нарботка 4 типов каталитических добавок и модификаторов для получения синтетической нефти из керогенсодержащих пород (весом не менее 1 г каждая) на стандартном лабораторном оборудовании по существующим методикам.

По п. 1.5. ПГ Выполнение работ по обоснованию, выбору и приобретению комплектующих для изготовления экспериментального образца установки по переработке нестандартных видов сырья в синтетическую нефть.

По п. 1.6. ПГ Разработка комплексной методики физико-химического анализа керогенсодержащих пород, включающей в себя анализ химического и фазового составов, содержания керогена и углеводородов для дальнейшей разработки основ технологии получения синтетической нефти.

По п. 1.7. ПГ Нарботка трех типов катализаторов для окислительного обессеривания синтети-ческой нефти в количестве не менее 1 г каждого.

По п. 1.8. ПГ Разработка принципиальной технологической схемы процесса переработки керогенсодержащих пород в синтетическую нефть.

При этом были получены следующие результаты:

По п.1.1. ПГ: Выполнен аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы в области методов и технологий переработки нетрадиционных видов углеводородного сырья (тяжелые нефти, битуминозные породы и углеродистые сланцы, керогенсодержащие породы и др.) для получения синтетической нефти. Обзор включает 135 источников, 60 из которых относятся к периоду 2009 – 2014г.г. Установлено, что наиболее перспективным методом переработки твердых керогенсодержащих пород является процессих каталитического превращения в среде водорода с использованием физической обработки сланцев для интенсификации массообмена.Сочетание указанных методов должно существенно увеличить конверсию керогена в синтетическую нефть и улучшить качество получаемой нефти.

Перспективными целесообразным в этой связи представляется использование в рамках одной технологии сочетания нескольких технологических решений: физических воздействий на материнскую породу и кероген (например, электромагнитными полями различной частоты или ультразвуком), использование гидрокрекинга для обогащения сырья водородом и получения синтетической нефти с высоким содержанием светлых фракций, дополнительных реакций для

удаления сераорганических соединений. В результате были выбраны следующие направления исследований:

А) изучение влияния ряда физических воздействий при термической и гидрокаталитической переработке сланцев на выход продуктов в этих процессах. Для отработки такого воздействия создается специальная установка, обеспечивающая возможность высокотемпературной экстракции различными растворителями компонентов керогена и продуктов его пиролиза в электромагнитном поле или при ультразвуковом воздействии;

Б) исследование возможности гидрокрекинга керогенсодержащих материалов при различных давлениях водорода как в присутствии самой материнской породы как катализатора, так и при использовании добавок. Сам процесс предполагается проводить как с применением углеводородных растворителей в качестве дополнительной среды, так и непосредственно с использованием сланцев. Для этого будет создан модуль для гидрокрекинга сланцев, который далее будет интегрирован в установку волнового воздействия. В результате будет повышена эффективность обоих процессов.

Г) исследование и подбор дополнительных катализаторов для гидрооблагораживания и обессеривания полученной нефти. Будут подобраны соответствующие каталитические системы и проведена оптимизация процессов.

По п.1.2. ПГ: Проведены патентные исследования по ведущим странам (США, Европейские патенты, Международные заявки) и по РФ (СССР) в области методов и технологий переработки нетрадиционных видов сырья в синтетическую нефть с 1999 по 2014 гг, проанализировано 54 охранных документа. Обзор охранных документов показал, что существующие в настоящее время процессы переработки нетрадиционных нефтяных ресурсов, и, в частности, керогенсодержащих пород путем термического крекинга проводимого при температурах 300-520 °С характеризуются низкой степенью извлечения углеводородов из твёрдого сырья из-за неизбежного образования значительного количества кокса (как правило 50-60% от всего углерода), а также низкими выходами жидких углеводородов вследствие нежелательного газообразования, а при использовании кислорода – еще и образования углекислого газа. В связи с этим в мире проводятся научные исследования, основным направлением которых является увеличение выходов светлых фракций. Для битуминозных нефтей наилучший эффект в этом случае дают наноразмерные катализаторы на основе соединений шестой группы. В то же время, при пиролизе керогенсодержащих пород, эффективность технологий, которые используют водород или доноры водорода недостаточна из-за отсутствия дополнительных компонентов – катализаторов. В результате указанные технологии дают увеличение выхода по сравнению с обычным пиролизом на 20-50%, но его величина (до 60% от потенциального состава) и качество получаемых продуктов также оказываются недостаточными. Еще один способ повышения степени извлечения углеводородов – применение различных видов волновых воздействий на сырье. Таким образом, сделан вывод о том, что для увеличения выхода жидких продуктов используемые технологии должны носить комплексный характер и включать в себя как процессы максимально эффективного выделения керогена из материнской породы (за счет использования физических воздействий) и каталитического превращения его в синтетическую нефть, гидрокрекинга с получением жидких углеводородов и удаления значительной части гетероатомов.

По п. 1.3. ПГ. Проведены исследования влияния на керогенсодержащие породы физических воздействий (электромагнитное излучение, ультразвук) в различных дисперсионных средах. Установлено, что воздействие позволяет достигать прироста выхода синтетической нефти от 20 до 90% в условиях ретортинга при относительно низких температурах.

По п. 1.4. ПГ: Изготовлены 5 типов каталитических добавок (модификаторов) для получения синтетической нефти из керогенсодержащих пород, а именно: ацетилацетонат

молибдена (IV), тетрамолибдат(VI) аммония, нафтенат кобальта(II), оксалат кобальта (II) и нафтенат железа (II) (весом от 2,3 до 4 г каждая).

По п. 1.5. ПГ: Выполнены работы по обоснованию, выбору и приобретению комплектующих для изготовления экспериментального образца установки по переработке нестандартных видов сырья в синтетическую нефть. В итоге, для изготовления экспериментального образца установки выбраны для приобретения следующие комплектующие:

- насос для перекачки вязких жидкостей BlueShadow 40P - для подачи вязкого сырья в реактор;

- химический реактор GSH-0.15 L - для проведения экспериментов по получению синтетической нефти из кероген содержащего сырья, в том числе, под давлением водорода;

- хроматограф «Кристаллюкс-4000М» для анализа реакционных смесей и продуктов реакций, оценки выходов, состава и качества получаемой синтетической нефти; определения детального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии

- вентили игольчатые в комплекте с обжимными кольцами и гайками для обеспечения технологическими газами реакторов высокого давления.

- термостат циркуляционный BT52 для поддержания температуры реактора обессеривания.

По п. 1.6. ПГ: При разработке комплексной методики физико-химического анализа керогенсодержащего сырья был проанализирован опыт, накопленный при анализе различных видов ископаемого сырья, содержащего органические компоненты, как в России, так и за рубежом. Добываемая керогенсодержащая порода требует до проведения аналитических операций тщательного измельчения породы до размера гранул около 0,25 мм. Для извлечения органической части измельченная порода подвергается экстракции полярными или слабополярными растворителями, предпочтительно хлороформом, как наиболее универсальным. Применение других растворителей – ацетона, смеси спирта с бензолом и др. – не позволяет достичь такой степени извлечения РОВ, как с использованием хлороформа. Далее для выделения НОВ, пригодного для термического воздействия и получения из него синтетической нефти, необходимо отделение от остатков после экстракции неорганической части, состоящих из карбонатных, силикатных, сульфатных и пиритоподобных пород. Такое отделение необходимо проводить, используя кислоты, из которых наиболее пригодны соляная и фтористоводородная (плавиковая). Действием этих кислот можно перевести в растворимое состояние карбонатные и силикатные составляющие, оставшиеся сульфатные и пиритные компоненты не оказывают существенного влияния на процесс термической переработки керогена. Для определения содержания в остатке остаточной серы используют различные методы, которые изложены в методике для каждого вида серосодержащих компонентов По п. 1.7.

ПГ: Изготовлены 3 типа катализаторов для окислительного обессеривания фракций синтетической нефти:

- на основе молибдата натрия с добавлением ацетона (№ 1) в количестве 3 г – будет применяться для обессеривания легких фракций;

- на основе молибдата натрия с добавлением серной кислоты (№ 2) в количестве 3 г – для обессеривания фракции вакуумного газойля;

- на основе сульфата меди с использованием озона (№ 3) в количестве 4 г – для обессеривания нефтяных фракций с высоким содержанием серы.

По п. 1.8. ПГ: Разработана принципиальная технологическая схема процесса переработки керогенсодержащих пород в синтетическую нефть. Процесс включает в себя 4 технологические стадии *ТП1 – ТП4*. На *стадии ТП1* керогенсодержащее сырьё измельчается и диспергируется в подходящей дисперсионной среде, после чего подается на *стадию ТП2* в узел активации, где подвергается волновому воздействию. Затем активированное сырьё направляется в реакторный блок на *стадию ТП3*, где проводится процесс высокотемпературного гидрокрекинга.

Перед попаданием на эту стадию к сырью подмешиваются соответствующие газы (азот, водород или воздух) и, при необходимости, каталитические добавки и /или модификаторы. После завершения процесса гидрокрекинга, газообразные продукты направляются в аналитический блок для анализа, а жидкие фракции (синтетическая нефть) направляются в реактор окислительного обессеривания на *стадиюТП4*. Туда же подаются окислитель и катализатор окислительного обессеривания. После завершения окислительного процесса газообразные продукты удаляются из реактора, а жидкая фаза направляется в аналитический блок для анализа.

Задачи, поставленные на первом этапе, выполнены полностью.

Комиссия Минобрнауки России признала обязательства по Соглашению на отчетном этапе исполненными надлежащим образом (Акт №1 от 08.05.2015)