

УДК 66.926

ТЕРМОЛИЗ АСФАЛЬТА ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

© 2024 г. А. В. Шумовский^{1, *}, Е. Г. Горлов^{1, **}, А. С. Котов^{2, ***}

¹ФГУП Институт горючих ископаемых — научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых (ФГУП ИГИ) Москва, 119071 Россия

²ООО “Винсон Инжиниринг”, 123610 Москва, Россия

*e-mail: a.shumowsky@yandex.ru

**e-mail: gorloveg@mail.ru

***e-mail: anatoly.kotov@hotmail.com

Поступила в редакцию 25.05.2024 г.

После доработки 25.05.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

Представлены результаты исследования процесса термоконверсии (термолиза) асфальта деасфальтизации в присутствии природных цеолитов. Так как клиноптилолит является наиболее распространенным типом природных цеолитов России, в случае внедрения предлагаемого процесса в промышленности он будет обеспечен цеолитом в требуемых объемах. Подобраны условия, при которых наблюдалась наиболее интенсивная конверсия сырья с образованием значительных количеств бензиновых и дизельных фракций, причем выход светлых продуктов зависит от силикатного модуля цеолита: он увеличивается с повышением модуля. Механическая обработка клиноптилолита способствует повышению его каталитической активности в процессе термолиза асфальта.

Ключевые слова: термолиз, природные цеолиты, клиноптилолит, асфальт деасфальтизации, механическая обработка, каталитическая активность

DOI: 10.31857/S0023117724030109 EDN: NBSOE

ВВЕДЕНИЕ

Деасфальтизация тяжелых нефтяных остатков углеводородными растворителями используется для выделения масляных фракций нефти, которые применяются в качестве основы для производства моторных, авиационных, цилиндровых, трансмиссионных, компрессорных и других масел. Асфальт, получаемый в процессе деасфальтизации, является трудно перерабатываемым нефтяным остатком, так как технологии его переработки сложны и энергоемки, требуют использования специальной аппаратуры и большого расхода водорода (например, процесс гидрокрекинга под высоким давлением водорода для получения светлых нефтепродуктов [1,2]). В связи с этим представляют практический интерес исследования в области разработки альтернативных технологий переработки асфальта деасфальтизации в ценные нефтепродукты, например, во фракции бензина и дизельного топлива. Очевидно, что решение этой задачи будет способствовать решению общей задачи

нефтепереработки — повышению глубины переработки нефти.

В работе представлены результаты исследования процесса термоконверсии (термолиза) в присутствии природных цеолитов асфальта, полученного в процессе деасфальтизации гудрона пропаном на установке С-200 комплекса масел и парафинов КМ-2 ПАО “СЛАВ-НЕФТЬ-ЯНОС”.

Наибольшее распространение среди термических методов рекомбинации сложных высокомолекулярных компонентов нефти получил именно термолиз — процесс разрушения исходной структуры органического вещества за счет деструкции химических связей, обусловленной нагревом образца до температуры, обеспечивающей достаточную энергию для разрыва связей между атомами [3]. Для практического использования в качестве катализаторов термолиза представляют интерес природные цеолиты, которые доступны и существенно дешевле, чем цеолиты синтетические.

Таблица 1. Физико-химические свойства асфальта

Показатель	Асфальт
Плотность при 20°C	1120
Вязкость структурная при 100°C, Пас	7.2
Содержание, мас. %:	
асфальтены	12.0
H ₂ O	Нет
механические примеси	0.11
Начало кипения, °C	947
Элементный состав, мас. %:	
C	86.9
H	11.42
S	2.20
N	0.42
O	Не определено

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ АСФАЛЬТА И ЦЕОЛИТОВ

Характеристики использованного в исследовании асфальта представлены в табл. 1. Известно, что природные цеолиты, и в частности клиноптилолит, проявляют каталитическую активность в реакциях превращения углеводородов [4–6]. Для исследований в данной работе в качестве активирующих (катализирующих) добавок были выбраны природные цеолиты клиноптилолитовой структуры основных промышленных месторождений России, так как клиноптилолит является наиболее распространенным типом природных цеолитов.

По состоянию на 01.01.2019 г. Государственным балансом запасов полезных ископаемых по Российской Федерации учтены 18 месторождений цеолитов с суммарными балансовыми запасами 799 млн т. В промышленных масштабах разрабатываются четыре месторождения: Хотынецкое (Орловская обл.), Хонгуруу (Респ. Саха, Якутия), Шивыртуйское и Холинское (Забайкальский край). Суммарная добыча цеолитов составляет 49 тыс. т/год [7]. Следовательно, в случае внедрения предлагаемого процесса в промышленности, он будет обеспечен цеолитом в требуемых объемах.

Природные цеолиты содержат в своем составе значительные количества примесей, что снижает их фазовую чистоту: как видно из табл. 2, содержание клиноптилолитовой фазы в исследованных образцах составляет 57–69 мас. %. Дериватографические исследования цеолитов выполнялся на дериватографе системы Паулик – Паулик и Эрдеи. Анализ результатов дифференциального термического анализа (ДТА) природных цеолитов (табл. 3) показал различие в характере их термического разложения, которое можно объяснить неодинаковым содержанием в них примесей нецеолитного характера. На термогравиметрических кривых всех исследованных образцов, помимо интервала удаления влаги, наблюдались три характерных интервала потери массы: до 650°C, от 650 до 750°C и выше 750°C, с максимумами

Таблица 2. Физико-химические свойства природных клиноптилолитов

№	Месторождение	Технический анализ, %		Содержание основных компонентов, %			Содержание клиноптилолита, %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , мольн.	Плотность, кг/м ³
		W ^a	A ^c	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
1	Хотынецкое	10.2	81.0	58.1	28.6	3.2	67	3.4	2400
2	Холинское	2.4	77.8	49.3	18.4	2.8	69	4.5	2620
3	Шивыртуйское	1.0	86.0	57.5	16.4	6.7	66	5.9	2420
4	Хонгуруу	2.1	74.5	47.5	11.9	5.1	57	6.6	2410

Таблица 3. Количественная оценка результатов термогравиметрического анализа цеолитов при термообработке в окислительной среде (воздух)

Цеолит	W ^a , %	T ¹ _{макс} , °C	V ¹ _{макс} , %/мин	ΔG ¹ , %	T ² _{макс} , °C	V ² _{макс} , %/мин	ΔG ² , %	T ³ _{макс} , °C	V ³ _{макс} , %/мин	ΔG ³ , %	Общая потеря массы при 900°C
№ 1	3.00	520	0.50	4.0	680	0.88	4.75	790	2.25	8.25	20.0
№ 2	2.25	510	0.17	3.75	710	0.75	4.75	815	2.25	13.25	24.0
№ 3	1.75	500	0.42	6.0	670	0.38	2.75	780	0.62	2.5	13.0
№ 4	4.00	510	0.50	4.75	640	0.25	1.25	810	0.25	1.00	11.0

Затем, с учетом выявленных технологических параметров, опыты проводили на пилотной установке в проточных условиях, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Приготовленную суспензию нефтяного остатка и цеолита загружали в дозатор 1, обеспечивающий непрерывность подачи суспензии в реактор 3. Суспензия по мере продвижения постепенно нагревалась в печи 2 до температуры реакции и поступала в реактор 3, где осуществлялась изотермическая выдержка. Реактор имел два объема — 4 л жидкая фаза, 2 л — газовая. Температура поддерживалась нагревом реактора снаружи печью с электрообогревом. По мере образования продуктов термолитиза парогазовый поток удалялся в холодный сепаратор, где при охлаждении частично конденсировались продукты реакции. Не сконденсировавшиеся газообразные продукты сбрасывались в холодный сепаратор низкого давления. В этом аппарате за счет сброса реакционного давления до атмосферного частично конденсировались также жидкие продукты.

Холодный газ доохлаждался в холодильнике 10 до комнатной температуры и удалялся через газовые часы 9. Периодически газ отбирался на анализ. Нижний поток из реактора 3 периодически через вентиль выгружался в холодный сепаратор высокого давления 4, из которого затем поступал в приемник 7, где осуществлялся отбор продуктов реакции. Сконденсировавшиеся дистиллятные фракции через вентиль перио-

дически собирали в приемник 8. Потоки из приемников 7, 8 и сепаратора 6 (жидкие продукты реакции) смешивали, центрифугированием отделяли от них цеолит, гомогенизировали и анализировали.

С целью выявления оптимальных условий проведения процесса термokatалитической переработки асфальта для получения максимального выхода светлых продуктов в присутствии природных клиноптилолитов изучено влияние температуры термолитиза и времени изотермической выдержки. Полученные результаты приведены в табл. 4 и 5. Термokatалитическая де-струкция асфальта в присутствии природных клиноптилолитов, добавленных в реакционную смесь в количестве 5 мас. %, протекает весьма интенсивно, о чем свидетельствует выход светлых фракций, который достигает 40–41 мас. %. При этом коксообразование невелико (3–5 мас. %), а весь кокс отлагается на частицах цеолита без образования наслоений на стенках аппаратов.

Настоящие исследования показали, что кокс на цеолитах в отличие от кокса на зольных остатках, полученных при термохимической переработке гудрона со сланцами [8], представлен либо в виде отложений на поверхности зерен (толщина пленок от 10 до 30 мкм), либо в виде отдельных плотных агломератов (до 100–150 мкм), в которых кристаллы цеолита находятся в виде включений. При этом коксовые остатки анизотропны и сложены из структур доменного типа и крупных мозаик. Это

Таблица 4. Влияние температуры на термолитиз асфальта деасфальтизации (60 мин, 5 мас. % цеолита)

Показатель	Температура изотермической выдержки, 0°С			
	390	415	425	435*
Природный цеолит № 2				
Выход, мас. %:				
газ	3.1	5.3	6.1	7.5
н.к. — 180°С	4.3	16.2	18.3	19.1
180–360°С	5.1	23.9	28.3	34.6
> 3600°С	87.5	54.6	47.3	38.8
Выход светлых дистиллятов, %	9.4	40.1	46.6	53.7
Коксообразование, мас. %	2.1	4.8	5.3	7.6
Природный цеолит № 3				
Выход, мас. %:				
газ	4.0	5.1	6.4	8.1
н.к. — 180°С	6.5	14.9	19.9	21.1
180–360°С	7.9	26.4	30.1	32.9
> 360°С	81.6	53.6	43.6	37.9
Выход светлых дистиллятов, мас. %	14.4	41.3	50.0	54.0
Коксообразование, мас. %	2.9	5.3	5.9	7.9

* Наблюдалось образование наслоений на стенках реактора.

Таблица 5. Влияние времени изотермической выдержки на термолиз асфальта деасфальтизации в присутствии природных цеолитов (415°С, 5 мас. % цеолита)

Показатель	Время изотермической выдержки, мин			
	15	30	45	60
Природный цеолит № 2				
Выход, мас. %:				
газ	2.0	4.1	4.6	5.3
н.к. –180°С	4.8	6.5	12.3	16.2
180–360°С	8.8	17.1	20.4	23.9
>360°С	84.4	72.3	62.7	54.6
Выход светлых дистиллятов, мас. %	13.6	23.6	32.7	40.1
Коксообразование, мас. %	2.1	2.9	3.5	4.8
Природный цеолит № 3				
Выход, мас. %:				
газ	2.1	4.5	4.7	5.1
н.к. –180°С	5.1	9.5	11.0	14.9
180–360°С	9.2	20.4	25.6	26.4
>360°С	83.6	65.6	58.7	53.6
Выход светлых дистиллятов, мас. %	14.3	29.9	36.6	41.3
Коксообразование, мас. %	2.3	3.2	4.7	5.3

свидетельствует об ином химизме образования кокса, поскольку в присутствии цеолитов процесс протекает по карбоний-ионному механизму.

Из полученных данных также видно, что выход светлых продуктов (бензиновой и дизельной фракций) при переработке асфальта деасфальтизации зависит от его силикатного модуля (мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите): он заметно повышается с повышением модуля. Это подтверждает ранее найденные закономерности изменения каталитической активности природных и синтетических цеолитов в зависимости от модуля: она повышается в реакциях превращений углеводородов. Так, в работе [9] показано, что даже при небольшом увеличении отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе фожазита от 4.6 до 5.1, его активность в крекинге возрастает почти вдвое.

Каталитическая активность использованных клиноптилолитов возрастала в ряду: № 1 < № 2 < № 3 < № 4, что, вероятно, соответствует росту их кислотной силы.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ
МЕХАНОАКТИВАЦИИ КЛИНОПТИЛОЛИТА
НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТА
ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ**

В работах [10–13] показано, что результатом высокоэнергетического воздействия при

механоактивации природных цеолитов клиноптилолитной структуры является возрастание реакционной способности материала, и в частности увеличение количества активных центров вследствие образования в приконтактных поверхностных областях поля напряжений за счет увеличения дефектности кристаллической структуры (вакансий, межузловых атомов, дислокаций, границ зерен и субзерен). Механоактивация не только приводит к удалению нецеолитных компонентов и следовательно, увеличению содержания клиноптилолитовой фазы в образцах, но и к деалюминированию, т.е. к повышению силикатного модуля цеолита. Исходя из этих предпосылок, во второй серии опытов была исследована возможность повышения каталитической активности клиноптилолита в процессе термолиза асфальта деасфальтизации путем его механоактивации.

Механоактивацию проводили в лабораторной планетарно-шаровой мельнице в течение 1–30 мин. Было выявлено, что значение удельной поверхности частиц быстро растет по мере увеличения времени механоактивации. После достижения максимума, соответствующего времени активации 5–7 мин, удельная поверхность частиц начинает уменьшаться, выходя на плато. При более длительном (более 10–15 мин) механическом воздействии на клиноптилолит наблюдалось разрушение агломератов его структуры и уменьшение содержания кристаллической фазы, т.е. аморфизация цеолита.

Таблица 6. Результаты термолiza асфальта деасфальтизации в присутствии механоактивированных цеолитов (435°С, 60 мин, 5 мас. % цеолита)

Показатель	Цеолит № 2 после механоактивации	Цеолит № 3 после механоактивации
Выход углеводородных фракций, мас. %:		
газ		
н.к.—180°С	8.3	8.1
180—360°С	21.0	22.5
>360°С	38.7	37.9
	34.0	32.9
Выход светлых дистиллятов, %	59.7	60.4
Кокс, мас. %	5.6	6.5

Образцы клиноптилолита после механической обработки в планетарно-шаровой мельнице в течение 7 мин испытывали в качестве добавок к асфальту деасфальтизации, характеристики которого представлены ранее в табл. 1. Опыты по термолizu проводились на проточной установке (представлена на рис. 1) по методике, описанной выше. Механической обработке подвергались цеолиты Холинского (образец № 2) и Шивертуйского (образец № 3) месторождений.

Полученные результаты (табл. 6) позволяют утверждать, что механическое воздействие на цеолит способствует повышению его катализирующей активности, в частности выходу светлых продуктов: она заметно выше, чем у цеолитов, не подвергавшихся механоактивации; ниже коксообразование. Эти данные подтверждают закономерности, отмеченные авторами публикаций [10–13].

На основании полученных данных предлагается блок-схема процесса термолiza асфальта деасфальтизации в присутствии природных цеолитов, приведенная на рис. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В присутствии природных цеолитов клиноптилолитовой структуры термokatалитической де-струкцией можно перерабатывать в сравнительно мягких условиях такое тяжелое и специфическое сырье, как асфальт деасфальтизации с получением светлых нефтепродуктов (фракции бензина и дизельного топлива).

2. Условиями процесса переработки асфальта деасфальтизации, обеспечивающими максимальный выход светлых продуктов являются: температура 415–420°С, количество активирующей добавки (цеолита) 5%, время изотермической выдержки 60 мин.

3. Газо- и коксообразование в указанных условиях невелико, причем весь образующийся кокс отлагается на частицах цеолита и вместе с ними выносятся из зоны реакции без закоксовывания реакционной аппаратуры.

4. Механическая обработка клиноптилолита способствует повышению его каталитической

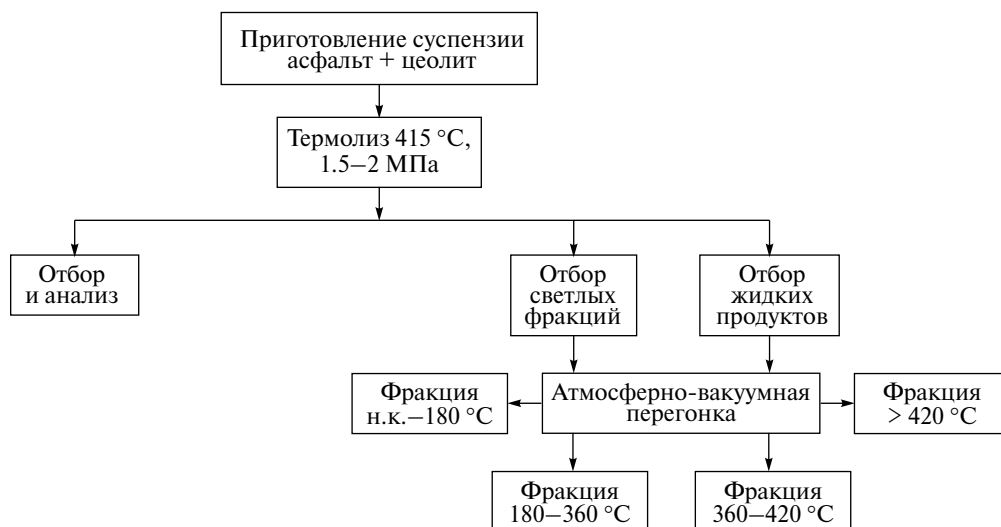


Рис. 2. Блок-схема процесса термолiza асфальта деасфальтизации.

активности в процессе термолитиза асфальта: выход бензиновой и дизельной фракций увеличивается, снижается коксообразование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа без финансирования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монастырев С.В. Перспективы внедрения процесса гидрокрекинга нефтяных остатков в ОАО «НАФТАН» с целью обеспечения безостановочной переработки нефти. Промышленность. Химические технологии Вып. 15 (85). 2016. С. 213–215.
2. Трусов К.И., Юсевич А.И., Агабеков В.Е. Особенности гидрокрекинга асфальта в присутствии наноразмерных сульфидов молибдена и никеля // Нефтегазохимия—2023: материалы VI Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 1–3 ноября 2023 г. Минск: БГТУ, 2023. С. 36–39.
3. Валяева О.В., Рябинкина Н.Н., Бушнев Д.А. Результаты термолитиза асфальтенов природных битумов Войского месторождения Тимано-Печорской провинции // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России : материалы XVII Геологического съезда Республики Коми, 16–18 апреля 2019 г. / РАН, УрО, Коми науч. центр, Ин-т геологии.
4. Rustamova J. T. et al. Investigations of catalytic properties of the natural zeolites of Azerbaijan. Chemistry, Materials Science. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. С. 81–84. Corpus ID: 93174431
5. Кустовская А.Д., Косенко Е.И. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 141–145.
6. Романовский Б.В., Гонсалес А., Топчиева К.В. // Кинетика и катализ. Т. 23. № 1. С. 164–169.
<https://vims-geo.ru/documents/659/БелоусовПЕ.pdf>
7. Горлов Е.Г., Котов А.С., Горлова Е.Е. // Химия твердого топлива. 2009. № 1. С. 31–38.
8. Московская И.Ф., Романовский Б.В. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 10. С. 1455–1460.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719100194>
9. Бебия А.Г., Гуляев П.Ю., Милукова И.В. // Вестник Югорского государственного университета. 2015. Вып. 2 (37). С. 58–61.
10. Дабизжа О.Н., Хатькова А.Н., Дербенева Т.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 860–866.
11. Дабизжа О.Н., Дербенева Т.В., Хатькова А.Т., Филенко Р.А., Патеюк Т.П. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 2. С. 193–201.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20160211>
12. Ломоносов В.А., Цыганов А.Р., Панасюгин А.С., Машерова Н.П., Григорьев С.В. Изучение структурных особенностей и условий механохимического модифицирования клиноптилолита для разработки на его основе селективных сорбентов.
https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/91827/Izuchenie_strukturnyh.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Thermolysis of Asphalt Deasphalting in the Presence of Natural Clinoptilolite

A. V. Shumovsky^{1,*}, E. G. Gorlov^{1,**}, A. S. Kotov^{2,***}

¹Federal State Unitary Enterprise Institute of Fossil Fuels – Scientific and Technical Center for Complex Processing of Solid Fossil Fuels (FSUE IGI), Moscow, 119071 Russia

²Branch of Wison Engineering Ltd. (China), 123610, Moscow, Russia

*e-mail: a.shumowsky@yandex.ru

**e-mail: gorloveg@mail.ru

***e-mail: anatoly.kotov@hotmail.com

The results of a study of the process of thermal conversion (thermolysis) of asphalt deasphalting in the presence of natural zeolites are presented. Because Clinoptilolite is the most common type of natural zeolite in Russia; if the proposed process is introduced into industry, it will be provided with zeolite in the required volumes. Conditions were selected under which the most intense conversion of raw materials was observed with the formation of significant quantities of gasoline and diesel fractions, and the yield of light products depends on the silicate module of the zeolite: it increases with increasing module. Mechanical processing of clinoptilolite helps to increase its catalytic activity in the process of asphalt thermolysis.

Keywords: *thermolysis, natural zeolites, clinoptilolite, asphalt deasphalting, mechanical treatment, catalytic activity*