

Г. В. Тараканов, А. Ф. Нурахмедова, И. В. Савенкова, А. Р. Рамазанова

КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОСТАТКОВ

Современные тенденции развития мировой и российской нефтегазопереработки предполагают глубокую переработку тяжёлых нефтяных и газоконденсатных остатков с получением моторных топлив и других видов нефтепродуктов и минимизацией выпуска энергетического котельного топлива. Современные технологические процессы глубокой вторичной переработки нефтяных и газоконденсатных остатков условно разделяются на четыре большие группы: прямые процессы, состоящие из одного основного традиционного процесса; комбинированные процессы, состоящие из двух и более взаимосвязанных перерабатывающих традиционных процессов и включающие возможное предварительное облагораживание их сырья; процессы с использованием slurry-реакторов и реакторов с суспензированным слоем катализатора для наногетерогенного катализа; процессы глубокой переработки углеводородных остатков с использованием волновых воздействий. В промышленности наиболее широко используется первая группа процессов, значительно реже – вторая группа, состоящая из комбинированных процессов. После завершения с положительными результатами опытно-промышленных испытаний хорошие перспективы имеют процессы третьей группы (slurry-технологии и наногетерогенный катализ). Процессы четвёртой группы могут стать перспективными для промышленного внедрения только после экспериментального установления их фактической энергетической эффективности.

Ключевые слова: тяжёлые углеводородные остатки, глубокая переработка, классификация, основные виды остатков.

Введение

Современные тенденции развития мировой и российской нефтегазопереработки предполагают глубокую переработку тяжёлых нефтяных и газоконденсатных остатков с получением моторных топлив и других видов нефтепродуктов и минимизацией выпуска энергетического котельного топлива.

Прямогонные мазуты, получаемые при атмосферной перегонке нефти и газовых конденсатов и выкипающие при температуре выше 350–360 °С, в настоящее время используются в качестве сырья вторичных процессов глубокой переработки углеводородного сырья по топливному, масляному и нефтехимическому направлениям и в качестве энергетического топлива различного назначения.

В России ежегодно в период с 2005 по 2015 гг. потреблялось от 13 до 20 млн т топочного мазута, причём его основная часть (77–86 %) приходилась на генерацию тепловой и электрической энергии [1]. Следует отметить, что на рубеже 2015–2016 гг. внутрироссийские цены на топочный мазут упали более чем в два раза, что вызвало дополнительный интерес к нему со стороны различных потребителей. Такой низкий уровень цен может в перспективе привести к росту потребления мазута в электро- и теплоэнергетике. Помимо генерации тепловой и электрической энергии мазут используется в металлургии, жилищно-коммунальном хозяйстве, в энергетических установках морских судов (флотские мазуты и судовые топлива).

Россия экспортирует мазут в другие страны (до 75–80 % от общего производства [1]), где он в основном идёт на дальнейшую переработку с получением моторных топлив и нефтехимической продукции. С увеличением глубины переработки нефти и газовых конденсатов в России доля мазута, используемого в качестве энергетических топлив, также уменьшится, что предусмотрено, в частности, в разрабатываемой «Энергетической стратегии России на период до 2035 года» [2]. Таким образом, уже в ближайшей и среднесрочной перспективе основная масса мазута и других тяжёлых углеводородных остатков вместо использования в качестве энергетического топлива будет перерабатываться в моторные топлива и другие виды нефтепродуктов с использованием вторичных технологических процессов их переработки.

Для глубокой переработки тяжёлых углеводородных остатков применяются различные технологические процессы, которые целесообразно классификационно сгруппировать, чтобы облегчить их последующий подбор при разработке технологических схем нефтегазоперерабатывающих производств, что и явилось *целью исследования*.

Классификация процессов переработки тяжёлых углеводородных остатков

К основным видам тяжёлых углеводородных остатков можно отнести:

- прямогонные остатки атмосферной и вакуумной перегонки нефти и газовых конденсатов (мазуты, гудроны, полугудроны, затемнённые продукты вакуумной перегонки, некондиционные битумы и др.);
- тяжёлые газойли термических и термокаталитических процессов (термического крекинга, коксования, висбрекинга, пиролиза, каталитического крекинга, гидрокрекинга);
- остатки парафиномасляного производства (экстракты, асфальты, фильтраты процессов обезмасливания и др.);
- тяжёлые и битуминозные нефти.

Использование тяжёлых углеводородных остатков в качестве компонентов котельных топлив в целом снижает глубину переработки сырья на нефтегазоперерабатывающих заводах, поэтому для повышения этого показателя эффективности деятельности предприятий углеводородные остатки целесообразно перерабатывать в рамках специализированных технологических процессов с получением моторных топлив и (или) других нефтепродуктов вместо котельного топлива.

Современные технологические процессы глубокой вторичной переработки нефтяных и газоконденсатных остатков, так же как и процессы их облагораживания [3], можно условно разделить на четыре большие группы:

- прямые процессы, состоящие из одного основного традиционного процесса и не предусматривающие предварительную облагораживающую подготовку сырья основного процесса и (или) использование других перерабатывающих процессов;
- комбинированные процессы, состоящие из двух и более взаимосвязанных перерабатывающих традиционных процессов и включающие возможное предварительное облагораживание используемого в них сырья;
- процессы с использованием slurry-реакторов и реакторов с суспензированным слоем катализатора для наногетерогенного катализа;
- процессы глубокой переработки углеводородных остатков с использованием волновых воздействий, которые могут быть как прямыми, так и комбинированными с другими традиционными и нетрадиционными перерабатывающими и облагораживающими процессами.

Наиболее широко эксплуатируется в промышленности *первая группа* прямых процессов переработки тяжёлых углеводородных остатков, в которую в основном входят:

- каталитический крекинг;
- каталитический крекинг в среде водорода (гидрокрекинг);
- разновидности жёсткого термического крекинга, включая термический крекинг в присутствии водяного пара, термоокислительный крекинг, термический крекинг с использованием органоминеральных (в частности, сланцевых) добавок и (или) промоторов и термохимический пиролиз тяжёлого сырья (совместная переработка сланцев с нефтяным гудроном);
- мягкий термический крекинг (висбрекинг) для снижения вязкости котельных топлив;
- висбрекинг в среде водорода (гидровисбрекинг);
- каталитический гидровисбрекинг (например, процесс «Aquaconversion»);
- висбрекинг с использованием доноров водорода, в качестве которых могут применяться горючие сланцы, торф, сапропелиты, богхеды, а также дистилляты каталитического крекинга, пиролиза и других термических и термокаталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии;
- коксование;
- производство технического углерода;
- производство пеков;
- газификация (когенерация) кокса, полученного при коксовании остаточного углеводородного сырья;
- окисление для получения битумов различных марок;
- парциальное окисление (например, мазута) для получения синтез-газа.

Эта группа процессов характеризуется наибольшей технологической простотой и экономической эффективностью по сравнению с другими группами, т. к. в ней используется только один технологический процесс без сложной технологической взаимосвязи с другими процессами.

Вторая группа технологических процессов глубокой вторичной переработки тяжёлых углеводородных остатков состоит из прямых процессов, скомбинированных в единую технологическую схему. Комбинированные процессы применяются обычно в тех случаях, когда по каким-

либо физико-химическим характеристикам перерабатываемого сырья невозможно использовать только один прямой процесс. Например, сырьё характеризуется такой высокой коксуемостью и (или) таким большим содержанием металлоорганических соединений, что его непосредственная переработка в процессе каталитического крекинга приведёт к недопустимо большой коксовой нагрузке регенератора, повышению содержания остаточного кокса на катализаторе, дезактивации этого катализатора и, как следствие, значительному снижению его активности и селективности. В этом случае предварительная деасфальтизация такого сырья позволит значительно понизить его коксуемость и содержание в нём металлоорганических соединений, что приведёт к возможности его переработки на традиционных установках каталитического крекинга или гидрокрекинга.

Ко второй группе технологических процессов глубокой вторичной переработки тяжёлых углеводородных остатков относятся в основном комбинированные способы их переработки, в частности [4]:

- вакуумная перегонка остатков с последующим разделением и отдельной переработкой каждого потока;

- комбинированные процессы, включающие стадию каталитической глубокой переработки остатков (каталитический крекинг или гидрокрекинг) и стадию их предварительной деасфальтизации;

- комбинированный процесс из совмещенных процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга;

- комбинированный процесс из совмещенных процессов коксования и газификации.

В связи с бурным развитием нанотехнологий в стадии активных опытно-промышленных испытаний в настоящее время находятся процессы глубокой переработки углеводородных остатков с использованием новых типов реакторов, а именно [5]:

- slurry-реакторов, в которых одна из фаз должна быть жидкой;

- реакторов с суспензированным слоем катализатора для наногетерогенного катализа.

Процессы с указанными типами реакторов включены нами в условную *третью группу* современных технологических процессов глубокой вторичной переработки нефтяных и газоконденсатных остатков.

При slurry-технологиях размер частиц применяемого катализатора составляет 1–20 мкм, а при наногетерогенном катализе – от 10 до 1 000 нм [5].

Slurry-технология лежит в основе процесса гидроконверсии тяжёлых углеводородных остатков, разработанных компаниями ENI, Chevron-Lummus-Global, Intevap, UOP, Headwaters, Институтом нефтехимического синтеза Российской академии наук (ИНХС РАН) и другими фирмами [6–9]. Она позволяет получить наноразмерные частицы катализатора в углеводородной среде (*in situ*) в зоне реакции из прекурсоров. Преимуществом наноразмерного катализатора по сравнению с твёрдыми катализаторами, используемыми традиционно в процессах каталитического крекинга и гидрокрекинга, является его доступность для органических молекул любой формы и размеров, что особенно важно при переработке тяжёлых видов сырья. Активные наноразмерные частицы этой каталитической системы формируются в реакционной среде непосредственно в зоне реакции смешением исходного сырья с раствором прекурсоров катализатора в количествах от 0,001 до 0,050 % масс. на сырьё [5]. Процесс осуществляется в среде водорода при давлении в зоне реакции 6,0–8,0 МПа, температуре 450 °С, расходе водорода около 1,5–2,5 % масс. на сырьё и объёмной скорости подачи сырья 1–3 ч⁻¹. В процессе получается до 60–80 % жидкой фракции углеводородов, выкипающих при температуре до 580 °С, а степень обессеривания продуктов реакции составляет порядка 60 %. Реакции катализируются ультра- и наноразмерными частицами MoS₂, MoO₃ и Al₂O₃, синтез которых проводится *in situ* в реакционной углеводородной среде.

После гидроконверсии металлы (ванадий, никель и молибден) остаются в углеводородных остатках процесса с температурой кипения выше 420–520 °С и в коксе. Малый размер частиц суспензированного катализатора (металлов) затрудняет их извлечение из этих углеводородных остатков, которые в дальнейшем служат компонентами котельных топлив. Образующиеся при сгорании котельного топлива шлаки, содержащие использованные и дезактивированные частицы катализатора, отправляют на свалку без извлечения металлов, что значительно снижает рентабельность процесса гидроконверсии.

Наногетерогенный катализ оперирует с наноразмерными (10–1 000 нм) частицами. При его проведении одна из фаз также должна быть жидкой, но при этом отсутствуют ограничения, связанные с необходимостью работы при высоких линейных скоростях потоков для поддержания частиц катализатора в суспензированном состоянии, что является важным для практических целей в нефтегазопереработке.

Четвёртую группу процессов переработки тяжёлых углеводородных остатков составляют нетрадиционные процессы, в которых для интенсификации основных физических явлений и (или) химических реакций применяются различные активаторы. К этим процессам относятся процессы:

- с воздействием различных магнитных и электрических полей;
- с ультразвуковой обработкой углеводородного сырья;
- с СВЧ-обработкой сырья и реакционной зоны;
- с предварительной электромагнитной обработкой сырья;
- в условиях кавитации;
- электронно-стимулированный крекинг.

Эти процессы в настоящее время находятся в стадии лабораторных испытаний, и отсутствуют достоверные научные данные, в первую очередь – о затратах энергии в них в сравнении с традиционными процессами глубокой переработки углеводородных остатков. При равных или больших суммарных затратах энергии на процесс применение подобных активаторов, на наш взгляд, не имеет никаких преимуществ перед используемыми в нефтепереработке прямыми и комбинированными процессами.

Заключение

Анализ разновидностей современных процессов глубокой переработки тяжёлых углеводородных остатков, входящих в рассмотренную классификацию, показывает, что уровень использования этих процессов в нефтегазоперерабатывающей промышленности различен – от широкого промышленного применения на конкретных установках в течение уже длительного времени до первоначальных лабораторных исследований. Наиболее широко используются прямые процессы, входящие в первую группу, значительно реже – комбинированные процессы второй группы. Хорошие перспективы имеют процессы третьей группы (slurry-технологии и наногетерогенный катализ) при условии завершения их опытно-промышленных испытаний с положительными результатами и высоким уровнем рентабельности.

Процессы четвёртой группы могут стать перспективными для промышленного внедрения только при получении достоверных положительных результатов по сокращению при их проведении энергетических затрат по сравнению с традиционными процессами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Метаморфозы* на рынке России // Энергетический бюллетень. 2016. № 33. С. 10–14.
2. *Проект* энергостратегии Российской Федерации на период до 2035 года (редакция от 01.02.2017). URL: <http://minenergo.gov.ru/node/1920>.
3. *Тараканов Г. В., Грищенко Э. С., Казаков А. А.* Современные тенденции в развитии технологии облагораживания прямогонных мазутов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 4. С. 17–20.
4. *Ахметов С. А., Сериков Т. П., Кузеев И. Р., Баязитов М. И.* Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: учеб. пособие. СПб.: Недра, 2006. 868 с.
5. *Хаджиев С. Н.* Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. 2011. Т. 21, № 1. С. 3–16.
6. *Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Кадиева М. Х.* Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжёлого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2014. Т. 54, № 5. С. 327–351.
7. *Солодова Н. Л., Терентьева Н. А.* Наноматериалы и нанотехнологии в нефтепереработке // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16, № 3 (1). С. 209–2016.
8. *Халикова Д. А., Петров С. М., Баширцева Н. Ю.* Обзор перспективных технологий переработки тяжёлых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16, № 3 (1). С. 217–221.
9. *Суворов Ю. П., Хаджиев С. Н., Кричко А. А.* Гидрогенизация тяжёлых нефтяных остатков при низком давлении в опытно-промышленных условиях // Нефтехимия. 2000. Т. 40, № 3. С. 193–197.

Статья поступила в редакцию 12.04.2017

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тараканов Геннадий Васильевич – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; д-р техн. наук, профессор; зав. кафедрой химической технологии переработки нефти и газа; g.tarakanov@astu.org.

Нурахмедова Александра Фаритовна – Россия, 414056, Астрахань; ООО «Газпром добыча Астрахань», инженерно-технический центр; канд. техн. наук; начальник отдела мониторинга технологических процессов переработки сырья; Nurahmedova@astrakhandobycha.gazprom.ru.

Савенкова Ирина Владимировна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; канд. техн. наук, доцент; доцент кафедры химической технологии переработки нефти и газа; sirvht@mail.ru.

Рамазанова Азалия Рамазановна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; канд. техн. наук; доцент кафедры химической технологии переработки нефти и газа; ramazanova_ar@list.ru.



G. V. Tarakanov, A. F. Nurakhmedova, I. V. Savenkova, A. R. Ramazanova

CLASSIFICATION OF TECHNOLOGICAL PROCESSES OF REFINING HEAVY HYDROCARBONS RESIDUES

Abstract. Modern tendencies of development of world and domestic oil and gas processing involve deep processing of heavy oil and condensate residues for the production of motor fuels and other petroleum products and minimizing the production of energy boiler fuel. Modern technological processes of deep recycling of oil and gas condensate residues are conventionally divided into four large groups: direct processes consisting of one main standard process; combined processes consisting of two or more interconnected generally used refining processes including possible pre-refining of raw materials; processes using slurry reactors and reactors with a suspension catalyst bed for nanoheterogeneous catalysis; processes of deep processing of hydrocarbonic residues using wave impacts. Processes of the first group are most widely used in industry, combined processes of the second group are used much less often. After successful completion of pilot testing processes of the third group (slurry technology and nanoheterogeneous catalysis) are much forward-looking. The process of the fourth group can become promising for industrial implementation only after experimental analysis of their actual energy efficiency.

Key words: heavy hydrocarbon residues, deep processing, classification, basic types of residues.

REFERENCES

1. Metamorfozy na rynke Rossii [Metamorphoses of the Russian market]. *Energeticheskii biulleten'*, 2016, no. 33, pp. 10-14.
2. *Proekt energostrategii Rossiiskoi Federatsii na period do 2035 goda (redaktsiia ot 01.02.2017)* [RF power strategy project for the period up to 2035 (edited on February 1, 2017)]. Available at: <http://minenergo.gov.ru/node/1920>.
3. Tarakanov G. V., Grishchenko E. S., Kazakov A. A. Sovremennye tendentsii v razvitii tekhnologii oblagorazhivaniia priamogonnykh mazutov [Modern tendencies in developing straight-run fuel oil upgrading technology]. *Neftepererabotka i neftekhimiia*, 2010, no. 4, pp. 17–20.
4. Akhmetov S. A., Serikov T. P., Kuzeev I. R., Baiazitov M. I. *Tekhnologiia i oborudovanie protsessov pererabotki nefii i gaza* [Oil and gas processing technologies and equipment]. Saint-Petersburg, Nedra Publ., 2006. 868 p.
5. Khadzhiev S. N. Nanogeterogennyi kataliz – novyi sektor nanotekhnologii v khimii i neftekhimii (obzor) [Nanoheterogeneous catalysis as a new field of the nanotechnology sector in chemistry and petrochemistry (Review)]. *Neftekhimiia*, 2011, vol. 21, no. 1, pp. 3-16.
6. Khadzhiev S. N., Kadiev Kh. M., Kadieva M. Kh. Sintez i svoistva nanorazmernykh sistem – effektivnykh katalizatorov gidrokonversii tiazhelogo neftianogo syr'ia [Synthesis and properties of nanosystems as effective catalysts of heavy crude oil hydroconversion]. *Neftekhimiia*, 2014, vol. 54, no. 5, pp. 327-351.

7. Solodova N. L., Terent'eva N. A. Nanomaterialy i nanotekhnologii v neftepererabotke [Nanomaterials and nanotechnologies in oil processing]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 3 (1), pp. 209-216.

8. Khalikova D. A., Petrov S. M., Bashkirtseva N. Iu. Obzor perspektivnykh tekhnologii pererabotki tiazhelykh vysokoviazkikh neftei i prirodnykh bitumov [Digest of the forward-looking technologies of processing extra heavy oils and natural bitumens]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 3 (1), pp. 217-221.

9. Suvorov Iu. P., Khadzhiev S. N., Krichko A. A. Gidrogenizatsiia tiazhelykh neftiannykh ostatkov pri nizkom davlenii v opytно-promyshlennykh usloviyakh [Hydrogenation of heavy oil residues under low pressure in experimental production]. *Neftekhimiia*, 2000, vol. 40, no. 3, pp. 193-197.

The article submitted to the editors 12.04.2017

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Tarakanov Gennadiy Vasilievich – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Doctor of Technical Sciences, Professor; Head of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing; g.tarakanov@astu.org.

Nurakhmedova Aleksandra Faritovna – Russia, 414056, Astrakhan; "Gazprom dobycha Astrakhan" LLC, Engineering & Technical Centre; Candidate of Technical Sciences; Head of the Department of Monitoring Technological Processing of Raw Material; ANurakhmedova@astrakhan-dobycha.gazprom.ru.

Savenkova Irina Vladimirovna – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Assistant Professor of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing; sirvht@mail.ru.

Ramazanova Azaliya Ramazanovna – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Candidate of Technical Sciences; Assistant Professor of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing; ramazanova_ar@list.ru.

