

А. И. Юсевич, доцент; Е. И. Грушова, доцент; М. А. Тимошкина, магистрант;
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

УТИЛИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДАХ: АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

The scientific and technical literature along with refineries technological structure has been analyzed from the heavy petroleum residue utilization viewpoint. It has been determined that the necessity of reduction of high-viscosity sour ash-rich residual fuel oil output exists. The combination of thermal decomposition, hydrogenolysis, and gasification of heavy residues has been shown to be proposed to solve the above problem. The visbreaking process upgrading expediency has been proved from the point of view of Belarusian refineries technological structure. The heavy oil fraction thermolysis intensification has been shown to be possible due to the use of activating additives of chemical compounds.

Введение. Значительная часть добываемых природных материалов при последующей переработке попадает в отходы производства. Утилизация отходов и побочных продуктов производства обеспечивает прямую экономию затрат на прирост первичных сырьевых ресурсов, расширение возможности экспорта (уменьшение импорта) природного сырья.

Особенностью современной нефтеперерабатывающей промышленности является тенденция к углублению переработки нефти, что объясняется ограниченностью ее запасов, а также ужесточением экологических требований к нефтепродуктам. Увеличение глубины переработки нефти с целью получения дополнительного количества светлых фракций по сравнению с потенциалом достигается введением в схему нефтеперерабатывающего завода вторичных процессов переработки тяжелых нефтяных фракций (термокрекинг, каталитический крекинг, гидрокрекинг и др.). Указанные процессы внедрены и активно эксплуатируются на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) Республики Беларусь. Однако сохраняется проблема утилизации наиболее тяжелых продуктов (гудрон, тяжелые каталитические газойли и т. д.), остающихся после первичных и вторичных процессов. Традиционная их переработка в котельное топливо стремительно теряет свою актуальность из-за повсеместной газификации энергетических установок. Другой относительно крупный потребитель тяжелых нефтяных остатков – битумное производство – характеризуется сезонным режимом работы, что также не позволяет в достаточной мере решить обозначенную проблему.

В связи с вышесказанным увеличение эффективности переработки тяжелых нефтяных остатков в светлые нефтепродукты и сырье основного органического и нефтехимического синтеза является весьма актуальной задачей для Республики Беларусь и других стран-производителей и потребителей нефтепродуктов.

Основная часть. Современный нефтеперерабатывающий завод представляет собой сложную химико-технологическую систему, замк-

нутую по потокам массы и энергии. Помимо установок первичной переработки нефти (атмосферная, вакуумная, атмосферно-вакуумная трубчатка) в состав НПЗ входят установки, реализующие процессы вторичной переработки прямогонных нефтепродуктов. Среди вторичных процессов выделяют [1]: 1) процессы, углубляющие переработку нефти, и 2) процессы, обеспечивающие или повышающие качество нефтепродуктов. К первой группе относятся гидрокрекинг, каталитический крекинг, термокрекинг и др., позволяющие за счет деструктивного преобразования тяжелого сырья получать более легкие углеводородные фракции, а также процессы производства нефтебитумов, масел, парафинов и т. п., сокращающие выработку топочных мазутов. Вторую группу составляют процессы изомеризации и каталитического риформинга бензиновых фракций, гидроочистки моторных топлив, процессы алкилирования, производства оксигенатов, гидрооблагораживания термогазойлей и котельных топлив и др., определяющие качество товарных продуктов. Некоторые процессы, например каталитический крекинг или гидрокрекинг, наряду с углублением переработки сырья обеспечивают и высокое качество продукции, в данном случае бензинов или дизтоплив. Доля вторичных процессов в технологической структуре НПЗ (определяемая как отношение суммарной мощности этих процессов к количеству перерабатываемой нефти) является важным интегральным показателем, характеризующим как достигнутую глубину переработки сырья, так и качество нефтепродуктов, т. е. отражает уровень развития предприятия.

В зависимости от ассортимента выпускаемой продукции, который определяется набором технологических установок, находящихся в эксплуатации, различают нефтеперерабатывающие предприятия топливного, топливно-масляного, топливно-нефтехимического и топливно-масляно-нефтехимического профиля. Например, из двух нефтеперерабатывающих заводов, функционирующих на территории Республики Беларусь, Новополоцкое ОАО «Нафтан»

относится к топливно-масляно-нефтехимическому профилю, в то время как ОАО «Мозырский НПЗ» до недавнего времени имел узкоспециализированный топливный профиль. Однако с вводом в эксплуатацию установки выделения ароматических углеводородов и запланированным строительством комплекса по производству параксилола МНПЗ значительно усиливает свою нефтехимическую составляющую.

Уровень развития предприятия и его товарная специализация напрямую определяют номенклатуру, качество и количество отходов нефтепереработки. Значительная доля всей массы отходов приходится на так называемые тяжелые нефтяные остатки – это, как правило, нефтепродукты, которые не находят более квалифицированного применения, чем использование в качестве компонента котельного топлива либо сырья для его производства. В зависимости от оснащённости НПЗ вторичными процессами в качестве тяжелых остатков могут выступать мазут (остаточная фракция атмосферной перегонки нефти), гудрон (кубовый продукт вакуумной перегонки мазута), тяжелый газойль каткрекинга. При наличии в структуре завода масляного производства к нефтяным остаткам могут быть отнесены также асфальт, образующийся при деасфальтизации гудрона, и экстракты селективной очистки масляных фракций. В случае если НПЗ не располагает процессами для специализированной переработки указанных тяжелых продуктов, они утилизируются как компоненты котельного топлива.

Наличие в номенклатуре товарной продукции топочного мазута, полностью или частично состоящего из остатка атмосферной перегонки нефти, свидетельствует о низком уровне развития предприятия, слабом использовании потенциала перерабатываемого сырья. Считается [2], что пряmogонный мазут, содержащий ценные газойлевые фракции, гораздо выгоднее перерабатывать на самом предприятии с получением дорогостоящих моторных топлив и смазочных масел. Такой подход особенно актуален в связи с тем, что доля тяжелых нефтей в мировой нефтепереработке постоянно возрастает. Следует отметить, что белорусские НПЗ располагают процессами, позволяющими рационально использовать потенциал вакуумных дистиллятов: на ОАО «Мозырский НПЗ» функционирует установка каталитического крекинга, на ОАО «Нафтан» – установка гидрокрекинга и производство смазочных масел.

Задача утилизации тяжелых нефтепродуктов имеет несколько решений (см. рисунок).

Гудрон, асфальт, экстракты очистки масел являются хорошим сырьем для производства окисленных и компаундированных битумов, используемых в строительстве дорог, зданий и сооружений. Поэтому большинство НПЗ имеют в своем составе битумные установки. Однако сезонный спрос на битумы (в странах с

устойчивым снежным покровом в зимний период), а также образование гудронов в количествах, превышающих потребность в них как в сырье для битумного производства, не позволяют решить проблему утилизации нефтяных остатков только этим путем. Поэтому параллельно организуют их переработку термодеструктивными методами.

Существуют два подхода к проведению процесса термодеструкции тяжелого нефтяного сырья:

– глубокое разложение с максимальным выходом газов и дистиллятных фракций и минимальным выходом крекинг-остатка; в предельном случае это процессы коксования, максимально повышающие глубину переработки нефти;

– неглубокое разложение с целью получения котельного топлива пониженной вязкости без применения дистиллятных разбавителей; этим процессом является висбрекинг, который частично способствует углублению переработки нефти.

Из всех разновидностей процесса коксования [3] наибольшее распространение в промышленности получило замедленное коксование в необогреваемых камерах. С технологической точки зрения это наиболее простой и дешевый путь практически безостаточной переработки тяжелого сырья. Помимо газа, дистиллятных фракций и тяжелого газойля, являющихся ценным сырьем производства моторных топлив, продуктом данного процесса является крупнокусковой кокс, который в зависимости от качества может находить различное применение. Высококачественный малосернистый, малозольный игольчатый кокс, получаемый из смол пиролиза, каталитических газойлей и некоторых крекинг-остатков, находит применение в металлургии как восстановитель и материал электродов. Основная же масса кокса – так называемый губчатый кокс, вырабатываемый из атмосферных и вакуумных остатков с различными характеристиками, тяжелых нефтей, сланцевых смол и т. д., – не подходит для этих целей. Поэтому строительство и эксплуатация установок замедленного коксования (УЗК) экономически целесообразна, если налажена система сбыта кокса в качестве топлива для цементных печей, ТЭЦ, как это сделано, например, в США [2]. Следует отметить, что на ОАО «Нафтан» запланировано строительство установки замедленного коксования нефтяных остатков, поэтому предприятию так или иначе придется решать проблему сбыта кокса.

Висбрекинг, как способ переработки тяжелых нефтяных остатков, распространен в европейских странах, где традиционно применение топочных мазутов в теплоэнергетике. Типичное сырье висбрекинга – вакуумные гудроны – подвергаются однократному термическому крекингу в относительно мягких условиях [4].

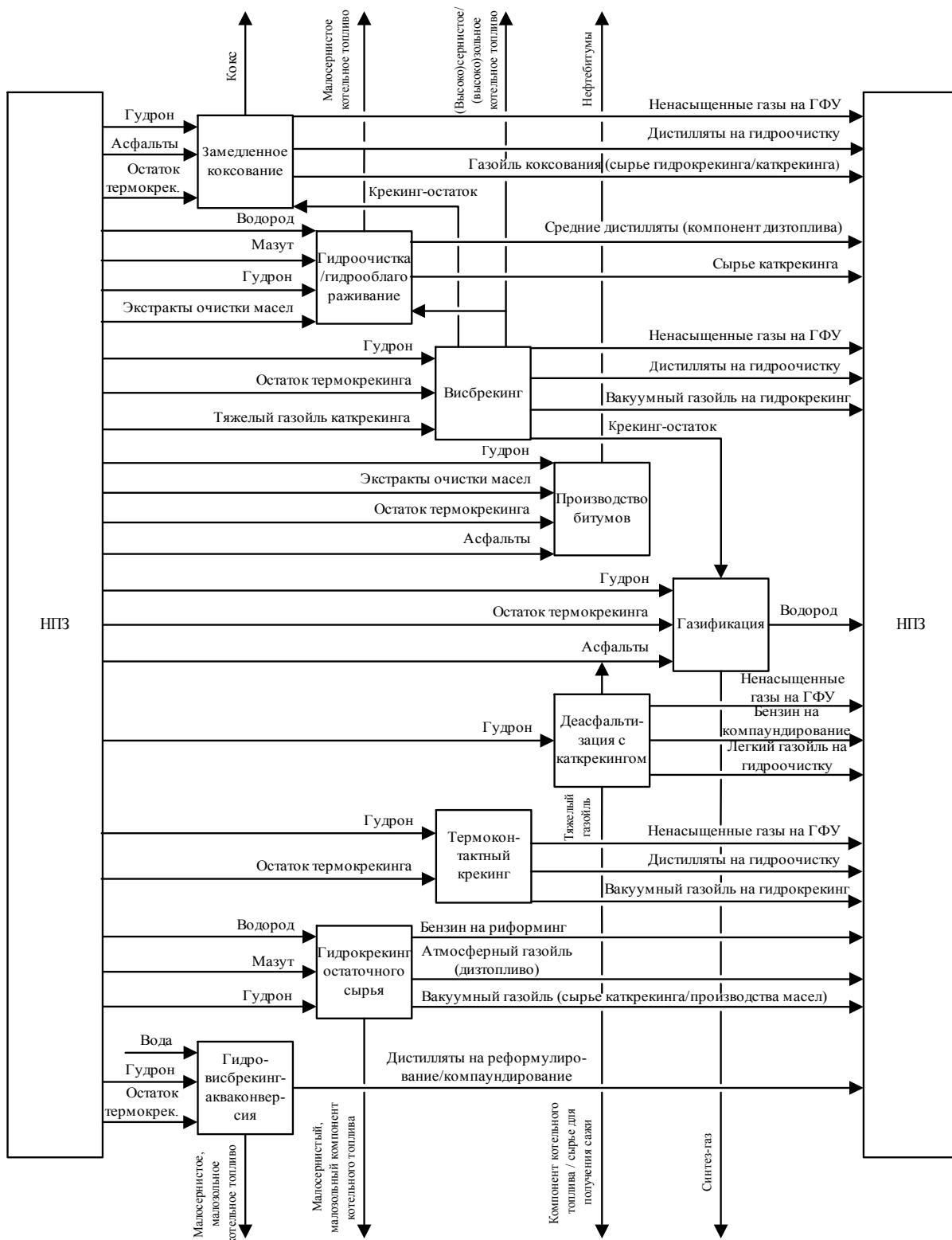


Рисунок. Альтернативные схемы переработки тяжелых нефтяных остатков

Такой режим процесса способствует максимальному выходу (до 93% на сырье) так называемого висбрекинг-мазута, в котором присутствуют все жидкие фракции, кроме бензиновых. Побочными легкими продуктами являются газы и бензиновые фракции, но их выход не превышает 8% мас. Висбрекинг-мазут реали-

зуется как жидкое котельное топливо, однако в последнее время наметилась тенденция к переработке его на самой установке висбрекинга [3, 5] с целью выделения вакуумного газойля – ценного сырья для процессов гидрокрекинга и каткрекинга. Так, на Новополюцком НПЗ предусмотрен ввод в эксплуатацию вакуумного

блока на установке висбрекинга, что также должно положительно повлиять и на технико-экономические показатели работы УЗК, расположенной следующей в технологической цепочке переработки нефтяных остатков. В этой связи становятся актуальными разработки, направленные на увеличение выхода дистиллятных фракций в процессе висбрекинга.

В настоящее время в мировой практике нефтедобычи все более проявляется тенденция утяжеления добываемых нефтей и увеличения содержания в них сернистых соединений при снижении потребности в котельных топливах. Поскольку выбор технологий переработки нефти и вторичного сырья определяется преимущественно требованиями к качеству нефтепродуктов и законодательными актами по охране окружающей среды, все более важную роль в развитии НПЗ играют процессы гидрогенизационной переработки нефтяных остатков и тяжелых газойлей [6]. Прогнозируется сокращение рынков высокосернистого котельного топлива в Западной Европе, Азии и других регионах мира.

Поставленные перед необходимостью облагораживать нефтяные остатки и тяжелые газойли ведущие нефтяные фирмы переходят от технологии термодеструкции на технологию гидропереработки остатков, в особенности на вновь строящихся НПЗ и в регионах, где затруднен сбыт нефтяного кокса.

Наибольшее распространение в мировой практике нашли следующие процессы гидрореформулирования нефтяных остаточных продуктов:

1. Гидроочистки RCD Unionfining (UOP LLC), RDS/VRDS/OCR (Chevron Lummus Global LLC), Nuvahl (Axens) [7, 8]. Процессы предназначены для уменьшения содержания серы, азота, асфальтенов, соединений металлов и снижения коксуемости остаточного сырья с целью получения качественного котельного топлива или для дальнейшей переработки на гидрокрекинге, коксовании, каталитическом крекинге.

2. Гидровисбрекинг-акваконверсия [9, 10]. Данная технология, разработанная компаниями Intever SA и UOP, позволяет получать водород из воды в условиях висбрекинга за счет ввода в сырье вместе с водой (паром) композиции из двух катализаторов на основе неблагородных металлов. В процессе акваконверсии обеспечивается значительно большее снижение вязкости наиболее тяжелых компонентов котельных топлив при более высокой конверсии сырья.

3. Гидрокрекинги (HC)₃ (Hydrocarbon Technologies), LC-Fining (Chevron Lummus Global LLC), H-Oil (IFP) [7, 11]. Предназначены для каталитического гидрокрекинга и обессеривания остаточного сырья в реакторах со взвешен-

ным катализатором с получением высококачественных дистиллятов и облагороженного малосернистого котельного топлива.

Несмотря на очевидные достоинства гидрогенизационной переработки нефтяных остатков, широкое ее внедрение сдерживается сложностью и громоздкостью реакторных устройств, а также сложностью управления технологическим процессом, так как это не способствует его надежности. Кроме того, чрезвычайно велико потребление молекулярного водорода, что обуславливает необходимость параллельного ввода в эксплуатацию дополнительных мощностей по его производству. Это, в свою очередь, негативно сказывается на экономике процессов и ставит проблему утилизации оксидов углерода.

Упомянутые проблемы гидрогенизационных процессов сохраняют актуальность термодеструктивных процессов и выводят на передний план такой способ утилизации тяжелого нефтяного сырья, как газификация [12].

Газификация нефтяных остатков – это способ получения синтез-газа, применяемого для производства аммиака, метанола и оксопиртов. Типичными представителями газификационных технологий являются SGP (Shell Gasification Process), GE (Texaco Gasification Process) [7]. Самые тяжелые остаточные углеводородные фракции с высоким содержанием серы и металлов могут быть превращены в чистый синтез-газ и ценные оксиды металлов. Образующиеся при этом соединения серы могут быть легко выделены обычными способами и превращены в элементарную серу или серную кислоту.

В последнее время газификацию используют также для восполнения дефицита водорода в других процессах нефтепереработки. Кроме того, возможно применение газификации для утилизации остатков деасфальтизации, висбрекинга и т. п. [12].

Проводя анализ существующих способов утилизации остаточных нефтепродуктов, нельзя не упомянуть разработки по использованию гудронов, асфальтитов в качестве связующих, пластификаторов, сырья для получения углеродных адсорбентов, ионитов и каталитических систем на их основе. Наиболее содержательно эти вопросы освещены в монографии [13]. Однако следует отметить, что экономически более выгодной на сегодняшний день считается переработка тяжелых нефтяных остатков с максимальным возвратом получаемых продуктов в производство моторных топлив и масел [14].

Подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод, что в настоящее время в мировой нефтепереработке нет недостатка в технических решениях по переработке тяжелых высокосернистых нефтяных остатков, однако большинство из этих решений требует значительных капи-

тальных вложений. Поэтому усилия многих исследователей сегодня направлены на поиск методов, позволяющих повысить эффективность процессов, уже находящихся в широкой эксплуатации, таких как коксование и висбрекинг.

Для интенсификации процессов термодеструкции нефтяное сырье подвергают активации, используя арсенал физических и химических методов. Так, использование различных химических добавок позволяет учитывать особенности сырья с точки зрения межмолекулярных взаимодействий и тем самым влиять на скорость и направленность химических превращений в системе.

В патенте [15] предлагается осуществлять процесс висбрекинга тяжелых нефтей и нефтяных остатков в присутствии инициатора радикальных реакций (2,2'-азо-бис-изобутиронитрила или пероксида бензоила) и вещества-переносчика цепи (четырёххлористого углерода или меркаптанов). Инициатор реагирует с переносчиком цепи с образованием свободных радикалов, которые конкурируют с высокомолекулярными углеводородами в реакциях полимеризации и конденсации и тем самым подавляют коксообразование.

В [16] предлагается способ ускорения термической конверсии тяжелого нефтяного сырья в процессах висбрекинга, коксования, термкрекинга без добавок доноров водорода за счет применения поли(метиленоксибензола) или поли(метиленоксинафталина) в качестве инициаторов свободно-радикальных превращений.

В работе [17] показано, что добавление в сырье висбрекинга от 2 до 5% ароматизированной фракции 270–420°C каталитического крекинга ингибирует коксообразование.

Исследована возможность интенсификации висбрекинга введением в сырьевую смесь в качестве промоторов углеводов ряда нафталина, органосилоксанов, концентрата сернисто-щелочных стоков и водной эмульсии мазута с поверхностно-активными присадками. Установлено, что добавление этих веществ в небольших количествах от 0,2 до 3% (мас.) приводит к заметному снижению коксообразования и увеличению выхода бензиновой фракции до 17% (мас.) на сырье [17].

С целью снижения накопления коксообразных веществ, снижения вязкости и повышения стабильности продуктов висбрекинга используют добавки полярных соединений (например, ацетона) в количестве 0,001–0,05% [0].

В работе [19] исследовано влияние кислородсодержащих промоторов на выход продуктов висбрекинга гудрона. В результате выход бензиновой фракции увеличился на 8% (мас.), выход газа уменьшился на 7,7% (мас.), а вязкость остатка снизилась в два раза по сравнению с непромотированным висбрекингом.

Добавка доноров водорода типа тетралина дает возможность увеличить выход бензиновой фракции и снизить коксообразование [20]. Термкрекинг нефтяных остатков в присутствии горючих сланцев и сланцевых смол позволяет эффективно выводить кокс из реакторного блока и достигать высокой степени превращения мазута в светлые дистилляты [21].

Выводы. Наряду с развитием гидрогенизационных способов переработки тяжелых нефтяных остатков в современной нефтепереработке сохраняют актуальность и термодеструктивные процессы: термкрекинг, висбрекинг, коксование. Использование в таких процессах добавок химических соединений, выполняющих функции окислителей/восстановителей, инициаторов/ингибиторов свободно-радикальных процессов, компенсаторов парамагнитных центров, регуляторов фазовых переходов в дисперсной системе и т. п., позволяет оказывать существенное влияние на режим и результаты термодеструктивной переработки нефтяного сырья, приводя к увеличению выхода светлых дистиллятов и вакуумных газойлей и снижению коксообразования. При этом для внедрения удачных промотирующих композиций в промышленность не требуется существенного изменения технологической схемы и конструкции оборудования.

Поэтому исследования, направленные на разработку эффективных способов химической активации процессов переработки тяжелых нефтяных остатков, являются весьма перспективными.

Литература

1. Likhterova, N. M. Trends in Development of Exhaustive Refining of Crude Oil in Russia / N. M. Likhterova // Chemistry & Technology of Fuels & Oils. – 2004. – Vol. 40, № 3. – P. 121–127.
2. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий / В. Е. Сомов [и др.]. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. – 292 с.
3. Справочник процессов переработки нефти // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 2. – С. 73–93.
4. Пивоварова, Н. А. Висбрекинг нефтяного сырья / Н. А. Пивоварова, Б. П. Туманян, Б. И. Белинский. – М.: Техника, 2002. – 63 с.
5. Гареев, Р. Г. Висбрекинг: теория и практика / Р. Г. Гареев // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 5. – С. 3–7.
6. Свейти, Т. Е. Тенденции в развитии нефтеперерабатывающей промышленности: состояние и перспективы / Т. Е. Свейти // Нефтегазовые технологии. – 2006. – № 1. – С. 59–66.
7. Справочник процессов переработки нефти // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 3. – С. 63–93.
8. Справочник процессов переработки нефти // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 4. – С. 61–91.

9. Kane, L. Process extends visbreaking / L. Kane, S. Romanow-Garcia, D. Nakamura // Hydrocarbon Processing. – 1998. – Vol. 77, № 4. – P. 36–38.
10. Kane, L. Thermal conversion refinery process / L. Kane, S. Romanow-Garcia, D. Nakamura // Hydrocarbon Processing. – 1997. – Vol. 76, № 12. – P. 36–39.
11. Jackson, K. M. HPIN Construction / K. M. Jackson // Hydrocarbon Processing. – 2006. – Vol. 85, № 3. – P. 33–38.
12. Zuideveld, P. New methods upgrade refinery residuals into lighter products / P. Zuideveld, J. Wolff // Hydrocarbon Processing. – 2006. – Vol. 85, № 2. – P. 73–79.
13. Поконова, Ю. В. Использование нефтяных остатков / Ю. В. Поконова, Дж. Г. Спейт. – СПб.: ИК Синтез, 1992. – 291 с.
14. Хендерсон, Р. Модификация НПЗ для переработки нетрадиционных тяжелых нефтей / Р. Хендерсон, М. Родвел, А. Харджи // Нефтегазовые технологии. – 2006. – № 1. – С. 67–73.
15. Patent US 4298455. C 10 G 9/00. Huang Wann-Sheng Viscosity reduction process. Filed 31.12.79, Published 03.11.81.
16. Patent US 5006223. C 10 G 9/00. Wiehe Irwin A., Gorbaty Martin L., Olmstead William N. Addition of radical initiators to resid conversion processes. Filed 29.09.89, Published 09.04.91.
17. Углубление переработки нефтяного сырья: висбрекинг остатков / А. А. Абросимов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 2. – С. 47–49.
18. Способ переработки остаточных нефтепродуктов: пат. 1587911 РФ, МПК⁵ 5 C 10 G 9/14 / С. Н. Хаджиев [и др.]; заявитель ГрозНИИ; заявл. 23.06.93; опубл. 30.10.94 // Бюл. / Комитет РФ по патентам и товарным знакам. – 1994. – № 20. – С. 15.
19. Влияние промоторов на процесс висбрекинга / Н. Н. Белов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1989. – № 12. – С. 6–8.
20. Change in the composition and properties of the vacuum residues as a result of visbreaking / V. Fainberg [et al.] // Fuel Sci. and Technol. Int. – 1996. – V. 14, № 6. – P. 839–866.
21. Горлов, С. Е. Термохимическая переработка тяжелых нефтяных остатков в смеси с горючими сланцами / С. Е. Горлов // Химия твердого топлива. – 2002. – № 6. – С. 39–47.