

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

А.И. Юсевич<sup>1,\*</sup>, А.Ж. Гребеньков<sup>2</sup>, И.В. Войтов<sup>1</sup>, В.Е. Агабеков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а*

<sup>2</sup>*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси  
220072, Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 15*

<sup>3</sup>*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси  
220141, Беларусь, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36*

\*e-mail: yusevich@belstu.by

Обсуждается применение новых технологий для повышения эффективности традиционных термических и гидрокаталитических процессов глубокой переработки нефти. Технология высокотемпературной очистки нефтяного кокса в высокопроизводительных электротермических реакторах кипящего слоя позволяет получать углеродный материал с малым содержанием серы (<0,5 мас. %), низкой зольностью (<0,1 мас. %) и высокой степенью кристалличности. Технология суспензионного гидрокрекинга с наноразмерным катализатором позволяет осуществлять комбинированную переработку тяжелого нефтяного и возобновляемого древесного сырья с получением преимущественно углеводородных продуктов, а также подвергать глубокой гидроконверсии трудноперерабатываемые остаточные продукты процессов типа H-Oil – гидрокрекинга тяжелого сырья в кипящем слое катализатора.

**Ключевые слова:** нефтяной кокс, прокалка, электротермический кипящий слой, графит, гудрон, асфальт, древесные опилки, суспензионный гидрокрекинг, прекурсор, дисульфид молибдена, нанокатализ

Эффективность переработки нефти сегодня во многом определяется степенью использования потенциала ее вакуумного остатка (гудрона) как сырьевого ресурса. Технологические трудности, возникающие при переработке гудрона в светлые нефтепродукты, обусловлены его высокой вязкостью и коксогенностью, являющимися следствием большой молекулярной массы и высокого отношения углерода к водороду в молекулах. Выбранный способ преодоления этих трудностей, по сути, определяет схему глубокой переработки нефти на современном НПЗ.

Снижение молекулярной массы нефтепродуктов достигается в процессах крекинга. Крекинг нефтяных остатков позволяет к тому же получать продукты с меньшим содержанием углерода, чем в исходном сырье. При термическом/термокаталитическом крекинге происходит диспропорционирование углерода между легкими продуктами деструкции и тяжелыми продуктами уплотнения, и в предельном случае избыточный углерод удаляется в виде кокса. При гидрокаталитическом крекинге снижение содержания углерода в молекулах является результатом их насыщения водородом.

Действующие схемы глубокой переработки нефти, построенные на термических процессах, заканчиваются, как правило, установкой замедленного коксования (УЗК). УЗК позволяет извлечь максимальное количество дистиллятных продуктов из гудрона или асфальта и при этом избежать выработки топочного мазута, снижающего глубину переработки нефти по известной формуле. Однако кокс, попутно образующийся на УЗК с выходом около 30 мас. %, в большинстве случаев содержит много серы и может быть реализован лишь как топливо – аналог энергетического угля. Такая ситуация в некоторой степени дискредитирует саму идею углубления переработки нефти как уменьшения доли малоценных топлив в товарном балансе НПЗ.

Повышение рентабельности нефтепереработки за счет производства дорогостоящего электродного кокса и тем более графитированной продукции сопряжено со значительными инвестициями в строительство энергозатратных и технологически несовершенных установок очистки нефтяного кокса прокалкой в барабанных печах и последующего обжига углеродных материалов в печах периодического действия. Поэтому актуальными являются разработки, позволяющие сократить издержки при получении качественной углеродной продукции из нефтяного кокса.

В Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси при участии кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии Белорусского государственного технологического университета выполнен ряд экспериментов по очистке нефтяных коксов в реакторе электротермического кипящего слоя (ЭТКС). Особенностью термохимической обработки дисперсных углеродных материалов в ЭТКС является нагрев среды до высоких температур (1200–3000°C) за счет теплового действия электрического тока, проходящего через электропроводящие частицы углерода, находящиеся во взвешенном слое. Выделяющаяся при этом энергия обеспечивает протекание эндотермических реакций и фазовых переходов. Внутренний (резистивный) нагрев углеродных частиц при протекании электрического тока принципиально более эффективен для теплообмена, чем их нагрев при обтекании горячим газом, что позволяет значительно интенсифицировать протекающие физико-химические процессы.

При очистке в ЭТКС кокса нефтяного анодного марки Б (АО «ТАНЕКО») и кокса прокаленного марки Ч Челябинского электродного завода при температурах 2200–2500°C удалось уменьшить содержание серы в образцах в 10–20 раз, зольность – в 2–4 раза (таблица 1). Существенно, что наряду с очисткой кокса в нем активно формируется фаза графита. По результатам проведенных экспериментов была установлена принципиальная возможность получения в ЭТКС высокочистых дисперсных углеграфитовых материалов из сырого нефтяного кокса УЗК с организацией непрерывного технологического процесса.

Таблица 1 – Результаты экспериментов по очистке нефтяных коксов в реакторе ЭТКС

Показатель	Кокс АО «ТАНЕКО»		Кокс Челябинского электродного завода	
	до термообработки	после термообработки	до термообработки	после термообработки
Температура термообработки, °С	–	2200	–	2500
Массовая доля серы, %	3,4	0,3	1,6	0,08
Зольность, %	0,2	0,09	0,2	0,05
Массовая доля влаги, %	9,0	0	0	0
Массовая доля летучих %	11	0	0	0
Степень графитизации*, %	–	30,0	–	84,0
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	> 10 МОм·см	19,0	30,0	11,6

\* По данным рентгенофазового анализа.

Следует отметить, что технология ЭТКС может быть использована также для организации производства порошков карбида кремния, тугоплавких карбидов и нитридов титана, вольфрама, циркония [1]. В этом случае нефтяной кокс будет служить источником углерода и восстановителем в химических реакциях.

При выборе гидрокрекинга в качестве завершающего процесса схемы глубокой переработки нефти полное превращение вакуумных остатков в светлые нефтепродукты теоретически возможно, но практически трудно достижимо. Ограничивающим фактором является разрушение нефтяной дисперсной системы с выделением из нее фазы асфальтенов при достижении определенной степени конверсии сырья. Асфальтены осаждаются на катализаторах, блокируя доступ к активным центрам, формируют коксовые отложения на внутренней поверхности оборудования и трубопроводов, нарушая оптимальный гидродинамический и тепловой режим процесса, забивают трубную арматуру, снижая надежность и управляемость системы. По указанным причинам степень конверсии остаточного сырья в современных процессах гидрокрекинга с кипящим слоем катализатора (H-Oil, LC-Fining) редко превышает 70%, т.е. установка, предназначенная для углубления переработки нефти, генерирует топочный мазут с выходом ~30 мас. %.

Снижение седиментационной устойчивости асфальтенов в процессе гидроконверсии обусловлено совокупностью причин. Во-первых, в результате термодеструкции смолистых веществ и разрушения образованных ими сольватных оболочек вокруг асфальтенов уменьшается сродство последних к углеводородам дисперсионной среды. Во-вторых, сами асфальтены подвергаются деалкилированию, их полиароматические ядра в отсутствие стерического препятствия легче объединяются в пачки с последующей химической сшивкой базисных плоскостей и образованием нерастворимых структур – зародышей кокса. При недостаточной гидрирующей активности катализатора реакции поликонденсации ароматических структур асфальтенов протекают быстрее, чем реакции их насыщения водородом, и образование коксогенных частиц не подавляется.

Основной причиной невысокой эффективности традиционных катализаторов гидрокрекинга является труднодоступность их активных центров, расположенных в порах носителя, для объемных молекул асфальтенов, усугубляемая по мере блокировки пор коксовыми отложениями. Идея отказа от пористого носителя при сохранении развитой удельной поверхности катализатора привела к появлению ультрадисперсных и наноразмерных каталитических систем и послужила толчком к разработке суспензионного гидрокрекинга [2, 3]. Сегодня процессы гидрокрекинга нефтяных остатков по суспензионной технологии есть в активе таких лицензиаров как ENI, UOP, Exxonmobil, Chevron. В Российской Федерации в 2022 году запущена в эксплуатацию опытно-промышленная установка гидроконверсии нефтяных остатков с наногетерогенным катализатором по технологии Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Однако широкое внедрение суспензионной технологии гидрокрекинга сдерживается рядом технологических трудностей, связанных прежде всего с обеспечением равномерного распределения в объеме промышленного реактора нано- и субмикронных частиц катализатора, склонных к агрегации и седиментации. Поэтому исследования в области наноразмерного катализа сохраняют свою актуальность.

В Институте химии новых материалов НАН Беларуси и Белорусском государственном технологическом университете проводятся совместные исследования процессов суспензионной гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков и их смесей с возобновляемым сырьем (древесной биомассой) в присутствии оксидов и сульфидов переходных металлов. Изучено влияние ряда водорастворимых солей: парамолибдата

аммония, нитрата никеля, нитрата алюминия и оксихлорида циркония, – вводимых в нефтяную дисперсную систему в каталитических прекурсоров, на выход продуктов гидроконверсии гудрона (таблица 2). Установлено, что наименьшее количество кокса образуется в присутствии каталитических количеств наноразмерного дисульфида молибдена, синтезированного *in situ* из обратной микроэмульсии, содержащей парамолибдат аммония. С другой стороны, максимальный выход светлых нефтепродуктов (гидрогенизата н.к.–320°C) достигается в присутствии алюминий-циркониевого катализатора. По-видимому, комбинирование указанных катализаторов позволит получить каталитическую систему с оптимальным сочетанием гидрирующей и крекирующей функций.

Таблица 2 – Влияние нанокатализаторов на выход продуктов гидрокрекинга нефтяного гудрона и его смеси с древесными опилками ( $t=430^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=7$  МПа)

Металл катализатора (дозировка)	Выход продуктов, мас. %				
	Газ	Гидрогенизат		Водная фаза	Кокс
		н.к.–320°C	>320°C		
Сырье – гудрон					
Без катализатора	14,2	27,1	49,0	–	9,7
Mo (500 ppm)	10,4	28,8	60,0	–	0,8
Ni (500 ppm)	9,7	24,5	64,5	–	1,3
Al (500 ppm)	15,5	25,2	56,5	–	2,8
Zr (500 ppm)	13,7	30,3	53,4	–	2,6
Ni/Mo (50/450 ppm)	11,3	28,0	59,2	–	1,2
Al/Zr (250/250 ppm)	16,3	40,1	35,2	–	5,2
Сырье – гудрон + 18 мас. % древесных опилок					
Без катализатора	17,9	25,8	33,3	5,2	17,8
Mo (500 ppm)	11,9	27,2	51,4	4,7	4,8

Ранее было показано [4], что древесные опилки при их термоллизе в смеси с гудроном ускоряют крекинг нефтяного сырья, но способствуют увеличению выхода углеродного остатка. Гидрокрекинг гудрона и древесной биомассы в условиях наногетерогенного катализа позволяет существенно уменьшить выход кокса (таблица 2). При этом установлено, что для обеспечения равномерного диспергирования твердой биомассы в объеме нефтепродукта и достижения минимального выхода кокса размер древесных частиц не должен превышать 0,25 мм. Подобраны оптимальные условия измельчения сосновых опилок на центробежно-ударной дробилке, позволяющие получать указанную фракцию частиц с выходом более 70%.

Таким образом, комбинированная гидроконверсия нефтяных остатков и возобновляемой древесной биомассы открывает возможности расширения сырьевой базы углеводородных продуктов в условиях ограниченности ресурсов нефтяного сырья, а также создает предпосылки для разработки технологий рециклинга углеродсодержащих отходов производства и потребления путем их совместной переработки с нефтяными остатками.

Исследования выполнялись в рамках Государственных программ научных исследований Республики Беларусь «Энергетические и ядерные процессы и технологии» и «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия».

### Литература

1. Бородуля В.А., Виноградов Л.М., Гребеньков А.Ж., Михайлов А.А. Синтез карбида кремния в электротермическом реакторе с кипящим слоем углеродных частиц // Горение и плазмохимия. 2015. Т. 13, № 2. С. 92-102.
2. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2014. Т. 54, № 5. С. 327-351.
3. Recent advances in asphaltene transformation in heavy oil hydroprocessing: Progress, challenges, and future perspectives / M. T. Nguyen, D. L. T. Nguyen, C. Xia [et al.] // Fuel Processing Technology. 2021. Vol. 213. 106681.
4. Стрижаков Д.А., Юсевич А.И., Юрачка В.В., Кадиев Х.М., Агабеков В.Е., Хаджиев С.Н. Кинетика термоллиза смеси гудрона и сосновых опилок // Нефтехимия. 2016. Т. 56, № 5. С. 475-482.

## INCREASING THE EFFICIENCY OF HEAVY OIL RESIDUES PROCESSING

A.I. Usevich<sup>1,\*</sup>, A.Zh. Grebenkov<sup>2</sup>, I.V. Voitau<sup>1</sup>, V.E. Agabekov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Belarusian State Technological University*

*220006, Republic of Belarus, Minsk, Sverdlova Str., 13a*

<sup>2</sup>*A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus*

*220072, Belarus, Minsk, Brovki str., 15*

<sup>3</sup>*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus*

*220141, Belarus, Minsk, F. Skoriny str., 36*

\*e-mail: yusevich@belstu.by

The application of new technologies to increase the efficiency of traditional thermal and hydrocatalytic processes of deep oil refining is discussed. The technology of high-temperature purification of petroleum coke in high-performance electrothermal fluidized-bed reactors makes it possible to obtain carbon material with a low sulfur content (<0.5 wt.%), low ash content (<0.1 wt.%), and a high degree of crystallinity. The technology of slurry hydrocracking with a nanoscale catalyst makes it possible to carry out the combined processing of heavy oil and renewable wood raw materials with the production of predominantly hydrocarbon products, as well as to subject to deep hydroconversion difficult-to-process residual products of the H-Oil-type processes – hydrocracking of heavy raw materials in a fluidized catalyst bed.

**Key words:** petroleum coke, calcination, electrothermal fluidized bed, graphite, tar, asphalt, sawdust, slurry hydrocracking, precursor, molybdenum disulfide, nanocatalysis