

УДК 665.666

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ (ОБЗОР)

© 2015 г. Р. Н. Магомедов¹, А. З. Попова¹, Т. А. Марютина^{1,2}, Х. М. Кадиев³, С. Н. Хаджиев³

¹ООО “Инжиниринговый центр МФТИ по трудноизвлекаемым полезным ископаемым”, Москва

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: Magomedov.rn@cet-mipt.ru

Поступила в редакцию 10.02.2015 г.

Представлена сравнительная оценка перспектив развития технологий переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) с точки зрения возможности удаления и извлечения содержащихся в нем металлов. Показано, что деметаллизация ТНС с различной эффективностью может достигаться в результате деструктивных термических процессов конверсии исходного сырья, а также недеструктивных массообменных процессов. Сольвентная деасфальтизация (СДА) отличается конструктивной простотой и технологической гибкостью и позволяет удалять асфальтены и металлы, отложения которых приводят к необратимой дезактивации катализаторов нефтепереработки. Перспективные направления деметаллизации в области деструктивного превращения сырья связаны с процессами, обеспечивающими наиболее высокую конверсию ТНС и наименьший выход непревращенного остатка, в котором концентрируются металлы сырья. В этой связи развитие и внедрение технологий переработки нефтяных остатков на основе процессов гидрокрекинга с суспендированным слоем катализатора, термоконтактного крекинга с непрерывным сжиганием или газификацией кокса и экстракции растворителями в сверхкритических условиях создает реальные предпосылки для организации глубокой комплексной переработки тяжелых нефтей с выделением концентрата металлов.

Ключевые слова: деметаллизация, нефтяное сырье.

DOI: 10.7868/S0028242115040097

Как известно, запасы тяжелой и высоковязкой нефти составляют порядка 80% общемировых нефтяных ресурсов [1]. По разведанным запасам тяжелой нефти Россия занимает третье место в мире после Канады и Венесуэлы. При этом в связи с разработкой месторождений легких и средних нефтей в России и растущим потреблением нефти и нефте-

продуктов доля высоковязких тяжелых нефтей, вовлекаемых в переработку, будет неизбежно возрастать [2]. С увеличением плотности нефти в ней увеличивается содержание смолисто-асфальтовых веществ, гетероатомов и металлов [3] (рис. 1). Присутствие в значительных количествах именно этих компонентов приводит к снижению атомно-



Рис. 1. Тенденция в изменении средних значений содержания некоторых компонентов и свойств нефти с ростом плотности [3].

го соотношения Н/С в нефтяном сырье, ухудшению его транспортных свойств, снижению стабильности (росту коллоидной нестабильности) и совместимости, увеличению коксуемости, склонности к образованию твердых отложений, коррозии оборудования [4].

Высокое содержание металлов, в частности ванадия и никеля, является также серьезной проблемой при переработке тяжелого нефтяного сырья (ТНС), так как приводит к необратимой дезактивации катализаторов в результате отложения металлов на активной поверхности, блокировки порового пространства и разрушения структуры катализатора [4]. Помимо этого, образующиеся при переработке неорганические соединения ванадия способствуют интенсивному золотому заносу и высокотемпературной коррозии поверхностей оборудования, снижению срока службы турбореактивных, дизельных и котельных установок, газовой коррозии активных элементов газотурбинных двигателей и росту экологически вредных выбросов в окружающую среду [5, 6].

Вместе с тем, металлы, в том числе редкие и редкоземельные, являются ценными попутными компонентами, содержание которых в нефтях и остатках их переработки может быть сопоставимо и даже превышать их содержание в рудных источниках [7]. Так, тяжелые нефти России являются потенциальным источником ванадиевого сырья, по качеству значительно превосходящего существующие в настоящее время рудные источники [8]. Ванадий относится к числу наиболее важных стратегических металлов вследствие его применения в производстве сталей и цветных сплавов, где он является незаменимым легирующим элементом [9]. По данным [10, 11], количество ванадия, содержащегося в промышленно металлоносной тяжелой нефти, добытой в РФ в 2005 г., соответствует примерно 1/3 от количества ванадия, произведенного промышленностью России из рудного сырья в том же году. Однако в России промышленное производство металлов (в частности, ванадия) из нефтяного сырья до сих пор не освоено, хотя в мировой практике нефтепереработки имеются технологии, позволяющие осуществить попутное получение концентратов с высоким содержанием ценных металлов [11–13]. В частности, за рубежом из нефтяного сырья получают около 8% от объема общемирового производства ванадия, а в отдельных странах этот процент доходит до 20% (США) [14].

В связи с этим по мере утяжеления нефтяного сырья возрастает внимание к задачам его деметаллизации как для увеличения эффективности и снижения затрат на переработку нефти, так и для производства концентрата металлов в качестве одного из товарных продуктов или полупродуктов. Как следствие, представляется необходимой оптимизация традиционных процессов подготовки и переработки нефтей и тяжелых нефтяных

остатков (ТНО) с целью получения концентратов с кондиционным содержанием тех или иных редких металлов (в зависимости от содержания их в исходной нефти) без ухудшения экономических показателей производства целевых нефтепродуктов [13–15]. Выбор рациональной технологии переработки нефтей и нефтяных остатков является достаточно сложной задачей. Решение зависит от состава и свойств сырья, номенклатуры требуемых нефтепродуктов, доступности предлагаемых технологий, наличия оборудования, эффективности промышленных катализаторов, использования вторичного сырья и др. [11]. Возможность крупномасштабного извлечения металлов из нефти может стать, помимо прочего, стимулом для развития более эффективных и экономичных технологий производства редких металлов.

Общим направлением развития процессов деметаллизации нефтяного сырья является концентрирование металлов в остатках с применением известных процессов переработки нефти, в частности вторичных некаталитических термодеструктивных и сольвентно-адсорбционных процессов и/или каталитических процессов крекинга и гидроконверсии. После получения остатков глубокой переработки нефти, обогащенных металлами, или твердых контактов (катализаторы и адсорбенты) с осажденными на них металлами применяют специальные методы их извлечения. В то же время частичная деметаллизация нефтей может быть осуществлена при подготовке их к транспортировке и переработке.

В настоящем обзоре рассмотрены наиболее распространенные и перспективные процессы подготовки и переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков, в результате которых происходит их деметаллизация и получение концентрата металлов.

ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ В ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ НЕФТЕЙ

Деметаллизация нефтей частично протекает при их подготовке к транспортировке на промышленных установках, а затем на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ) нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) [16–36].

В процессах подготовки нефти в сточные воды переходят соли щелочных и щелочноземельных металлов, некоторая часть соединений кислотного характера (жирные и нафтеновые кислоты, кислые смолы), а также соединения ванадия, мышьяка и никеля, которые частично концентрируются на поверхности глобул воды. Подготовленная на промыслах нефть далее на НПЗ подвергается вторичной более глубокой очистке до содержания солей менее 5 мг/л и воды менее 0.1 мас. %. При снижении содержания хлоридов до 5 мг/л из нефти почти полностью удаляются такие металлы, как железо, кальций, магний, натрий и соединения мышьяка, а содержание ванадия снижается

более чем в 2 раза, что исключительно важно с точки зрения качества реактивных и газотурбинных топлив, нефтяных коксов и других нефтепродуктов. На НПЗ США еще с 60-х гг. обеспечивается еще более глубокое обессоливание нефти до содержания хлоридов менее 1 мг/л и тем самым достигается бесперебойная работа установок прямой перегонки нефти в течение двух и более лет [16, 17].

Если нефть содержит большое количество органических кислот, то в нефть (на последнюю ступень ЭЛОУ или после нее) подают раствор щелочи обычно в количестве 1–5 г/т (для поддержания рН на уровне 5.5–7.0). В литературе имеются данные [18], свидетельствующие о том, что после обессоливания сырой нефти Венесуэлы действием на нее водного раствора NaOH с последующим обезвоживанием, из нее удаляются значительные количества многих микроэлементов, в том числе металлов – натрий, никель, марганец (до 55 мас. %). Однако при этом в обессоленной нефти практически не меняется содержание ванадия, алюминия и кальция. Полученные результаты могут быть обусловлены составом исходной нефти конкретного региона происхождения, а также режимом процесса обессоливания с использованием химического реагента.

Расширение добычи тяжелых высоковязких нефтей (ВВН) и природных битумов (ПБ), являющихся альтернативным сырьем для получения ценных металлов, привело к появлению при обезвоживании и обессоливании новых проблем, связанных с их физическими и реологическими свойствами [19]. Для того, чтобы обезвоживать и обессолить извлеченные специальными методами ВВН или ПБ, к ним до ЭЛОУ зачастую добавляют 10–15% легкого растворителя – керосина, который заметно снижает плотность и вязкость смеси и одновременно является неэлектролитным деэмульгатором, растворяющим часть сольватных оболочек у глобул воды. В этом случае свойства эмульсии приближаются к свойствам обычной нефти и становится возможным отделение воды в 2–3 ступени по схеме обычной ЭЛОУ. Опытнo-промышленная установка такой подготовки сверхвязкой нефти (УПСВН) Ашальчинской залежи Республики Татарстан описана в ряде работ [17, 20–22]. На сегодняшний день добываемая высоковязкая нефть Ашальчинской залежи подготавливается до 3-й группы качества на УПСВН с проектной производительностью 50 тыс. т/год. При выходе на промышленные объемы добычи высоковязких нефтей планируется строительство УПСВН производительностью 1.0 млн т/год.

Однако глубокая деметаллизация нефтей на традиционных электрообессоливающих установках, как правило, невозможна, поскольку переходные металлы образуют достаточно прочные металлоорганические соединения с углеводородными и гетероатомными компонентами нефти. Это обуславливает актуальность исследований,

посвященных разработке различных модификаций процессов обессоливания с целью увеличения степени извлечения металлов [23–38].

Так, в [23] предлагается технология селективного выделения металлов, серы и других элементов, путем проведения высокочастотного электролиза нефти в условиях тонких пленок в проточных реакторах-электролизерах. Реализация технологии сводится к пропусканию очищаемой нефти сквозь электролизные ячейки. Путем изменения режимов электролиза и плотности тока удается последовательно выделять содержащиеся в нефти и нефтепродуктах примеси, включая металлы и неметаллы, в частности серу. Особенность электролизера – в конструкции ячеек, обеспечивающих минимальное гидродинамическое сопротивление с высоким соотношением поверхности электродов к обрабатываемому объему, что интенсифицирует процесс и повышает его энергоэффективность. Примеси, к которым относятся и металлы, накапливаются в приемной жидкости, которая не расходуеться. Извлечение примесей из приемной технологической жидкости достигается путем механической фильтрации. Степень извлечения примесей (соединений ванадия, никеля, кобальта, молибдена, а также серы и др.) может достигать 99%.

Предложен ряд способов деметаллизации нефти с использованием электролитических систем [24–31]. Достаточно эффективный способ деметаллизации и обессеривания сырой нефти в потоке предлагается в патенте [28], который обеспечивает реализацию безреагентной электрохимической технологии с учетом экологических требований. Согласно данному способу, обработку сырой нефти в потоке проводят электрохимически на переменном асимметричном токе. Продукты, полученные в результате деметаллизации, обессеривания и извлечения необходимых ценных компонентов, могут быть использованы в качестве сырья для нужд промышленного производства. В [29] описан способ перевода металлов и/или аминов из углеводородной фазы в водную фазу в процессе обессоливания нефти путем добавки в эмульсию углеводорода и воды композиции определенного состава. Применение данного способа позволяет перевести в процессе обессоливания большинство металлов из сырой нефти в водную фазу. Способ деметаллизации нефти с использованием электрообессоливающего оборудования описан в [31]. В процессах обезвоживания-обессоливания нефти наряду с деэмульгатором и пресной водой подается деметаллизирующий агент. Нефтяное сырье далее обрабатывается в электрическом поле с помощью специальных электрообессоливающих цилиндров, после чего проводится очередная стадия подобной процедуры деметаллизации. Эффективность извлечения таких металлов, как кальций, железо и марганец из высоковязкой нефти может приближаться к 100% при опреде-

ленных условиях проведения процесса. Основные факторы, влияющие на эффективность деме­таллизации, — вязкость исходной нефти, тип и концентрация деме­таллизирующего агента, а также кислотность его водного раствора. Уменьше­ние вязкости образца нефти благоприятно влияет на ее смешение с деме­таллизирующими агентами и их взаимодействие с ионами металлов, образу­ющимися при диссоциации таких солей как карбоксилаты и феноляты [31].

Проблемы извлечения попутно-добываемых благородных, цветных и редких металлов из неф­тяного сырья могут быть решены путем внедрения в процессы подготовки нефти (обезвоживания и обессоливания) сорбционных процессов с исполь­зованием в качестве сорбента полимеров [32, 33]. Способ извлечения металлов разработан на осно­ве результатов исследований сорбционной спо­собности новых отечественных редоксионитов по отношению к ионам металлов. Согласно схеме, предложенной авторами, после стадии обессоли­вания и обезвоживания нефти до блока атмо­сферно-вакуумной первичной перегонки нефти следует стадия извлечения металлов, заключающая­ся в добавлении полимера, образовании металлсо­держающего комплекса и выделении металлов (на выходе — готовый продукт металла и полимер). Та­кая схема позволяет на стадиях подготовки и пере­работки извлекать металлы (цинк, медь, кобальт, никель, ванадий и др.) из нефти или нефтепродук­тов, улучшая тем самым качество последних.

В [34–36] показана принципиальная возмож­ность обессоливания и обезвоживания, а также деасфальтизации и деме­таллизации нефтей и их тяжелых остатков с использованием в качестве растворителя (экстрагента) сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂). На пилотной уста­новке опытно-промышленного завода Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана реализована новая технология очистки нефти от воды, солей, механических примесей и металлов с помощью СК-СО₂. При использовании предло­женной технологии, наряду с очисткой нефти от воды, солей и механических примесей, происхо­дит ее деасфальтизация и деме­таллизация. При экстракции образцов нефти происходит их обез­воживание (от 0.5% до полного отсутствия), обес­соливание (от 40.5–54.9 мг NaCl/л до отсутствия), содержание механических примесей снижается с 0.0348–0.0704 до 0.0102–0.0169% [35]. Одновре­менно происходит изменение физико-химиче­ских свойств нефтей, а именно снижение плотно­сти и кинематической вязкости образцов после экстракции. В процессе очистки нефти от воды, солей и механических примесей происходит оса­ждение асфальтенов и части смолистых веществ, в которых концентрируются металлы. Предвари­тельные технико-экономические расчеты свиде­тельствуют о том, что энергетические потребности процесса экстракции нефти при сверхкритических

параметрах СО₂ значительно ниже, чем в исполь­зуемых в настоящее время процессах. Экономиче­ский эффект при переработке 6.0 млн. т нефти мо­жет составить 25 млн. долларов в год [36].

Оригинальный способ концентрирования ме­таллов из нефти, основанный на применении вращающихся спиральных колонок (ВСК), поз­воляющих реализовывать процесс многоступен­чатой жидкость-жидкостной экстракции, пред­ложен в [37, 38]. Одна из фаз (неподвижная) уде­рживается в ВСК без использования твердого носителя или сорбента за счет воздействия поля массовых сил, возникающего при вращении ко­лонки вокруг своей оси и одновременном ее об­ращении вокруг центральной оси планетарной центрифуги, при непрерывном прокачивании второй фазы системы (подвижной). Благодаря конструкционным особенностям вращающихся спиральных колонок, способ может применяться для выделения неорганических микропримесей элементов (в том числе, металлов) из нефтяных систем в неподвижную водную фазу. Состав вод­ной фазы определяется кругом решаемых задач и зависит от значений коэффициентов распределе­ния выделяемых компонентов. Степени извлече­ния ценных металлов, таких как цинк, марганец, железо, никель, медь, кадмий, свинец и барий, до­статочно высоки и находятся в диапазоне 75–95%.

Таким образом, на этапах подготовки возмож­но осуществление частичной деме­таллизации нефтяного сырья, как правило, за счет удаления ионов металлов, образующихся при диссоциации соответствующих солей органических и неорга­нических кислот. Применение описанных мето­дов повышения эффективности выделения ме­таллов из нефтей позволяет концентрировать их в приемной жидкости, металлсодержащих ком­плексах, смолисто-асфальтеновых веществах или водной фазе, из которых, в дальнейшем, возмож­но их непосредственное извлечение. Однако в на­стоящее время на этапе подготовки нефтей как по стандартной технологии, так и по вновь предлага­емым технологиям, извлечение металлов в каче­стве продукта или полупродукта, как правило, не предусмотрено.

ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕЙ

В зависимости от качества нефти и целей ее переработки существует два основных направле­ния решения проблемы деме­таллизации нефтя­ного сырья [13].

Первое направление нацелено на реализацию отдельной переработки промышленно металло­носных нефтей. Оно связано с применением схемы территориально технологического совмещения до­бычи и переработки при освоении запасов тяже­лых нефтей. Необходимо отметить, что в боль­шинстве случаев отдельная переработка тяжелых

металлоносных нефтей с использованием специализированных технологий нефтепереработки, допускающих промышленное получение нефтяного ванадия и других металлов, без специальных решений по логистике транспорта на практике невозможна, так как по технологическим соображениям тяжелая нефть смешивается с более легкой нефтью. Это приводит к снижению концентрации ценных металлов в нефти, поступающей на нефтеперерабатывающий завод (НПЗ).

Схема отдельной переработки промышленно металлоносных нефтей частично реализована в Канаде при добыче тяжелых битуминозных нефтей провинции Альберта. Суть ее заключается в том, что добытая на месторождении нефть предварительно перерабатывается (облагораживается) на месте на так называемых битумных заводах в синтетическую и/или полусинтетическую нефть с целью снижения плотности, вязкости и получения углеводородных смесей, отвечающих требованиям трубопроводного транспорта. Заводы по переработке тяжелых нефтей в синтетическую нефть зачастую базируются на комбинировании традиционных для НПЗ технологий переработки нефтяных остатков. Переработка вакуумных остатков, содержание которых в составе природных битумов может превышать 50 мас. %, с получением более легких углеводородных фракций непосредственно на промысле позволяет исключить или снизить потребление дорогостоящего разбавителя и решить проблему нехватки мощностей глубокой переработки нефти на действующих НПЗ [3, 39]. При этом качество получаемых продуктов, а, соответственно, и их цена, существенно выше добытого исходного сырья, а получаемый попутно ванадийсодержащий концентрат может быть использован для производства ванадия.

Второе направление связано с применением технологий, обеспечивающих получение металлов из перерабатываемого на НПЗ нефтяного сырья, содержащего ценные металлы в более низких концентрациях по сравнению с ныне действующими кондициями.

Для каждого из направлений освоения запасов нефтяного ванадия должно быть выработано свое собственное значение минимально-промышленных концентраций ванадия в нефтях. В первом случае кондиционные содержания V будут существенно зависеть от условий конкретного месторождения, и минимально-промышленная концентрация V в исходной нефти будет определяться его технологически достижимым содержанием в ванадийсодержащем концентрате, при котором транспортировка последнего от месторождения до места дальнейшей переработки будет рентабельной. Нижний предел этой оценки по экспертным расчетам будет составлять 30 г/т (V_2O_5). Во втором случае минимально-промышленная концентрация V в поступающей на НПЗ нефти будет определяться его технологически достижимым

содержанием в концентрате, при котором его дальнейшая переработка является рентабельной. При содержании V_2O_5 в получаемом при нефтепереработке попутном продукте не менее 1.0 мас. %, такой продукт будет являться заведомо рентабельным сырьем, поскольку содержания в нем значительно выше, чем в промышленных рудах. С учетом значения технологически достижимого коэффициента концентрирования 800–900 минимальное промышленно значимое содержание ванадия в нефтях, поступающих на НПЗ, согласно предварительным оценкам составляет около 12 г/т (V_2O_5) [13].

Промышленная переработка нефти на современных НПЗ осуществляется путем сложных многоступенчатых физических и химических процессов на отдельных или комбинированных крупнотоннажных технологических комплексах (установках, цехах), предназначенных для получения различных компонентов или ассортиментов товарных нефтепродуктов [16, 40–49].

Тяжелое нефтяное сырье с высоким содержанием металлов может быть переработано в некаталитических и каталитических деструктивных и сольвентно-адсорбционных процессах. Более половины (~57%) тяжелых нефтяных остатков (ТНО) в мире на сегодняшний день перерабатывается с помощью некаталитических деструктивных процессов, среди которых наибольшее распространение получили висбрекинг, коксование и газификация. В термодеструктивных процессах протекают преимущественно реакции распада (крекинга) молекул сырья, а также реакции циклизации и конденсации с образованием высокомолекулярных продуктов уплотнения.

В связи с ростом спроса и цен на высококачественные моторные топлива, ужесточением экологических норм и снижением спроса на котельное нефтяное топливо, все больше внимания уделяется каталитическим деструктивным процессам, в частности каталитическому крекингу и гидрокрекингу, доля которых среди процессов переработки ТНО составляет около 27% и неуклонно возрастает [4, 42].

В сольвентно-адсорбционных процессах переработки ТНО осуществляется неструктивное выделение в отдельную фазу компонентов, содержащих основную часть тех или иных микроэлементов. Наибольшее распространение среди неструктивных процессов облагораживания и переработки ТНО получил процесс сольвентной деасфальтизации (СДА), в результате которого под действием легких углеводородных растворителей происходит отделение смолисто-асфальтеновых веществ и металлоорганических соединений, в значительной степени ухудшающих стабильность и качество сырья.

Отдельное место занимают процессы, в которых разрушение или изменение природы химиче-

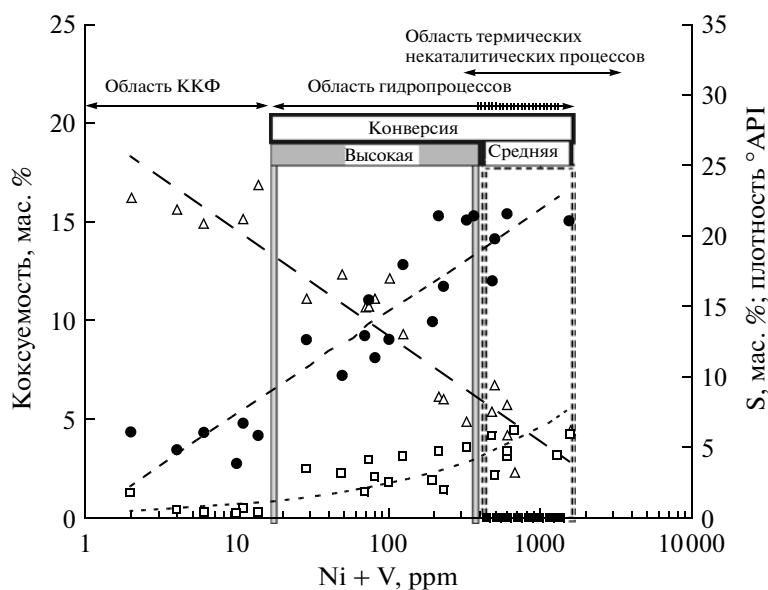


Рис. 2. Общий подход к выбору технологии для облагораживания ТНС в зависимости от состава и свойств остатка атмосферной перегонки нефти (ККФ – каталитический крекинг-флюид; (□) – содержание серы; (●) – коксуемость; (△) – плотность (°API) [4].

ской связи металлов с органической матрицей нефтяных компонентов осуществляется путем воздействия различными физическими и механическими методами. Под это определение попадают некоторые нетрадиционные варианты выделения металлов, в частности способы, основанные на использовании магнитных, электрических полей, радиации и т.п.

Принятие решения о выборе подходящей технологии облагораживания или переработки ТНС является непростой задачей. Одним из основных факторов, определяющих капитальные и операционные затраты, выход и качество конечных продуктов, является состав исходного сырья и, в первую очередь, содержание в нем нежелательных компонентов, таких как полиароматические углеводороды, гетероатомы и металлы. Увеличение коксуемости и концентрации тяжелых металлов в составе ТНС увеличивает скорость образования твердых отложений и дезактивации катализаторов при его переработке, что приводит к увеличению их расхода, операционных затрат и накладывает ограничение на конверсию сырья. Вместе с тем, применимость каталитических процессов для переработки тяжелого и сверхтяжелого нефтяного сырья непосредственно связана с аппаратно-технологическим оформлением, составом и свойствами применяемых катализаторов. Если переработка ТНС с коксуемостью выше 10 мас. % и содержанием металлов более 30 ppm в процессах ККФ, как правило, нерентабельна, то разработанные на сегодняшний день новые каталитические системы, конструкторские и технологические решения в области гидропроцессов поз-

воляют организовать эффективную переработку сырья с плотностью менее 10 API и концентрацией металлов более 700 ppm. В свою очередь, в термических некаталитических процессах может быть переработано ТНС практически любого состава с очень высоким содержанием металлов и асфальтенов. Однако в данном случае должна быть предусмотрена эффективная утилизация низкокачественного твердого остатка, выход которого увеличивается с ростом коксуемости исходного сырья [4] (рис. 2).

В результате вторичных процессов переработки нефти большинство металлов переходит в остаточные продукты, такие, как асфальт, кокс и крекинг-остатки, а в случае каталитических и адсорбционных процессов осаждаются на поверхности адсорбентов и катализаторов, что приводит к необратимой дезактивации последних [5].

Информация об основных процессах переработки тяжелых нефтяных остатков применительно к удалению металлов из их состава, представленная в [5], дополнена нами и обобщена в табл. 1. Абсолютным преимуществом не обладает ни один из используемых в настоящее время процессов переработки ТНО с высоким содержанием металлов, так как эти процессы жестко привязаны к составу сырья и конкретным условиям, прежде всего экономическим. В этой связи ниже приведен обзор конкретных данных по каждому из направлений демееталлизации нефтяных остатков. При этом адсорбционная демееталлизация, как правило, осуществляется в термоконтактных или каталитических процессах и поэтому рассмотрена в соответствующих разделах данного обзора.

СОЛЬВЕНТНАЯ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ

Среди экстракционных технологий, в результате которых происходит деметаллизация сырья, наибольшее распространение в практике нефтепереработки получили технологии сольвентной деасфальтизации (СДА). Они основываются на извлечении парафиновых и нефтяных компонентов ТНО легкими алканами с коагуляцией и осаждением высокомолекулярных полициклических асфальтеновых и смолистых соединений, в которых сосредоточены основные количества тяжелых металлов и гетероатомов исходного нефтяного сырья. Увеличение молекулярной массы растворителя приводит к увеличению его растворяющей способности и выходу деасфальтизата (ДА), но сопровождается одновременным снижением качества экстракта и степени деметаллизации сырья [16, 49, 50, 51]. К примеру, при СДА битумов Атабаска с использованием в качестве основного растворителя *n*-пентана увеличение выхода ДА с 66 до 90 мас. % привело к снижению степени деметаллизации применительно к никелю и ванадию с ~ 90 до 47% [51]. Один из возможных методов решения данной проблемы – добавление подходящего модификатора к неполярному углеводородному растворителю, что позволяет изменять его растворяющую способность и избирательность. Так, добавление ацетона к *n*-пентану до уровня его концентраций 20 мол. % дает возможность увеличить выход ДА на 4% при незначительном изменении селективности по отношению к никелю и ванадию [51].

Перспективным направлением в области сольвентных методов выделения целевых компонентов является применение сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ). В сверхкритических условиях растворители обладают особыми свойствами, отличающими их от газов и жидкостей. Сверхкритические флюиды (СКФ) имеют плотности близкие к плотности жидкости, но вязкость близкую к вязкости газов, в результате чего коэффициенты диффузии в СКФ значительно выше коэффициентов диффузии в жидкостях.

Растворяющая способность СКФ практически экспоненциально зависит от плотности, и небольшие изменения давления могут в значительной степени изменять растворимость компонентов в СКФ. Это дает возможность тонко регулировать растворяющую способность, избирательность и легко отделять и разделять извлекаемые компоненты [52, 53].

Современные технологии СДА, такие как Demex (UOP), ROSE - Residuum Oil Supercritical Extraction (Kellogg Brown & Root) и Solvahl (Axens), работают по схеме с регенерацией растворителя в сверхкритических условиях. Это позволяет значительно уменьшить капитальные и операционные затраты при реализации процесса [54–57]. Коммерческие установки процесса ROSE демонстрируют снижение затрат до 50% по сравнению с

традиционными процессами СДА, которые используют испарение, компрессию и конденсацию растворителя на стадиях его регенерации и рецикла. Вследствие отсутствия необходимости в испарении основной части растворителя из раствора экстракта уменьшаются размеры и сложность установки [55]. В зависимости от целевого назначения выход и состав деасфальтизата и асфальта в указанных технологиях могут регулироваться изменением состава и свойств применяемого растворителя и условий проведения процесса. При этом важно отметить, что наряду со снижением степени деметаллизации с увеличением выхода ДА происходит увеличение концентрации металлов ТНС в остатке процесса (асфальте). Так, в процессе Demex, назначением которого является деметаллизация ТНО, увеличение выхода деасфальтизата с 56 до 78 об. % из гудрона с содержанием металлов 98 ppm приводит к возрастанию концентрации в нем металлов с 6 до 19 ppm при одновременном увеличении их содержания с 201 до 341 ppm в составе отделяемого асфальта [54].

Среди развивающихся технологий обогащения на базе процессов СФЭ можно отметить процесс SELEX-Asp (selective asphaltene extraction), разработанный для удаления нежелательных компонентов из природных битумов [58]. Принцип сверхкритической экстракции для нефтяного сырья основывается на комбинации антирастворителя с многокомпонентным фазовым равновесием. Процесс SELEX-Asp позволяет селективно удалять твердые частицы асфальтенов из тяжелых нефтей и нефтяных остатков и извлекать из них ценные углеводородные компоненты. При деасфальтизации гудрона коксуемостью 19 мас. % по Конрадсону и содержанием 242 ppm металлов в результате процесса отделяется 21.55 мас. % асфальтенового остатка с коксуемостью 47% и содержанием металлов 1000 ppm, что составляет 56 и 90% от содержания коксового остатка и металлов в исходном вакуумном остатке. Данный процесс работает при расходе растворителя на 20% меньше по сравнению с процессом ROSE. Однако вследствие работы узла экстракции в сверхкритических для растворителя условиях, давление процесса SELEX-Asp существенно превышает давление ROSE процесса, что может привести к увеличению операционных затрат [3].

Помимо применения в качестве растворителей и экстрагентов органических соединений, все больше внимания уделяется неорганическим, простым и доступным веществам в сверхкритическом состоянии. Вода в сверхкритическом состоянии является эффективным деметаллизирующим агентом, источником водорода и катализатором в процессах гидрирования и разрушения порфиринов ванадия и никеля, позволяющим удалять до 80% металла из состава комплексов и выделять его в неорганическую фазу [59, 60].

Таблица 1. Сравнительная характеристика основных процессов деструктивной и недеструктивной переработки тяжелых нефтяных остатков, в результате которых достигается их деметаллизация

Способ удаления	Экстракционный	Адсорбционный	Каталитический	Гидрогенизационный	Термический	Комбинированный
Суть извлечения металлов	Извлечение металлов в составе смолисто-асфальтовых веществ, отделяемых от нефтяного сырья с помощью коагулянтов	Извлечение металлов из нефтяного сырья с помощью адсорбентов, дополняемое термообработкой	Разрушение металлосодержащих соединений в присутствии расщепляющего катализатора и осаждение металлов на нем	Разрушение металлосодержащих соединений гидрогенизационной переработкой в присутствии катализатора	Термическое разрушение металлосодержащих соединений и концентрирование металлов в остатках термализа, в коксе, на поверхности твердых теплоносителей	Разрушение металлосодержащих соединений гидрогенизационной переработкой без катализатора
Название процесса	Деасфальтизация растворителями	Адсорбционная очистка; селективная очистка; адсорбционно-каталитическая очистка	Каталитический крекинг	Гидроочистка; гидрокрекинг	Висбрекинг; термический крекинг; замедленное коксование; термоконтактный крекинг со сжиганием или газификацией кокса	Гидровисбрекинг; гидрококсование; гидропиролиз; донорно-сольвентный крекинг
Степень превращения сырья с Тн.к. >350°С, мас. %	0–50 (выход деасфальтизата)	0–50	До 80	До 95*	5–75	20–90
Степень извлечения металлов, %	70–80	80–95	80–96	60–98	70–80	60–80
Вид получаемого концентрата металлов	Асфальт	Обогащенный металлами адсорбент	Обогащенный металлами отработанный катализатор	Обогащенный металлами отработанный гетерогенный катализатор, высококипящие фракции и кокс	Крекинг-остаток, кокс, обогащенный металлами твердый теплоноситель	Тяжелый остаток процесса

* Степень превращения сырья с температурой кипения выше 550°С.

Среди СКФ наиболее привлекательным является диоксид углерода (СК-СО₂), который является негорючим, нетоксичным, недорогим и относительно доступным. Вследствие высокой летучести растворитель может легко регенерироваться из раствора экстракта простым сбросом давления. СК-СО₂ является эффективным растворителем для деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья, позволяющим снизить соотношение растворитель/сырье и затраты на его регенерацию, увеличить выход деасфальтизата и обеспечить высокую степень его очистки от асфальтенов и металлов, устранив таким образом недостатки существующих технологий СДА легкими углеводородными растворителями [34]. Добавление небольших количеств модификаторов к СК-СО₂ позволяет регулировать полярность, растворяющую способность и избирательность растворителя по отношению к определенным группам соединений исходного сырья [61]. При этом использование подходящих комплексо- и хелатообразующих агентов в качестве модификаторов СК-СО₂ является достаточно эффективным для выделения ионов металлов из твердых матриц, таких как золотые уносы печей и газификаторов, и может быть перспективным для извлечения ценных элементов из ТНС [62, 63].

Необходимо отметить, что существует большое количество методов выделения металлов из ТНО с использованием в качестве растворителей и реагентов различных кислот, щелочей, солей и гетероорганических соединений, которые пока не получили практического применения [64]. Несмотря на то, что эти методы могут извлекать такие металлы как V и Ni с эффективностью более 97%, их основным недостатком часто является невозможность или ограниченное осаждение асфальтенов, что требует проведения дальнейших процессов подготовки сырья для снижения его плотности, коксумости и удаления гетероатомов [51].

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Наиболее распространенными из термодеструктивных процессов переработки ТНО являются: термический крекинг, висбрекинг, замедленное коксование, термоконтактный крекинг, а также термоконтактный крекинг с газификацией кокса. Все эти процессы, осуществляемые при достаточно высоких температурах, приводят к образованию газообразных продуктов, жидких углеводородов с низкой и средней молекулярной массой и тяжелых ароматизированных остатков, а также твердого карбонизированного остатка в случае коксования и термоконтактного крекинга [16, 46, 49]. Металлы, в том числе V, сосредоточиваются в небольшом объеме этого карбонизированного остатка (крекинг-остаток, пек, кокс) и их

концентрация по сравнению с таковой в нефти существенно возрастает. При этом увеличение выхода жидких продуктов и снижение выхода образующегося остатка термодеструктивного процесса сопровождается быстрым увеличением концентрации металлов в составе последнего.

Термический крекинг/висбрекинг. В настоящее время термический крекинг применяется преимущественно как процесс термодобготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазоля при повышенном давлении (2–4 МПа) и температуре 500–540°C. Применительно к тяжелым нефтяным остаткам промышленное значение в современной нефтепереработке имеет лишь разновидность этого процесса, получившая название висбрекинга, – процесса легкого крекинга с ограниченной глубиной термолиза, проводимого при 1–5 МПа, 430–500°C и временах пребывания 2–25 мин с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива без решения задачи деметаллизации остатка [16, 41].

Обычные сырье висбрекинга – гудрон, но возможна также переработка тяжелых нефтей, мазутов, асфальтов [40, 42]. Большинство коммерческих установок работает в диапазоне конверсий остатка от 20 до 30%; основное ограничение – снижение стабильности продуктов с ростом конверсии сырья, связанное с образованием отложений асфальтенов и кокса, а также олефинов, последующие вторичные превращения которых могут приводить к образованию смол и трудно утилизируемых остатков [3, 16, 49]. В случае использования висбрекинга для облагораживания ТНС целевым назначением процесса является получение максимума дистиллятных фракций, которые при смешении образуют синтетическую нефть. При этом V и Ni, большая часть которых концентрируется в высококипящих фракциях и является связанной с азотом в порфириновых и непорфириновых структурах, а также относительно небольшие количества натрия и железа, остаются в остатке термического процесса [4].

Ведущими мировыми лицензиарами различных вариантов реализации процесса считаются компания Shell, по технологиям которой за последние 10 лет построено более 70% мировых мощностей висбрекинга ТНС, и компании Foster Wheeler и UOP, разработавшие более 50 установок висбрекинга [65, 66]. На заводах в Павлодаре, Бургасе, Мажейкяй и Омске работают установки, созданные ГрозНИИ, а на ряде других НПЗ, созданные ГУП “Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан”.

Коксование. В настоящее время коксование становится одним из самых распространенных процессов переработки и облагораживания ТНО с высоким содержанием в них металлов. Под коксованием понимается процесс термообработки ТНО при невысоком давлении (до 0.2–0.3 МПа) с целью производства дистиллятов, являющихся

сырьем производства компонентов моторных топлив, и нефтяного кокса [46]. В отличие от термического крекинга коксование проводится в жестких условиях (высоких температурах 430–560°C и больших временах пребывания – до нескольких часов) с высокой степенью превращения исходного сырья. На установках коксования могут перерабатываться разнообразные нефтяные остатки – гудроны прямой перегонки, крекинг-остатки термического крекинга, битумы деасфальтизации с установок получения масел, пеки пиролиза и т.д. За рубежом используют также сырые тяжелые нефти, сланцевые смолы, природные битумы из нефтяных песков Атабаски, каменноугольный пек [16, 40, 41, 44, 45]. В результате процесса происходит образование более легких и ценных продуктов, таких как газ, нефтяная вода, легкие и тяжелые газойли, и твердый продукт (нефтяной кокс). Как правило, выход кокса увеличивается с коксуемостью сырья, а его качество и свойства зависят от содержания серы, металлов, асфальтенов и степени ароматичности исходного сырья [3, 4, 16, 49].

В результате процесса металлы исходного нефтяного сырья практически полностью концентрируются в нефтяном коксе [3]. Экономика коксования в значительной степени определяется соотношением и стоимостью получаемых топливных фракций и высокосернистого твердого остатка процесса. Основными недостатками процесса в случае переработки и облагораживания ТНС являются образование низкокачественного кокса, снижение выхода жидких дистиллятных продуктов, а также ограничения, связанные с эмиссией диоксида серы, образующегося при сжигании кокса. Все образующиеся жидкие фракции содержат значительные количества непредельных соединений и требуют дальнейшей каталитической гидрообработки для получения компонентов товарных нефтепродуктов [49].

Классификация существующих технологий коксования основана на способах подачи сырья в реакционную зону и выгрузки твердых продуктов. Исходя из этих способов, на сегодняшний день промышленное применение нашли два различных типа организации процесса: полунепрерывное или замедленное коксование с непрерывной подачей сырья и периодической выгрузкой кокса в необогреваемых коксовых камерах и непрерывное коксование в псевдоожиженном слое кокса-носителя.

Наиболее широкое распространение получили процессы замедленного коксования, позволяющие получать до 40% кокса в зависимости от состава нефтяного сырья. Степень деме­таллизации в процессе замедленного коксования может достигать 95–98% [5]. Одни из лидеров в области эффективных технологий замедленного коксования, разработанных с учетом достижения максимального выхода дистиллятных фракций, – компании CB&I Lummus – более 60 установок, и Foster

Wheeler (процесс SYDEC (Selective Yield Delayed Coking) – более 50 установок [65, 66].

Среди процессов термической деме­таллизации интересен процесс Eureka, в котором реакции термического разложения также протекают в системе из двух реакторов, работающих попеременно. Этот процесс по условиям во многом подобен термокрекингу и висбрекингу, но отличается пониженными температурой (360–420°C) и давлением (0.1–0.5 МПа), а по продолжительности (0.5–10 ч) и аппаратному оформлению – замедленному коксованию. Реакции термического крекинга протекают в данном процессе в присутствии перегретого водяного пара, который впрыскивается в нижнюю часть реактора и которым регулируется температура процесса, обеспечивается перемешивание реакционной смеси и осуществляется отпарка дистиллятных продуктов крекинга. В таком реакторе при непосредственном контакте крекируемого сырья с теплоносителем продукты крекинга быстро удаляются из зоны реакции, что предотвращает образование кокса. Благодаря развитию реакций поликонденсации некрекируемые углеводороды выделяются в виде жидкого в условиях реактора нефтяного пека (с температурой размягчения 130°C и выше). Процесс Eureka способствует концентрированию практически всего количества металлов исходного сырья в остатке процесса – нефтяном пеке. Переработка вакуумного остатка с содержанием металлов 338 ppm (Ni+V) позволяет увеличить их суммарную концентрацию в образующемся пеке до 1175 ppm, при его выходе порядка 30 мас.% в расчете на исходный гудрон [5, 11, 13, 40, 49].

Непрерывное коксование, или термоконтактный крекинг (флюид-кокинг, или ТКК). В последние годы интенсивное развитие этого процесса позволяет перерабатывать наиболее тяжелое сырье и обеспечивать выход кокса от 10 до 25 мас.%. В свою очередь использование газификации получаемого порошка кокса позволило создать комбинированный процесс флекси-кокинга. Флюид-кокинг проводится при более высоких температурах (510–560°C) и меньших временах пребывания (несколько минут) по сравнению с замедленным коксованием, что приводит к увеличению выхода жидких продуктов и уменьшению выхода кокса. Флекси-кокинг является модификацией процесса флюид-кокинга и использует реактор коксования той же конструкции, но включает дополнительную секцию газификации, в которой избыток кокса подвергается паро-кислородной конверсии с получением низкокалорийного топливного газа. На разрабатываемых установках газификации подвергается от 60 до 97% образующегося кокса [4, 5, 7, 11, 13, 18, 40, 43, 46, 49, 67, 68]. Процессы флюид- и флекси-кокинга являются разработками компании Exxon Mobil Research & Engineering. С 1954 г. эксплуатируется 8 установок флюид-кокинга с суммарной

мощностью 375000 баррелей/день, в то время как по технологии флекси-кокинга построено только 5 установок мощностью 179000 баррелей/день, что связано с необходимостью добавления дополнительного реактора и больших капитальных затрат на его реализацию [42].

Термоконтактный крекинг на сегодняшний день является одним из ключевых процессов для территориального и технологического совмещения процессов добычи, переработки ТНС и извлечения полезных попутных компонентов. Переработка ТНО в процессах ТКК позволяет добиться высокой конверсии сырья и выхода дистиллятных фракций (синтетической нефти) и, в отличие от замедленного коксования, позволяет проводить крекинг в непрерывном режиме при меньшем выходе кокса. Поскольку практически весь ванадий находится во фракции с температурой кипения $>500^{\circ}\text{C}$, в процессе переработки происходит последовательное обогащение ванадием более тяжелых остатков с максимальной концентрацией его в коксе [7, 68]. При этом увеличение “жесткости” процесса ТКК и уменьшение выхода кокса из перерабатываемого нефтяного сырья приводит к максимальному обогащению кокса ванадием и другими металлами [13, 69].

В последнее время процесс непрерывного коксования активно развивается, и на его основе разработаны различные технологии облагораживания ТНС, которые отличаются аппаратурным оформлением, условиями теплопередачи и типом используемых твердых теплоносителей. Среди таких новых разработок следует отметить процесс НТЛ (Heavy-to-Light), предназначенный для облагораживания ТНС в более легкую и более качественную синтетическую нефть, отвечающую требованиям трубопроводного транспорта. Теплоносителем в НТЛ процессе является движущийся циркулирующий слой горячего песка. Асфальтены в составе сырья осаждаются на поверхности контакта и образуют тонкую пленку, покрывающую частички песка, что позволяет добиться их высокой конверсии. Вследствие очень малых времен пребывания суспензии в реакторе, не превышающих 2 с, достигается высокий выход более легких жидких продуктов при минимальном образовании газа и кокса. Процесс разработан и запатентован компанией Ivanhoe Energy и отличается своей компактностью и более низкими операционными затратами по сравнению с традиционными процессами облагораживания [70, 71]. В результате протекания процесса плотность облагороженного продукта, полученного из природных битумов Атабаска, снижается с 8.5 до 18.8 API, содержание остатка вакуумной перегонки – с 52 до 6 мас. %, содержание V – с 209 до 27 ppm, а содержание никеля – с 79 до 15 ppm.

Похожий процесс термоконтактного крекинга Viscositor для облагораживания тяжелых нефтей непосредственно на местах добычи разработан

норвежской компанией Ellsgrack AS [72]. В процессе Viscositor ТНС распыляется перегретым паром и подвергается крекингу при контакте с нагретыми мелкими частичками песка в полости реактора, где достигаются высокие линейные скорости восходящего потока. Твердые частицы, нагреваемые в регенераторе за счет сжигания кокса в режиме псевдооживления, подаются в реактор при помощи пневмотранспорта горячими дымовыми газами. Процесс протекает при низких температурах вследствие низких парциальных давлений сырья, является автотермическим и не требует подвода тепла, выделяющегося при сжигании образующегося кокса, и наличия катализатора, вместо которого роль теплоносителя выполняют мелкозернистые минералы. При этом содержание металлов в продукте облагораживания уменьшается на 90%.

Оригинальный вариант термоконтактного крекинга разработан фирмой ETX Systems. Технология основана на термическом крекинге ТНС при его контакте с твердыми горячими частицами, находящимися во взвешенном состоянии за счет поперечного потока газа и движущимися через реактор под действием силы тяжести. Тяжелый остаток, попадая в реактор, конвертирует с образованием жидких продуктов, кокса и газа за счет передачи тепла от слоя твердых частиц. Кокс осаждается на поверхности твердых частиц, в то время как флюидизирующий газ, и другие продукты процесса выводятся с верхней части реактора. Процесс проводится в менее жестких условиях при относительно низких температурах, что увеличивает выход жидких продуктов, на 9% превосходящий выход СН при переработке битумов Атабаска на установке замедленного коксования [73].

Таким образом, термические процессы являются достаточно эффективными для деметаллизации ТНО и концентрирования металлов в образующемся коксе (пеке) или на поверхности частиц твердого теплоносителя, из которых в последующем возможно извлечение металлов.

Известные способы извлечения металлов из нефтяного кокса, золы и других продуктов более подробно охарактеризованы в работах [18, 74, 75]. Например, из золы кокса ТКК венесуэльских нефтей и битумов Атабаски в промышленных масштабах получают пентаоксид ванадия на предприятиях в Канаде, США и Венесуэле гидрометаллургическими способами [44, 68], основанными на переводе металлов золы и кокса в водно- и кислотнорастворимые соединения и последующем селективном осаждении V и Ni. Для материалов с высоким содержанием металлов оправдано применение автоклавного оборудования и гидротермальных сред. Перспективно извлечение металлов нефтяного кокса путем взаимодействия с химическими окислителями.

К 1988 г. в Канаде, Венесуэле и США, где технологии переработки ВВН и ПНБ наиболее осво-

ены, работало 8 установок по извлечению V из нефтяных коксов [19, 76]. В золе, образующейся после газификации кокса, содержание ванадия может достигать 23000 ppm. Суммарная производительность установок по V_2O_5 , полученного из нефтяного сырья, в Канаде достигает 1660 т/год, что в несколько раз превышает потребность страны в этом ценном металле.

ГАЗИФИКАЦИЯ

Газификация является на сегодняшний день важным промежуточным звеном в схемах комплексной переработки ТНС, позволяющим, с одной стороны, концентрировать ценные металлы сырья в минеральном остатке процесса, из которого возможно их непосредственное извлечение, а, с другой стороны, конвертировать его органическую часть в синтез-газ, который служит эффективным топливом при производстве электроэнергии или исходным сырьем для целого ряда нефтехимических процессов. Целевой продукт процесса газификации — синтез-газ, который представляет собой смесь основных компонентов в виде монооксида углерода и водорода, а также диоксида углерода и метана. В качестве сырья процесса могут использоваться различные твердые и жидкие углеродсодержащие материалы, в том числе асфальты установок деасфальгизации, нефтяной кокс и нефтешламы. Газификация достигается за счет полного разложения углеродсодержащего сырья при высоких температурах (больше 1000°C) в присутствии кислорода (воздуха) и пара.

Другие продукты — сажа и золошлаковые остатки (ЗШО). В саже может содержаться значительное количество V. При производительности установки по сырью 800 000 т/год можно получить 320 т/год V. Сажу подвергают контролируемому окислению в многоходовой печи. Продуктом является концентрат V, содержащий около 75% V_2O_5 [40]. При этом большинство ценных редких и редкоземельных элементов концентрируется в ЗШО, которые могут рассматриваться в качестве сырья для получения товарных соединений целого ряда элементов [7].

Практически во всех реализуемых на данный момент проектах по газификации предпочтение отдается реакторам с газификацией в потоке вследствие их гибкости, возможности переработки различного углеродсодержащего сырья (жидкого и твердого) и достижения высокой единичной мощности, а, следовательно, экономической привлекательности. Самыми известными технологиями на базе реакторов с газификацией в потоке являются разработки компаний Техасо (процесс TGP), Shell (процесс SGP), Siemens-Future Energy, Prenflo (Krupp-Uhde), Conoco Phillips (процесс E-Gas) [77, 78]. В мире эксплуатируется порядка 140 установок SGP и 90 установок TGP [79]. Перспективным подходом для газификации различных

углеродсодержащих материалов является проведение процесса в расплаве металла (железа), который расположен в тигле металлургической плавильной печи, с продувкой через него кислородсодержащего газа [80].

В табл. 2 приведены данные сравнительного анализа показателей термической переработки остатков легкой девонской нефти, которые иллюстрируют различия в эффективности концентрирования металлов в зависимости от выбранного процесса термической переработки. Показатели исходной нефти следующие: плотность 0.86 г/см^3 , содержание серы — 1.6%, ванадия — 56 г/т, никеля — 21 г/т [13].

Согласно данным таблицы, в получаемых в результате термической переработки дистиллятных фракциях, выкипающих в области температур ниже 500°C , ванадий и никель практически отсутствуют. Самое высокое значение концентрации ванадия 0.1–1.0 мас. %, достигается в коксе термоконтантного крекинга и коксозольном концентрате термоконтантного крекинга с газификацией кокса. При этом концентрация ванадия в коксе термоконтантного крекинга почти в два раза превосходит его концентрацию в коксе замедленного коксования.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что с точки зрения эффективности промышленного освоения запасов нефтяного ванадия наиболее предпочтительными представляются схемы нефтепереработки, включающие процессы коксования или термоконтантного крекинга, сопровождающиеся газификацией полученного нефтяного кокса. Именно в этом случае может быть достигнута максимальная концентрация нефтяного ванадия в одном из попутных продуктов нефтепереработки — коксозольном остатке. При этом коэффициент концентрирования, определяемый как отношение концентрации ванадия в попутном продукте к его концентрации в исходном сырье, может достигать значений 150–200. Дальнейшее обогащение коксозольного концентрата ванадием в специальных котлах-утилизаторах, оснащенных оборудованием для улавливания твердых частиц из отходящих газов, приведёт к увеличению коэффициента концентрирования до значений 800–900 [13]. Следует отметить, что значения концентрации ванадия в коксе термоконтантного крекинга и коксозольном концентрате более высокие, чем в традиционно используемом рудном сырье. Причем эти значения могут быть достигнуты даже при переработке нефти, в которой концентрация ванадия ниже промышленно кондиционной.

Таблица 2. Сравнительные показатели различных процессов термической переработки остатков (гудрона) легкой девонской нефти Ромашкинского месторождения [13]

Показатель	Процесс				
	висбрекинг	замедленное коксование	Eureka	ТКК*	ТКК с газификацией кокса
<i>Сырье – гудрон</i>					
Выход на нефть, мас. %	28.5	26.9	26.9	28.5	28.5
Коксуемость, мас. %	17.7	18.0	18.0	17.7	17.17
<i>Содержание:</i>					
серы, мас. %	3.1	3.2	3.2	3.1	3.1
ванадия, г/т	200.0	210.0	210.0	200.0	200.0
никеля, г/т	60.0	90.0	90.0	68.0	68.0
<i>Получено, мас. %</i>					
фракция C ₅ – 500°С	54.0	60.5	71.2	65.4	65.4
крекинг-остатка, пека, кокса	44.0	30.0	24.1	16.0	2.0
<i>Содержание во фракции C₅ – 500°С:</i>					
ванадия, г/т	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
никеля, г/т	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2
<i>Содержание в крекинг-остатке, пеке, коксе:</i>					
серы, мас. %	3.1	4.0	4.1	4.8	2.1
ванадия, г/т	431	666	871	1052	10000
никеля, г/т	156	297	371	365	3400

* ТКК – термоконтактный крекинг.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Каталитический крекинг. Выделение металлов из тяжелых фракций нефтяного сырья осуществимо в ходе процесса каталитического крекинга флюид (ККФ). При этом происходит разрушение металлсодержащих соединений в присутствии кислотного катализатора и осаждение металлов на нем. ККФ является одним из наиболее распространенных процессов, способствующих углублению переработки нефти, получению базового компонента высокооктановых бензинов, компонента керосина и низших олефинов (бутиленов и пропиленов). Одновременно отработанный катализатор может быть сырьем для извлечения осажденных из сырья тяжелых металлов. В этом процессе, традиционным сырьем которого являются тяжелые дистилляты (вакуумные газойли), все шире используют нефтяные остатки (мазут, гудрон), преимущественно в смеси с дистиллятным сырьем. Переработка нефтяного остаточного сырья в процессе ККФ осуществляется в исходном виде или после его предварительной подготовки. Непосредственный крекинг тяжелых видов сырья является наиболее простым в техническом отношении способом. Однако наличие в сырье металлов, которые дезактивируют катализатор, приводит к интенсивному коксообразова-

нию, снижает селективность процесса, ухудшает качество вырабатываемых продуктов и повышает расход катализатора. Предварительная подготовка остаточного сырья повышает выход и качество продуктов каталитического крекинга, но существенно удорожает процесс.

В странах Западной Европы, Японии и особенно в США накоплен значительный опыт прямой промышленной переработки остаточного сырья на установках ККФ. В США примерно 50% установок ККФ перерабатывают смесевое сырье, содержащее остаточный компонент, порядка 70 установок ККФ Западной Европы и Ближнего Востока используют в качестве сырья от 10 до 100% остатков [16, 40, 41, 43–46, 48, 81, 82].

Утяжеление фракционного состава сырья крекинга ведет к увеличению содержания в нем ванадия и никеля. Если в газойлях содержание металлов составляет до 1 ppm, то в мазутах – до 170 ppm. Соответственно при переработке такого сырья содержание металлов на катализаторе может достигать 10000–30000 ppm, в то время как при переработке газойлей не превышает 1000 ppm. Металлы, адсорбированные на катализаторе, забивают поры и блокируют его активные центры, что приводит к дезактивации катализатора, а также способствует ускорению реакций дегидрирования, снижая селективность образования и качество бензиновых фракций. Наряду со снижением активности и

селективности, образование высоко реакционно-способных оксидов металлов сырья, таких как ванадий, способствует разрушению кристаллической структуры цеолитсодержащего катализатора в процессе его регенерации [7, 68, 82–84]. Вследствие этого непосредственная переработка ТНО с коксуемостью более 10 мас. % и содержанием металлов более 30 ppm приводит к чрезмерно большому расходу катализатора и, как правило, становится нерентабельной без предварительной подготовки сырья. При крекинге сырья, содержащего 50 ppm металлов, и производительности установки около 2.7 млн. т/год расход свежего катализатора может составить 36 т/сут (при содержании металлов на катализаторе 1 мас. %) [46].

Разработка доступных, высокоактивных и селективных цеолитсодержащих каталитических систем, являющихся эффективными при крекинге высокомолекулярных углеводородных компонентов ТНС и стойкими к отравляющему действию гетероатомных и металлсодержащих соединений, повышает практическую применимость процессов ККФ для переработки ТНС [85, 86]. Режим современных установок каталитического крекинга, перерабатывающих ТНС, отличается высокими температурами, большими скоростями подачи сырья и малыми временами контакта, что позволяет снизить выход кокса и увеличить выход бензина. С целью снижения температуры и парциального давления паров воды при выжиге больших количеств кокса и уменьшения скорости образования ванадиевой кислоты и деалюминирования цеолита на современных установках ККФ остатков осуществляется двухступенчатая регенерация и/или охлаждение микросферического катализатора с использованием внешнего холодильника. Наибольшее распространение для переработки ТНС получили установки ККФ с двухступенчатым регенератором фирмы UOP и двумя регенераторами с раздельной подачей воздуха и отвода дымовых газов фирмы Axens (процесс R2R) [46, 56, 57, 87].

Для предотвращения отравления катализатора металлами и их извлечения применяются предварительная деметаллизация сырья, непрерывная деметаллизация части циркулирующего в системе катализатора, а также добавки, пассивирующие отравляющее действие металлов на катализатор [40, 46, 81, 84, 85].

Так для непрерывного извлечения из катализатора отложившихся металлов фирмой “Atlantic Richfield” был разработан процесс “Demet II”, предназначенный для обработки цеолитсодержащего катализатора, а в дальнейшем его новая модификация — “Demet III”, которая отличается более простым способом извлечения металлов из сточных вод и более низкой стоимостью. Технологическая схема процесса “Demet III” включает непрерывный отбор 15% катализатора из системы установки крекинга и обработку его по следую-

щей схеме: активация металлов, осажденных на катализаторе, химическая обработка катализатора, водная промывка его для удаления V и Ni, извлечение шлама из сточных вод и рециркуляция воды снова в систему. Шлам, выделенный из сточных вод, имеет высокую концентрацию металлов и его можно использовать для их извлечения [18, 68, 82].

Фирмой Техасо запатентован способ деметаллизации катализатора, при котором после специальной обработки части циркулирующего катализатора (1/3) ванадий и никель переходят в легколетучие соединения и выделяются из катализатора. На катализаторе остается менее 50% ванадия и 60–40% никеля. Металлы удаляются в виде летучих хлоридов и оксихлоридов после обработки хлором. Фирма Gulf запатентовала процесс деметаллизации цеолитсодержащего катализатора в результате контакта с соединениями висмута и марганца или их оксидами [40].

Предложено селективное поглощение металлопорфиринов непосредственно в процессе каталитического крекинга в кипящем слое с отделением катализатора для последующей регенерации и выделения металлов. Селективными поглотителями металлопорфиринов являются оксид алюминия на активированном губчатом коксе, соли магния, доломит, сепиолит, карбонаты, титанаты, цирконаты стронция, бария, кальция на матрицах, состоящих из 70–90% SiO₂ и 10–30% Al₂O₃, активированный уголь, алюмосиликагель [7, 68].

Из совокупности имеющихся данных следует, что в процессе каталитического крекинга может быть переработано только достаточно высококачественное сырье с высоким атомным соотношением Н/С и низким содержанием металлов, что позволит избежать проблем, связанных с высоким выходом кокса и расходом катализатора, определяющих рентабельность процесса. Это является основным ограничением применения ККФ для переработки ТНО и делает его менее привлекательным по сравнению с гидропроцессами.

Необходимо отметить, что на базе технологии каталитического крекинга разработан ряд процессов термоадсорбционной деасфальтизации (ТАД), позволяющих подготовить ТНО для их последующей переработки на установках ККФ и гидрокрекинга. Среди процессов ТАД можно отметить ART-процесс (Asphalt Residual Treating), в котором происходит испарение части сырья, его декарбонизация и деметаллизация в псевдооживленном слое. При этом смолисто-асфальтеновая часть сырья адсорбируется на сорбенте-катализаторе с частичной термической деструкцией. В качестве катализаторов-адсорбентов для облагораживания тяжелых нефтяных фракций, как правило, используются природные минералы, такие как каолин, боксит, сепиолит, марганцовая и железная руда, которые могут быть модифицированы ванадием, никелем, хромом, железом или ко-

бальтом. Степень удаления металлов в процессах ТАД может достигать 95%, а концентрация ванадия и никеля на сорбенте – 30000 ppm, что позволяет рассматривать сорбенты как источник извлечения ценных металлов [46, 49].

Гидрогенизационные процессы. Деметаллизация нефтяного сырья осуществима и в ходе гидрогенизационных процессов переработки. Суть удаления металлов в гидрогенизационных процессах – разрушение металлосодержащих соединений гидрогенизационной переработкой и осаждение металлов на гетерогенном катализаторе или их концентрирование в высококипящих непрореагировавших фракциях процесса и коксе в случае использования гомогенного или наноразмерного катализатора [5, 7, 16, 18, 44, 46, 48, 49, 68, 88]. Количественная оценка распределения и форм соединений металлов в продуктах гидроконверсии представлена в работе [18].

Гидрогенизационные процессы по своему назначению подразделяются на гидроочистку и гидрокрекинг нефтяного сырья. Процессы гидроочистки служат для улучшения одной или нескольких характеристик исходного сырья и в зависимости от более узкого назначения подразделяются на гидродеметаллизацию, гидрообессеривание и гидродеазотирование. Использование этой группы процессов позволяет улучшить качество за счет снижения содержания серы, азота и металлов и подготовить ТНО для последующей переработки на установках каталитического крекинга, гидрокрекинга и/или коксования. Конверсия сырья в процессах гидроочистки, как правило, не превышает 10%. В свою очередь, процессы гидрокрекинга проводятся в более жестких условиях (давление до 30 МПа и температура до 450°C), что сопровождается достаточно глубокой (конверсия более 25%) деструкцией компонентов ТНС с уменьшением размера исходных молекул. В отличие от термических процессов, процессы гидропереработки ТНС позволяют значительно увеличить качество и выход (85% и более) образующихся жидких продуктов, однако требуют значительных количеств водорода и отличаются высокими капитальными и эксплуатационными затратами. Помимо этого, возможность их применения для переработки тяжелого сырья, как правило, ограничивается высоким коксообразованием, необходимостью частой регенерации катализатора, сравнительно небольшим предельно допустимым содержанием металлов в сырье, малым сроком службы катализатора. Как следствие, их применение не всегда оказывается экономически выгодным [5, 41, 42, 48, 64, 89].

В большинстве случаев для проведения гидропереработки используется катализатор, однако существуют также некаталитические гидротермические процессы, называемые гидровисбрекинг, гидропиролиз и т.д. [16, 49]. Выбор состава, структуры и свойств катализатора и типа реактора

или реакторов для гидропереработки нефтяного сырья в значительной степени определяется составом сырья, в особенности содержанием в нем металлов и асфальтенов, и требуемым выходом и составом конечных продуктов [90–96]. В общем случае по аппаратному оформлению реакторного блока технологии гидропроцессов подразделяются на процессы с фиксированным, движущимся, эбулиоскопическим/шевелиющимся и суспендированным слоем катализатора [91].

Гидропроцессы с фиксированным и движущимся слоем катализатора. Гидропереработка ТНО в реакторах с фиксированным слоем катализатора является на сегодняшний день самым распространенным промышленно освоенным вариантом реализации процесса [97, 98]. При переработке ТНС с высокой коксумостью и значительным содержанием металлов часто прибегают к применению так называемых защитных реакторов или защитных слоев катализатора. Такой подход позволяет минимизировать отравление нижеследующих слоев катализатора за счет отложения кокса и металлов на их поверхности и исключить резкое увеличение перепада давления в реакторе в присутствии больших количеств твердых отложений. Защитные слои, как правило, содержат катализаторы с большим диаметром пор, низкой активностью и высокой емкостью по отношению к отложениям твердых частиц. Количество используемых слоев катализатора определяется назначением процесса и требуемым составом продуктов, но в значительной степени зависит от качества сырья [91]. Согласно [99], в реакторах с фиксированным слоем катализатора может быть переработано нефтяное сырье с содержанием металлов меньше 100 ppm. При этом узкопористые катализаторы с высокой активностью целесообразно использовать при концентрации металлов в сырье менее 25 ppm. При концентрации металлов от 25 до 50 ppm следует использовать двухслойную каталитическую систему с катализатором, обладающим высокой стойкостью к отложению металлов, расположенном в переднем слое. И наконец, при содержании металлов в области от 50 до 100 ppm требуется использование трехслойной системы с катализатором гидродеметаллизации с высокой металлоемкостью, расположенном в переднем защитном слое [99].

Основные проблемы применения реакторов с фиксированным слоем катализатора для переработки ТНС связаны с быстрым снижением активности первых по потоку слоев катализатора вследствие накопления кокса, металлов и адсорбции других нежелательных соединений на его поверхности [100]. Эти проблемы могут быть частично решены разработкой высокоактивных и стойких к твердым отложениям катализаторов, оптимизацией загрузки по высоте реактора нескольких слоев катализатора или инертных частиц, различающихся размером и формой зерен,

поровой структурой и активностью, а также использованием специальных устройств, обеспечивающих эффективное смешение газа и жидкости и равномерное распределение потока по сечению реактора [91, 94, 96–98, 100]. Но основные достижения в этой области, позволяющие решить проблему непрерывной работы установок, связаны с использованием системы переключающихся реакторов или защитных реакторов с движущимся слоем катализатора, обеспечивающих непрерывную замену катализатора в процессе эксплуатации [96, 100].

Концепция, в которой используется обходной (байпасный) защитный реактор и система переключения реакторов (swing mode system), реализована в процессе Nuvahl-S, разработанном IFP (Axens). В данном случае один или несколько защитных реакторов располагаются перед основным реактором со стационарным слоем катализатора. В случае значительного падения активности катализатора или слишком больших значений перепада давления в первом реакторе происходит его быстрое отключение и переключение потока на второй работающий реактор, что позволяет производить замену катализатора без остановки процесса и потери в производительности. Процесс проводится при высоких температурах и давлениях водорода, малых временах контакта и может использоваться для глубокой переработки, требующей высоких конверсий сырья. Защитный реактор с катализатором гидродеметаллизации удаляет большинство металлов, присутствующих в сырье, в то время как удаление гетероатомов достигается в последующем реакторе или реакторах с высокоактивным катализатором гидрообессеривания. Оптимизация состава, загрузки катализатора и условий процесса позволяет удалить 95% металлов и 92% серы из ТНС с высоким содержанием металлов, асфальтенов и гетероатомов и поддерживать приемлемый уровень конверсии в течение одного года непрерывной эксплуатации [96, 97].

Среди технологий, использующих реакторы с движущимся слоем катализатора, наибольшее распространение получили процесс OCR (Onstream Catalyst Replacement), разработанный компанией Chevron Lummus Global (CLG), и процесс HYCON, разработанный компанией Shell.

Добавление реактора OCR перед реактором гидрообессеривания с фиксированным слоем катализатора открывает возможность увеличения производительности процесса по сырью и/или позволяет перерабатывать ТНС с высоким содержанием металлов (более 400 ppm), поддерживая при этом высокое качество продуктов и экономичность процесса. Наличие реактора OCR в схеме гидропроцесса дает возможность увеличить срок службы катализатора гидрообессеривания и решить проблемы, связанные с увеличением перепада давления по слою. В данном случае свежий катализатор подается в верхнюю часть реак-

тора, в то время как ТНС поступает в нижнюю часть. Катализатор и сырье двигаются противотоком, в результате чего сырье с максимальным содержанием примесей вначале контактирует с наиболее загрязненным катализатором. При этом поднимающийся поток сырья несколько ожигает (расширяет) слой катализатора, увлекая его частицы к верху реактора. Такая организация процесса улучшает контакт катализатора с сырьем, минимизирует проблемы забивания слоя отложениями и роста перепада давления. Полностью отработанный катализатор выводится с низа реактора. Замена катализатора, осуществляемая таким способом, проводится один или два раза в неделю без прерывания процесса [101].

Другой пример защитного “бункерного” реактора с движущимся слоем катализатора – процесс HYCON. В зависимости от качества сырья один или несколько таких реакторов используется перед традиционным реактором со стационарным слоем катализатора. В данном процессе катализатор и сырье подаются в верхнюю часть реактора и двигаются прямотоком. Частицы катализатора спускаются вниз под действием силы тяжести со значительно меньшей скоростью по сравнению с линейной скоростью сырья и выводятся с нижней части реактора. Движение катализатора обеспечивает его непрерывное добавление и удаление из системы без остановки процесса через специальные шлюзы вверху и внизу реактора. Замена катализатора позволяет поддерживать требуемый уровень активности, а ее частота зависит от скорости дезактивации катализатора. Металлы и соли сырья, которые удаляются в верхних слоях катализатора, выводятся вместе с ним с нижней части реактора. Система с “бункерным” реактором может использоваться для гидропереработки очень тяжелого сырья с содержанием металлов больше 500 ppm. При этом условия проведения процесса более жесткие, чем в случае обычного реактора гидрообессеривания с фиксированным слоем катализатора. К примеру, давление может превышать 200 атм, а температура находится в области от 400 до 427°C. Установка процесса HYCON на нефтеперерабатывающем заводе Shell в Pernis (Роттердам, Нидерланды) производительностью 4 тыс. т гудрона в день включает пять реакторов, три из которых являются “бункерными” реакторами деметаллизации, а оставшиеся два представляют собой реакторы гидрообессеривания и конверсии со стационарным слоем катализатора. Более 60% сырья конвертируется в более легкие дистиллятные фракции с низким содержанием серы, являющиеся сырьем установки ККФ. Для деметаллизации ТНС наиболее подходящим является недорогой регенерируемый катализатор, обладающий высокой металлоемкостью, низкой активностью и износостойкостью [91, 96, 102].

Процессы с эбулиоскопическим/шевелиющимся слоем катализатора. В реакторах с эбулиоскопи-

ческим/шевелиющимся слоем катализатора сырье и водород подаются вниз реактора и, проходя через распределительное устройство, поднимаются вверх со скоростью, достаточной для расширения слоя, вызывая беспорядочное, турбулентное движение и обратное перемешивание частиц катализатора вместе с газожидкостным потоком. В эбулиоскопическом слое во взвешенном состоянии находится лишь часть твердых частиц. При этом плотность твердых частиц в объеме слоя, его свойства и высота регулируются скоростью работы насоса, обеспечивающего непрерывную циркуляцию жидкости внутри реактора, и расходом рециркулирующего газа и водорода. Продукты процесса и катализатор разделяются в верхней части реактора, и катализатор циркулирует к низу слоя, где смешивается с потоком свежего сырья. Отработанный катализатор выводится с низа реактора, а порция свежего катализатора добавляется с верха реактора без остановки процесса и нарушения режима работы. Наличие достаточно большого свободного пространства между частицами катализатора в слое минимизирует его закупорку за счет накопления твердых отложений и рост перепада давления. Интенсивное перемешивание обеспечивает эффективный контакт фаз жидкости, газа и катализатора, минимизирует градиенты температуры и концентраций в слое и позволяет работать в режиме, близком к изотермическому, при более высоких температурах по сравнению с реакторами с фиксированным слоем катализатора. В реакторах с эбулиоскопическим /шевелиющимся слоем катализатора вследствие отсутствия проблем, связанных с ростом перепада давления, в ряде случаев используются частицы размером меньше 1 мм, что позволяет увеличить скорость процесса за счет минимизации диффузионных затруднений и увеличения эффективности использования поверхности зерна катализатора. В качестве сырья может использоваться наиболее проблематичное ТНС с высоким содержанием асфальтенов, металлов и гетероатомов, такое как гудроны и природные битумы. Технология является достаточно гибкой и реакторы могут работать в режиме гидроочистки или гидрокрекинга с низкой или высокой конверсией сырья [91, 96, 100]. Однако работа в области высоких конверсий сырья (>50–60%) вызывает определенные трудности, связанные с образованием отложений на внутренних частях реактора, увеличением скорости дезактивации и расхода катализатора, а также существенным снижением стабильности образующегося остатка процесса. Помимо этого, высокие температуры процесса (400–440°C) приводят к ухудшению качества образующихся продуктов [103].

Наибольшее распространение среди технологий гидропереработки, использующих реакторы с эбулиоскопическим/шевелиющимся слоем катализатора, получили процессы LC-Fining (CLG) и H-Oil (Axens). Эти технологии во многом схожи в

концепции, но различаются режимом работы реактора, конструктивными особенностями, включающими специальные системы разделения и очистки продуктов, транспорта катализатора, утилизации тепла и др. В данных технологиях может быть реализована многоступенчатая схема с использованием нескольких реакторов. Причем, как правило, технологическая цепочка включает три реактора, из которых первый служит для гидродеметаллизации, а второй и третий – для гидрообессеривания и/или гидрокрекинга. Система добавления свежего и удаления отработанного катализатора позволяет контролировать активность катализатора, поддерживать выход и качество продуктов в ходе процесса на неизменном уровне и обеспечивает до 4 лет непрерывной работы. В зависимости от режима работы, назначения и схемы процесса конверсия остаточного сырья может достигать 65–80%, а уровень деметаллизации – 98%. Непрореагировавший остаток может использоваться как компонент котельного топлива или как сырье установок коксования, газификации, сольвентной деасфальтизации [56, 96, 101, 104].

Процессы с суспендированным слоем катализатора. В процессах с суспендированным слоем катализатора (slurry-phase process) нефтяное сырье, в которое, как правило, добавляется небольшое количество катализатора или предшественника катализатора (от 0.025 до 3 мас. %) вместе с водородом подается в пустотелый (сларри-)реактор, в котором поднимается восходящим потоком. Степень обратного перемешивания в данном случае значительно ниже, чем в реакторе с эбулиоскопическим слоем катализатора. При этом сырье и катализатор двигаются прямооток, и режим течения может приближаться к режиму идеального вытеснения, снижая время достижения глубоких конверсий сырья по сравнению с реакторами с эбулиоскопическим слоем катализатора, работающих в режимах близких к полному смешению потока. Как и в случае эбулиоскопического слоя, частицы катализатора находятся в движении, что позволяет решить проблему закупорки слоя и роста перепада давления и поддерживать активность катализатора на постоянном уровне непрерывным добавлением свежего и удалением отработанного катализатора. Такая организация процесса позволяет перерабатывать сверхтяжелое сырье с содержанием металлов больше 700 ppm, а использование микро- и наноразмерных частиц катализатора значительно увеличивает скорость процесса за счет увеличения площади поверхности, доступности активных центров и отсутствия внутридиффузионных затруднений. Процесс может проводиться в очень жестких условиях при температурах до 480°C и давлениях до 300 атм с конверсией исходного сырья до 95 мас. %. В качестве катализатора, предшественников катализатора или добавок могут использоваться уголь, пропитанный железом уголь, чистый сульфат железа, отработанные и измельчен-

ные гетерогенные катализаторы гидропроцессов, богатые железом глины, соли металлов VI и VIII групп, такие как фосфомолибденовая кислота, нафтенат молибдена, парамолибдат аммония и др. [18, 91, 103, 105–107].

Гидрокрекинг с суспендированным слоем катализатора является перспективным направлением гидроконверсии вследствие возможности эффективной глубокой переработки, облагораживания и деметаллизации тяжелых нефтей и остатков независимо от их элементного и группового состава. На сегодняшний день существует более 10 подобных технологий, которые находятся на различном уровне разработки. Причем некоторые из них находятся на стадии коммерциализации, а другие прошли только стадию пилотных испытаний [105, 106].

На стадии коммерциализации находится гидроконверсия остатков тяжелых нефтей, разработанная в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН и базирующаяся на использовании наноразмерных частиц катализаторов на основе соединений Mo или соединений Mo и Ni, образующихся непосредственно в реакторе после предварительного диспергирования водного раствора прекурсора в исходном сырье. Процесс проводится при температурах 420–450°C, относительно небольших давлениях 7–13 МПа и малых концентрациях катализатора в реакторе, составляющих порядка 0.05–0.10 мас. % активного металла в расчете на перерабатываемое сырье. Расход катализатора не превышает 0.05 мас. % на сырье. По этой технологии, более 90% органических веществ перерабатываемого сырья конвертируются в светлые фракции, которые могут быть использованы для получения моторных топлив [18, 107–110]. При этом V и Ni, содержащиеся в исходном сырье, и Mo, входящий в состав наноразмерного катализатора, сосредотачиваются в высококипящих фракциях (ВКФ) с температурой кипения выше 520°C, образующихся в результате вакуумной дистилляции жидкого продукта процесса (гидрогенизата) и большей частью рециркулируются в реактор. На базе этой технологии компания Chevron Lummus Global (CLG) по исходным данным ИНХС РАН и ОАО “ЭлИНП” разработала для НПЗ ОАО “ТА-НЕКО” базовый проект опытно-промышленной установки переработки тяжелого остатка битуминозной нефти мощностью 50000 тонн в год.

Другой суспензионный процесс, достигший стадии коммерциализации, – это процесс гидрокрекинга EST (Eni Slurry Technology), разработанный компаниями Snamprogetti и Eni Technology, входящими в состав Eni Group. В качестве катализатора процесса используется ультрадисперсный микрокристаллический сульфид молибдена, диспергированный в сырье в виде нерегулярных кластеров со средним диаметром 0.5–2 мкм и образующийся непосредственно в реакционной

среде при активации растворимых в нефти предшественников. По сравнению с катализаторами на основе других переходных металлов, таких как Ni, Ru, Co, V и Fe, данный катализатор обеспечивает наибольшую гидрирующую активность и наименьший выход газообразных углеводородов и кокса при конверсии ТНО [111]. Катализатор в данном случае не ускоряет реакции крекинга, однако позволяет быстро гидрировать и насыщать свободные радикалы, препятствуя протеканию реакций конденсации и дальнейшего β -разрыва связей, максимально увеличивая выход дистиллятных фракций. Процесс проводится при температурах до 460°C, давлениях водорода до 18 МПа и концентрациях молибдена в реакторе от 1000 до 5000 ppm. Конверсия сырья и степень деметаллизации в результате гидрокрекинга может превышать 99% при степенях гидрообессеривания более 85% [106, 112]. Расход катализатора не известен, но, вероятно всего, находится на уровне 0.1–0.25 мас. %. Согласно [106, 113] первый промышленный сларри реактор гидрокрекинга ТНО производительностью 23000 барр./день, разработанный по технологии EST, был запущен в 2013 г. в г. Саннаццаро (Италия). В 2014 году представители компании доложили об успешном пуске этой установки.

Коммерциализуется также процесс гидрокрекинга CANMET, разработанный в Канаде и позволяющий достичь высокой степени деметаллизации в результате конверсии высокомолекулярного остаточного сырья в более легкокипящие продукты. Процесс изначально разрабатывался с целью облагораживания тяжелых нефтей и природных битумов. В данной технологии используется недорогая добавка на основе сульфата железа (1–5%), которая ускоряет реакции гидрирования, ингибирует образование кокса и позволяет достигать высоких степеней превращения ТНС (>90%) в дистиллятные фракции. Частицы катализатора и практически все металлы, содержащиеся в исходном сырье, концентрируются в непрореагировавшем остатке вакуумной перегонки жидких продуктов [114]. На базе реакторного блока процесса CANMET и своих промышленно освоенных технологий Unicracking и Unionfining компанией UOP был разработан процесс гидрокрекинга ТНО с суспендированным слоем катализатора под названием Uniflex. Реактор с восходящим потоком процесса Uniflex работает в области средних температур и давлений (435–471°C и 138 бар). Для проведения процесса используется ультрадисперсный железосодержащий катализатор, который обладает активностью в отношении реакций гидрирования, что способствует стабилизации образующихся продуктов крекинга. В процессе гидропереработки тяжелого остатка достигается высокая конверсия асфальтенов, что обеспечивает стабильный режим работы реактора без выпадения нерастворимого осадка и образования отложений [115].

Главным недостатком данного процесса является высокий расход катализатора, достигающий до 0.25–1.0 мас. % на сырье и необходимость повышения давления до 17–18 МПа при переработке остатков тяжелых высоковязких нефтей.

На стадии коммерциализации находится также процесс гидропереработки получивший наименование *Veba Combi Cracking (VCC)* и лицензируемый компаниями KBR и BP [116]. В этом процессе в нефтяном остатке суспендируют мелкую порошковую добавку угля, которая может содержать железо и другие переходные металлы, и главная роль которой заключается в предотвращении образования кокса за счет высокой конверсии асфальтенов в более легкие продукты и удалении непрореагировавших асфальтенов и металлов исходного сырья. Типичные рабочие условия – температура 440–485°C и давление 220–250 бар [106]. Конверсия остаточного сырья в результате процесса может превышать 95%. Технология VCC базируется на технологии Бергиуса по сжижению угля, реализованной в Германии в 20–40-ые годы прошлого столетия. После 1970-х годов технология вновь вызвала интерес, но для переработки тяжелых нефтяных остатков вследствие роста цен на нефть и в период нефтяного эмбарго в гор. Боттроп (Германия) была сооружена и в 1981 году запущена новая установка мощностью 3500 баррелей в сутки. Дальнейшее падение цены на нефть и ее удержание на низком уровне в течение длительного периода привело к остановке завода в Боттропе в 2001 году. После приобретения *Veba* компанией BP в США в 2008 году по технологии VCC была разработана, построена и запущена новая пилотная установка производительностью 1 барр. в сутки [116].

Компанией NTIG (Headwaters Technology Innovations Group) разработана технология облагораживания тяжелых нефтей и природных битумов на основе процесса гидрокрекинга с гомогенным катализатором под названием HCAT/(HC)З. Активная фаза катализатора формируется в реакционной системе из растворимых в нефти добавок предшественников, в качестве которых могут выступать пентакарбонил железа или 2-этилгексаноат молибдена. Катализатор является гомогенно диспергированным в ТНС, образуя коллоидную систему с размером частиц, близким к размеру молекул асфальтенов. Коллоидный или молекулярный катализатор является преимущественно ассоциированным с молекулами асфальтенов, конверсия которых линейно увеличивается с конверсией остаточного сырья за счет их эффективного гидрокрекинга, что препятствует коалесценции предшественников кокса. На пилотной установке, работающей при различных степенях превращения остатка атмосферной перегонки ТНС, включая природные битумы Колд-Лейк, расход дисульфида молибдена в кол-

лоидной или молекулярной форме составлял 0.03 мас. % [105].

Таким образом, в гидрогенизационных процессах наряду с глубокой деметаллизацией достигается очистка и/или конверсия (крекинг) ТНС в более легкие дистиллятные фракции, которые могут использоваться для производства высококачественных моторных топлив и/или базовых минеральных масел. Степень удаления металлов из нефтяного сырья в зависимости от типа катализатора и условий проведения процесса может достигать 99%. При использовании твердых катализаторов на основе пористых носителей металлы, содержащиеся в исходном сырье, осаждаются на поверхности катализатора, в то время как при использовании гомогенных катализаторов без подложки, диспергированных в ТНС, металлы сырья переходят в высококипящие фракции жидких продуктов и кокс. Извлечение металлов из продуктов и твердых остатков (отходов), в которых они концентрируются, как правило, проводятся известными пиро- и гидрометаллургическими методами.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Среди альтернативных процессов, способствующих деметаллизации нефтяного сырья, основное место занимают процессы, в результате которых подвод энергии к системе осуществляется с использованием различных физических методов воздействия, как правило, сопровождающихся или протекающих совместно с процессами адсорбции, гетерогенного катализа или экстракции с использованием различных растворителей и реагентов.

Так, в [117] предложен способ деметаллизации сырой нефти и устройство для его осуществления, позволяющее извлекать металлы (V, Ni, Cr, W и др.) в процессе термического крекинга сырой нефти. Способ заключается в воздействии на полученный в результате процесса термического крекинга (например, радиационно-термического крекинга) жидкий остаток, разогретый до температуры 380–420°C, с равномерно-размещенными в нем твердыми мелкодисперсными частицами металлов или их оксидов гидроакустическим волновым полем. При этом происходит расслоение, локализация и осадкообразование мелкодисперсных частиц в поле сил гравитации при контроле и управлении осадкообразованием параметрами волнового поля с последующим отдельным удалением из емкости остатка термического крекинга и осажденных частиц, органическую часть которых прокалывают и выжигают в печи обжига. После прокалывания и обжига осадок как металлургический шлам направляется для переработки на специализированные предприятия. Нефтяной остаток после дистилляции, крекинга и деметаллизации может направляться на дальнейшую переработку в установках каталитического крекинга.

Перспективность процесса контактной деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья в волно­вом поле продемонстрирована в работе [118]. В результате процесса происходит частичная тер­модеструкция ТНС с одновременным осаждени­ем металлов на поверхности контакта. Автором предложен способ интенсификации сорбции ме­таллоорганических соединений на внешней по­верхности и в порах контакта, а также механизм деме­таллизации в случае использования в каче­стве адсорбента железорудного концентрата. Кроме того, показана возможность селективной деме­таллизации нефтяного сырья без протекания существенной деасфальтизации. При проведении пилотных испытаний степень деасфальтизации мазута одной из западно-сибирских нефтей соста­вила 19% при степени его деме­таллизации 72%. Автор рекомендует данный процесс деме­таллизации в качестве стадии подготовки сырья таких процессов как каталитический крекинг, гидро­крекинг и гидроочистка, что позволит предотвра­тить отравление соответствующих катализаторов.

В работах [119, 120] показана возможность концентрирования редких металлов при плазмо­химическом пиролизе нефтяных остатков. Авто­рами разработан новый способ каталитического пиролиза гудрона в плазменной струе водяного пара и водородсодержащего газа. Плазмохимиче­ский пиролиз является мощным деструкцион­ным процессом химической технологии, по­скольку высокая температура и высокая энергия плазмы позволяют ускорить деструкцию молекул соединений, входящих в состав гудрона. Плазмен­ная струя при этом является теплоносителем и ре­агирующей каталитической средой. В качестве катализатора использован технический углерод, со­держащий в своем составе сульфиды металлов никеля и ванадия. Редкие металлы сырья – вана­дий и никель осаждаются на поверхности техни­ческого углерода, используемого в качестве сырья в металлургии.

Авторами [11, 68] разработана технология де­металлизации, основанная на использовании вибрационных и кавитационных воздействий в присутствии доступных и многократно использу­емых ПАВ с последующим центрифугированием и накоплением высокомолекулярного осадка, со­державшего основную массу концентрирующего­ся в нефтях ванадия. В результате процесса степень извлечения нефтяного ванадия достигает 50%.

Компанией Petrosonic Energy разработан про­стой и эффективный процесс облагораживания тяжелых нефтей под названием Sonoprocess. Реа­лизация процесса позволяет снизить плотность ТНС на 5–10 градусов API с одновременным сни­жением вязкости на 99%, содержания серы – на 40% и тяжелых металлов – более чем на 70%. Предлагаемый процесс разработан на базе техно­логии сольвентной деасфальтизации с использо­ванием легких углеводородных растворителей,

включающей стадии экстракции с отделением нерастворимой фракции асфальтенов, в которой концентрируется значительная часть исходных тяжелых металлов и серы, и регенерации раство­рителя из раствора ДА посредством испарения или ректификации. Основная особенность дан­ной технологии – так называемый звуковой реак­тор, использующий низкочастотную звуковую энергию больших амплитуд, позволяющую зна­чительно улучшить эффективность массо­переноса на стадии СДА, тем самым снизив требуемое время экстракции с 6–10 ч до 2 мин. Ускорение массообменных процессов за счет интенсивного подвода энергии дает возможность существенно упростить узел деасфальтизации [121].

В [122] предложен способ обработки сырой нефти кислотой или щелочью для удаления серы и металлов, используя при этом нагрев с помо­щью микроволнового излучения. Эксперименты проводились в 3-литровом автоклаве с использо­ванием серной кислоты в среде азота при давле­нии 8 бар. Автоклав был оборудован микроволно­вым генератором мощностью 1.2 кВт и частотой 2450 МГц. Микроволновое излучение подавалось через кварцевое окошко, расположенное на дне автоклава. В результате такой организации про­цесса экстракции удается выделить более 86% S, Ni и V из состава исходного нефтяного сырья. В патенте [123] также сообщается об одновремен­ной деме­таллизации и десульфуризации углерод­содержащих материалов, осуществляемых с ис­пользованием энергии микроволнового излучения и кислой водной фазы. При экстракции металлов и серы из нефтяного кокса в среду концентриро­ванной серной и азотной кислот при давлении по­рядка 7 атм (время экстракции 15 мин) степени выделения S, Ni и V составляли более 40%.

Таким образом, физические методы воздей­ствия, включая обработку с использованием ис­точников излучения различной природы и диапа­зона частот и плазмы, являются перспективными с точки зрения переработки ТНС, выделения и/или концентрирования металлов из его состава, в осо­бенности, в сочетании с массообменными и ката­литическими процессами. Однако, несмотря на возможность прямого подвода энергии к системе и преодоления недостатков традиционных мето­дов термического воздействия, связанных с дли­тельными периодами нагрева, температурными градиентами, теплопотерями и эмиссией вредных выбросов в окружающую среду, физические мето­ды не получили на сегодняшний день широкого применения. Например, в случае микроволново­го излучения это связано, главным образом, с от­сутствием доступного промышленного оборудо­вания, которое бы могло обеспечить масштаби­рование технологии [124].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Деметаллизация тяжелого нефтяного сырья, как правило, рассматривается в рамках общих подходов к подготовке (облагораживанию) и переработке тяжелых нефтей, обеспечивающих улучшение качества и/или эффективное использование органической части нефтяного сырья. В этой связи концентрирование металлов из ТНС в различной степени может достигаться в результате как деструктивных термических и термокаталитических процессов его конверсии, так и недеструктивных массообменных процессов.

К основным достоинствам термических процессов переработки тяжелых нефтяных остатков следует отнести меньшие, по сравнению с каталитическими процессами, капитальные вложения и эксплуатационные затраты, а также их сырьевую всеядность, прежде всего по отношению к коксуемости и содержанию металлов перерабатываемого сырья. Главный их недостаток заключается в низком качестве получаемых жидких продуктов.

Процесс замедленного коксования — один из самых распространенных термических методов переработки тяжелых нефтяных остатков с высоким содержанием в них металлов. Степень деметаллизации в этом процессе достигает 95–98%, однако, главным препятствием для повсеместного внедрения процессов коксования является большой выход низкокачественного кокса с высоким содержанием серы и золы. Перспективный с точки зрения концентрирования металлов процесс флексикинга получил на сегодняшний день ограниченное распространение вследствие больших капитальных затрат, связанных преимущественно с необходимостью добавления дополнительного реактора газификации кокса.

Значительно более высокие выход и качество дистиллятных продуктов достигаются в каталитических и гидрокаталитических процессах. Гидрогенизационные каталитические процессы позволяют за счет деметаллизации, удаления гетероатомных соединений и насыщения водородом облагораживать тяжелое нефтяное сырье и получать при этом товарные моторные топлива или высококачественное сырье для дальнейшей переработки. Однако данным процессам присущи значительные как капитальные, так и эксплуатационные затраты, связанные с большим расходом катализатора и водорода.

На сегодняшний день общая тенденция развития наиболее перспективных способов и технологий деметаллизации нефтей и концентрирования ценных металлов связана с одной стороны с созданием процессов их выделения из углеводородного сырья на более ранних стадиях нефтепереработки, а с другой с существенным снижением выхода металлосодержащих остатков путем реализации процессов суспензионной гидроконверсии, термо-

контактного крекинга с непрерывным сжиганием или газификацией кокса и экстракции растворителями в сверхкритических условиях.

В результате реализации описанных технологий деметаллизации ТНС представляется возможным не только существенное улучшение качества товарных нефтей и сырья для получения наиболее ценных нефтепродуктов, но и попутное производство концентратов редких металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации при проведении прикладных научных исследований “Изучение потенциала битумов и тяжелых нефтей различных месторождений РФ для их использования в качестве сырья при производстве металлов (включая редкие и редкоземельные)” (соглашение о предоставлении субсидии № 14.576.21.0043 от “08” июля 2014 г.) в рамках реализации ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса на 2014–2020 гг.”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ященко И.Г.* // Горные ведомости. 2011. № 7. С. 26.
2. *Данилова Е.* // The Chemical Journal. Декабрь 2008. С. 34.
3. *Banerjee D.K.*, Oil Sands, Heavy Oil & Bitumen – From Recovery to Refinery: Penn Well. XVII. 2012. P. 185.
4. *Ancheyta J.*, Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum: CRC Press, Taylor & Francis Group. XXIII. 2013. 524 p.
5. *Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В.* // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 2. С. 93.
6. *Надилов Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф.*, Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука. 1984. С. 448.
7. *Шпирт М.Я., Нукенов Д.Н., Пуанова С.А., Висалиев М.Я.* // Химия твердого топлива. 2013. № 2. С. 3.
8. *Суханов А.А., Петрова Ю.Э.* // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2008. Т. 3. № 2. С. 11.
9. *Moskalyk R.R., Alfantazi A.M.* // Minerals Engineering. 2003. V. 16. P. 793.
10. *Суханов А.А., Петрова Ю.Э.* // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2009. Т. 4. № 1. С. 13.
11. *Василенко П.А., Нукенов Д.Н., Пуанова С.А., Якубсон К.И.* // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2002. № 5. С. 41.
12. *Калинин Е.П.* // Вестник. 2009. № 1. С. 6.
13. *Суханов А.А., Якуцени В.П., Петрова Ю.Э.* // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 4. С. 23.
14. *Raja V.V.* // Steelworld. 2007. V. 13. № 2. P. 19.
15. *Гарушев А.Р., Маликова М.Ю., Сташок Ю.И.* // Нефтяное хозяйство. 2007. № 11. С. 70.
16. *Ахметов С.А.*, Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем. 2002. С. 672.
17. *Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П.*, Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстан. Казань: Изд-во “Фэн” Академии наук РТ. 2012. С. 396.

18. *Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я.*, Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука. 2012. С. 222.
19. *Мановян А.К.*, Технология первичной переработки нефти и природного газа. Учебное пособие для вузов. 2-е изд. М.: Химия. 2001. с. 568.
20. Разработка Сводной программы освоения месторождений тяжелых нефтей и природных битумов Республики Татарстан на период до 2020 года. Казань: АН РТ. 2010. ГК № 9.3/10 от 16.04.2010 г. с МЭПР РТ. в 2-х кн. С. 320.
21. Техничко-экономическое обоснование освоения месторождений сверхвязких нефтей на лицензионных территориях ОАО "Татнефть". Альметьевск: ТатНИПИнефть. 2008. с. 267.
22. *Судыкин С.Н., Сахабутдинов Р.З., Губайдуллин Ф.Р., Исмаилов И.Х., Судыкин А.Н.* // Нефтяное хозяйство. 2010. № 7. С. 61.
23. Технология извлечения цветных металлов из нефти и ее обессеривание [Электронный ресурс]: НПЦ "Квадра". Режим доступа: http://nrckvadra.ru/wp-content/uploads/2013/04/tehn_cvet_met.pdf
24. Пат. JP № 53-8315, МКИ C10G32/04 от 28.09.76, опубл. 23.02.84.
25. *Образцов С.В., Михайлова Г.Я., Каплин А.А.* Способ пробоподготовки для определения содержания железа в нефтях. Пат. SU 1608562. 1990.
26. *Цибульников Ю.А., Рябова С.В., Образцов С.В., Диденко А.Н.* Способ извлечения ванадия из нефти и нефтепродуктов. Пат. SU 1475170. 1991. А.с. SU № 1475170 А1, МПК C22B34/22, C25C1/22 от 15.10.86, опубл. 23.08.91
27. *Савастано Ч.* Пат. РФ 2014344. 1994.
28. *Образцов С.В., Орлов А.А.* Пат. РФ 2462501. 2012.
29. *Кример Л.Н., Нгуен Т.М., Уирс Дж.Дж.* // Пат. РФ 2346024. 2006.
30. *Егин Н.Л.* Добыча металлов из нефти [Электронный ресурс]: Николай Леонидович Егин – изобретатель и рационализатор. Режим доступа: <http://nlogin.ru/izobreteniya/metall.html>.
31. *Wu B., Zhu J., Wang J., Jiang C.* // Energy&Fuels. 2006. V. 20. № 4. P. 1345.
32. *Нуранбаева Б.М., Ахмеджанов Т.К., Исмаилова Л.Т.* // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 4. С. 49.
33. *Ахмеджанов Т.К.* // Научно-техническое обеспечение горного производства. Труды. Алматы. 2011. Т. 80. С. 185.
34. *Самедова Ф.И., Рашидова С.Ю., Касумова А.М., Кулиев Н.А.* // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2008. Т. 3. № 2. С. 52.
35. *Самедова Ф.И., Касумова А.М., Рашидова С.Ю., Бахшеш Г.Р.* // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2011. Т. 6. № 1. С. 13.
36. *Самедова Ф.И., Рашидова С.Ю., Касумова А.М., Кулиев Н.А.* // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2013. Т. 8. № 4. С. 53.
37. *Соин А.В.* Применение вращающихся спиральных колонок при определении микроэлементов в нефтях и нефтепродуктах: автореф. дисс. канд. хим. Наук: 02.00.02. Москва.: ГЕОХИ РАН. 2010. С. 26.
38. *Мусина Н.С.*, Разработка способов определения элементного и углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков: автореф. дисс. канд. хим. Наук: 02.00.02. Москва: ГЕОХИ РАН. 2014. С. 26.
39. *Щепалов А.А.* Тяжелые нефти, газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья: Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т. 2012. С. 93.
40. *Козин В.Г., Солодова Н.Л., Башкирцева Н.Ю., Абдуллин А.И.*, Современные технологии производства компонентов моторных топлив. Казань: Казанский гос. технологический ун-т. 2008. С. 328.
41. *Ахметов С.А.* Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учеб. пособие. СПб.: Недра. 2006. 868 с.
42. *Castañeda L.C., Muñoz J.A.D., Ancheyta J.* // Fuel. 2012. V. 100. P. 110.
43. *Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю.* // Вестник Казанского технологического ун-та. 2013. Т. 16. № 3. С. 217.
44. *Магарил Р.З.*, Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия. 1985. С. 280.
45. *Лэффлер У.Л.*, Переработка нефти. 2-е изд., пересмотренное. Перевод с англ. М.: ЗАО "Олимп-Бизнес". 2004. с. 224.
46. *Капустин В.М., Гуреев А.А.*, Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС. 2007. С. 334.
47. *Черножуков Н.И.*, Технология переработки нефти и газа. Часть 3. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов. Под ред. Гуреева А.А. и Бондаренко Б.И. 6-е изд., пер. и доп. М.: Химия. 1978. С. 424.
48. *Теляшев Э.Г.* // Российские технологии переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Нефтепереработка и нефтехимия в России и странах СНГ. XV Ежегодный круглый стол. Женева, Швейцария. 29 ноября. 2011.
49. *Speight J.G.* The Chemistry and Technology of Petroleum. 4th edition.: CRC Press. 2006. p. 954.
50. *Lee J.M., Shin S., Ahn S., Chun J.H., Lee K.B., Mun S., Jeon S.G., Na J.G., Nho N.S.* // Fuel Processing Technology. 2014. V. 119. P. 204.
51. *Al-Sabawi M., Seth D., de Bruijn T.* // Fuel Processing Technology. 2011. V. 92. P. 1929.
52. *Филенко Д.Г., Шеколин К.А., Раджабов З.М., Дадашев М.Н., Винокуров В.А.* // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2012. № 1. С. 34.
53. *Гумеров Ф.Д., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И., Габитов Ф.Р., Усманов С.Р., Амирханов Д.Г., Максудов Р.Н.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. Т. 5. № 1. С. 9.
54. *Speight J.* The Desulfurization of Heavy Oils and Residua. 2 edition: CRC Press. 1999. 480 p.
55. KBR official website [Electronic resource]. Mode of access: <http://www.kbr.com/Technologies/Process-Technologies/Residuum-Oil-Supercritical-Extraction/>
56. Axens official website [Electronic resource]. Mode of access: <http://www.axens.net/our-offer/by-market/oil-refining/bottom-of-the-barrel.html>
57. UOP official website [Electronic resource]. Mode of access: <http://www.uop.com/processing-solutions/refining/residue-upgrading/>
58. *Chung K.H., Xu Z., Sun X., Zhao S., Xu C.* // Petroleum Technology Quarterly (Q4). 2006. P. 99.
59. *Mandal P.C., Wahyudiono, Sasaki M., Goto M.* // J. of Hazardous Materials. 2011. V. 187. P. 600.

60. *Mandal P.C., Wahyudiono, Sasaki M., Goto M.* // Fuel. 2012. V. 92. P. 288.
61. *Severin D., Siese H.* // In: G. Brunner and M. Perrut (Eds.). Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids. 1994. V. 1.
62. *Kersch C., Ortiz S.P., Woerlee G.F., Witkamp G.J.* // Hydrometallurgy. 2004. V. 72. P. 119.
63. *Kersch C., Van der Kraan M., Woerlee G.F., Witkamp G.J.* // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 2002. V. 77. P. 256.
64. *Ali M.F., Abbas S.* // Fuel Processing Technology. 2006. V. 87. P. 573.
65. Foster Wheeler official website [Electronic resource]. Mode of access: <http://www.fwc.com/What-We-Do/Refining/FW-Residue-Upgrading-Technologies.aspx>
66. CB&I Lummus official website [Electronic resource]. Mode of access: <http://www.cbi.com/technologies/refining-technology>
67. *Искрицкая Н.И.* // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2006. Т. 1. С. 12.
68. *Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Агафонова З.Г.* Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. М.: ГЕОС. 2001. С. 77.
69. *Furimsky E.* // Fuel Processing Technology. 2000. V. 67. P. 205.
70. *Koshka E., Kuhach J., Veith E.*, World Heavy Oil Congress: Edmonton. Alberta. 2008. V. 329.
71. *Silverman M.A., Pavel S.K., Hillerman M.D.*, World Heavy Oil Congress: Edmonton. Alberta. 2011. V. 419. P. 7.
72. Ellycrack. On-site heavy oil upgrading technology. Technology preview [Electronic resource] / Oslo. September 2009. Mode of access: <http://www.ellycrack.no/bilder/ELLYCRACK%2016%2010%2009.pdf>
73. *Brown W.A., Monaghan G.* // World Heavy Oil Congress WHOC11. Edmonton. Alberta. 2011. V. 623. P. 4. Mode of access: http://www.etxsystems.com/Publications/Presentations/ETX_WHOC11.pdf
74. *Рюмин А.А.* Способ извлечения ванадия из нефтяного кокса. Пат. РФ 2033449. 1995.
75. *Тарабрин Г.К., Тартаковский И.М., Рабинович Е.М., Бирюкова В.А., Мерзляков Н.Е., Волков В.С., Назаренко Н.Н., Кузьмичев С.Е., Шарафутдинов В.В., Чернявский Г.С., Воронцов Б.А., Фролов А.Т., Сухов Л.Л.* // Пат. РФ 2118389. 1998.
76. *Соскин Д.М., Грибков В.В., Слатвинский-Сидак Н.П., Попов М.И., Брюквин В.А., Воронцов А.Г.* // Химия и технология топлив и масел. 1988. № 4. С. 7.
77. *Bressan L.* The gasification technologies. Technical characteristic and experience [Electronic resource] / 2007. P. 20. Mode of access: <http://www.ati2000.it/index.php?page=download&t=pubblicazioni&id=31960>
78. *Stiegel G.J.* Gasification technologies. Clean, secure and affordable energy systems [Electronic resource] In: IGCC and clean coal technologies conference. Tampa, FL. 2005. Mode of access: <http://www.canadiancleanpower-coalition.com/pdf/GP6%20-%20stiegel060905.pdf>
79. *Holopainen O.* // Bioresource Technology. 1993. V. 46. P. 125.
80. *Систер В.Г., Иванникова Е.М., Ямчук А.И., Дёмкин С.А., Животов В.К., Коробцев С.В., Потанин Б.В.* // Газовая промышленность. 2013. № 12 (699). С. 60.
81. *Хаджиев С.Н.*, Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. М.: Химия. 1982. 280 с.
82. *Солодова Н.Л., Терентьева Н.А.* // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 1. С. 141.
83. *Lars S., Andersson T., Lundin S.T., Jaras S., Otersedt J.-E.* // Appl. Catal. 1984. V. 9. P. 317.
84. *Jones R.L.* // J. Catal. 1991. V. 129. P. 269.
85. *O'Connor P., Verlaan J.P.J., Yanik S.J.* // Catal. Today. 1998. V. 43. P. 305.
86. *Andersson S.-I., Myrstad T.* // Appl. Catal A: General. 1998. V. 170. P. 59.
87. 25 Years of RFCC Innovation [Electronic resource]. 2009. p. 5. Mode of access: <http://www.uop.com/?document=uop-25-years-of-rfcc-innovation-tech-paper&download=1>
88. *Висалиев М.Я., Шпирт М.Я., Кадиев Х.М., Дворкин В.И., Магомадов Э.Э., Хаджиев С.Н.* // Химия твердого топлива. 2012. № 2. С. 32.
89. *Берг Г.А., Хабибуллин С.Г.*, Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. Л.: Химия. 1986. С. 192.
90. *Toulhoat H., Szymanski R., Plumail J.C.* // Catal. Today. 1990. V. 7. P. 531.
91. *Quann R.J., Ware R.A., Hung C.H., Wei J.* // Adv. in Chem. Eng. 1988. V. 14. P. 95.
92. *Rana M.S., Ancheyta J., Rayo P., Maity S.K.* // Catal. Today. 2004. V. 98. P. 151.
93. *Rana M.S., Ancheyta J., Maity S.K., Rayo P.* // Catal. Today. 2005. V. 104. P. 86.
94. *Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E.* // Catal. Today. 2005. V. 109. P. 3.
95. *Furimsky E.* // Catalysis Today. 1996. V. 30. P. 223.
96. *Furimsky E.* // Appl. Catal. A: General. 1998. V. 171. P. 177.
97. *Kressmann S., Morel F., Harle V., Kasztelan S.* // Catal. Today. 1998. V. 43. P. 203.
98. *Minderhoud J.K., van Veen J.A.R., Hagan A.P.* // Stud. in Surf. Sci. and Catal. 1999. V. 127. P. 3.
99. *van Zijll Langhout W.C., Ouwwerker C., Pronk K.M.A.* // Oil and Gas J. 1980 (December). P. 120.
100. *Furimsky E., Massoth F.E.* // Catal. Today. 1999. V. 52. P. 381.
101. Chevron Lummus Global official website [Electronic resource]. Mode of access: http://www.chevrontechnologymarketing.com/CLGtech/Resid_Hydroprocessing.aspx
102. *Scheffer B., van Koten M.A., Robschlager K.W., de Boks F.C.* // Catal. Today. 1998. V. 43. P. 217.
103. *Morel F., Kressmann S., Harle V., Kasztelan S.* // Stud. in Surf. Sci. and Catal. 1997. V. 106. P. 1.
104. *Eccles R.M.* // Fuel Process. Technol. 1993. V. 35. P. 21.
105. *Zhang S., Liu D., Deng W., Que G.* // Energy & Fuel. 2007. V. 21. № 6. P. 3057.
106. *Bellussi G., Rispoli G., Landoni A., Millini R., Molinari D., Montanari E., Moscotti D., Pollesel P.* // Journal of Catalysis. 2013. V. 308. P. 189.
107. *Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3 // Petrochemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 1.
108. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М.* Способ подготовки тяжелого углеводородного сырья для термической или термокаталитической деструкции. Пат. РФ № 2412230. 2011.
109. *Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н.* Способ гидрогенизационной переработки тяжелых нефтяных остатков. Пат. РФ № 2400525. 2010.
110. *Хаджиев С.Н., Капустин В.М., Максимов А.Л., Чернышева Е.А., Кадиев Х.М., Герзелиев И.М., Ко-*

- лесниченко Н.В.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 9. С. 26.
111. *Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M.* // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 204. P. 203.
112. *Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M., Carniti P.* // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 204. P. 215.
113. *Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Парунин П.Д., Семейкина В.С., Пармон В.Н.* // Успехи химии. 2015. (в печати).
114. *Silva A.E., Rohrig H.K., Dufresne A.R.* // Oil Gas J. 1984. March 26. P. 81.
115. *Gillis D., VanWees M., Zimmerman P.*, Upgrading Residues to Maximize Distillate Yields [Electronic resource]. U.S.A: UOP LLC. A Honeywell Company. Des Plaines. Illinois. 2009. p. 19. Mode of access: <http://www.uop.com/?document=uop-uniflex-slurry-treatment-alternative-paper&download=1>
116. Slurry Phase Hydrocracking: Bottoms Upgrading for Today's Market [Electronic resource]. Chemical Engineering World. March 2014. P.52. Mode of access: <http://kbr.com/Newsroom/Publications/Articles/Slurry-Phase-Hydrocracking-Bottoms-Upgrading.pdf>
117. *Трутнев Ю.А., Муфазалов Р.Ш., Мухортов Н.Я., Митенков Ф.М., Зарипов Р.К., Певницкий А.В., Со- ловьев В.П., Тюпанов А.А.* Способ деметаллизации сырой нефти и устройство для его осуществления. Пат. РФ 2133766. 1999.
118. *Гиниятуллин В.М.*, Реологическое поведение тяжелого нефтяного сырья в процессе контактной деметаллизации в волновом поле. автореф. дисс. канд. тех. наук: 05.17.07. Уфа: Уфим. гос. нефт. техн. ун-т. 1998. с. 25.
119. *Гарифзянова Г.Г., Гарифзянов Г.Г.* // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 3. С. 15.
120. *Гарифзянова Г.Г.* Применение пароводяной низкотемпературной плазмы для переработки гудрона [Электронный ресурс] / Новые разработки в химии. С. 106. Режим доступа: <http://chem.kz/50407388.pdf>
121. Petrosonic Energy Inc. official website [Electronic resource]. Mode of access: <http://www.petrosonic.net/s/Sonoprocess.asp>
122. *Gomez R.A.M.* // US patent 6955753. 2005.
123. *De Chamorro D.L.M., Romano Maria M.C.* // US patent 6068737. 2000.
124. *Mutyala S., Fairbridge C., Pare J.R.J., Belanger J.M.R., Ng S., Hawkins R.* // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. P. 127.