

УДК 665.654.2

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2015 г. Х. М. Кадиев, А. Е. Батов, А. У. Дандаев, М. Х. Кадиева,
Н. В. Окнина¹, А. Л. Максимов

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

¹ОАО Электрогорский институт нефтепереработки, Электрогорск

E-mail: batov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 20.03.2015 г.

Представлены результаты исследований по переработке углеродсодержащих отходов – нефтяного шлама и вакуумного остатка переработки нефти (гудрона) – методом гидроконверсии в присутствии молибденсодержащего катализатора, формирующегося “in situ” в углеводородной среде. Разработана схема выделения тяжелого остатка углеводородной части шлама. Проведено сравнение показателей гидроконверсии вакуумных остатков углеводородной части шлама и переработки нефти (гудрона). Показано, что с применением комплексной схемы выделения с последующей гидроконверсией в присутствии молибденсодержащего катализатора, формирующегося “in situ” в углеводородной среде, достигнута высокая степень превращения тяжелой углеводородной части нефтяного шлама.

Ключевые слова: углеродсодержащие отходы, ультрадисперсный катализатор, нефтяной шлам, гидроконверсия, гудрон.

DOI: 10.7868/S0028242115060088

Добыча, транспортировка и переработка нефтяного сырья неизменно сопряжена с проблемой появления нефтяных отходов различного типа и ведет к существенному загрязнению окружающей среды значительным количеством тяжелых отходов, таких как нефтяные шламы различного типа, гудроны, тяжелые остаточные фракции, кубовые остатки, отходы в резервуарах для хранения нефти и т.п.

Для России характерна низкая глубина переработки нефти, достигающая в настоящее время примерно 72%. В результате этого на нефтеперерабатывающих заводах производится значительное количество низко ликвидного гудрона – отхода, который реализуется преимущественно как тяжелое котельное топливо.

В настоящее время перед нефтепереработчиками остро стоит задача углубления переработки нефти с увеличением производства моторных топлив и сырья для нефтехимии. В связи со снижением запасов легких и средних нефтей и необходимостью перехода на переработку имеющихся в России тяжелых высоковязких нефтей проблема образования указанных отходов встает очень остро. Реальным решением этой проблемы может быть вторичная переработка гудрона.

В России ежегодно образуется более 3 млн т нефтешламов. Из них на долю нефтедобычи приходится более 1 млн т, нефтепереработки – 0.7 млн т, неф-

тяных терминалов – 0.3 млн т, других источников (транспорт, аэропорты, морские порты и т.д. – 0.5 млн т) [1]. Постоянное накопление шламов влечет за собой существенное загрязнение окружающей среды. В тоже время нефтешламы включают в себя ценные химические компоненты, которые при использовании оптимальных технологий сбора, предварительной подготовки и переработки отходов, могут быть выделены и переработаны в товарные продукты нефтехимии [2].

Наличие в углеводородной части тяжелых нефтяных отходов больших количеств асфальто-смолистых соединений, металлов и серы не позволяет перерабатывать их с использованием существующих в настоящее время промышленных технологий. Все это обуславливает необходимость новых подходов к эффективной и полной их переработке [3–5].

Суть нового подхода переработки нефти, предлагаемого авторами данной статьи, заключается в дальнейшей разработке использования процесса гидроконверсии для превращения тяжелого углеводородного остатка в присутствии высокоэффективных ультрадисперсных катализаторов в дистиллятные фракции [6, 7, 8].

Таблица 1. Свойства углеводородной части нефтяного шлама

| Показатель | УВЧ | ВО |
|-------------------------------|-------|--------|
| Плотность, кг/м ³ | 990.7 | 999.5 |
| Содержание серы, мас. % | 3.2 | 2.9 |
| Фракционный состав, мас. %: | | |
| Н.к.–180°С | 0 | 0 |
| 180–350°С | 5 | 0 |
| 350–520°С | 20 | 15 |
| >520°С | 75 | 85 |
| Содержание металлов, мг/кг: | | |
| – никель | 58 | 42 |
| – ванадий | 157 | 150 |
| Содержание элементов, мас. %: | | |
| – углерод | 84.9 | 85.1 |
| – водород | 10.7 | 10.8 |
| Механические примеси, мас. % | – | 0.0004 |

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемых образцов авторы использовали вакуумный остаток нефти (гудрон) и шлам нефтяного резервуара. Состав образца шлама нефтяного резервуара следующий, мас. %: 52.1 часть воды, 20.0 – углеводородной части (УВЧ), 27.9 – минеральной части. Характеристики УВЧ и вакуумного остатка (ВО) нефтяного шлама, взятых для гидроконверсии представлены в табл. 1.

Переработку нефтяных отходов проводили в присутствии ультрадисперсного катализатора, формирующегося в реакционной среде из прекурсора катализатора. В качестве прекурсора использовали водный раствор парамолибдата аммония. В реакционной среде при высокой температуре и в среде сероводорода, образующегося в результате термического разложения серосодержащих компонентов нефтяного сырья, прекурсор претерпевал термохимические превращения до активной формы катализатора гидроконверсии – дисульфида молибдена. Подготовку сырьевой эмульсии прекурсора катализатора в нефтяных остатках проводили по методике [9].

Исследования дисперсного состава сырьевых эмульсий осуществляли с помощью лабораторного микроскопа Полам Л-213М с нижним пределом обнаружения частиц порядка 0.5 мкм. Исследование образцов проводили в проходящем свете. Размеры частиц определяли методами прямых измерений с помощью окуляр-микрометра, а также по микрофотографиям. Размер капель прекурсора катализатора в нефтяных остатках составлял 600–800 нм.

Элементный CHNS-анализ выполняли на элементном анализаторе EA3000, работающем по принципу динамического сжигания во вспышке с последующим хроматографическим разделением образующихся газообразных продуктов сгорания.

Определение группового состава сырья и продуктов гидроконверсии проводили на лабораторном жидкостном хроматографе “Градиент-М” конструкции ГУП ИНХП РБ.

Фракционный состав нефтяных отходов определяли в соответствии с ГОСТ 11011-85.

Содержание серы в продуктах гидроконверсии определяли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе “Спектроскан-S” в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002, ASTM D 4294-98.

Эксперименты по экстракции углеводородной части шлама проводились на лабораторном стенде предварительной подготовки тяжелых нефтяных отходов (рис. 1).

Образец нефтяных отходов смешивали с растворителем в экстракторе объемом 2 л, снабженном электрообогревом, мешалкой и системой газоснабжения. Для улучшения перемешивания растворителя с нефтяным остатком была предусмотрена продувка раствора инертным газом через выходное отверстие в дне экстрактора. Расход газа, подаваемого экстрактор, контролировали регулятором расхода газа и газовым счетчиком. Для исключения выноса растворителя из экстрактора при его нагревании, в системе повышали давление до необходимого при проведении экстракции в заданных условиях. Контроль давления газа в системе проводили с помощью регулятора давления “до себя”. Вынесенные из экстрактора жидкие продукты, содержащие воду и

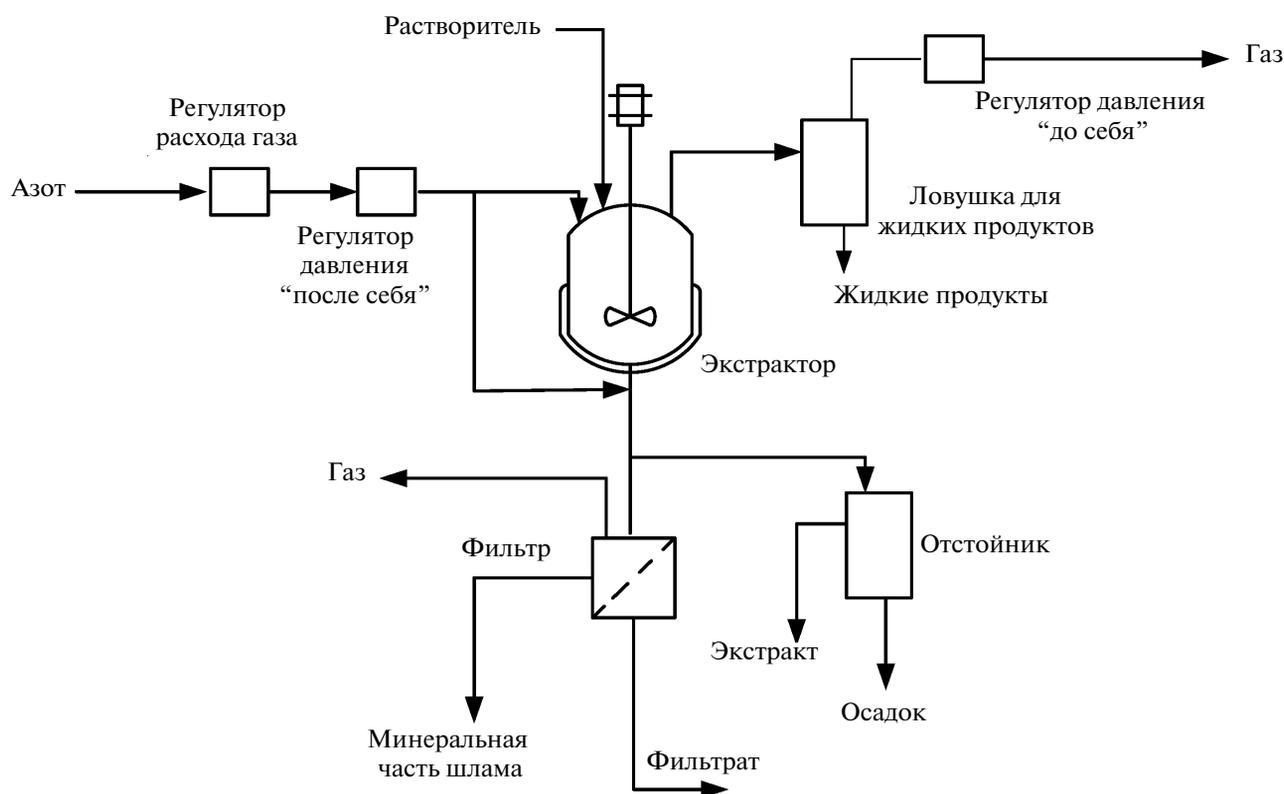


Рис. 1. Принципиальная схема установки предварительной подготовки тяжелых углеродсодержащих отходов.

небольшое количество растворителя, собирали в ловушке.

Раствор из экстрактора, содержащий растворитель, органическую часть нефтяных отходов и находящуюся в растворе во взвешенном состоянии минеральную часть нефтяных отходов помещают в отстойник. Аппарат представляет собой калиброванный по объему сосуд с электрообогревом, в котором происходит разделение раствора на жидкую и нерастворимую в растворителе твердую фазы. Основную часть жидкой фазы отделяли от осадка декантацией и направляли в емкость для сбора жидких продуктов, а осадок с остатками органической жидкой части отправляли в экстрактор для повторной экстракции.

Раствор, полученный после повторной экстракции, направляли на фильтр, где происходило окончательное разделение органической и минеральной части нефтяных отходов. Полученный фильтрат объединяли с ранее полученным растворителем, в котором растворена органическая часть нефтяных отходов. Итоговый раствор подвергали дистилляции, в результате которой происходило разделение растворителя и углеводородной части шлама. Полученную углеводородную часть наряду с гудроном в дальнейшем использовали в качестве сырья процесса гидроконверсии.

Опыты по переработке углеродсодержащих отходов проводили на лабораторной установке гидрогенизационной переработки тяжелого нефтяного сырья (рис. 2), с загрузкой сырьевой смеси до 60 г и протоком водорода со скоростью 18–20 нл/ч.

Опыты проводили в реакторе автоклавного типа объемом 250 мл при температуре 440°C, давлении 7.0 МПа. Загрузка сырья составляла 60 г. Продолжительность опытов до 2 ч. Парогазовую фазу непрерывно выводили из реактора через регулятор давления "до себя", конденсат отбирали в приемник жидкого продукта. Несконденсировавшиеся пары через абсорбер и счетчик газа сбрасывали на свечу. Для составления материального баланса и определения выхода отдельных фракций после завершения опыта остаток в реакторе и жидкие продукты из приемника жидких продуктов объединяли и подвергали атмосферно-вакуумной дистилляции. Выход продуктов уплотнения определяли, как количество нерастворимых в толуоле соединений, содержащихся в продуктах гидроконверсии. Эффективность процесса гидроконверсии оценивали по конверсии фракции >520°C, выходу продуктов уплотнения (кокса) и фракционному составу продуктов.

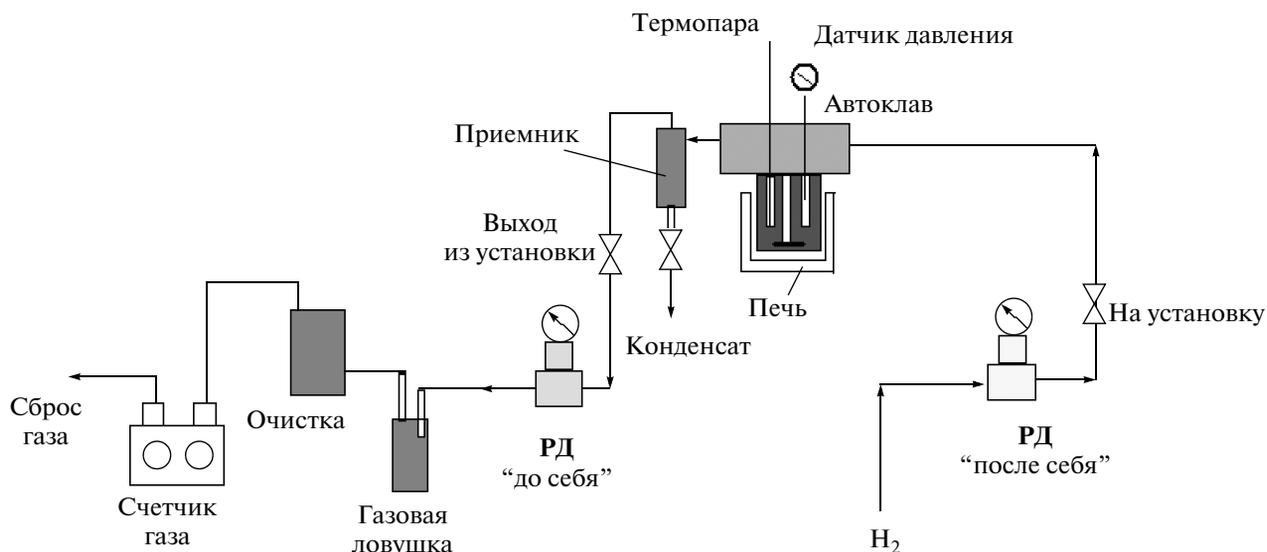


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторного стенда гидроконверсии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований по гидроконверсии углеродсодержащих отходов, необходимо было выполнить сепарацию углеводородной части от отходов. Для этого образец нефтяного шлама подвергали обработке в блоке предварительной подготов-

ки сырья. В качестве растворителя для экстракции УВЧ части шлама был использован толуол.

На первой стадии экстракции с последующим отстаиванием и декантацией полученной смеси проводили разделение основного количества углеводородной части (в виде экстракта) и воды. Воду удаляли из раствора в виде паров и собирали

Таблица 2. Результаты 1-ой стадии экстракции шлама ($T = 200^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ МПа, расход азота 15 л/ч)

| Показатель | Значение | Значение в расчете на исходный шлам |
|-------------------------------|----------|-------------------------------------|
| Взято, мас. % | | |
| Шлам | 20 | |
| В том числе: вода | 10.4 | 52.0 |
| УВЧ шлама | 4.0 | 20.0 |
| Минеральная часть | 5.6 | 28.0 |
| Растворитель | 80 | |
| Итого: | 100 | 100 |
| Получено, мас. % | | |
| Экстракт (растворитель + УВЧ) | 83.3 | |
| В том числе: растворитель | 80 | |
| УВЧ шлама | 3.3 | 16.5 |
| Осадок | 7.1 | |
| В том числе: вода | 0.8 | 4.0* |
| УВЧ шлама | 0.7 | 3.5* |
| Минеральная часть шлама | 5.6 | 28.0* |
| Вода | 9.6 | 48.0 |
| Итого: | 100 | 100 |

* Компоненты в составе осадка, направляемые на 2-ю стадию экстракции.

Таблица 3. Результаты 2-ой стадии экстракции шлама ($T = 200^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ МПа, расход азота 15 л/ч)

| Показатель | Значение | Значение в расчете на исходный шлам |
|-------------------------------|----------|-------------------------------------|
| Взято сырья, мас. % | | |
| Осадок от 1-ой стадии | 20 | |
| В том числе: вода | 2.2 | 4.0 |
| УВЧ шлама | 2.0 | 3.5 |
| Минеральная часть | 15.8 | 28.0 |
| Растворитель | 80 | |
| Итого: | 100 | 35.5 |
| Получено, мас. % | | |
| Экстракт (растворитель + УВЧ) | 82.0 | |
| В том числе: растворитель | 80 | |
| УВЧ шлама | 2.0 | 3.5 |
| Осадок | | |
| Минеральная часть шлама | 15.8 | 28.0 |
| Вода | 2.2 | 4.0 |
| Итого: | 100 | 35.5 |

в ловушке для сбора жидких продуктов (табл. 2). С парами воды также происходил унос небольшого количества растворителя, который после повторного разделения смешивали с экстрактом.

Образовавшийся после первой стадии экстракции осадок, содержащий минеральную часть шлама с небольшим количеством неиспарившейся воды и неэкстрагированной углеводородной частью, под-

Таблица 4. Свойства тяжелого остатка нефтешлама, полученного в результате экстракции

| Показатель | Значение |
|--|----------|
| Плотность при 15°C , кг/м ³ | 997.4 |
| Фракционный состав, мас. %: | |
| Н.к. – 180°C | 0 |
| 180– 350°C | 0 |
| 350– 520°C | 20 |
| > 520°C | 80 |
| Асфальто-смолистые компоненты, мас. % | 19.0 |
| Содержание серы, мас. % | 3.2 |
| Содержание металлов, мг/кг: | |
| – никель | 52 |
| – ванадий | 158 |
| Содержание элементов, мас. %: | |
| – углерод | 84.8 |
| – водород | 10.9 |
| Механические примеси, мас. % | 0.01 |

вергали повторной экстракции (2-я стадия) с последующей фильтрацией полученного раствора (табл. 3), что в результате приводило к полному разделению компонентов нефтешлама.

Экстракт, содержащий растворитель и органическую часть шлама, подвергали дальнейшей атмосферно-вакуумной дистилляции. В качестве сырья для процесса гидроконверсии использовали полученный после дистилляции тяжелый вакуумный остаток. Физико-химические свойства полученного остатка представлены в табл. 4. Видно, что свойства образца близки к свойствам гудрона – вакуумного остатка нефти. Необходимо отметить повышенное по сравнению с гудроном содержание серы, металлов и асфальто-смолистых соединений.

Результаты гидроконверсии углеводородной части шлама и вакуумного остатка (гудрона) представлены в табл. 5. Из результатов видно, что гидроконверсия УВЧ шлама и гудрона протекает с близкими показателями превращения высокомолекулярной части: степень конверсии фр. > 520°C достигает 57.9 и 59.2 мас. %, выхода продуктов уплотнения 0.4 и 0.2 мас. %, соответственно. Увеличение выхода продуктов уплотнения при использовании в качестве сырья углеводородной части нефтешлама может быть связано с наличием в сырье механических примесей. В условиях гидроконверсии твердые частицы примесей сырья могут служить центрами формирования зародышей продуктов уплотнения, дальнейшего их роста и седиментации на стенки реакционной аппаратуры.

Таким образом, представленные выше результаты исследований показывают новую возможность переработки нефтяных отходов с примене-

Таблица 5. Результаты гидроконверсии углеводородной части нефтешлама и вакуумного остатка (гудрона). ($P = 7$ МПа, $T = 440^\circ\text{C}$, расход водорода – 18 нл/ч, прекурсор катализатора – ПМА, содержание молибдена в реакционной среде составляло 0.05 мас. %, воды 2 мас. %)

| Сырье | УВЧ шлама | Гудрон |
|---|-----------|--------|
| Выход продуктов гидроконверсии, мас. % | | |
| Газообразные продукты | 2.8 | 3.00 |
| Гидрогенизат | 96.8 | 96.8 |
| в том числе: фр. н.к. – 180°C | 12.2 | 12.8 |
| фр. $180\text{--}350^\circ\text{C}$ | 18.6 | 19.4 |
| фр. $350\text{--}520^\circ\text{C}$ | 32.3 | 29.9 |
| фр. $>520^\circ\text{C}$ | 33.7 | 34.7 |
| Продукты уплотнения | 0.4 | 0.2 |
| Конверсия фракции $>520^\circ\text{C}$, мас. % | 57.9 | 59.2 |

нием технологии гидроконверсии тяжелых фракций углеводородной части нефтяных шламов в сочетании с процессами предварительной подготовки нефтешламов. Опыты по гидроконверсии вакуумных остатков углеводородной части шлама и гудрона показывают, что с применением комплексной схемы выделения с последующей гидроконверсией углеводородной части нефтешлама в присутствии молибденсодержащего катализатора, формирующегося “in situ” в углеводородной среде, достигнута высокая степень превращения тяжелого сырья. Приведенные результаты свидетельствуют о целесообразности использования новых методов переработки нефтешламов и необходимости продолжения исследований в этой области.

Прикладные научные исследования, описанные в данной статье, проводятся при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках реализации федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”, уникальный идентификатор прикладного научного исследования RFMEFI57914X0052.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рынок утилизации нефтешламов в РФ в 2004–2009 гг. / AT Consulting company – Москва, 2009. 107 с.
2. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. М. 2001.
3. Хаджиев С.Н. // The Chemical J. Июль–Август. 2008. С. 36.
4. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М. // The Chemical J. Сентябрь. 2009. С. 34.
5. Khadzhiyev S.N., Kadiev Kh.M., Kadieva M.Kh. // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 323.
6. Khadzhiyev S.N., Suvorov Yu.P., Kadiev Kh.M., Krichko A.A. Low pressure hydrogenation of heavy oil residues // Proceedings of the 15th World Petroleum Congress, Beijing. 1997. 12–16 October. Topic 9. Poster 14. Published By John Wiley@ Sons.
7. Suvorov Yu.P., Khadzhiyev S.N., Yaralov N.G. // Chemistry and technology of fuels and oils. V. 35. № 5. 1999. P. 282.
8. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М. // Патент РФ 2412230. Февраль. 2011.
9. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // Катализ в промышленности. № 5. 2014. С. 74.