

# Будущее глубокой переработки нефти: сделано в России

**В системе РАН создан прорывной метод гидроконверсии тяжелых остатков на наноразмерных катализаторах**

**Саламбек Хаджиев, академик РАН, директор ИНХС РАН  
Хусаин Кадиев, директор ГрозНИИ**

Главной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является углубление переработки нефти с целью увеличения производства качественных моторных топлив и сырья для нефтехимии. Сегодня для России характерна низкая глубина переработки нефти — около 72 %, в то время как в экономически развитых странах — 85–95 %.

Широкое применение на российских НПЗ комплексов переработки остаточного сырья для производства масел, парафинов, битума, кокса и котельного топлива по своим масштабам не обеспечивает требуемый уровень глубины переработки нефти. Практически значимым решением данной проблемы может быть вторичная переработка тяжелых нефтяных остатков.

## Крекинг и висбрекинг

Разработанные грозненскими учеными и проектировщиками отечественные комбинированные системы глубокой переработки мазута топливного профиля КТ-1 на базе комплекса каталитического крекинга вакуумного газойля Г-43-107 и висбрекинга гудрона уже

многие годы успешно применяются в промышленности, что позволяет увеличить глубину переработки нефти — до 75–80 % в зависимости от набора на НПЗ других процессов. Такие системы реализованы на НПЗ в Москве, Уфе, Омске, Павлодаре, Грозном, Лисичанске, Мажейкяе, Бургасе, в то же время, базовые процессы комплекса КТ-1 непрерывно совершенствуются. Так, процесс каталитического крекинга претерпел ряд изменений и сформировался в новую патентоспособную технологию ГрозНИИ, ИНХС РАН и ВНИИ НП по переработке утяжеленного сырья. Разработанный ГрозНИИ и усовершенствованный совместно с ИНХС РАН процесс висбрекинга предусматривает ряд мероприятий, снижающих коксообразование, улучшающих качество продуктов и повышающих межремонтный пробег установки до одного года.

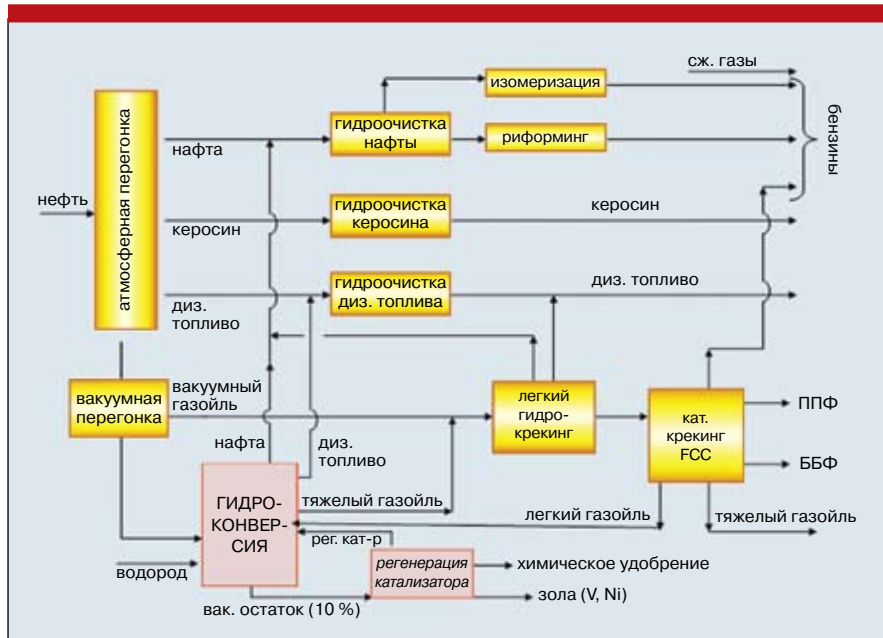
Дальнейшее повышение глубины переработки нефти (свыше 80 %) связано со сложностью применяемых термокаталитических процессов, а также высокими капитальными и эксплуатационными затратами. Так, существующие сегодня промышленные процессы гидрокрекинга и каталитического кре-

кинга тяжелых остатков требуют либо больших капитальных вложений вследствие высокого рабочего давления, либо дают продукты невысокого уровня качества. При этом целесообразность применения этих методов тем сомнительнее, чем тяжелее перерабатываемая нефть. Для достаточно тяжелых нефтей типа венесуэльской, казахстанской, п/о Бузачи, иранской, тяжелых нефтей России применение данных процессов позволяет перерабатывать тяжелые остатки только в смеси с легкой нефтью или с дистиллятными фракциями. Создался своеобразный тупик — нефтяные остатки становятся все тяжелее и худшего качества, а процессы их переработки почти не улучшаются экономически и технически. Все это сделало чрезвычайно актуальным поиск новых подходов к эффективной и полной переработке остатков вакуумной перегонки мазута (гудрона) в моторные топлива.

## Технологии гидрогенизации

Особенностью всех существующих в мире технологий гидрогенизационной переработки является применение ка-

Рис. 1. Схема интеграции гидроконверсии на НПЗ



талитических систем с нанесенными на носитель каталитическими активными элементами. Структура таких катализаторов накладывает ограничения на качество перерабатываемого сырья, в частности по содержанию каталити-

ческих ядов (тяжелые металлы) и асфальто-смолистых веществ.

Нанесенные на различные пористые носители — алюмосиликатный, цеолитный, углеродный и др., имеющие форму шара, сферы, таблетки, черен-

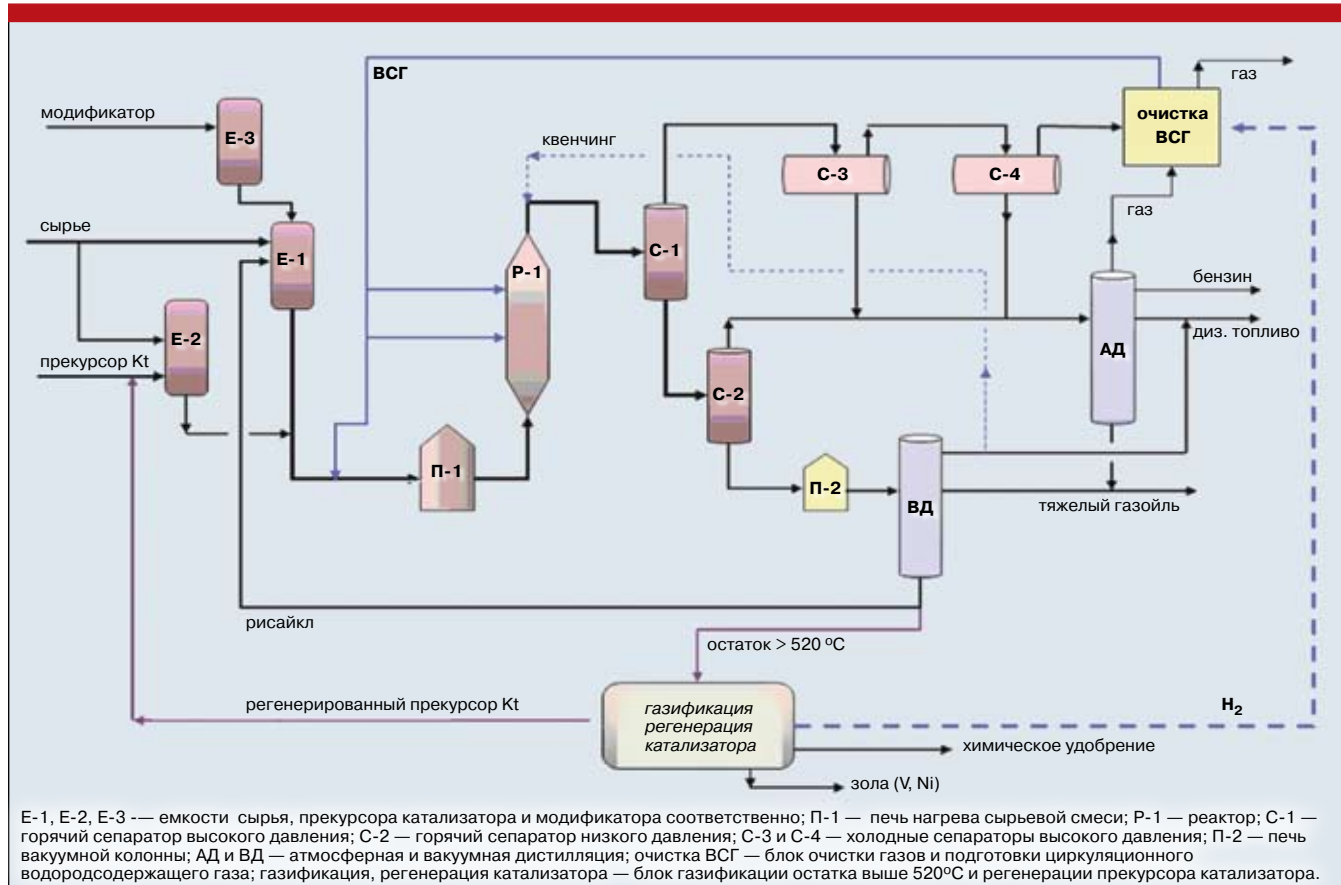
ков и т. д. — активные каталитические центры располагаются на поверхности и в порах носителей. В условиях процесса термокаталитической деструкции тяжелых остатков поверхность и поры носителя покрываются высокомолекулярными (асфальто-смолистыми) компонентами сырья и образующимися в процессе продуктами уплотнения, что сопровождается блокированием активных каталитических центров и быстрой дезактивацией катализатора.

Использование гидрогенизационной подготовки гудрона при давлении 150–300 атм и переработка полученных облегченных продуктов традиционными процессами гидрокрекинга или каталитического крекинга остаточного сырья (например, смеси гудрона и дистиллятных фракций) является очень дорогостоящим процессом, имеет относительно невысокую эффективность и, в дополнение к этому, они практически не применимы для слишком тяжелых нефтей.

### Новый подход

Ввиду невозможности эффективного решения поставленной задачи путем применения традиционных процессов и катализаторов, был разработан принципиально новый подход к созданию

Рис. 2. Принципиальная схема установки гидроконверсии тяжелого сырья



Е-1, Е-2, Е-3 — емкости сырья, прекурсора катализатора и модификатора соответственно; П-1 — печь нагрева сырьевой смеси; Р-1 — реактор; С-1 — горячий сепаратор высокого давления; С-2 — горячий сепаратор низкого давления; С-3 и С-4 — холодные сепараторы высокого давления; П-2 — печь вакуумной колонны; АД и ВД — атмосферная и вакуумная дистилляция; очистка ВСГ — блок очистки газов и подготовки циркуляционного водородсодержащего газа; газификация, регенерация катализатора — блок газификации остатка выше 520°C и регенерации прекурсора катализатора.

каталитических систем и способам введения их в процесс.

Выполненный комплекс исследований позволил сформулировать основные требования к катализатору процесса гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков:

- высокая активность в разрыве С—С связи;
- приемлемая активность в обессеривании и деазотировании, конверсии кислородсодержащих и металлоорганических соединений;
- приемлемая активность в гидрировании диеновых углеводородов в продуктах реакции;
- легкость циркуляции катализатора;
- простота регенерации катализатора;
- отсутствие дезактивации катализатора металлами и асфальто-смолистыми соединениями, содержащимися в сырье, что возможно, если размеры частиц катализатора соизмеримы с размерами молекул сырья.

Было показано, что этим требованиям удовлетворяют наноразмерные частицы катализаторов гидроконверсии сырья и специальная технология их формирования в зоне реакции и дальнейшего их применения.

## И новый процесс

В основе гидроконверсии лежит принципиально новый вид каталитического процесса, ранее не применявшийся в каталитической химии. Непосредственно в реакционной среде формируется катализатор с диаметром частиц меньшим или соизмеримым с размером ассоциатов асфальтенов. Для этой цели используется добавленный в сырье (гудрон) прекурсор катализатора, состоящий из солей металлов VI – VIII групп.

ИНХС РАН и ГрозНИИ создана принципиально новая технология гидрогенизационной подготовки гудрона на наноразмерных катализаторах, после которой возможно применение обычных высокоэффективных процессов каталитического крекинга или гидрокрекинга вакуумного дистиллята, т. е. традиционных методов глубокой переработки нефти.

В ходе проведенных исследований было установлено, что формирование и применение в реакционной среде наноразмерных частиц катализаторов гидроконверсии углеводородного сырья позволяет существенно снизить давление в процессах гидропереработки тяжелых остатков и нефти (до 6–7 МПа против 15–30 МПа в существующих процессах), уменьшить скорость реакции поликонденсации и полимеризации в зоне реакции. Последнее обусловлено возможностью получения активных нанофрагментов катализатора непосредственно в реакционной среде. При этом также улучшается активация и упроща-

ется подвод водорода к макромолекулам сырья и продуктам их термической деструкции, участвующим в термокаталитических реакциях.

Стоит отметить, что высокоэффективный процесс гидроконверсии гудрона в «синтетическую» нефть в сочетании с процессами вакуумной ректификации, легкого гидрокрекинга вакуумного газойля, каталитического крекинга вакуумного дистиллята удовлетворяет не только самым высоким экологическим требованиям, но и позволяет обеспечить производство до 90 % газа, бензина, авиационного керосина и дизельного топлива из практически любой нефти. При этом за счет изменения технологии и режимов процессов конверсии гудрона, легкого гидрокрекинга и каталитического крекинга появляется возможность сезонного варьирования соотношения высокооктанового бензина и высококачественного дизельного топлива в очень широком интервале.

Внедрение новой технологии резко изменит эффективность отечественных заводов нефтепереработки и повысит конкурентоспособность экспортируемой продукции на мировом рынке.

## Безотходный НПЗ

Созданный ИНХС РАН и ГрозНИИ на базе новой технологии, использующей наноразмерные катализаторы, принципиально новый процесс превращения гудрона в синтетическую нефть, содержащую фракцию, выкипающую при температуре выше 520 °С на 5–10 % масс., в которой концентрируются все



Киришинский НПЗ, Ленинградская область

металлы (V, Ni, Ca, Mg, и т.д.), содержащиеся в сырье, позволяет создать совершенно новый тип нефтеперерабатывающего завода (см. рис.1), обеспечивающего комплексную, практически безотходную, переработку нефти.

При этом комплексность переработки нефти предполагает как рациональное извлечение из нефтей ценных компонентов (масел, жидких и твердых парафинов, нафтеновых кислот, серо- и азотоорганических соединений, металлов и т. д.), так и оптимальную переработку ранее трудно утилизируемых продуктов, например, легких газов, асфальтов, пеков. Безотходность переработки нефти, ставшая особо острой в

Таблица 1. Показатели гидроконверсии (давление 6,5–7,0 МПа, V=1,5–2,0 ч<sup>-1</sup>, T=450°С)

ПОКАЗАТЕЛИ	Гудрон западно-сибирск. нефти	Гудрон бузачинской нефти	Мазут иранской нефти SOROUSH	Гудрон тяжелой нефти, Канада	Природн. битум, Канада
Взято, % масс.:					
Гудрон	98,1	97,6	97,5	97,5	97,5
Водород	1,9	2,4	2,5	2,5	2,5
Итого:	100	100	100	100	100
Получено, % масс.:					
Углеводородный газ	3,4	6,5	7,0	7,8	9,2
НК – 180°С	11,3	12,8	12,3	10,4	7,3
180-350°С	43,3	39,8	41,5	40,1	33,5
350-520°С	32,4	27,3	30,8	32,4	22,6
фр. > 520°С	10,5	12,0	8,4	9,3	27,7
Итого:	100	100	100	100	100
Свойства исходного сырья					
Содержание металлов V/Ni, ppm	216/56	522/82	225/46	170/52	400/100
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1,012	0,998	1,013	0,933	1,089
Содержание серы, % масс.	2,5	3,2	4,08	5,3	7,0
Свойства жидких продуктов (НК-520°С) (синтетическая нефть)					
Содержание металлов V/Ni, ppm	отс	отс	отс	отс	отс
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	0,8575	0,8689	0,8562	0,8780	0,8920
Содержание серы, % масс.	1,2	1,5	1,6	2,2	2,8



да. Так, при углублении переработки в условиях дефицита нефти, существующие блоки атмосферной и вакуумной перегонки могут быть использованы для разделения продуктов гидроконверсии.

Технология гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков, содержащих большое количество серы, ванадия, никеля, асфальто-смолистых веществ осуществляется в аппаратах под давлением водорода 6–10 МПа при температурах 440–460°C. При сравнительно мягких условиях в процессе гидроконверсии достигается высокая конверсия исходного сырья (90–95 %) и обеспечивается высокий выход дистиллятных фракций. Получаемый вакуумный остаток практически весь срабатывается на стадии регенерации катализатора и извлечения ванадия и никеля. Принципиальная схема установки гидроконверсии приведена на рис. 2.

В качестве сырья могут быть использованы фактически любые нефтяные остатки, тяжелые нефти и природные битумы независимо от содержания в них серы, металлоорганических и асфальто-смолистых соединений. В таблице 1 приведены результаты гидроконверсии некоторых видов сырья.

Как видно, этот процесс направлен на максимальное получение газойлевых фракций, возможно также оперативное изменение параметров с целью увеличения гидрообессеривания или выхода отдельных фракций. Получаемые при гидроконверсии дистилляты являются хорошим сырьем для процессов риформинга бензинов, гидропереработки дистиллятных фракций и каталитического крекинга и, при необходимости, производства базовых масел.

Одновременно с получением легких и средних дистиллятов, может быть реализован процесс извлечения металлов (V и Ni), содержащихся в сырье: ванадий и никель практически полностью извлекаются из продуктов процесса. Основное количество тяжелых метал-

лов вместе с высокомолекулярными фракциями, образующимися в процессе, выводятся из системы в составе вакуумного остатка. Этот прием способствует также удалению из системы предшественников коксообразования (твердых частиц и асфальтенов). Количество выводимого остатка, имеющего значительную концентрацию тяжелых металлов, в зависимости от дальнейшего его применения может быть большим или меньшим. Оно определяется также допустимым содержанием металлов в дистиллятных продуктах. Выделенные таким образом металлоконцентраты далее подвергаются сжиганию или газификации с получением водорода.

В первом случае обеспечивается вывод из системы металлов и регенерация прекурсора катализатора выщелачиванием из золошлаковых остатков сжигания. Очистка дымовых газов, образующихся при сжигании, производится аммиачным способом. Степень очистки дымовых газов от летучей золы 99 %, степень очистки дымовых газов от оксидов серы 94 %, степень очистки дымовых газов от оксидов азота 69 %.

Во втором случае наряду с выводом металлов из системы и регенерацией прекурсора катализатора производится необходимый для процесса водород. Причем вывод вакуумного остатка, а следовательно, и конверсия в этом случае лимитируется потребностью в водороде.

Условия осуществления реакции гидроконверсии при низком давлении подбираются в зависимости от свойств сырья и от желаемых результатов по глубине конверсии и обессеривания. Показатели режима, которые близки к оптимальным при достаточно глубокой конверсии гудронов западно-сибирских нефтей, приведены в таблице 2.

Установка гидроконверсии гудрона состоит из блоков: приготовления прекурсора катализатора, подготовки сырья, нагрева сырья и водородосодержащего газа, реакторного блока, сепарации и разделения продуктов, регенерации катализатора и выделения металлов из остаточных продуктов процесса. Технологическая схема установки гидрогенизации тяжелых нефтяных остатков построена на максимальном использовании энергетического потенциала потоков, комбинировании гидроконверсии с другими процессами (сепарация, дистилляция, утилизация тепла потоков и др.) и максимально допустимой компактности и взаиморасположения аппаратов и оборудования.

Реализация на отечественных НПЗ нового процесса позволит резко обогнать развитые страны по качеству и глубине переработки нефти и выдвинет нашу страну в лидеры в данной области на десятилетия вперед. ■

связи с возрастающим отрицательным воздействием человеческой деятельности на окружающую среду, предусматривает не только полную переработку всех фракций нефти, с максимальным извлечением полезных компонентов: применение технологий, катализаторов и реагентов исключает образование вредных выбросов и отходов.

## Возможности гидроконверсии

Гидроконверсия остаточного сырья на наноразмерных катализаторах может использоваться как составная часть блока атмосферной и вакуумной перегонки при строительстве нового НПЗ, а также в виде отдельного блока при реконструкции существующего НПЗ. В последнем случае аппаратное оформление данной технологии практически совпадает с аппаратным оформлением обычного процесса гидропереработки гудрона. При этом может быть несколько вариантов включения предлагаемого процесса в схему такого заво-

Таблица 2. Показатели процесса гидроконверсии

№ п/п	ПОКАЗАТЕЛИ	ЗНАЧЕНИЕ
1	Температура	435-450°C
2	Давление	6-10 МПа
3	Объемная скорость	2-3 ч <sup>-1</sup>
4	Кратность циркуляции водородсодержащего газа	800-1500 (H <sub>2</sub> ) нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> (сырья)
5	Кол-во прекурсора катализатора в потоке сырья в пересчете на каталитический компонент	0,03-0,05 % масс.
6	Рисайкл	10-50 % масс.