



УДК 665.6

УГЛУБЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ НА НПЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ГАЗИФИКАЦИИ

•••••

IN-DEPTH PROCESSING OF OIL RESIDUES AT REFINERIES USING GASIFICATION TECHNOLOGY

Нисковская Марина Юрьевна

кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
nismar@mail.ru

Ясьян Юрий Павлович

доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
yasiyan@yandex.ru

Niskovskaya Marina Yurievna

Candidate of technical sciences,
Associate Professor of oil
and gas technology department,
Kuban State Technological University
nismar@mail.ru

Yasyan Yuri Pavlovich

Doctor of technical sciences, Professor,
Head of oil and gas technology department,
Kuban State Technological University
yasiyan@yandex.ru

Аннотация. Рассмотрено современное состояние и ключевые проблемы отечественной нефтеперерабатывающей промышленности в области переработки тяжелых нефтяных остатков. Исследован процесс совместной газификации нефтяных остатков и биомассы. Показана принципиальная возможность термохимической переработки механоактивированных сырьевых смесей (тяжелые нефтяные остатки + вода + растительные отходы) с получением синтез-газа с высоким соотношением $H_2 : CO$ (1,9–2,3).

Ключевые слова: тяжелые нефтяные остатки, НПЗ, биомасса, переработка, газификация, синтез-газ.

Annotation. The current state and key problems of the domestic oil refining industry in the field of heavy oil residue processing are considered. The process of joint gasification of oil residues and biomass is investigated. The principal possibility of thermochemical processing of mechanically activated raw mixes (heavy oil residues + water + vegetable waste) to produce syngas with a high $H_2 : CO$ ratio (1.9–2.3) is shown.

Keywords: heavy oil residues, refinery, biomass, refining, gasification, syngas.

Экономический кризис начала 2020 года очередной раз (наряду с кризисами 2008–2009 гг. и 2014–2015 гг.) очень остро обозначил современное состояние отечественной нефтяной отрасли и ее роль в российской экономике: преобладающая в доходе федерального бюджета экспортная составляющая углеводородного сырья, не подвергшегося переработке, закономерно ставит под угрозу экономическую безопасность страны. Стратегической задачей России является создание инновационного типа экономики, который, прежде всего, предусматривает модернизацию всего нефтяного комплекса – от нефтедобывающей отрасли до нефтепереработки.

В современной химической переработке природных энергоносителей наблюдается тенденция к использованию углубленных и высокоэффективных технологий, позволяющих задействовать различные виды трудно перерабатываемого углеводородного сырья, например, тяжелые нефтяные остатки (ТНО). Тяжелая, высокомолекулярная часть, составляющая 20–55 % от поступающей в переработку сырой нефти, является основным потенциалом для увеличения глубины ее переработки. Квалифицированная переработка ТНО является одной из приоритетных задач нефтеперерабатывающей промышленности Российской Федерации.

Значительная часть отечественных НПЗ осуществляют переработку по схемам с глубиной переработки нефти до 70–72 % с производством крупнотоннажного тяжелого остаточного нефтепродукта – мазута, используемого в качестве котельного, судового и бункерного топлива. Однако это направление переработки стремительно теряет свою актуальность в связи с продолжающейся тенденцией перехода на альтернативный вид топлива – природный газ. На снижении спроса на товарные мазуты нынешнего качества также сказывается ужесточение международных экологических требований по содержанию серы в них.

К традиционным процессам, углубляющим переработку нефти, относятся термодеструктивные (термокрекинг, висбрекинг, замедленное коксование, флюидкокинг) и каталитические (гидрокрекинг, каталитический крекинг). На данный момент мощность таких установок на отечественных НПЗ недостаточна для переработки всего объема образующихся нефтяных остатков, а в отдельных случаях, например, производство нефтяных битумов или низкосортного нефтяного кокса, лимитируется потребностью в производимых продуктах. На НПЗ России также полностью отсутствуют комплексы глу-



бокой переработки гудронов в светлые нефтепродукты, позволяющие достигнуть глубины переработки нефти более 90 %. Это возможно благодаря промышленному внедрению дорогостоящих процессов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья.

В настоящее время в связи с преобладанием тяжелых нефтей в мировой практике нефтедобычи, неизбежно возрастает объем образующихся от их переработки и тяжелых нефтяных остатков. Россия занимает третье место в мире по запасам тяжелых нефтей, а их доля в общем количестве поступающего на отечественные НПЗ нефтяного сырья составляет около 30 %. При средней глубине переработки нефти в России 81 % ежегодно образуется до 90 млн тонн прямогонных нефтяных остатков, большая часть которых продается за рубеж как котельное топливо и затем перерабатывается там с получением моторных топлив.

Анализ технологий [1] показывает, что подходы к переработке тяжелых нефтей схожи с переработкой ТНО от традиционных нефтей. Для интенсификации процессов переработки предложены различные технологии с использованием химических и физических методов активации тяжелого нефтяного сырья, а также комбинирование термических и каталитических деструктивных процессов [2–4]. Новые технологии переработки имеют различный уровень разработки – от лабораторного до опытно-промышленного. Качественная модернизация российской нефтеперерабатывающей отрасли должна идти как по пути наращивания имеющихся мощностей вторичных процессов, так и за счет внедрения инновационных технологий, позволяющих обеспечить углубленную квалифицированную переработку ТНО с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью, в том числе сырья для нефтехимии.

Одним из перспективных направлений эффективной переработки ТНО в высококипящие продукты является процесс газификации [5]. Примером процесса переработки ТНО с использованием стадии газификации является технология Flexicoking. При этом тяжелый вакуум-остаток крекируется в дистиллятные продукты и кокс, который далее газифицируют в отдельном аппарате с получением низкокалорийного газа. Поэтому, как правило, этот процесс может быть экономически оправдан лишь в тех случаях, когда есть потребители низкокалорийного газа. Фирмой Exxon построены 5 установок непрерывного коксования в псевдоожиженном слое кокса (флексикокинга) общей производительностью 160 тыс. бар/сут. Установка позволяет превращать 99 % гудрона в газообразные и жидкие нефтепродукты. На российских НПЗ установок непрерывного коксования (флюидкокинг, флексикокинг) пока нет.

На мировом уровне типичными представителями газификационных технологий являются SGP (Shell Gasification Process), GE (Texaco Gasification Process) [6]. Наибольший интерес представляют последние разработки компании Shell – мирового лидера направления переработки ТНО. Интегрированный с другими технологиями процесс газификации SGP может преобразовывать широкий спектр малоценных остатков нефтеперерабатывающего завода и асфальтенов в синтез-газ – ценное сырье для нефтехимии, для производства водорода, для генерации энергии. Компанией Shell построено более 170 реакторов для газификации нефтяных остатков, в настоящее время работают 96.

Газификация нефтяных остатков весьма энергоэффективна, поэтому НПЗ с блоками газификации могут увеличивать глубину переработки нефти до 97–99 %, генерировать водород без использования природного газа, уменьшить отходы, увеличить выпуск продукции [7].

В области газификационных технологий практический интерес также представляют разработки по совместной переработке (Co-processing) нефтяных остатков и альтернативных видов природного сырья – угля, горючих сланцев, биомассы [8–10]. Одним из крупнотоннажных видов биомассы являются растительные сельскохозяйственные отходы, требующие рационального использования. Переработка смесей ТНО и отходов агропромышленного комплекса представляется перспективным направлением глобальной трансформации сырьевой энергетической базы и создания пула возобновляемых, по существу неисчерпаемых, источников топлива и энергии [7].

На кафедре технологии нефти и газа КубГТУ совместно с ООО «ИГИ-НТЦ» были проведены исследования по совместной газификации тяжелых нефтяных остатков и растительного сырья (стержни початков кукурузы, лузга семян подсолнечника) [11, 12]. Исходное сырье подвергалось предварительной механоактивации с использованием процессов измельчения, эмульгирования и диспергирования. Газификацию проводили в периодическом режиме при следующих параметрах – температура 800–1200°C, коэффициент избытка воздуха 0,3–0,5. Основными показателями процесса были выбраны выход и состав получаемого газа, в частности, соотношение $H_2 : CO$. В таблице 1 представлены результаты отдельных экспериментов по газификации биомассы, нефтяного сырья и их смесей с добавлением воды.

Видно, что при газификации отдельно растительного и нефтяного сырья получается преимущественно газ с низким соотношением $H_2 : CO$ (до 1,0). При смешении углеродсодержащего растительного сырья и углеводородсодержащего нефтяного сырья наблюдается некий эффект синергизма при их совместной газификации, что проявляется в увеличении соотношения $H_2 : CO$ в получаемом газе до 1,9–2,3.

Из результатов исследований также видно, что добавление воды к реакционной массе несколько понижает выход синтез-газа и соотношение $H_2 : CO$. Однако во всех случаях это соотношение остается достаточно высоким, что определяет возможность использовать такой газ для производства водорода или в качестве сырья для синтеза органических соединений, например, метанола, так как известно [13], что для каталитической конверсии синтез-газа соотношение $H_2 : CO$ в нем должно быть не менее 1,5–2,0.



Таблица 1 – Состав газообразных продуктов газификации

Сырье	Состав газа, % об.					Соотношение H ₂ : CO
	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄	
Биомасса	20,2	18,5	10,1	49,7	1,5	0,91
Мазут	16,2	10,5	16,2	55,6	0,5	0,65
80 % мазута и 20 % воды	19,2	14,6	14,3	51,0	0,5	0,76
10 % мазута и 90 % биомассы	23,4	10,3	8,6	56,2	1,5	2,3
15 % мазута, 5 % воды и 80 % биомассы	18,9	8,9	7,9	63,4	0,9	2,1
20 % мазута, 10 % воды и 70 % биомассы	17,9	9,3	10,6	61,2	1,0	1,9

Существенным положительным результатом газификации растительно-нефтяных смесей с добавлением воды является снижение выхода сажи. Это объясняется тем, что мелкодиспергированные частицы воды в составе реакционных смесей в условиях процесса становятся активными участниками процесса окисления, обеспечивая «эффект микровзрыва», установленный для сжигания водомазутных топлив [9].

Положительные результаты, полученные при введении воды в сырьевые смеси, позволяют предположить возможность переработки обводненных тяжелых битуминозных нефтяных остатков, которые часто являются отходами нефтеперерабатывающих предприятий.

На рисунке 1 представлена функциональная схема совместной подготовки и переработки тяжелых нефтяных остатков (ТНО) и растительного сырья (РС).

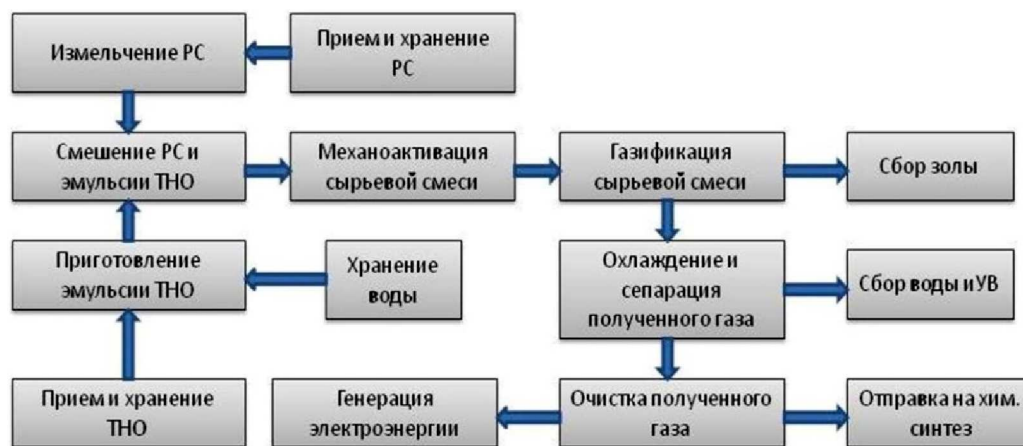


Рисунок 1 – Функциональная схема установки совместной подготовки и переработки ТНО и РС

Полученный при газификации генераторный газ может быть использован для выработки электроэнергии. Дополнительное введение в состав установки блока обогащения дутья кислородом удорожает технологию и должно обосновываться выбором нефтехимического процесса, для которого будет использоваться полученный синтез-газ.

Образующиеся в процессе газификации побочные продукты – зола и сажа могут иметь непосредственное практическое применение. Поскольку по природе происхождения зольный остаток является растительным, то его можно использовать в качестве компонента для производства щелочных удобрений, снижающих кислотность почвы. Сажа может быть использована в качестве востребованной добавки при производстве бетонных и резинотехнических изделий.

Очевидно, что предлагаемая технология будет наиболее востребована в регионах, где имеется соответствующая ресурсная база. Таким регионом является Краснодарский край. Здесь имеются большие объемы потенциального сырья от нефтеперерабатывающего и агропромышленного комплексов в виде ежегодно образующихся крупнотоннажных тяжелых нефтяных остатков и растительных сельскохозяйственных отходов. Таким образом, предлагаемая технология может быть реализована в опытно-промышленном масштабе путем встраивания в схемы действующих НПЗ Краснодарского края. Объединение процессов переработки нефти, нефтяных отходов и растительного сырья в едином цикле позволит снизить капиталоемкость производства и энергозатраты на переработку крупнотоннажных отходов.

Работы проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0138; Номер соглашения 14.574.21.0138).



Литература:

1. Галиуллин Э.А., Фахрутдинов Р.З. Новые технологии переработки тяжелых нефтей и природных битумов // Вестник технологического университета. – Казань : КНИТУ. – 2016. – Т. 19. – № 4. – С. 47–51.
2. Туманян Б.П., Петрухина Н.Н. Варианты совершенствования схем переработки остатков на современных НПЗ // Технологии нефти и газа. – 2010. – № 6. – С. 24–29.
3. Развитие деструктивных процессов переработки нефтяных остатков в России и за рубежом / О.И. Шмелькова [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2013. – № 9. – С. 15–19.
4. Золотухин В.А. Глубокая переработка тяжелой нефти и нефтяных остатков // Переработка нефти и газа. – 2012. – № 4. – С. 70–75.
5. <https://globalsyngas.org/resources/the-gasification-industry/> (дата обращения 25.03.2020).
6. <https://neftegaz.ru/tech-library/pererabotka-nefti-i-gaza/142379-tyazhelye-neftyanye-ostatki/> (дата обращения 25.03.2020).
7. Горлов Е.Г., Шумовский А.В. Синтетические жидкие топлива – новые возможности и перспективы // Neftegas.RU. – 2019. – № 9(93). – С. 108–111 (<https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/497616-sinteticheskie-zhidkie-topliva-novye-vozmozhnosti-i-perspektivy/>).
8. Nemanova V., Abedini A., Liliedahl T., Engvall K. Co-gasification of petroleum coke and biomass // Fuel. – 2014. – 117 (PART A). – P. 870–875.
9. Получение суспензии горючего сланца в водомазутной эмульсии как сырья для газификации / Л.А. Гуляева [и др.] // Химия твердого топлива. – 2016. – № 6. – С. 11–18.
10. Пат. № 2378317 РФ. Способ термической безотходной переработки тяжелых нефтяных остатков в смесях с твердым топливом / А.М. Сыроежко, Ф. Абдельхафид, В.М. Потехин, Н.В. Ларина, В.В. Васильев, Э.Ю. Юмашев. – Опубл. 10.01.2010.
11. Исследование процесса газификации смесей нефтяного и растительного сырья / Е.Г. Горлов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2018. – № 5(609). – С. 3–6.
12. Особенности газификации смесей биомассы и гудрона / Е.Г. Горлов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2019. – № 3(613). – С. 32–36.
13. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера-Тропша / В.З. Мордкович [и др.] // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2015. – Т. 15. – № 5. – С. 26.

References:

1. Galiullin E.A., Fakhrutdinov R.Z. New technologies for the processing of heavy oils and natural bitumen // Bulletin of the Technological University. – Kazan : KNITU. – 2016. – Vol. 19. – № 4. – P. 47–51.
2. Tumanyan B.P., Petrukina N.N. Options for improving residue processing schemes at modern refineries // Oil and Gas Technologies. – 2010. – № 6. – P. 24–29.
3. Development of destructive processes of oil residue processing in Russia and abroad / O.I. Shmelkova [et al.] // World of Petroleum Products. – 2013. – № 9. – P. 15–19.
4. Zolotukhin V.A. Deep processing of heavy oil and oil residues // Oil and gas processing. – 2012. – № 4. – P. 70–75.
5. <https://globalsyngas.org/resources/the-gasification-industry/> (date of the address 25.03.2020).
6. <https://neftegaz.ru/tech-library/pererabotka-nefti-i-gaza/142379-tyazhelye-neftyanye-ostatki/> (date of the address 25.03.2020).
7. Gorlov E.G., Shumovsky A.V. Synthetic liquid fuels – new opportunities and prospects // Neftegas.RU. – 2019. – № 9(93). – P. 108–113 (<https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/497616-sinteticheskie-zhidkie-topliva-novye-vozmozhnosti-i-perspektivy/>).
8. Nemanova V., Abedini A., Liliedahl T., Engvall K. Co-gasification of petroleum coke and biomass // Fuel. – 2014. – 117 (PART A). – P. 870–875.
9. Preparation of an oil shale suspension in a water–mazut emulsion as a raw material for gasification / L.A. Gulyaeva [et al.] // Solid Fuel Chemistry. – 2016. – № 6. – P. 346–351.
10. at. № 2378317 of the Russian Federation. Method of non-waste thermal processing of heavy oil residues in mixtures with solid fuel / A.M. Syroezhko, F. Abdelhafid, V.M. Potekhin, N.V. Larina, V.V. Vasiliev, E.Yu. Yumashev. – Publ. 10.01.2010.
11. Gasification of mixed fuel-oil and vegetable feedstocks / E.G. Gorlov [et al.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2018. – Vol. 54. – Issue 5. – P. 523–530.
12. Gasification Behavior of Biomass-Tar Mixtures / E.G. Gorlov [et al.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2019. – Vol. 55. – Issue 3. – P. 259–265.
13. Four generations of technology for production of synthetic liquid fuel based on Fischer-Tropsch synthesis. Historical Overview / V.Z. Mordkovich [et al.] // Catalysis in Industry. – 2015. – Vol. 15. – P. 26.