

Д. А. Халикова, С. М. Петров, Н. Ю. Башкирцева

ОБЗОР ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

Ключевые слова: высоковязкие нефти, природные битумы, технология, переработка, аквагермоллиз.

Данная статья обсуждает перспективные технологии переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов. Обсуждены варианты получения из данного нетрадиционного сырья синтетической нефти. Обращено внимание на каталитический аквагермоллиз тяжелого углеводородного сырья, как один из перспективных вариантов его переработки.

Key words: high-viscosity oil, natural bitumen, technology, refinery, aquathermolysis.

This article discusses the emerging technologies of processing of heavy viscous oils and natural bitumen. Discussed options for getting out synthetic oil from this raw material. Attention is paid to the catalytic aquathermolysis of heavy petroleum, as one of the most promising options for oil refinery.

Ресурсы. По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в топливе и продуктах нефтехимии становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы. Мировые ресурсы тяжелых и битуминозных нефтей значительно превышают запасы легких нефтей и оцениваются в количестве 750 млрд т. Наиболее крупными запасами располагают Канада (386 млрд т, из которых 25 млрд т извлекаемые) и Венесуэла (335 млрд т, из них 70 млрд т извлекаемые), значительные запасы также имеют Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай. На территории Российской Федерации основная часть ресурсов тяжелых нефтей и природных битумов приурочена к месторождениям Волго-Уральской, Тимано-Печорской и Западно-Сибирской нефтегазоносных провинций, их запасы по разным оценкам составляют от 30 до 75 млрд тонн. Вопрос их освоения особенно актуален сейчас, в связи со снижением в последнее время объемов запасов кондиционных нефтей.

Тяжелые нефти и природные битумы характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, высокими показателями плотности и вязкости, повышенной коксуемостью, что приводит к высокой себестоимости добычи, практически невозможной транспортировке по существующим нефтепроводам и нерентабельной, по классическим схемам, нефтепереработке. Экономически целесообразной и возможной добыча тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов представляется только благодаря развитию и применению эффективных технологий их переработки с получением товарных нефтепродуктов с высоким дисконтом рыночной цены от себестоимости. Что позволит окупить дорогостоящие технологии их добычи, многократно превышающие аналогичные затраты при добычи кондиционных нефтей [1-3].

Технологии добычи. На сегодняшний день известно достаточно много технологий извлечения тяжелых нефтей и природных битумов, которые на

практике доказали свою эффективность: это циклическая закачка пара (Cyclic Steam Stimulation - CSS) [4], парогравитационный метод дренирования (Steam-Assisted Gravity Drainage - SAGD) [5], холодная добыча (Cold heavy-oil production with sand - CHOPS) [6], извлечение растворителями в парообразном состоянии (Vapor Extraction - VAPEX) [7], процесс с добавлением растворителя (Solvent Aided Process - SAP) [8], комбинации внутрискластового горения и добычи нефти из горизонтальной скважины (Toe to Heel Air Injection - THAI) [9, 10], новая технология CAPRI™ (CAlytic upgrading PRocess In- situ) на базе THAI, предполагающая использование катализаторов окисления [9]. Критерии применимости апробированных технологий добычи природных битумов в зависимости от геологических характеристик месторождения приведены в таблице 1. В России в добыче тяжелых высоковязких нефтей доминируют тепловые технологии, аналогичные SAGD (на Ярегском и Ашальчинском месторождениях) и закачка теплоносителя (в т.ч. пара) в пласт.

Таблица 1 - Критерии применимости технологий добычи тяжелых нефтей и природных битумов

Технология	CSS	SAGD	VAPEX	CHOPS	THAI
Нефтенасыщенная толщина пласта, м	3-9	12-15	>12	3-20	>2
Глубина, м	250-800	200-1200	750	200-1200	300-1500
Вязкость, мПа·с	>10000	>2000	>600	2000-30000	100-10000
Пористость, %	>25	>25	>30	>30	>18
Проницаемость, мД	>200	>1000	>200	>500	>50

Технологии переработки. В настоящее время разработанные в мире технологии по переработке тяжелых высоковязких нефтей в «синтетическую» нефть в основном базируются на комбинировании классических методов переработки нефтяных остатков, таких как: коксование, крекинг, гидроочистка, удаление серы. Типовые схемы переработки тяжелого углеводородного сырья на начальной стадии, как правило, включают блок атмосферной и вакуумной перегонки, откуда гудрон

направляется в зависимости от технологических целей на какой-либо из вторичных процессов: деасфальтизация, коксование, висбрекинг, или их комбинацию (рис. 1) [11], с последующей гидроочисткой полученных газойлей и газификацией кубового остатка. В то же время многие ученые [12] сходятся во мнении, что специфические свойства и сложный состав тяжелого углеводородного сырья указывают на то, что классические способы вторичной переработки легких нефтей мало эффективны.

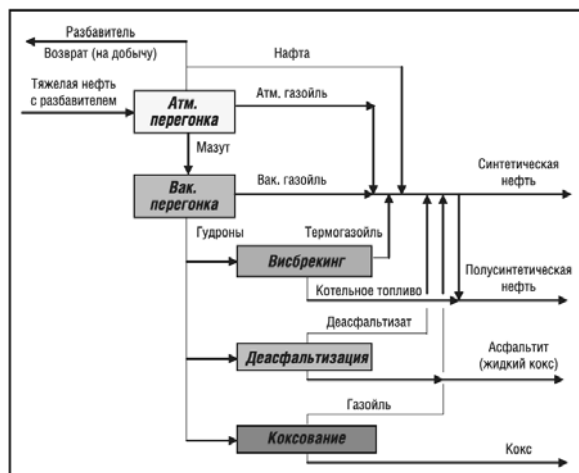


Рис. 1 – Типовая схема базовых технологий переработки тяжелых нефтей в синтетическую нефть

В Канаде на предприятиях «Suncor» и «Suncrude» ключевыми процессами переработки природного битума в «синтетическую» нефть является замедленное коксование и флексикокинг [13]. Однако рядом ученых отмечается неприменимость процесса коксования к высокосернистым тяжелым нефтям и природным битумам, поскольку получаемый высокосернистый кокс не находит квалифицированного применения, кроме того сами процессы коксования весьма энергоемки, экологически небезопасны и в малотоннажном варианте крайне нерентабельны.

В последние годы появились и более новые варианты схем переработки природных битумов [12], основу которых стали составлять гидрогенизационные процессы, в т.ч. гидрокрекинг. Использование легкого гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья исключает необходимость в дорогостоящей последующей гидроочистке дистиллятов, образующих «синтетическую» нефть. В работе [14] рекомендуется проводить гидрокрекинг природного битума Татарстана с относительно низкой конверсией около 55-65% при температуре 450°C и давлении 3 МПа в присутствии алюмо-кобальт-молибденового катализатора, рециркулята и разбавителя. Конечный продукт («синтетическая» нефть) характеризуется содержанием фракций, выкипающих до 350°C – 78% и содержанием серы до 0,3%. Остаток гидрокрекинга может служить сырьем для установки «Флексикокинг», обеспечивающей

существенное снижение экологически вредных выбросов диоксида серы. Характерной особенностью, разрабатываемых новых процессов гидрокрекинга тяжелого углеводородного сырья является использование недорогих гидрирующих катализаторов, аналогичных применяемым катализаторам в первых немецких технологиях прямого сжижения угля. Процессы осуществляются в трубчатом реакторе с восходящим потоком сырья при давлениях 15-30 МПа и температурах выше 450°C.

Для глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков, под научным руководством академика РАН С.Н.Хаджиева (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН), разработан новый процесс гидроконверсии [15, 16], предусматривающий применение слари-реактора (slurry-reactor) с использованием неседиментирующихся частиц катализатора нано размера. Процесс протекает в среде водорода при давлении 6,5-7,0 МПа, температуре 450°C, и позволяет получать до 60-80% жидкой фракции углеводородов, выкипающих до 580°C, степень обессеривания продуктов реакции составляет порядка 60%. В предложенном процессе гидроконверсии реакции катализируются ультра- и наноразмерными частицами MoS_2 , MoO_3 и Al_2O_3 , синтез которых проводится «in situ» в реакционной углеводородной среде [17]. Таким образом каталитическая система формируется в реакционной среде непосредственно смешением исходного сырья с водным раствором прекурсоров катализатора в микроколичестве 0,001-0,05% на сырье. После гидроконверсии металлы V, Ni и Mo остаются во фракциях с температурами кипения выше 420-520°C и коксе.

Достаточно интересной является технология радиационно-термического крекинга тяжелого углеводородного сырья, разработанная специалистами Института физической химии РАН [1]. Данная технология представляет собой совмещение процессов термических превращений и высокоэнергетического ионизирующего излучения. Для ионизации сырья используется установка электронно-лучевой обработки, обеспечивающая разрушение высокомолекулярных молекул с длинным алкильными заместителями циклических углеводородов до более коротких, с одновременным насыщением водородом разорванных молекулярных связей. Процесс осуществляется при температуре 375-425°C, доза облучения ускоренными электронами составляет 11 кГр и обладают преимуществом в сравнении с традиционным гидрокрекингом: отсутствует необходимость в водороде, т. к. в результате облучения водород образуется в виде радикалов из водяных паров и благодаря образованию радикалов в сырье увеличивается степень его конверсии. Продуктом переработки по данной технологии является «синтетическая» нефть.

В предложенной авторами А. К. Курочкиным и С. П. Топтыгиным схеме переработки тяжелых нефтей в «синтетическую» нефть основным блоком является технология висбрекинга мазута,

интегрированная с атмосферной перегонкой тяжелого сырья и получившая название «Висбрекинг-ТЕРМАКАТ» (рис. 2). Висбрекинг заключается в мягком термическом крекинге в сокинг-камерах мазута после атмосферной колонны. Авторами также указывается возможность дополнительного подвода физической энергии в виде акустической кавитации (термоакустический висбрекинг). Разработанная технология позволяет получить около 70% синтетической нефти с увеличением выхода бензиновых фракций на 20% и дизельных – на 17% по сравнению с исходной нефтью.

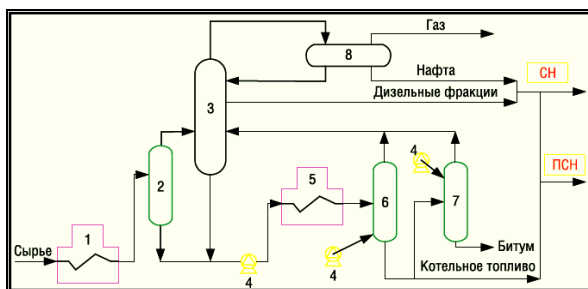


Рис. 2 – Принципиальная схема «Висбрекинг-ТЕРМАКАТ»: 1 – печь висбрекинга, 2 – реактор-сепаратор, 3 – атмосферная ректификационная колонна, 4 – кавитационно-акустические насосы, 5 – реакционная печь, 6 – реактор термолиза, 7 – реактор термополиконденсации, 8 – сепаратор

Остаточный продукт (около 30%) после блока термополиконденсации имеет плотность 990–1000 кг/м³ и по качеству соответствует наиболее ликвидным маркам дорожных битумов.

Так же известна технология термо-контактного крекинга, которая позволяет перерабатывать тяжелую высоковязкую нефть более чем на 80%, с получением в остатке нефтяного кокса, представляющего собой концентрат металлов.

В работах Галлиева Р.Г., Третьякова В.Ф., Швеца В.Ф., Ханикян В.Л., определены условия осуществления низкотемпературного крекинга тяжелых нефтяных остатков и природных битумов, инициированного кислородом воздуха при температуре выше 420°C, позволяющие увеличить выход светлых фракций от 10 до 45%, и снизить более чем в 2 раза вязкость кубового остатка. Так же авторами отмечается, что крекинг гудрона с использованием вихревого слоя ферромагнитных частиц, а так же размолотого сланцевого порошка, не приводит к заметному увеличению выхода легких углеводородов.

Каталитическое крекирование тяжелых нефтей и нефтяных остатков является наиболее простым в техническом отношении способом их конверсии в легкие углеводороды [12]. Для крекинга тяжелого сырья разрабатываются катализаторы на основе ультрастабильных, сверхвысоко-кремнеземистых цеолитов обладающие большим поровым пространством (500 Å и более) и способствующие снижению выхода кокса, при температуре процесса 420°C выход светлых фракций составляет 60% (А.С. Котов, Е.Г. Горлов). В работах авторов А.К.

Головки, В.Д. Огородникова для процесса термokatалитического крекинга тяжелых нефтяных остатков в качестве катализатора предложен – цеолит Y, модифицированный нанопорошком никеля. Процесс проводится при температуре 450°C и давлении 0,5-0,7 МПа, содержании катализатора 5%, при этом, выход фракций выкипающих до 350°C составляет 67%.

Следующим шагом в направлении переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов с помощью гидро-генизационных процессов стало использование в реакционной смеси соединений, выступающих в роли доноров протона водорода. В мире известен вариант переработки природных битумов, получивший название DRB («Donor Refined Bitumen»), в котором от битума предварительно отгоняют дистиллятные фракции до 500°C, а остаток смешивают с растворителем-донором водорода. В качестве последнего используют циркулирующий продукт процесса, который предварительно гидрируют для восстановления донорной способности. Гидрокрекинг смеси производят при температуре 410-460°C и давлении 3,5-5,5 МПа, при этом степень конверсии достигает 70%. При смешении конечного продукта с образованными ранее легкими фракциями битума получают «синтетическую» нефть, которая не содержит остаточных фракций («Deep hydrocarbon conversion». Petroleum Science and Technology, 29 (17), pp. 1788 - 1794.).

Под руководством китайских ученых Фацзунь Чжао, Юнцзинь Лю проведены исследования процесса каталитического акватермолиза в присутствии донора протона водорода. Проведение процессов термолиза, крекинга в среде донора водорода позволило не только снизить вязкость тяжелой нефти, но и блокировать образующиеся в ходе реакции свободные радикалы высокомолекулярных углеводородов, тем самым ингибировав реакции полимеризации, уменьшить долю реакций уплотнения с образованием кокса [18]. Донор водорода также способствует протеканию реакций гидрообессеривания с разрывом связей C-S. В качестве доноров водорода в научных работах часто используются муравьиная кислота, тетралин, дегидроантрацен, циклогексилфенол и другие, представляющие собой достаточно дорогостоящие и дефицитные соединения для многотоннажного производства. В этой связи необходим поиск новых, более доступных и дешевых соединений, способных выступать в качестве доноров протона водорода в термодеструктивных процессах переработки тяжелого углеводородного сырья. Авторами работы [19] проведены исследования по конверсии тяжелой высоковязкой нефти в гидротермальных условиях в присутствии природного катализатора гематита, реагирующего с водяным паром с образованием доноров протона водорода. Конверсию проводили при давлении 18 МПа и температуре 200°C, в присутствии катализатора, соотношение нефть:вода составляло 1:1. Авторы указывают, что для этих условий характерны реакции дегидрирования,

раскрытия нафтеновых циклов, реакции крекинга парафинов и деалкилирования алифатических заместителей ароматического кольца, что приводит к получению из нефти преимущественно легкокипящих и газообразных углеводородов. Полученная синтетическая нефть отличается значительным выходом до 60% бензиновой фракций 70-200°C, против 3% у исходной нефти. Работы по превращению компонентов мазута в процессе термического крекинга при 350-500°C в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол известны в Институте химии нефти СО РАН (под руководством проф. А.К. Головки), выход дистиллятных фракций в сравнении с термическим крекингом без введения добавок увеличивается от 4,5 до 25,0 %.

Китайский ученый Кун Чао для переработки тяжелой нефти предлагает технологию каталитического акватермолиза с целью улучшения качества и понижения вязкости нефти. В качестве катализатора выступают ароматические сульфокислоты меди. Результаты эксперимента показали, что, используя 0,2 % катализатора и 25,0 % воды при 280°C в течение 24 ч, вязкость нефти уменьшается на 95,5% в результате преобразования 13,72% тяжелых компонентов в легкие компоненты [20].

Состав «синтетической» нефти.

Эксплуатационные свойства «синтетической» нефти, получаемой из природных битумов, позволяют направлять ее для дальнейшей переработки по классическим технологическим схемам. Для химического состава «синтетической» нефти характерно высокое содержание циклических структур, особенно, ароматических соединений, которые сконцентрированы в вакуумных дистиллятах [21]. Этим объясняется низкое содержание в ней водорода и высокая плотность при отсутствии тяжелых остаточных фракций. В технологических схемах получения «синтетической» нефти, где применяются гидроочистка, содержание в нефти серы и азота мало и они сосредоточены преимущественно в газойлевой фракции, выкипающей выше 350°C [14]. Так в прямогонной бензиновой фракции, полученной из природного битума месторождения Атабаска, содержание углеводородов различных групп составляет: парафиновых - 55%, нафтеновых - 35% и ароматических - 10%. Особенностью керосиновой фракции является высокое содержание ароматических соединений до 35%, что предопределяет ее высокую плотность и пониженное содержание водорода. Дизельная фракция имеет низкое цетановое число (около 34) и малое содержание серы до 0,02%. Вакуумная фракция (330 - 550°C) является сравнительно малосернистой 0,14%, но содержит много азота, что затрудняет ее использование в качестве сырья каталитического крекинга или гидрокрекинга.

Поскольку тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы не являются товарным продуктом (как нефть или газ), для их реализации

необходимо применение дополнительных облагораживающих процессов, позволяющих получать нефть, являющейся альтернативой кондиционной нефти, либо ценные нефтепродукты. В связи с этим создание новых эффективных технологий подготовки и переработки тяжелого нетрадиционного углеводородного сырья является актуальной задачей, решение которой позволит значительно улучшить воспроизводство сырьевой базы России за счет экономически рентабельного вовлечения в разработку месторождений высоковязких нефтей и природных битумов.

Необходимость в переработке тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов с получением рентабельных конечных продуктов, указывают на использования современных малоотходных и экологически безопасных гидрокаталитических процессов. Однако сдерживающими факторами применимости перспективных и рентабельных процессов переработки высоковязких нефтей и природных битумов, таких как гидрогенизационные технологии могут выступить: высокая стоимость водорода и водородной установки; скорость отравления (осмоление и коксование) активной поверхности катализаторов, что приведёт к удорожанию себестоимости процесса и полученных продуктов. В связи с этим практически важной задачей является получение новых научных знаний в области гидрокаталитических процессов с использованием соединений, выступающих в роли доноров протона водорода с разработкой не дорогих каталитических систем, способных работать в жестких условиях, позволяющих исключить стадию регенерации.

Литература

1. Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Н.И. Искрицкая, И.Е. Шаргородский, Б.В. Успенский, Ю.А. Волков, М.М. Сагдеева, М.Р. Якубов, М.Я. Боровский, Р.А. Кемалов, Т.Н. Юсупова, А.Ю. Копылов, З.А. Янгугазова, Г.А. Петров, И.Н. Плотнокова, С.М. Петров, Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстан. ФЭН, Казань, 2012. 396 с.
2. Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Т.Н. Юсупова, Н.И. Искрицкая, С.М. Петров. *Нефть. Газ. Новации.*, 2, 21-29 (2012)
3. Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Т.Н. Юсупова, С.М. Петров. *ЭКО*, 1, 35-40 (2012)
4. B. Tayfun, A. Al-Bemani. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 6, 259-274 (2007)
5. L. A. Pineda-Perez, L. Carbognani, R. J. Spencer, B. Maini. *Energy Fuels*, 24, 5947-5954 (2010)
6. X. Liu, G. Zhao, Y.C. Jin. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 4, 80-86 (2006)
7. S. Moghadam, M. Nobakht, G.Yongan. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2, 93-104 (2009)
8. J.L. Barillas, T.V. Dutra, J. W. Mata. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 8, 34-42 (2006)
9. Petrobank Energy and Resources Ltd, URL: www.petrobank.com, (дата обращения 07.04.2012)
10. T.X. Xia, M. Greaves, A.T. Turta, C. Ayasse. *Chemical Engineering Research and Design*. 5, 295-304 (2003)
11. А.К. Курочкин, С.П. Топтыгин. *Сфера нефтегаз*, 1, 92-105 (2012)

12. Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева. *Вестник Казан. Технол.ун-та*, **15**, 1, 141-147 (2012)
13. Р.С. Хисамов, Н.С. Гатиятуллин, И.Е. Шаргородский. *Геология и освоение залежей природных битумов Республики Татарстан*, ФЭН, Казань, 2007. 295 с.
14. Получение топлив из природных битумов и горючих сланцев, URL: <http://www.potram.ru/index.php?page=50>, (дата обращения 25.02.2013)
15. Пат. РФ 2412230, (2011)
16. Пат. РФ 2400525, (2010)
17. С.Н. Хаджиев, *Нефтехимия*. **51**, 1, 3-16 (2011)
18. Ф. Чжао, Ю. Лю, Ю. Ву, *Химия и технология топлив и масел*, 4, 16-21 (2012)
19. Г.П. Каюкова, И.М. Абдрафикова, С.М. Петров, *Международная научно-практическая конференция «Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений»* (Казань, 5-7 сентября, 2012). ФЭН, Казань, 2012, С. 203-208.
20. K. Chao, Y. Chen, J. Li, X. Zhang, B. Dong, *Fuel Processing Technology*, 104, 174-180 (2012).
21. Г.П. Каюкова, С.М. Петров, Г.В. Романов, *Технология топлив и масел*, 4, 9-15 (2012)

© **Д. А. Халикова** - канд. хим. наук, доц. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, khalidina@mail.ru;
С. М. Петров – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, psergeim@rambler.ru; **Н. Ю. Башкирцева** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, bashkircevan@bk.ru.