

Термоадсорбционное облагораживание тяжелых нефтяных остатков

Е.К. Онгарбаев^{1,2}, Ш.А.Отеули^{1,2}, Е.Тилеуберди^{1,2}, Е.И.Иманбаев², Г.К.Малдыбаев^{2,3},
С.Б.Нуржанова^{2,3}

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²РГП «Институт проблем горения», Алматы, Казахстан

³ТОО «EnerTek», Алматы, Казахстан

Получено:

30 Сентября 2018

Рецензировано:

12 Октября 2018

Принято на печать:

12 Октября 2018

Доступно он-лайн:

2 Ноября 2018

УДК УДК 665.66

АННОТАЦИЯ

В работе проведен процесс термоадсорбционного облагораживания тяжелого нефтяного остатка – гудрона Павлодарского нефтехимического завода с целью снижения содержания металлов и серы. Для процесса испытаны адсорбенты на основе цеолита, модифицированные наноразмерными добавками ванадия и углерода. Установлены оптимальные параметры процесса: температура 350-360 °С, продолжительность 4 ч. В результате процесса деме­таллизации и обессеривания степень извлечения ванадия и никеля составила 84-88 %, а содержание серы снизилось с 2,9 до 1,9 %.

Ключевые слова: Деметаллизация, Обессеривание, Тяжелые нефтяные остатки, Гудрон, Адсорбенты, Цеолит, Ванадий, облагораживание.

1. Введение

Широко известно, что в сырых нефтях, тяжелых нефтяных остатках и природных битумах присутствуют различные металлоорганические соединения и асфальтены. Наиболее распространенными металлами, найденными в таких углеводородных продуктах, являются ванадий, никель и железо. Металлы и асфальтены вызывают внутреннюю закупорку слоя катализатора и снижают срок службы катализатора при проведении различных процессов переработки нефти, таких как гидрокрекинг, гидрообессеривание и каталитический крекинг [1,2].

Используемые в настоящее время процессы переработки тяжелых нефтяных остатков с высоким содержанием металлов не обладают абсолютным преимуществом, так как привязаны к составу сырья и определенным условиям. Основной недостаток – низкое качество получаемых продуктов и ограниченная глубина превращения [3]. В связи с этим, в нефтепереработке необходимы технологии, отличающиеся простотой, высоким отбором высококачественных моторных топлив и минимальным уровнем воздействия на окружающую среду.

Как основное достоинство термоадсорбционных процессов переработки тяжелых нефтяных остатков следует отметить меньшие, по сравнению

с каталитическими процессами, капитальные вложения и эксплуатационные затраты, т.е. нет необходимости ставить колонну, адсорбенты дешевле катализаторов, регенерация или переработка отработанного сорбента не требует больших затрат [4].

Использование массивных частиц сорбентов или катализаторов экономически невыгодно, поскольку большая часть атомов активных элементов находится в объеме и недоступны реагирующим молекулам сырья. Гораздо выгоднее и эффективнее использовать сорбенты и катализаторы на основе наноразмерных частиц, т.к. большая часть атомов сорбента и катализатора оказывается уже доступной реагирующему сырью, благодаря чему эффективность сорбции возрастает в десятки раз.

В данной работе представлены результаты исследований процесса термоадсорбционного облагораживания тяжелого нефтяного остатка с использованием цеолитного адсорбента при различной температуре и продолжительности процесса. Для повышения деме­таллизирующей и обессеривающей активности адсорбентов были проведены эксперименты в присутствии адсорбента, импрегнированного наноуглеродом.

2. Экспериментальная часть

Процесс термоадсорбционного облагораживания проводился на укрупненной лабораторной

*Ответственные авторы

E-mail: Erdos.Ongarbaev@kaznu.kz (Е.К.Онгарбаев)



проточной установке, принципиальная технологическая схема которой представлена на рисунке 1.

Установка включает в себя сырьевую емкость объемом 10 л, перемешивающее устройство, печь нагрева, перекачивающие насосы, реактор объемом 1 л с двумя секциями (деметаллизации и обессеривания), продуктовый резервуар объемом 10 л и пульт управления. Установка позволяет провести исследования по очистке сырья при значениях расхода сырья от 1 до 5 л/ч и температуре от 300 до 380 °С в условно-непрерывном режиме. Оборудование установки предварительно продувается азотом для максимально возможного удаления кислорода.

Деструктивно-адсорбционный термоконтактный процесс деметаллизации заключается в кратковременном контакте сырья с адсорбентом в двухсекционном реакторе трубчатого типа, разогретого при температурах 300-360 °С. Основная реакционная зона расположена в вертикально расположенном реакторе, в которую подают пропорциональное количество сырья. В результате контактирования сырья с горячим адсорбентом образуются углеводородные пары, которые в смеси с водяным паром транспортируются в газоотводную линию. За время прохождения по первой секции реактора протекают различные реакции превращения: лёгкая конверсия, деметаллизация и частичная обессеривание. Во второй секции реактора происходит полный процесс обессеривания.

В процессе деметаллизации и обессеривания сырья на установке отработаны следующие технологические режимы: температура в реакторе – от

320 до 380 °С; продолжительность обработки – 4 ч; расход сырья – 2 л/ч; объемная скорость подачи сырья – 2 ч⁻¹.

Исходное сырье – гудрон установки замедленного коксования ТОО «Павлодарский нефтехимический завод». Внешний вид тяжелого нефтяного остатка представляет собой вязкая малоподвижная жидкость, массовая доля воды - до 0,1 мас. %, содержание металлов: ванадий - 178,75 мг/кг, никель - 67,0 мг/кг, железо - 57,0 мг/кг, массовая доля серы - 2,9 %, зольность - 0,02 мас. %, коксуемость - 18 мас. %, плотность при 20 °С - 1000,0 кг/м³, температура начала кипения - 380 °С.

В качестве адсорбентов использовали цеолит производства Новосибирского завода химических концентратов, модифицированный цеолит с добавкой 1,0 % нанопорошка ванадия со средним размером частиц 20-40 нм, полученного методом золь-гель синтеза и импрегнированный адсорбент (смесь модифицированного цеолита с наноуглеродом). Предварительно образцы цеолита подвергали сушке при 150 °С. Затем цеолитную массу пропитывали свежеполученным ванадийсодержащим гелем в присутствии оксонитрата алюминия в качестве закрепителя, вновь сушили и на последнем этапе полученную смесь прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 500 °С в течение 2 ч.

Процесс импрегнирования наноуглеродом проводили в вибрационной мельнице КМ-1 в течение 4 ч, затем полученную смесь прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 500 °С в течение 2 ч.

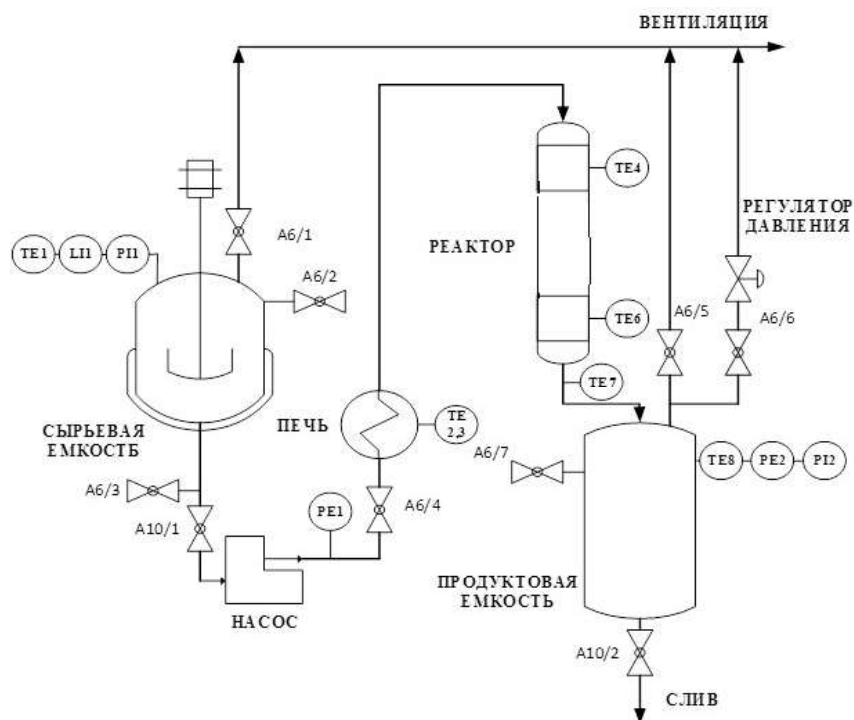


Рис. 1. Аппаратурно-технологическая схема установки термоадсорбционного облагораживания тяжелых нефтяных остатков

Элементный состав образцов определен с использованием энергодисперсионного спектрометра Inca Energy фирмы Oxford Instruments (Англия), установленного на электронно-зондовый микроанализатор марки Superprobe 733 при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 25 нА.

В процессе деметаллизации и обессеривания сырья на установке отработаны следующие технологические режимы: температура в реакторе – от 320 до 380 °С; продолжительность обработки – 4 ч; расход сырья – 2 л/ч; объемная скорость подачи сырья – 2 ч-1.

Исходное сырье – гудрон установки замедленного коксования ТОО «Павлодарский нефтехимический завод». Внешний вид тяжелого нефтяного остатка представляет собой вязкая малоподвижная жидкость, массовая доля воды - до 0,1 мас. %, содержание металлов: ванадий - 178,75 мг/кг, никель - 67,0 мг/кг, железо - 57,0 мг/кг, массовая доля серы - 2,9 %, зольность - 0,02 мас. %, коксуемость - 18 мас. %, плотность при 20 °С - 1000,0 кг/м³, температура начала кипения - 380 °С.

В качестве адсорбентов использовали цеолит производства Новосибирского завода химических концентратов, модифицированный цеолит с добавкой 1,0 % нанопорошка ванадия со средним размером частиц 20-40 нм, полученного методом золь-гель синтеза и импрегнированный адсорбент (смесь модифицированного цеолита с наноуглеродом). Предварительно образцы цеолита подвергали сушке при 150 °С. Затем цеолитную массу пропитывали свежеполученным ванадийсодержащим гелем в присутствии оксонитрата алюминия в качестве закрепителя, вновь сушили и на последнем этапе полученную смесь прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 500 °С в течение 2 ч.

Процесс импрегнирования наноуглеродом проводили в вибрационной мельнице КМ-1 в течение 4 ч, затем полученную смесь прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 500 °С в течение 2 ч.

Элементный состав образцов определен с ис-

пользованием энергодисперсионного спектрометра Inca Energy фирмы Oxford Instruments (Англия), установленного на электронно-зондовый микроанализатор марки Superprobe 733 при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 25 нА.

3. Результаты и их обсуждение

Исходное сырье до и после переработки было проанализировано на содержание металлов и серы. В таблице 1 приведены результаты химического анализа содержания металлов и серы. Как видно из таблицы, испытание немодифицированного адсорбента привело к незначительному снижению содержания металлов и серы. При использовании модифицированного и импрегнированного адсорбентов содержание ванадия в гудроне снижается от 178,7 до 28,4 мг/кг, содержание никеля - от 67,0 до 8,2 мг/кг, содержание серы – от 2,9 до 1,7 %. Максимальная степень извлечения металлов и серы наблюдается при температуре 350-360 °С и при испытании импрегнированного адсорбента. Для модифицированного адсорбента оптимальной температурой является 360 °С.

В целом, результаты анализа гудрона после процесса деметаллизации и обессеривания в присутствии цеолитного адсорбента, содержащего нанопорошок редких металлов и наноуглерода показали, что степень извлечения ванадия и никеля в среднем составляет 84-88 %.

Цеолитный носитель, содержащий наноразмерный порошок ванадия, позволяет эффективнее превращать высокомолекулярные соединения – смолы и асфальтены в более практически важные низкомолекулярные соединения – масла. Модифицирование цеолита добавкой редких металлов приводит к интенсификации процесса расщепления высокомолекулярных углеводородов, при этом скорость реакции поликонденсации, приводящей к коксованию замедляется.

Таблица 1

Содержание металлов и серы в составе гудрона до и после испытания различных типов адсорбентов

Сырье и тип адсорбента	Т, °С	Содержание элементов		
		V, мг/кг	Ni, мг/кг	S, %
Гудрон	-	178,7	67,0	2,9
Немодифицированный адсорбент	350	107,4	38,1	2,8
	320	39,1	28,4	2,7
Модифицированный адсорбент	350	36,1	11,9	1,7
	360	31,8	8,2	2,6
	380	33,7	9,8	2,0
Импрегнированный адсорбент	350	28,4	8,8	1,9

Таблица 2

Материальный баланс процесса и фракционный состав гудрона до и после деметаллизации и обессеривания

Образцы	Т, °С	Выход, мас. %			Фракции жидкого дистиллята, °С			
		Газ	Кокс	ж и д к . дист.	< 180	200-350	350-500	> 500
Гудрон	350	8,0	10,5	81,5	5,0	28,0	29,5	19,0
Гудрон после деметаллизации модифицированным адсорбентом	300	11,0	7,5	81,5	13,5	27,5	32,2	8,3
	320	10,5	6,7	82,8	17,5	27,4	31,3	6,6
	340	10,1	8,5	81,4	22,5	24,8	18,2	15,9
	360	12,1	8,1	79,8	20,6	25,6	19,7	13,9
Гудрон после деметаллизации импрегнированным адсорбентом	300	9,3	14,5	76,2	18,0	26,6	22,3	9,3
	320	7,8	15,5	76,7	23,9	28,0	13,2	11,6
	340	8,9	16,7	74,4	22,5	26,2	12,9	12,8
	360	9,6	17,0	73,4	22,6	26,9	12,2	11,7

В таблице 3 представлен элементный состав химического адсорбента до и после процесса термоадсорбционного обогащения, также адсорбента, модифицированного нанопорошком углерода. Как видно из таблицы, в составе адсорбента после обработки гудрона увеличивается содержание ванадия и железа, что подтверждает его высокую адсорбционную способность по отношению к металлам. Однако, при этом в его составе после обработки гудрона сера не определена. В случае адсорбента, модифицированного нанопорошком, в его составе после обработки гудрона наблюдается увеличение содержания серы с 0,5 до 1,17 %, что доказывает его высокую обессеривающую активность. При этом содержание железа также увеличивается, но ванадий не обнаружен.

Из литературы [5] известно, что содержащиеся в тяжелых нефтяных остатках никель, ванадий и прочие соединения тяжелых металлов находятся во фракциях с высокой температурой кипения, и размер их молекул больше, чем у серосодержащих соединений. Изменение среднего диаметра пор катализатора путем использования разницы среднего размера молекул таких соединений обеспечивает возможность регулирования реакционной способности при очистке от серы и металлов.

При использовании адсорбента, предназначенного преимущественно для деметаллизации, средний размер пор увеличивается, а при использовании адсорбента для обессеривания - уменьшается. При комбинировании таких адсорбентов в верхней части реактора размещают адсорбент с высокими способностями к деметаллизации (т.е. широкопористый), а в нижней части - адсорбент с высокими способностями к устранению серы (т.е. мелкопористый). Цеолитный носитель, содержащий наноразмерный порошок редких металлов, позволяет эффективнее превращать высокомолекулярные соединения – смолы и асфальтены – в более прак-

тически важные низкомолекулярные соединения – масла. В соответствии со схемой общего генезиса и взаимного перехода тяжелых нефтяных фракций (масел в смолы, а смол в асфальтены) в термических и каталитических процессах, можно предположить, что в процессе деметаллизации и обессеривания гудрона происходит также разрушение различных надмолекулярных структур, среди которых имеются порфириновые и непорфириновые соединения металлов, (металло- и серосодержащие соединения), с дальнейшей адсорбцией металлов и серы в порах адсорбента.

Импрегнированный адсорбент широкопористый, с усиленным обессеривающим эффектом был получен механическим смешением модифицированного адсорбента с нанопорошком, синтезированным из углеродсодержащей фазы черных сланцев. При исследовании зависимости скорости каталитических реакций от размера частиц нанопорошка было обнаружено, что скорость этих реакций, получивших название структурно-чувствительных, зависит от степени дисперсности активного компонента. Кроме того, было установлено, что на наноразмере кардинально меняются свойства углерода. Обнаружено также, что если углеродный материал приготовить в виде частиц размерами от 1 до 100 нм, то эффективность такого нанопорошка многократно возрастает. Это обусловлено не только увеличением активной поверхности адсорбента, состоящего из наночастиц, но и тем, что в наночастице значительная доля атомов, образующих её поверхность, находится в так называемом низкокоординированном состоянии, при котором они проявляют максимальную активность, как каталитическую, так и адсорбционную.

Развитие нанотехнологий приобретает всё большее значение, что свидетельствует, в частности, о качественно новом скачке в глубокой переработке и обогащении тяжелых углеводородных

Таблица 3

Элементный состав адсорбентов до и после деметаллизации и обессеривания

Образец	Содержание элементов, отн. %							
	C	O	Al	Si	S	Ca	V	Fe
Исходный адсорбент	-	47,49	7,37	43,16	0,01	0,13	0,59	0,13
Адсорбент после процесса	11,43	48,04	6,89	32,37	-	-	1,07	0,20
Адсорбент, модифицированный наноглеродом	87,09	10,59	0,47	0,62	0,5	-	-	0,18
Адсорбент, модифицированный наноглеродом после процесса	93,24	4,68	0,39	0,12	1,17	0,15	-	0,24

остатков. Это объясняется тем, что гораздо выгоднее и эффективнее использовать катализаторы, адсорбенты и другие на основе наноразмерных частиц, т.к. большая часть атомов такого материала оказывается доступной реагирующим веществом (из-за увеличения удельной поверхности), вследствие чего эффективность термических процессов, как деметаллизация и десульфуризация возрастает в несколько раз.

Применение новых технических приемов способствует увеличению деметаллизирующей и обессеривающей активности адсорбента, позволит снизить содержание металлов и серы в гудроне, что далее, приведет к повышению качества целевого продукта установки замедленного коксования - кокса.

Таким образом, проведен процесс термоадсорбционного обогащения гудрона ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» в присутствии цеолитного адсорбента, содержащего нанопорошок ванадия и углерода, при температуре 350-360 °С, продолжительности процесса 4 ч. В результате процесса степень извлечения ванадия и никеля составила 84-88 %, а содержание серы снизилось с 2,9 до 1,9 %.

Работа проведена в рамках научного проекта грантового финансирования на 2018-2020 гг. № АР05130830 «Разработка технологии деметаллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков с получением кокса».

Литература

- [1]. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5-ти т. – Алматы: Ғылым, 2001. - Т.4. Микроэлементный состав. Ванадий и Никель. – 368 с.
- [2]. Ali M.F., Abbas S. A review of methods for

the demetallization of residual fuel oils // Fuel Processing Technology. – 2006. – Vol. 87. – P. 573-584.

- [3]. Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А. и др. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // Нефтехимия. - 2015. – Т. 55. - № 4. – 267-290.
- [4]. Тараканов Г.В., Нурахмедова А.Ф., Рамазанова А.Р., Савенкова И.В. Термоадсорбционное обогащение углеводородных остатков // Вестник АГТУ. – 2016. - № 1. – С. 7-13.
- [5]. Нуржанова С.Б., Матюшенко А.Д., Онгарбаев Е.К., Аширбеков А.Ж. Деметаллизация и обессеривание гудрона – перспективная технология получения нефтекокса // Нефть и газ. – 2017. - № 3 (99). – С. 106-117.

Мұнайдың ауыр қалдықтарын термоадсорбциялық өңдеу

Е.К.Онгарбаев^{1,2}, Ш.Ә.Өтеулі^{1,2}, Е.Тілеуберді^{1,2}, Е.И.Иманбаев², Ғ.К.Малдыбаев^{2,3}, С.Б.Нұржанова^{2,3}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Жану мәселелері институты, Алматы, Қазақстан

³«Enertek» ЖШС, Алматы, Қазақстан

Андатпа

Жұмыста мұнайдың ауыр қалдығы – Павлодар мұнай химиясы зауытының гудроны құрамындағы металдар мен күкірт мөлшерін азайту мақсатында термоадсорбциялық өңдеу процесі жүргізілді. Процесс үшін наноөлшемді ванадий және көміртектен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттер сынақтан өткізілді. Процестің оңтайлы

параметрлері анықталды: температура 350-360 °С, ұзақтығы 4 сағат. Металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінің нәтижесінде ванадий мен никельді бөліп алу дәрежесі 84-88 %-ды құрады, ал күкірттің мөлшері 2,9-дан 1,9 %-ға дейін азайды. *Түйіндік сөздер:* Металсыздандыру, күкіртсіздендіру, мұнайдың ауыр қалдықтары, гудрон, адсорбенттер, цеолит, ванадий, өңдеу.

Thermoadsorption upgrading of heavy oil residues

**Y. Ongarbayev^{1,2}, Sh. Oteuli^{1,2}, Y. Tileuberdi^{1,2},
Y. Imanbayev², G. Maldybaev^{2,3}, S. Nurzhanova^{2,3}**

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

³LLP «Enertek», Almaty, Kazakhstan

Abstract

The process of thermoadsorption upgrading of the heavy oil residue - tar from the Pavlodar petrochemical plant with the purpose of reducing the content of metals and sulfur was carried out. Adsorbents based on zeolite modified with nanosized vanadium and carbon additives have been tested for the process. Optimum parameters of the process were established: temperature 350-360 °C, duration 4 hours. As a result of the demetallization and desulfurization process, the degree of vanadium and nickel recovery was 84-88%, and the sulfur content decreased from 2.9 to 1.9 %.

Keywords: demetallization, desulfurization, heavy oil residues, tar, adsorbents, zeolite, vanadium, upgrading.