

## Деметаллизация и деасфальтизация тяжелого нефтяного сырья

Е.К. Онгарбаев<sup>1,2</sup>, Ш.А. Отеули<sup>1,2</sup>, Д. Муратов<sup>1</sup>, Е. Тилеуберди<sup>1,2</sup>, С.Б. Нуржанова<sup>3</sup>, Г.К. Малдыбаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>ТОО «Enertek», Алматы, Казахстан

Дата поступления:

27 сентября 2018

Принято на печать:

25 октября 2018

Доступно онлайн:

6 декабря 2018

УДК: 665.66

### АННОТАЦИЯ

В статье проведен обзор современных методов деметаллизации и деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья. Основное внимание уделено методам экстракционной сольвентной деасфальтизации, каталитической и термоадсорбционной деметаллизации. Показаны преимущества и недостатки разработанных и предложенных способов. Отмечается необходимость выбора метода в зависимости от природы нефтяного сырья и условий переработки.

*Ключевые слова:* деметаллизация, деасфальтизация, тяжелое нефтяное сырье, тяжелые нефтяные остатки, адсорбенты, катализаторы, экстракция, растворитель.

### 1. Введение

Основной трудностью использования тяжелого нефтяного сырья в нефтехимической промышленности является повышенное содержание асфальтенов и соединений металлов, приводящее к ускоренной дезактивации катализаторов глубокой переработки нефти. Кроме того, высокая вязкость тяжелой нефти усложняет ее использование в промышленности.

Ванадий и другие металлы, такие как никель и железо, присутствуют в нефти и ее тяжелых остатках в виде порфириновых и асфальтеновых комплексов. В некоторых нефтях содержание ванадия может достигать 1200 ppm и содержание порфиринового ванадия может меняться от 20 до 50% от суммарного ванадия. Ванадий, присутствующий в продуктах сгорания жидкого топлива, катализирует окисление диоксида серы в триоксид серы, приводя к коррозии и образованию кислотных дождей.

Для подготовки тяжелого нефтяного сырья к глубокой переработке на нефтеперерабатывающих заводах используются предварительные процессы деасфальтизации и деметаллизации, в которых снижается вязкость, плотность и коксуемость нефтепродуктов, уменьшается содержание в нем соединений металлов и происходит осветление. Удаление асфальтенов приводит в результате также и к удалению комплексов ванадия, никеля и органических соединений с гетероатомами, особенно азотом и серой.

В настоящее время в нефтяной промышленности деметаллизация тяжелого нефтяного сырья осуществляется процессами экстракционной сольвентной деасфальтизации, гидрогенизации и термодеструкции.

### Экстракционная сольвентная деасфальтизация

Экстракционные процессы имеют ряд преимуществ, связанных с простотой аппаратно-технологического оформления, отсутствием необходимости использования катализаторов, адсорбентов и водорода, проведением процесса при невысоких температурах и давлениях, что позволяет избежать образования углеродистых отложений и изменения углеводородного состава исходного сырья [1].

Процессы сольвентной деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья проводятся с использованием легких n-алканов C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> в качестве растворителей [2]. Наиболее широко распространенными являются процессы пропановой деасфальтизации, деасфальтизации растворителем и экстракции нефтяного остатка растворителем [3-5]. Эти процессы позволяют проводить деасфальтизацию нефтяных остатков с эффективностью порядка 80% и деметаллизацию с эффективностью порядка от 60 до 90%, при этом выход деасфальтированной нефти обычно не превышает 70%.

В патенте [6] для удаления асфальтенов из тяжелых твердых нефтяных остатков предложено использовать экстракцию сжиженным пропаном с

\*Ответственные авторы

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

получением растворов асфальта и деасфальтизата. Образующуюся фазу деасфальтизата отделяют от фазы асфальта, после чего направляют в регенератор, где при низком давлении пропан улетучивается и возвращается для повторения процесса.

Известно также применение других растворителей, например алкиленкарбонатов [7-8], ацетона [9], фенола или N-метил-2-пирролидона [10], метанола [11], диметилкарбоната [12] и др.

Предложены технологии и способы для снижения капитальных и операционных затрат процесса за счет регенерации растворителя в сверхкритических условиях, исключения использования водяного пара, инжекторной системы очистки и компримирования растворителя струйным компрессором и т.д. [13], а также способы для увеличения выхода деасфальтизата, степени извлечения асфальтено-смолистого концентрата и снижения объема растворителя за счет предварительного смешения сырья с растворителем и гомогенизации полученной смеси [14]. Несмотря на это, проведение этих процессов требует использования больших количеств дорогостоящих растворителей. В связи с этим все больше внимания уделяется поиску альтернативных дешевых, доступных, нетоксичных, пожаро- и взрывобезопасных растворителей, одним из которых является диоксид углерода.

Диоксид углерода используется как растворитель более легкокипящих, преимущественно алифатических, углеводородов в составе нефтяного сырья, так и антирастворитель, способствующий дестабилизации нефтяной дисперсионной системы и осаждению тяжелых нерастворимых смолисто-асфальтеновых и парафиновых компонентов в виде отдельной фазы [15].

Автором статьи [16] описан способ деасфальтизации нефтяных остатков с использованием  $\text{CO}_2$  в сверхкритических условиях в качестве растворителя при температуре 110-135 °С, давлении 250-300 бар и времени экстракции 60 мин. В результате процесса содержание никеля и ванадия составляло меньше 1 ppm при их концентрации в составе исходного сырья на уровне 50 ppm для каждого из металлов. Недостатком данного способа является низкая эффективность процесса, так как выход деасфальтизата из тяжелого нефтяного сырья находится на уровне 1 об. %.

Способом, описанным в патенте [17] предлагается использовать смесь из сульфида водорода, диоксида углерода и легкого углеводорода из группы n-алканов  $\text{C}_3\text{-C}_5$  в контакте с асфальтено-содержащим нефтяным сырьем в отсутствие водорода в объемном соотношении от 1:1 до 20:1. Недостатком способа является использование нескольких растворителей, основным из которых

должен быть пропан, что усложняет и удорожает проведение процесса. Помимо этого, из-за различия в сверхкритических параметрах для каждого из компонентов растворителя процесс проводится в субкритических для растворителя условиях, что не позволяет добиться высоких скоростей массопереноса, характерных для сверхкритических флюидов.

В работах [18, 19] предлагается метод деасфальтизации нефти и нефтепродуктов с использованием сверхкритического  $\text{CO}_2$ , где гудрон разбавляется n-гептаном в соотношении 1:0,7-1,3, после чего загружается в экстрактор. Экстракция проводится при температуре 40-80 °С, давлении 73-80 атм и массовом соотношении гудрон: $\text{CO}_2$ , равном 1:1, при непрерывной циркуляции  $\text{CO}_2$  в системе в течение 4 ч, после чего требуется еще 4 ч для осаждения асфальтенов из исходного раствора. Несмотря на высокие выходы деасфальтизата на уровне 95-96 мас. %, процесс осуществляется в полупериодическом режиме при больших временах пребывания исходной смеси в экстракторе, что может в значительной степени отличаться от эффективности проточного непрерывного процесса, наиболее интересного с точки зрения промышленной реализации. При этом, несмотря на высокие степени концентрирования металлов исходного сырья в остатке процесса, степень деметаллизации деасфальтизата остается на достаточно низком уровне. К примеру, степень удаления никеля из исходного гудрона составляет 30%.

В способе деасфальтизации [20] предлагается предварительное смешение тяжелого нефтяного сырья с растворителем в объемном соотношении растворитель:сырье от 1:0,75 до 1:1,15, в качестве растворителя предложены предельные алифатические углеводороды, как гептан, или толуол. В смесь вводится газообразный  $\text{CO}_2$ , который выступает антирастворителем, что приводит к разделению фаз. Верхняя фаза содержит более легкие экстрагированные углеводороды, которые можно выделить удалением растворенного  $\text{CO}_2$  и используемого растворителя, в то время как нижняя фаза содержит асфальтены и другие тяжелые компоненты сырья, обычно включающие ароматические углеводороды.

Недостатками метода является использование барботажного периодического реактора и использование  $\text{CO}_2$  в газообразном состоянии при небольших давлениях не более 60 бар, что снижает растворимость антирастворителя в сырье и эффективность выделения более легких фракций деасфальтизата, в том числе за счет небольшой площади поверхности контакта фаз.

В способе деметаллизации тяжелого нефтяно-

го сырья [21] смесь гудрона и толуола, взятых в массовом соотношении 1:1, предварительно смешивали и термостатировали с использованием водяной бани при температуре 50 °С. Расход исходной смеси, подаваемой в экстрактор, составлял 5 мл/мин. CO<sub>2</sub> подавали в экстрактор с расходом 80 г/мин (массовое соотношение CO<sub>2</sub>:гудрон - 22:1). Процесс деме­таллизации проводился при температуре 50 °С и давлении 350 бар в течение 30 мин. Выход деме­таллизата составил 24,8 мас.%, а содержание в нем ванадия и никеля – 3,0 и 2,2 г/т соответственно.

В способе [22, 23] остаток от вакуумной перегонки нефти смешивается с диметилкарбонатом под давлением CO<sub>2</sub> в таких условиях температуры и давления, при которых диметилкарбонат поддерживается преимущественно в жидком состоянии, и образует гомогенный раствор с деасфальтируемой нефтью. Деасфальтированную и частично деме­таллизированную первичную нефть извлекают из легкой фазы. Деасфальтированную и частично деме­таллизированную вторичную нефть извлекают из промежуточной фазы. Использованный диметилкарбонат извлекают для его повторного использования.

Эти способы являются достаточно дорогостоящими и сложными, требуют очень больших количеств растворителя по отношению к исходному сырью, их эффективность и выхода не являются полностью удовлетворительными, они дают большие количества асфальтеновых потоков и не пригодны для отделения металлов, таких как порфириновый ванадий и никель, которые не полностью удаляются с асфальтеновой фракцией.

Одним из основных недостатков процессов являются большие энергозатраты на регенерацию растворителя, связанные с необходимостью его испарения из раствора деасфальтизата, а также конденсацию и компрессию после выделения его остаточных количеств в отпарных колоннах [24]. Стоит также отметить небольшие выходы деасфальтизата при сохранении приемлемого состава и свойств, в частности содержания металлов, гетероатомов и коксового остатка.

### **Каталитические методы деасфальтизации и деме­таллизации**

В последние годы в качестве эффективных методов деасфальтизации и деме­таллизации рассматриваются каталитические методы.

Для переработки сравнительно легких фракций, например, газойлей и высококипящих нефтяных масел используются каталитические процессы получения жидкого углеводородного сырья из

тяжелых дистиллятов, например, гидрокрекинг [25]. К недостаткам указанных процессов в отношении использования в них в качестве сырья гудронов следует отнести, во-первых, перевод сырья в жидко-паровую фазу, что практически невозможно в случае вовлечения в процесс вязких фракций с температурой кипения более 500 °С и, во-вторых, необходимость частой циклической регенерации катализатора.

Для углубленной переработки нефти с целью получения дополнительных количеств бензина применяют малоэффективный процесс коксования, где выход бензиновых фракций составляет 20%.

Известны процессы получения жидких продуктов из углей и их смесей с нефтяными тяжелыми фракциями [26-28]. Недостатками этих процессов являются использование высоких давлений, введение значительных количеств элементной серы или необходимость сложной регенерации катализатора, вследствие включения в его состав благородных металлов.

Предложены твердо-кислотные катализаторы для гидрокрекинга высококипящих минеральных масел [29] в присутствии водорода с использованием фосфатов поливалентных металлов – 40-80% AlPO<sub>4</sub>, 35 % FePO<sub>4</sub> в ксерогельной форме с 5-10% фторида натрия. При гидрокрекинге высококипящих минеральных масел, которые существенно отличаются от гудронов более низкой молекулярной массой соединений, меньшим количеством смолисто-асфальтовых веществ, и соединений тяжелых металлов и гетероатомов образуется 15-20% газа, 30-25% бензина, 45-50% масел и 5-15% смол. Недостатком способа является не только невозможность использования на стационарных катализаторах в качестве сырья вязких гудронов, но и дезактивация катализатора гетероорганическими соединениями, и термическая нестабильность используемого катализатора при регенерации после образования кокса на поверхности.

В способе получения жидких нефтепродуктов [30] для процессов гидрогенизации и деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья предлагается полифосфат железа геле- или ксерогельной структуры, содержащий 92,0-97,0 мас.% полифосфата железа при соотношении P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,5-1,5 и переходные металлы V-VIII групп в количестве не более 4 мас.% в сумме от состава катализатора, причем каждый металл присутствует в количестве 0,001-1,0 мас.%, остальное составляет вода и примеси оксидов Ca, Si, Na, Mg. Процесс проводят при температуре 380-450 °С, давлении водорода 2-6 МПа, времени контакта 0,5-2,0 ч.

Катализатор получают осаждением мочевиной солей железа из раствора, содержащего рассчитанное количество ортофосфорной кислоты и солей металлов-сокатализаторов - Mo, Co, Ni, Cr, Cu, Ti, при молярном соотношении пентаоксида фосфора к оксиду железа  $P_2O_5:Fe_2O_3 = 0,5-1,5$ . При этом после «созревания» и старения геля образуется ксерогель фосфата, высушенный катализатор содержит ортополифосфаты железа и металлов-сокатализаторов. Наибольший выход масел в жидком продукте гидрогенизации составляет 70,4 мас.% при  $C_{кат} = 8$  мас.%,  $P_{H_2} = 3,0$  МПа, 0,5 час.

Катализатор повторно не используется, т.к. после отжига кокса, как показал рентгенофазовый и микроскопический анализ, меняется его фазовый состав, образуются оксиды железа. Эффект деметаллизации является сопутствующим в данной технологии, а не целевым, то есть достигаемый уровень деметаллизации нефтепродуктов относительно невысок.

В патенте Японии [31] предложен катализатор гидропереработки тяжелого нефтяного сырья, содержащий пористый носитель из оксида алюминия с нанесенными на него соединениями молибдена, никеля и кобальта. Катализатор производит доочистку нефтепродукта от остаточного металлического компонента, таким образом, продлевает срок службы катализатора гидрирования.

В патенте США [32] катализатор гидроочистки получают смешиванием исходного пористого порошка, преимущественно состоящего из  $Al_2O_3$ , и имеющего поры объемом 0,3-0,6 мл/г или более и средний диаметр пор от 10 до 26 нм, экструдированного и прокаленного, с нанесенным металлическим активным компонентом из элементов, принадлежащих к группам VIII и VI периодической таблицы.

В патенте [33] предложен способ деметаллизации и гидропереработки тяжелых нефтей с использованием катализатора на основе сепиолита. При синтезе катализатора используется ионообменная реакция сепиолита с металлами групп Ib, IIb, IIb, IVb, Vb или VIIa, пропитка металлом из группы VIa и обмен с магниевой солью с промежуточной прокалкой.

В патенте Китая [34] описан метод гидропереработки тяжелых углеводородов, где остаточное сырье последовательно проходит через фиксированный слой с защитным агентом, слой с катализатором деметаллизации, слой с катализатором гидрообессеривания и слой с катализатором гидродеазотирования (крекинга), в результате достигается очистка масла от асфальтенов, кокса и металлов.

В патенте [35] раскрывается роль крупных пор

в удалении асфальтеновой фракции, показано, что крупные частицы асфальтенов не могут проникать в узкие поры адсорбента, следовательно, любой сорбционный материал для переработки мазутов должен содержать поры размером 20 нм и более для эффективного взаимодействия с асфальтенами и другими высокомолекулярными соединениями. Предложен макропористый катализатор, в котором в качестве активного компонента используются оксиды кобальта и молибдена, нанесенные на носитель из оксида алюминия. Недостатками данного катализатора являются его высокая стоимость, большие трудозатраты при приготовлении, сложность регенерации, а также малый объем транспортных макропор в носителе.

### Термоадсорбционная деасфальтизация и деметаллизация

К числу эффективных процессов деасфальтизации и деметаллизации относится термоадсорбционная (или термоконтактно-адсорбционная) переработка [36-38]. В процессах термоадсорбционного облагораживания отсутствует образующийся в процессе сольвентной деасфальтизации трудноутилизируемый асфальтит. В нефтепереработке используются четыре основных процесса термоадсорбционного облагораживания углеводородных остатков: ART (Asphalt Residual Treating) и 3D (дискриминационная деструктивная дистилляция), разработанные в США, и АКО (адсорбционно-контактная очистка) и ЭТКК (экспресс-термоконтактный крекинг), созданные в России [39]. Процессы ART и АКО являются процессами с адсорберами лифт-реакторного типа, а процессы 3D и ЭТКК – с реакторами-адсорберами, имеющими ультракороткое время контакта сырья с адсорбентом.

В процессах термоконтактного крекинга тяжелых нефтяных остатков применяются гранулированные или порошкообразные твердые материалы, так называемые контактные адсорбенты, на частицах которых происходят физико-химические процессы и реакции превращения сырья с отложением образующегося кокса и адсорбция металлов из крекируемого сырья.

Одним из первых процессов этой разновидности, освоенных в промышленности, является процесс ART, представляющий собой комбинацию процессов частичного испарения сырья и его декарбонизации и деметаллизации в псевдооживленном слое адсорбента. Промышленная установка мощностью 2,5 млн. т/год для осуществления этого процесса введена в эксплуатацию в США в 1983 г. Технология процесса ART во многом на-



поминает технологию процесса каталитического крекинга с лифт-реактором, но имеется дополнительный блок очистки дымовых газов регенерации адсорбента от оксидов серы. Давление процесса – 0,1-0,2 МПа, температура – 450-550 °С. Сырье испаряется в лифт-реакторе с минимальной конверсией, что позволяет сохранить атомы водорода в жидких продуктах. Термолабильная смолисто-асфальтеновая часть сырья адсорбируется с частичной термической деструкцией. Адсорбент после отпарки углеводородов регенерируют с выжигом коксовых отложений и возвращают в лифт-реактор, в котором время контакта сырья и адсорбента несколько меньше, чем аналогичное время контакта сырья и катализатора на установках каталитического крекинга.

Содержание ванадия и никеля на адсорбенте достигает 30 г/кг. Отработанный адсорбент сбрасывается в отвал, но при необходимости и экономической целесообразности может быть использован и для извлечения ванадия и никеля. В качестве адсорбента с торговым названием «Арткат» [40-42] применяется микросферический инертный адсорбент на базе каолина с низкой удельной поверхностью (около 15 м<sup>2</sup>/г), обладающий хорошим сродством к асфальтенам и металлам. Однако в случае применения в процессах контактного крекинга нефтяных остатков он подвергается разрушению из-за отложения большого количества кокса и высокой температуры выжигания последнего. Кроме того, имеет высокую стоимость, поскольку изготавливается на специальных фабриках. Опыт эксплуатации установки ART показал, что при переработке, например, мазута тяжелой аравийской нефти суммарный выход легкого и тяжелого газойлей составляет около 70%, углеводородных газов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> – 3-8%, бензина – 13-17%, кокса – 10-12%. Степень удаления общей серы достигает 30-50%, а азотистых соединений и металлоорганических соединений – 35-50 и до 95% соответственно. Коксуемость сырья снижается на 65-75%. В результате осуществления процесса облагораживания деметаллизованный и деасфальтизованная смесь легкого и тяжелого газойлей является качественным сырьем каталитического крекинга, на котором выход бензина достигает более 42 мас. %.

Процесс АКО (адсорбционно-контактная очистка) разработан в России, во Всесоюзном (Всероссийском) научно-исследовательском институте по переработке нефти в 1980-1990-х гг. По технологическому и аппаратурному оформлению и эффективности процесс аналогичен процессу ART. В качестве адсорбента используется природный мелкозернистый каолин (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·-

2H<sub>2</sub>O), который по своим характеристикам близок к катализаторам крекинга с псевдооживленным слоем, но обладает минимальной каталитической активностью, низкой удельной поверхностью и повышенным сродством к коксу и металлам [39]. Процесс осуществляется при массовой скорости подачи сырья 20 ч<sup>-1</sup>, времени контакта 0,5 с и температуре в реакторе 520 °С. Твердый мелкозернистый адсорбент циркулирует между реактором и регенератором. В реакторе при контактировании с твердыми частицами адсорбента легкие компоненты сырья испаряются, а смолисто-асфальтеновые вещества, содержащие металлы, серу и азот, отлагаются на поверхности этих частиц. Некоторая часть высокомолекулярных компонентов сырья подвергается крекингу с образованием легких продуктов и кокса. Закоксованный адсорбент отпаривается в зоне десорбции реактора и транспортируется в регенератор, в котором подвергается окислительной регенерации.

Известны следующие контактные адсорбенты для термического крекинга нефтяных остатков: порошкообразный нефтяной кокс [43, 44], окисный контакт – окатыши железной руды [45]. Недостатками нефтяного кокса является низкая прочность и весьма малая пористость, поэтому он быстро разрушается и плохо адсорбирует металлы из сырья. Окатыши железной руды имеют высокую плотность и прочность, но практически не обладают пористостью. При их применении возрастают расходы энергии на циркуляцию контактного адсорбента между реакционными аппаратами и на поддержание его кипящего слоя. Окатыши плохо адсорбируют металлы из сырья и образующийся кокс.

Разработан способ удаления металлов из потока углеводородов с использованием адсорбента на основе смеси оксидов алюминия и щелочноземельных металлов [46]. Адсорбент имеет удельную поверхность не менее 100 м<sup>2</sup>/г, кажущуюся пористость от 60 до 80%. В способе предлагается проводить деметаллизацию на стационарном слое адсорбента, который находится в форме стержней, таблеток, цилиндров и т.п. Однако исследованиями установлено, что в случае переработки тяжелого нефтяного сырья наилучшие результаты деметаллизации достигаются использованием суспендированного контактного материала. Кроме того, сорбент имеет высокую удельную поверхность и пористость, которые приводят к быстрой дезактивации. Не продумана проблема утилизации отработанного адсорбента, использования поглощенных металлов. Технология синтеза адсорбента трудоемка и связана с образованием отходов.

В патенте [47] для деметаллизации тяжелого нефтяного сырья в качестве адсорбента предлагается синтетический материал, основу которого составляет гидроксилпатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , вводимый в реакционную массу в суспендированном виде, что обеспечивает наибольшую поверхность контакта с молекулами сырья. Деметаллизация проводится в присутствии адсорбента при температуре 200-250 °С. Гидроксилпатит синтезируется термическим способом из нитрата кальция и ортофосфорной кислоты, с использованием глицина как восстановителя, имеет кристаллическую структуру, состоит из частиц сферической формы диаметром 3-5 мкм с удельной поверхностью 6 м<sup>2</sup>/г. В проточном реакторе степень деметаллизации мазута, полученного из тяжелой нефти месторождения Каламкас по ванадию и никелю достигла 95% за 5 мин.

Также разработан способ переработки нефтяных остатков [48], в котором предлагается использовать твердый отход обогащения бурых углей. В качестве мелкозернистого осадка он накапливается в процессе обогащения измельчаемых бурых углей и содержит, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 67,2-79,9;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 16,7-28,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  – 1,5-2,8. Имеет следующие характеристики: прочность материала 775-800 Н, размеры частиц 0,25-0,80 мм, истинная плотность 2,35-2,50 г/см<sup>3</sup>, насыпная плотность 1-1,05 г/см<sup>3</sup>, пористость 47-61%, удельная поверхность 38,5-42,4 м<sup>2</sup>/г. В результате испытания адсорбента в процессе крекинга мазута и гудрона Арланской нефти при 575 °С получены до 22-29% фракций, выкипающих до 360 °С и 60-62% остаточной фракции. Соотношение адсорбента к сырью составляло 5:1 по массе.

К недостаткам способа относится высокий расход адсорбента – 20 мас.% от массы нефтяного сырья. Контактный материал показал свою эффективность только в условиях высокотемпературного процесса – свыше 500 °С. Не решен вопрос об утилизации сорбента, возможности извлечения металлов.

Для удаления асфальтенов и металлов из тяжелого нефтяного сырья предлагается способ высокотемпературной деасфальтизации и деметаллизации [49]. Тяжелую нефть или мазут пропускают через неподвижный слой адсорбента при температуре 300-600 °С при скорости подачи сырья через адсорбент 0,5-2 г-сырья/г-адсорбента/ч в присутствии водорода, подаваемого под давлением 4-7 МПа. Предлагается адсорбент, состоящий из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный с помощью темплатного синтеза, содержащего макропоры, образующие регулярную пространственную структуру, причем доля макропор с размером в диапазоне от 50 до

500 нм составляет не менее 30% в общем удельном объеме пор. Адсорбент представляет собой цилиндрические гранулы диаметром 2,5 мм. Общий объем пор катализатора составляет 0,85 см<sup>3</sup>/г. Адсорбент в количестве 10 г загружали в реактор Берти и испытывали в реакции деметаллизации и деасфальтизации тяжелой Татарской нефти при температуре 600 °С, давлении водорода 7 МПа. Скорость подачи нефти составляла 2 г нефти/г адсорбента/ч, скорость подачи водорода 80 мг  $\text{H}_2$ /г кат/ч. После проведения испытаний пористость образца снизилась до 0,55 см<sup>3</sup>/г за счет заполнения пор асфальтенами и соединениями металлов.

В способе деметаллизации металлсодержащего углеводородного сырья [50] в качестве металлсодержащего материала предложен природный мелкодисперсный алюмосиликат, при этом перед нагревом реакционную смесь подвергают дополнительному микроволновому воздействию частотой 2300-2450 МГц в течение 15-30 мин, а последующий нагрев осуществляют до температуры 180-250 °С.

В предпатенте РК [51] для повышения эффективности извлечения ванадия и никеля из тяжелых фракций нефтей используют окислительно-хлорирующий обжиг исходного сырья хлористыми солями щелочных и щелочноземельных металлов при температуре 800-1100 °С в количестве 5,0-7,0 мас.% от массы тяжелых фракций нефтей. Для полного использования всех компонентов тяжелых фракций нефтей, в том числе и минерального остатка, в шихту для окислительно-хлорирующего обжига вводят алюмосодержащую породу, и, в частности, бентонитовую глину в количестве 200-300 мас.% от массы тяжелых фракций нефтей. Способ позволяет получить из минеральной части остатка строительных материалов, в частности, керамзита.

В качестве нетрадиционных можно отметить создание электрохимических методов очистки нефти от металлов, метода деасфальтизации и деметаллизации сырой нефти или ее фракций [52]. Предложен способ деметаллизации и обессеривания в потоке сырой нефти, в котором сырая нефть поступает в первый электролизер для деметаллизации исходной нефти, затем обрабатываемая нефть подается во второй электролизер для извлечения серы, при этом обработку сырой нефти в потоке проводят электрохимически на переменном асимметричном токе [53]. Недостатками этих методов являются необходимость разбавления нефти растворителем для уменьшения ее вязкости, невозможность их использования для очистки в потоке нефти, дополнительная очистка применяемых реагентов или их утилизация.

Нами проведен процесс деме­таллизации и обессеривания гудрона ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» в присутствии цеолитного адсорбента, содержащего ксерогель оксида ванадия (V) [54-55]. Установлены оптимальные параметры процесса: температура 340 °С, давление 1 атм, объемная скорость подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>. В результате процесса степень извлечения ванадия, никеля и железа составила 90, 70 и 60% соответственно, а содержание серы снизилось с 1,97 до 1,36%. В составе адсорбента после обработки гудрона увеличивается содержание ванадия, железа и серы, что подтверждает его высокую адсорбционную способность по отношению к металлам и сере. Уникальные свойства цеолита, модифицированного ксерогелем оксида ванадия (V), обусловлены наличием ионообменных функциональных групп и геометрическими параметрами кристаллической решетки, которая способствует селективности к определенным ионам и молекулам при сорбционной очистке нефтяных остатков.

### Заключение

Таким образом, используемые в настоящее время процессы переработки тяжелых нефтяных остатков с высоким содержанием металлов и серы не обладают абсолютным преимуществом, так как жестко привязаны к составу сырья и конкретным условиям, прежде всего экономическим. Сложность компонентного состава исходного нефтяного сырья влияет на выбор того или иного метода деме­таллизации и обессеривания нефти и нефтепродуктов, что является одной из основных причин проблематичности внедрения этих процессов на отечественных предприятиях.

Применение термоадсорбционных процессов деме­таллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков в присутствии адсорбентов – весьма необходимое и перспективное направление развития нефтепереработки. Они делают возможной безостаточную и экологически безопасную переработку углеводородного сырья в высококачественные топлива, что позволяет достичь на нефтеперерабатывающих заводах глубины переработки углеводородного сырья до 98-100%.

Облагораживание углеводородных остатков в этих процессах осуществляется путём термодеструктивных превращений углеводородов и гетероатомных соединений и адсорбцией образовавшихся смол, асфальтенов и карбоидов, а также металло-, сера- и азоторганических соединений на поверхности адсорбентов.

### Благодарность

Работа проведена в рамках научного проекта грантового финансирования на 2018-2020 гг. № AP05130830 «Разработка технологии деме­таллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков с получением кокса».

### Литература

- [1]. Магомедов Р.Н. и др. Состояние и перспективы деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 4. – С. 267-290.
- [2]. Brons G. Solvent Deasphalting Effects on Whole Cold Lake Bitumen // Energy & Fuels. – 1995. – V. 9. – P. 641-647.
- [3]. Dunning H.N., Moore J.W. Propane Removes Asphalts from Crudes // Petroleum Refiner. – 1957. – Vol. 36. – No. 5. – P. 247-250.
- [4]. Gearhart J.A., Garwin Z. ROSE Process Improves Resid Feed // Hydrocarbon Processing. – 1976. – № 5. – P. 125-128.
- [5]. Nelson S.R., Roodman R.G. The Energy Efficient Bottom of Barrel Alternative // Chemical Engineering Process. – 1985. – № 5. – P. 63-68.
- [6]. Патент РФ № 2218379. Способ деасфальтизации нефтяных остатков / Заяшников Е.Н., Князьков А.Л., Блохинов В.Ф. и др. Оpubл. 10.12.2003.
- [7]. Patent of US 4618413A. Method for extracting nickel and vanadium compounds from oils / R.E. Overfield. Published 21.10.1986.
- [8]. Patent of US 4643821. Integrated method for extracting nickel and vanadium compounds from oils / R.E. Overfield. Published 17.02.1987.
- [9]. Patent of US 3003945. Separation of asphalt-type bituminous materials with acetone / G. Leo. Published 10.10.1961.
- [10]. Patent of US 4125458A. Simultaneous deasphalting-extraction process / J.D. Bushnell, A.P. Glivickiy, M.D. Leighton, B.M. Sankey. Published 14.11.1978.
- [11]. Patent of US 4324651A. Deasphalting process / L.D. Rollman, D.E. Walsh. Published 13.04.1982.
- [12]. Патент РФ № 2014345. Способ деасфальтизации и деме­таллизации остатков от перегонки сырой нефти / Ч. Савастано, Р. Чимино, С. Мели. Оpubл. 15.06.1994.
- [13]. Патент РФ № 2167186. Способ деасфальтизации нефтяного остатка / Хайрудинов И.Р., Сайфуллин Н.Р., Ганцев В.А. и др. Б.И. № 14. 2001.
- [14]. Патент РФ № 2326154. Способ деасфальтиза-

- ции гудрона / Зоткин В.А., Никитин А.А., Войдашевич В.В., Фролов А.И., Романов А.А., Захаров В.А., Есипко Е.А. Оpubл. 10.06.2008.
- [15]. Liu Z.M. et al. Phase equilibria of the CO<sub>2</sub>-Jiangsu crude oil system and precipitation of heavy components induced by supercritical CO<sub>2</sub> // *Journal of Supercritical Fluids*. – 1999. – V. 16. – P. 27-31.
- [16]. Lodi L. et al. An Experimental Study of a Pilot Plant Deasphalting Process in CO<sub>2</sub> Supercritical // *Petroleum Science and Technology*. – 2015. – V. 33. – P. 481-486.
- [17]. Patent of US 4191639A. Process for deasphalting hydrocarbon oils / C.A. Audeh, G.C. Johnson. Published 31.07.1978.
- [18]. Samedova F.I. The Application of Supercritical Fluids in Petroleum and Oil Fractions Refining. Voice of the Publisher, 2015. – V. 1. – P. 17-25.
- [19]. Самедова Ф.И. и др. Очистка нефтей и тяжелых остатков от асфальтенов и металлов сверхкритической флюидной экстракцией с использованием диоксида углерода // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. – 2008. – Т. 3. – № 2. – С. 52-56.
- [20]. Patent of US 4565623A. Method for deasphalting heavy oils using a miscible solvent at a low treat ratio and a carbon dioxide antisolvent / T.A.Davis. Published 21.01.1986.
- [21]. Способ деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья / Патент РФ № 2611416. Марютина Т.А., Магомедов Р.Н., Попова А.З.
- [22]. Патент РФ № 2119525. Способ деасфальтизации и деме­таллизации остатка от вакуумной перегонки нефти / Ч. Савастано, Р. Чимино. Оpubл. 27.09.1998.
- [23]. Патент РК № 5294. Способ деасфальтизации и деме­таллизации остатка от вакуумной перегонки нефти / Ч. Савастано, Р. Чимино. Оpubл. 16.11.1998.
- [24]. Lee J.M. et al. Separation of solvent and deasphalted oil for solvent deasphalting process // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – V. 119. – P. 204-210.
- [25]. Смидович Е.В. Технология нефти, ч. II. Деструктивная переработка нефти. М., Химия, 1968. – 375 с.
- [26]. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. – М., Недра, 1978. – 215 с.
- [27]. Юлин М.К. Гидрогенизация бурых углей Канско-Ачинского бассейна под невысоким давлением водорода в синтетическое жидкое топливо. Автореф. дис. на соиск. уч. степени д.т.н. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990.
- [28]. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. – М., Недра, 1992. – 128 с.
- [29]. Patent of US 3088908. Hydrocracking process and catalysts / R.C. Hansford. Published 7.05.1963.
- [30]. Патент РФ № 2186090. Способ получения жидких нефтепродуктов гидрогенизацией и деме­таллизацией тяжелого нефтяного сырья / Королева Н.В., Хоружая О.В., Кузнецова Л.Н. Оpubл. 27.07.2002.
- [31]. Patent of JP JO2073 (B). Published 31.05.1997.
- [32]. Patent of US 9133401. Catalyst for the first hydrodemetalization step in a hydroprocessing system with multiple reactors for the improvement of heavy and extra heavy crudes / M.S. Rana, J.A. Juárez, P.R. Mayoral, S.K. Maity. Published 15.09.2015.
- [33]. Patent of US 4582595A. Process for hydroprocessing heavy oils utilizing sepiolite-based catalysts / C.A. Audeh, T-Y. Yan. Published 15.04.1986.
- [34]. Patent of China CN №1488719 (A). Published 2004.
- [35]. Patent of US 4328127A. Residua demetalation/desulfurization catalyst / P.J. Angevine, S.M. Oleck. Published 4.05.1982.
- [36]. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: под ред. С.А. Ахметова. – С-П.: Недра, 2006. – 868 с.
- [37]. Ахметов С.А., Галимов Р.Р., Ахметов С.С. Концепция перспективного процесса облагораживания нефтяных остатков // *Современное состояние процессов глубокой переработки нефти: матер. науч.-практ. конф.* – Уфа: изд-во ГУП ИНХП, 2004. – С. 94-95.
- [38]. Татауров К.А., Синицин С.А. Обзор адсорбционных методов деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья. Исследование возможностей нового контактного материала на основе гидроксилпатита // *Технологии нефти и газа*. – 2005. – № 4. – С. 25-28.
- [39]. Тараканов, Г.В., Нурахмедова А.Ф., Рамазанова А.Р. и др. Термоадсорбционное облагораживание углеводородных остатков // *Вестник АГТУ*. – 2016. – № 1 (61). – С. 7-13.
- [40]. Ахметов С.А., Галимов Ж.Ф., Галимов Р.Р. Перспективная модель безостаточной переработки мазута в высококачественные моторные топлива // *Нефть и газ*. – 2003. – № 5. – С. 129-131.
- [41]. Переработка остаточного сырья на установках каталитического крекинга за рубежом. Переработка нефти. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. – Вып. 8. – С. 29-32.



- [42]. Patent of US 4435272. 1984.
- [43]. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2-я. – М.: Химия, 1980. – С. 96-103.
- [44]. Patent of US 2881130. Fluid coking of heavy hydrocarbons / R. Pfeiffer, D. Borey, C. Jahnig. Published 19.08.1953.
- [45]. Chem. Eng. News. – 1968. – No. 3. – P. 46.
- [46]. Патент РФ № 2245354. Оpubл. 27.01.2005.
- [47]. Патент РФ № 2286380. Способ получения жидких нефтепродуктов деметаллизацией тяжелого нефтяного сырья / Синицин С.А., Татауров К.А. Оpubл. 27.10.2006.
- [48]. Патент РФ № 2176546. Контакт-адсорбент для термоконтальной переработки нефтяных остатков / Галимов Ж.Ф., Ахметов С.А., Гибадуллина Х.М. и др. Оpubл. 10.12.2001.
- [49]. Патент РФ № 2610525. Способ деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья / Парунин П.Д., Лысиков А.И., Окунев А.Г. и др. Оpubл. 13.02.2017.
- [50]. Патент РК № 30908. Способ деметаллизации металлсодержащего углеводородного сырья, в том числе тяжелых нефтей, нефтебитуминозных пород и нефтяных остатков / Нуржанова С.Б., Сыздыков Т.Д., Калау Т.М. Оpubл. 15.02.2016.
- [51]. Предпатент РК № 17568. Способ извлечения металлов из тяжелых фракций нефтей / Бишимбаев В.К., Шевко В.М., Батькаев И.И. Оpubл. 14.07.2006.
- [52]. Соскинд Д.М., Грибков В.В., Слатвинский-Сидак Н.П. и др. Извлечение ванадия при глубокой переработке сернистых и высокосернистых нефтей и битумов // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 4. – С. 5-7.
- [53]. Патент РФ № 2462501. Способ деметаллизации и обессеривания сырой нефти в потоке / Образцов С.В., Орлов А.А. Оpubл. 27.09.2012.
- [54]. Онгарбаев Е., Отеули Ш., Нуржанова С., Малдыбаев Г., Тилеуберди Е., Иманбаев Е. Разработка химических адсорбентов для деметаллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков // Промышленность Казахстана. – 2018. – № 1. – С. 13-16.
- [55]. Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Тилеуберди Е., Иманбаев Е.И., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б. Термоадсорбционное облагораживание тяжелых нефтяных остатков // Горение и плазмохимия. – 2018. – Т. 16. – С. 109-114.

## Ауыр мұнай шикізатын металсыздандыру және асфальтсыздандыру

Е.К. Онгарбаев<sup>1,2</sup>, Ш.Ә. Отеули<sup>1,2</sup>, Д. Мұратов<sup>1</sup>, Е. Тилеуберди<sup>1,2</sup>, С.Б. Нұржанова<sup>3</sup>, Г.К. Малдыбаев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>«Жану проблемалары институты» РМК, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>«Enertek» ЖШС, Алматы, Қазақстан

### Андатпа

Мақалада ауыр мұнай шикізатын металсыздандыру және асфальтсыздандырудың заманауи әдістеріне шолу жасалды. Экстракциялық сольвенттік асфальтсыздандыру, катализдік және термоадсорбциялық металсыздандыру әдістеріне басты назар аударылды. Әзірленген және ұсынылған тәсілдердің артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілді. Мұнай шикізатының табиғатына және өңдеу шарттарына байланысты әдісті таңдау қажеттігі айтылды.

*Түйіндік сөздер:* металсыздандыру, асфальтсыздандыру, ауыр мұнай шикізаты, мұнайдың ауыр қалдықтары, адсорбенттер, катализаторлар, экстракция, еріткіш.

### Demetallization and deasphalting of heavy oil feedstock

Y.K. Ongarbayev<sup>1,2</sup>, Sh.A. Oteuli<sup>1,2</sup>, D. Muratov<sup>1</sup>, E. Tileuberdi<sup>1,2</sup>, S.B. Nurzhanova<sup>3</sup>, G.K. Maldybaev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Enertek” LLC, Almaty, Kazakhstan

### Abstract

The article provides an overview of modern methods for demetallization and deasphalting of heavy oil feedstock. The main attention is paid to the methods of extraction solvent deasphalting, catalytic methods and methods of thermo-adsorption demetallization. The advantages and disadvantages of the developed and proposed methods are shown. There is a need to choose a method depending on the nature of the crude oil and the processing conditions.

*Keywords:* demetallization, deasphalting, heavy oil feedstock, heavy oil residues, adsorbents, catalysts, extraction, solvent.