

ТРЕНДЫ РАЗВИТИЯ И РОЛЬ ПРОЦЕССА СОЛЬВЕНТНОЙ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ В СОВРЕМЕННОЙ ПРАКТИКЕ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ (обзор)

© Р. Н. Магомедов¹, А. В. Припахайло^{1*}, Т. А. Марютина¹,
А. И. Шамсуллин², Т. С. Айнуллов²

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
117303, г. Москва, ул. Керченская, д. 1А, к. 1

² Публичное акционерное общество «Татнефть» им. В. Д. Шашина,
423450, Республика Татарстан, г. Альметьевск, ул. Ленина, д. 75

* E-mail: pripakhaylo.av@cet-mipt.ru

Поступила в Редакцию 10 октября 2019 г.

После доработки 22 октября 2019 г.

Принята к публикации 22 октября 2019 г.

В обзоре рассмотрены различные варианты применения и комбинации процесса сольвентной деасфальтизации с современными процессами глубокой переработки нефти, а также показаны направления переработки образующихся продуктов разделения. Освещены особенности основных зарубежных и отечественных технологий процесса. Отдельное внимание уделено перспективным технологиям, реализующим топливное направление процесса с использованием как традиционных углеводородных растворителей, так и нетрадиционных растворителей, таких как органические карбонаты и диоксид углерода.

Ключевые слова: сольвентная деасфальтизация; асфальтены; деасфальтизат; асфальт; тяжелое нефтяное сырье; сверхкритические флюиды

DOI: 10.1134/S0044461819130024

Введение

С учетом снижения спроса и ужесточения требований к качеству остаточных нефтяных топлив,* а также постепенного увеличения экспортных пошлин на мазут и темные нефтепродукты в РФ рентабельная переработка тяжелого нефтяного сырья, содержащего значительные количества высококипящих остаточных фракций, возможна только в случае его предварительного облагораживания или организации комплексной

переработки нефтяных остатков с получением высокомаржинальных продуктов [1].

Присутствие в составе тяжелого нефтяного сырья значительных количеств смолисто-асфальтеновых веществ и связанных с ними металлов приводит к ухудшению его транспортных свойств, снижению атомного соотношения Н/С, снижению стабильности (росту коллоидной нестабильности) и совместимости при смешении, увеличению коксуемости, склонности к образованию твердых отложений и дезактивации катализаторов, коррозии оборудования и увеличению количества вредных выбросов. В связи с этим процессы сольвентной деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья занимают важное место в практике

* EIA: Tighter marine fuel sulfur limits spark changes by refiners, vessel operators // <http://www.hydrocarbonprocessing.com/news/2016/11/eia-tighter-marine-fuel-sulfur-limits-spark-changes-by-refiners-vessel-operators>

нефтепереработки, так как их применение не ограничено составом и свойствами сырья, в частности высокой коксуемостью и содержанием металлов [2].

Первоначальным назначением процесса сольвентной деасфальтизации является удаление из нефтяных остатков смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических ароматических углеводородов с повышенной коксуемостью и низким индексом вязкости. Традиционным сырьем процесса являются остатки вакуумной перегонки нефтей (гудроны), а целевым продуктом — масляные фракции, которые при последующей очистке используются в качестве основы для производства моторных, авиационных, цилиндрических, компрессорных, трансмиссионных и других масел.

В настоящее время процесс сольвентной деасфальтизации применяется не только при производстве высоковязких остаточных базовых масел, но и для облагораживания тяжелых нефтей и нефтяных остатков за счет удаления нежелательных компонентов и примесей, облегчая и (или) обеспечивая последующую транспортировку и (или) переработку термическими и каталитическими деструктивными процессами.

Основные направления переработки деасфальтизата (ДА) и асфальта, образующихся в результате сольвентной деасфальтизации вакуумного остатка перегонки нефти (гудрона), и получаемая из них товарная продукция в результате комбинации с другими

процессами глубокой переработки нефти представлены на рис. 1.

Целью настоящего обзора было обобщить и показать основные тренды развития и направления применения процесса сольвентной деасфальтизации в современной практике нефтепереработки на основе анализа особенностей технологий основных лицензиаров, а также некоторых развивающихся перспективных технологий.

Место процесса сольвентной деасфальтизации в современной практике нефтепереработки

Известно, что высокое содержание металлов, в частности ванадия и никеля, в составе тяжелого нефтяного сырья является одной из основных, если не главной проблемой при его глубокой переработке. Так, увеличение концентрации металлов в сырье приводит к увеличению скорости дезактивации катализаторов гидропроцессов и каталитического крекинга и снижению срока их службы вследствие отложения металлов на активных центрах, блокировки порового пространства и разрушения структуры катализатора [3]. Помимо влияния на операционные затраты каталитических процессов, связанные с расходом дорогостоящих гетерогенных катализаторов, содержание металлов в сырье наряду с групповым углеводородным составом и коксуемостью является основным

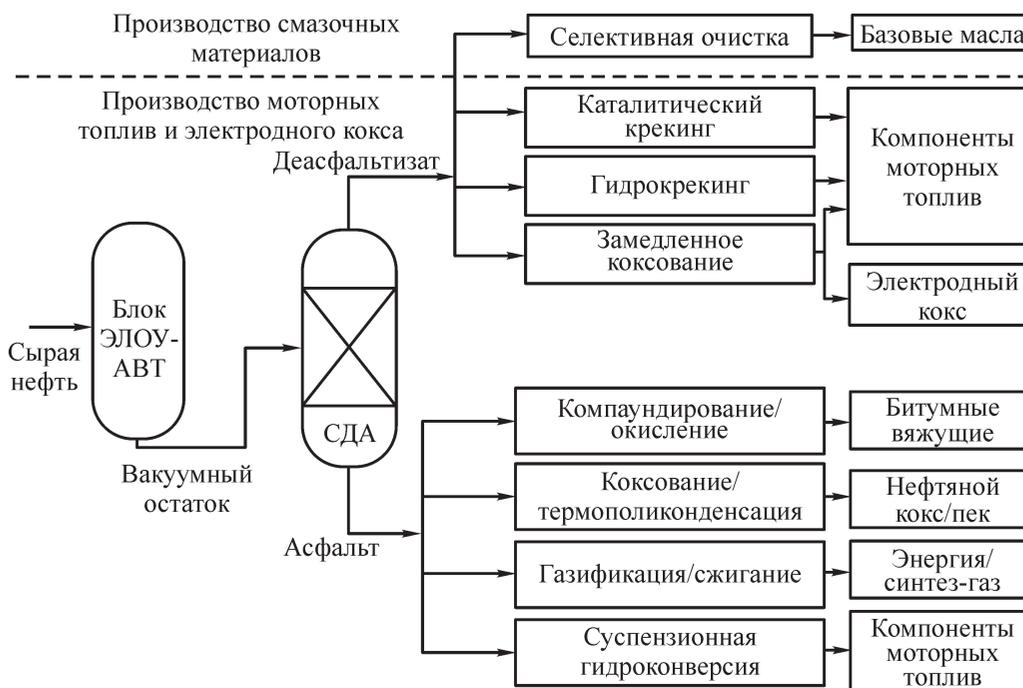


Рис. 1. Возможные направления переработки продуктов процесса сольвентной деасфальтизации при разделении гудрона на две фракции (деасфальтизат, асфальт).

фактором, непосредственно влияющим на состав и структуру применяемых катализаторов, максимально допустимую конверсию сырья и аппаратное оформление процесса, что сказывается на капитальных затратах и рентабельности производства [4–6]. Так, для переработки тяжелого нефтяного сырья на установках каталитического крекинга флюид содержание коксового остатка и металлов в его составе не должно превышать 10 мас% и 20 ppm соответственно [2, 7].

В свою очередь в результате процесса сольVENTной деасфальтизации происходит удаление смолисто-асфальтеновых веществ, достаточно глубокая деметаллизация и частичное обессеривание и деазотирование, что значительно облегчает последующую переработку каталитическими процессами [8]. Так, при гидроочистке деасфальтизата потребление водорода может снижаться на 35% по сравнению с проведением гидроочистки исходного нефтяного сырья без его предварительной сольVENTной деасфальтизации [9]. Недавние исследования показали, что именно соединения ванадия в составе асфальтенов тяжелого нефтяного сырья являются в большей степени ответственными за дезактивацию активных центров катализаторов гидропроцессов. Это делает процессы предварительного удаления асфальтенов эффективным методом подготовки остаточного сырья для гидроочистки и гидрокрекинга со стационарным слоем катализаторов [10]. В работе [10] показано, что деасфальтизат, выделенный из гудрона, несмотря на более высокое содержание металлов и коксового остатка, может наряду с вакуумными газойлями эффективно перерабатываться в традиционном процессе мягкого гидрокрекинга с несколькими слоями катализаторов. Результаты пилотных испытаний подтвердили отсутствие роста перепада давления по слою катализатора после более чем двух месяцев непрерывной работы, свидетельствуя об отсутствии отложений, приводящих к закупорке слоев катализаторов.

Использование сольVENTной деасфальтизации для облагораживания нефтяных остатков высокосернистых нефтей позволяет улучшить качество вырабатываемых на установках замедленного коксования нефтяных коксов для алюминиевой и электродной промышленности за счет снижения в их составе серы, металлов и золы [11].

Отдельное внимание необходимо обратить на преимущества комбинации процесса сольVENTной деасфальтизации и гидрокрекинга нефтяных остатков, реализуемого в реакторах с эбулиоскопическим и суспендированным слоями катализатора. В этом случае сольVENTная деасфальтизация может использоваться для разделения исходного тяжелого нефтя-

ного сырья с последующей гидрогенизационной переработкой деасфальтизата или асфальта (upstream SDA) или разделения неконвертированного остатка гидрокрекинга с рециклом деасфальтизата на стадию конверсии (downstream SDA). В случае upstream SDA с последующим гидрокрекингом деасфальтизата в составе сырья значительно снижается содержание асфальтенов, металлов и коксового остатка. В результате гидропроцесс может проводиться в менее жестких условиях при более высоких конверсиях и выходе легких фракций. Кроме того, значительно снижается расход катализатора и улучшаются эксплуатационные коэффициенты работы установки вследствие отсутствия асфальтенов в перерабатываемом деасфальтизате. Недостатком в данном случае может быть образование значительных объемов асфальта, требующих последующей утилизации, и снижение глобальной конверсии исходного нефтяного остатка соответственно [12]. В свою очередь переработка асфальта процесса сольVENTной деасфальтизации в процессе гидроконверсии с дисперсным/суспендированным катализатором совместно с традиционным гидрокрекингом образующегося деасфальтизата в смеси с фракциями вакуумного газойля позволяет увеличить конверсию исходного вакуумного остатка (гудрона) и выход дистиллятных фракций. При этом одновременно снижаются капитальные затраты на строительство комплекса переработки остатков за счет уменьшения размеров установки гидроконверсии и относительно низких удельных капитальных затрат для установки сольVENTной деасфальтизации [13]. В данном варианте комбинации процессов сольVENTной деасфальтизации и гидроконверсии катализатор или прекурсор катализатора может смешиваться с исходным тяжелым нефтяным сырьем перед проведением его деасфальтизации, после чего содержащая дисперсный катализатор фракция асфальта подвергается гидрокрекингу. Согласно [14], концентрация катализатора на сырье, необходимая для подавления образования предшественников кокса в процессе гидроконверсии, в случае переработки асфальта снижается по сравнению с гидроконверсией исходного неразделенного тяжелого нефтяного сырья, уменьшая таким образом расход катализатора. Кроме того, необходимо отметить возможность повышения эффективности деасфальтизации и качества деасфальтизата за счет добавления в поток исходного тяжелого нефтяного сырья частиц дисперсного катализатора в виде оксидов переходных металлов, выступающих также в качестве эффективного адсорбента для асфальтеновых наноагрегатов [15, 16]. В случае облагораживания тяжелой нефти комбинация процес-

сов сольвентной деасфальтизации и гидроконверсии асфальта обеспечивает увеличение выхода и качества объединенного потока свободной от асфальтенов синтетической нефти по сравнению с выходом и качеством деасфальтизата, образующегося в результате только деасфальтизации исходной нефти или остатка ее перегонки. Например, гидроконверсия асфальта процесса бутановой деасфальтизации, проводимая при концентрации молибдена 50 ppm, давлении 83 бар и температуре 420°C, позволяет увеличить выход объединенных жидких продуктов на 15 об% относительно выхода деасфальтизата при снижении содержания металлов на 4 ppm и коксового остатка на 1 мас% [14].

В случае downstream SDA экстракционный процесс используется для удаления из состава неконвертированного остатка гидрокрекинга асфальтенов, кокса и других высокомолекулярных нежелательных продуктов деструкции. Деасфальтизат при этом может быть рециркулирован обратно в реактор и после смешения с исходным сырьем подвергаться гидроконверсии и (или) смешиваться с полученными дистиллятами в объединенный поток облагороженной нефти. Смешение деасфальтизата с остатком атмосферной перегонки нефти позволяет уменьшить содержание металлов в сырье гидрокрекинга вследствие низкого содержания асфальтенов в объединенном потоке, тем самым достигается увеличение конверсии и снижается выход неконвертированного остатка, который может быть отправлен на извлечение катализатора при реализации гидроконверсии с дисперсным катализатором. При этом продукты, образующиеся при комбинировании гидрокрекинга с сольвентной деасфальтизацией, требуют меньше затрат на последующее облагораживание по сравнению с комбинацией того же процесса с установкой замедленного коксования [17]. Компанией Chevron Lummus Global разработан процесс LC-MAX, в котором сольвентная деасфальтизация интегрирована в установку гидрокрекинга процесса LC-FINING с двумя последовательными реакторами с эбулиоскопическим слоем катализатора. В данном случае установка сольвентной деасфальтизации используется для разделения непревращенного вакуумного остатка, образующегося после фракционирования продуктов конверсии исходного сырья в первом реакторе. В свою очередь выделенный деасфальтизат является сырьем для второго реактора, работающего при высоких степенях превращения. Работа реактора гидрокрекинга первой ступени при относительно низких конверсиях сырья (48–60%) позволяет существенно снизить образование предшественников кокса и отложений, увеличив

стабильность непревращенного остатка, в то время как удаление асфальтенов из состава остатка на стадии сольвентной деасфальтизации дает возможность работы реактора второй ступени при очень высоких температурах и конверсиях до 85% также без заметного образования отложений. Как следствие данный комбинированный процесс позволяет перерабатывать тяжелое нефтяное сырье очень плохого качества и увеличить конверсию на 15–25% по сравнению с традиционными установками LC-FINING при одновременном увеличении термической жесткости процесса и уменьшении объема реактора, а также снижении расхода катализатора и водорода [18].

Использование сольвентной деасфальтизации для облагораживания тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов позволяет помимо улучшения качества нефтяного сырья существенно снизить его вязкость и затраты на транспортировку, а также решить вопрос коллоидной нестабильности при разбавлении и смешении за счет предварительного удаления асфальтенов. Так, деасфальтизат, полученный в результате сольвентной деасфальтизации природных битумов Cold Lake, при выходе порядка 60 мас% на сырье по своим свойствам, плотности и вязкости начинает отвечать требованиям трубопроводного транспорта [19]. Показана возможность снижения кинематической вязкости предварительно отбензиненных сверхвязких нефтей посредством их сольвентной деасфальтизации не менее чем в 1.5–2 раза при выходах деасфальтизата на уровне 50–66 мас% [20]. В качестве перспективной схемы переработки тяжелых нефтей может быть сочетание процессов прямой перегонки нефти и сольвентной деасфальтизации мазута с получением в качестве товарной продукции деметаллизированной нефти (смесь легких дистиллятов и деасфальтизата) и неокисленного дорожного битума (смесь мазута и асфальта). Согласно проведенным исследованиям, из тяжелых нефтей сырьевой базы России и Казахстана плотностью 930–970 кг·м⁻³ при использовании n-алканов C₃–C₄ в качестве растворителей сольвентной деасфальтизации можно получить до 73% деметаллизированной нефти, которую можно транспортировать по существующей трубопроводной системе на НПЗ. При этом такая облагороженная нефть содержит небольшое количество тяжелых металлов и достаточно много светлых фракций при полном отсутствии асфальтенов, поэтому может быть переработана на современном НПЗ в моторные топлива в смеси с обычной нефтью [21].

Таким образом, сольвентная деасфальтизация, обладая высокой гибкостью относительно выхода

и состава продуктов разделения тяжелого нефтяного сырья, может использоваться как для облагораживания тяжелых нефтей и природных битумов и их подготовки к последующему трубопроводному транспорту, так и для облагораживания нефтяных остатков различной природы и свойств перед их последующей переработкой в каталитических и термических деструктивных процессах, позволяя увеличить конверсию остатков и глубину переработки нефти, улучшить качество образующихся продуктов и снизить затраты на реализацию процесса за счет увеличения срока службы и уменьшения расхода катализаторов и потребления водорода. При этом конкретное место и назначение процесса сольVENTной деасфальтизации в схемах нефтепереработки зависят от большого количества факторов, в том числе существующей схемы, конфигурации и профиля НПЗ, характеристик и цен на исходное сырье, наличия рынков сбыта и цен на образующиеся товарные нефтепродукты, эксплуатационных и капитальных затрат, коэффициента загрузки установки и др. В [22, 23] рассмотрены различные варианты интеграции установки сольVENTной деасфальтизации в схему переработки нефтяных остатков на НПЗ в зависимости от необходимости производства максимальных количеств конкретного типа нефтепродукта.

В свою очередь направление использования асфальтов процесса сольVENTной деасфальтизации в значительной степени зависит от их состава и свойств и наличия спроса на локальных рынках сбыта продукции, получаемой на его основе, а также мощностей для его последующей возможной переработки. В общем случае асфальты могут использоваться в качестве: компонента жидких или твердых топлив; сырья установок газификации с получением водорода, водяного пара или электроэнергии по комбинированному циклу [24]; компонента или сырья для производства нефтяных битумов или битумных вяжущих, полученных как простым компаундированием, так и окислением компаундного сырья [25–28]; для производства теплогидро- и антикоррозионных изоляционных материалов [29, 30]; сырья или компонента сырья установок коксования и термополиконденсации с получением кокса и нефтяного пека [31]; связующего в производстве угольных брикетов и т. д. [21].

Технологии процесса

В настоящее время наиболее известными и распространенными современными технологиями сольVENTной деасфальтизации, включающими энергосберегающую систему сверхкритической регенерации

растворителя, являются процесс ROSE (Residuum Oil Supercritical Extraction) компании KBR, объединенный процесс сольVENTной деасфальтизации UOP/FW (UOP/FW SDA), основанный на технологиях Demex компании UOP и LEDA (Low Energy Deasphalting) компании Foster Wheeler, а также процесс Solvahl, разработанный французским институтом нефти IFP и лицензируемый компанией Axens. Данные процессы имеют схожие технологические схемы, в зависимости от исходного сырья и требований к качеству продуктов могут работать с использованием различных растворителей от C_3 до C_6 , а также позволяют разделять тяжелое нефтяное сырье на две (деасфальтизат, асфальт) или три фракции (деасфальтизат, асфальт, смолы) при добавлении дополнительной ступени сверхкритического разделения деасфальтизата и сепаратора смол. Однако они различаются конфигурацией и условиями работы блоков смешения, экстракции и регенерации растворителя. Типичные температуры проведения процессов находятся в области от 50 до 235°C, давления — от 20 до 40 бар [32].

Процесс ROSE по праву является главной и наиболее внедряемой технологией в настоящее время, впервые реализовавшей систему сверхкритической регенерации растворителя на практике. Процесс был разработан компанией Kerr McGee Corporation, которая начала исследования по отделению растворителя от деасфальтизата в сверхкритических условиях и расширению области применения экстракционного процесса на производство топлив еще в 1950-х годах XX в. Первые установки процесса ROSE были лицензированы в 1979 г. В 1981 г. компанией был запатентован сверхкритический процесс фракционирования тяжелого нефтяного сырья с последовательным выделением асфальтенов, смол и масляных компонентов и отделением сверхкритического растворителя [33]. Компания KBR приобрела права на данную технологию у Kerr McGee Corporation в 1995 г. На 2008 г. во всем мире получены лицензии на 48 установок процесса ROSE суммарной производительностью более 900 тыс. барр./сут [34].

Технология процесса ROSE благодаря конструктивным параметрам оборудования и использованию высокоэффективных внутренних устройств позволяет уменьшить размеры сепараторов и снизить капитальные затраты, при этом добившись выделения максимальных количеств деасфальтизата высокого качества из тяжелого нефтяного сырья. Согласно данным компании, остаточное содержание асфальтенов в деасфальтизате, как правило, не превышает 200 ppm, в то время как в других процессах оно находится на уровне 800 ppm. Реконструкция традиционных уста-

новок сольвентной деасфальтизации в процесс ROSE позволяет в некоторых случаях в 2 раза увеличить производительность, снизить энергозатраты более чем на 30% и увеличить выход деасфальтизата на 2–5% при одновременном уменьшении на порядок переноса асфальтенов в деасфальтизате [35].

Представителями компании отмечаются следующие преимущества данного процесса перед традиционными процессами сольвентной деасфальтизации:

- более высокий выход и качество деасфальтизата;
- высокая гибкость в отношении регулирования выхода и качества деасфальтизата изменением параметров процесса и при необходимости состава растворителя;

- регенерация растворителя в сверхкритических условиях, позволяющая существенно снизить операционные затраты за счет практически полного исключения стадий испарения и конденсации растворителя.

При интеграции в схемы НПЗ процесс ROSE помимо деасфальтизации гудронов может с высокой эффективностью замещать вакуумный блок дистилляции нефти. Это позволяет увеличить объемы выделяемых фракций, используемых для производства моторных топлив, за счет более высокого выхода деасфальтизата относительно вакуумного газойля и сократить объемы остаточных фракций [34].

Необходимо отметить, что компанией KBR разработана эффективная, простая и надежная технология гранулирования асфальтеновой фракции, образующейся при глубокой деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья. В данном случае для регулирования качества деасфальтизата в технологической схеме предусмотрена также дополнительная стадия отделения фракции смол от деасфальтизата в сверхкритических условиях в отдельном сепараторе. Получающиеся гранулы асфальтенов устойчивы к образованию пыли и могут легко храниться и транспортироваться к конечным потребителям твердого топлива, таким как цементная, металлургическая и энергетическая отрасли. При этом гранулы асфальтенов являются более ценным топливом, чем нефтяной топливный кокс и уголь, имея на 20–50% более высокую теплотворную способность. В свою очередь выделенные смолы могут использоваться в качестве компонента дорожных битумов, получаемых компандированием с частью асфальтеновой фракции [23].

Особенностью технологии сольвентной деасфальтизации UOP/FW является то, что это не одна технология, а комбинация технологических решений, опций и инженерных ноу-хау, разработанных обеими компаниями в области процессов сольвентной деасфальтизации. Это позволяет компаниям разрабаты-

вать оптимальный дизайн процесса для различных направлений его применения, начиная от производства компонентов базовых масел и битумов и заканчивая подготовкой сырья для крекинга. Так, технология компании UOP в большей степени направлена на деметаллизацию и подготовку тяжелого нефтяного сырья для каталитических конверсионных процессов и как следствие использование бутанов или более высокомолекулярных растворителей для выделения больших количеств деасфальтизата. Кроме того, особенностью технологии UOP является использование минимальных соотношений растворитель/сырье при сохранении достаточно высокого качества деасфальтизата и разработанная система сверхкритической регенерации растворителя. В свою очередь разработки и технология сольвентной деасфальтизации компании Foster Wheeler больше направлены на использование более селективных пропана и бутанов в качестве растворителей и получение деасфальтизата очень высокого качества для производства смазочных масел. Foster Wheeler имеет большой опыт строительства установок сольвентной деасфальтизации, а также применения роторно-дисковых контакторов для проведения экстракции. Также компания лицензирует процесс ASCOT (Asphalt Coking Technology), представляющий собой комбинацию своих технологий сольвентной деасфальтизации и замедленного коксования асфальта, которая позволяет увеличить выход жидких продуктов, используемых в качестве сырья для крекинга, и энергоэффективность за счет интеграции тепловых потоков обеих установок, а также снизить выход остатка по сравнению с переработкой тяжелого нефтяного сырья в данных процессах по отдельности [17, 36]. На 2006 г. компаниями было спроектировано более чем 50 промышленных установок сольвентной деасфальтизации суммарной мощностью более чем 500 тыс. барр./сут [37].

Основными преимуществами технологии UOP/FW являются [37]:

- специально разработанная совместно с компанией Sulzer регулярная насадка и собственные внутренние устройства, используемые в многоступенчатом противоточном экстракторе и сепараторах деасфальтизата и смол и обеспечивающие максимальную эффективность экстракции, а также оптимальное извлечение чистых продуктов;

- многоступенчатый роторно-дисковый контактор компании Foster Wheeler, специально разработанный для достижения высоких выхода и качества деасфальтизата и включающий, как и традиционные колонны, зоны отгона и ректификации, расположенные ниже и выше точки ввода сырья;

— сверхкритическая регенерация растворителя, позволяющая более эффективно использовать термодинамические характеристики системы и снизить операционные затраты на работу установки;

— более низкие соотношения растворитель/сырье, обеспечивающие требуемое качество разделения продуктов и снижение удельных капитальных и операционных затрат;

— оптимальный дизайн теплообменных систем установки в зависимости от конкретных целей и возможностей проекта.

Согласно [32], с точки зрения параметров проведения процесса основным различием между технологиями компаний KBR и UOP являются разные используемые соотношения растворитель/сырье. Если для процесса ROSE наиболее предпочтительным является соотношение 8:1, то процесс Demex проводится при более низких соотношениях (5:1), что позволяет оптимизировать капитальные и операционные затраты за счет уменьшения размеров оборудования и энергозатрат на регенерацию растворителя. Более подробную информацию о процессах сольвентной деасфальтизации, разработанных зарубежными компаниями, включая схемы и их описание, а также данные о выходе и составе продуктов, можно найти в источниках [12, 22, 32, 38].

Работы по созданию энергосберегающей технологии сольвентной деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья, использующей систему регенерации растворителя в сверхкритических условиях, в России проводятся в ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан» начиная с 1988 г. На основе проведенного комплекса исследовательских, конструкторских и проектных работ, а также отработки на опытных установках различного масштаба в ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан» разработан процесс сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков с использованием энергосберегающей технологии регенерации растворителя в сверхкритических условиях, инжекторной системы компримирования растворителя и дополнительных узлов аминной очистки растворителя и нагрева и циркуляции органического теплоносителя АМТ-300 [21, 39–41].

Данный процесс освоен и успешно внедрен в производство в 2007 г. на ОАО «Уфанефтехим». При реконструкции типовой установки 36/2 были разработаны и реализованы следующие мероприятия [42]:

— увеличение производительности установки по гудрону до $38 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ (исходная производительность $28 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$);

— использование в качестве растворителя пропан-бутановой смеси;

— осуществление регенерации растворителя из деасфальтизатного раствора при сверхкритических условиях;

— замена поршневых компрессоров на струйные аппараты для сжижения растворителя системы низкого давления;

— применение в экстракционной колонне регулярных насадок, разработанных ООО «ИМПА Инжиниринг»;

— включение в схему установки дополнительных узлов нагрева и циркуляции органического теплоносителя АМТ-300, используемого взамен водяного пара, и аминной очистки растворителя от сероводорода.

В результате реконструкции установки достигнута значительная экономия затрат на энергоресурсы (27%) за счет существенного сокращения потребления водяного пара и оборотной воды в 5.7 и 14 раз соответственно. Сокращение расхода водяного пара произошло главным образом за счет исключения из технологической схемы установки трех испарителей растворителя и включения дополнительного узла нагрева и циркуляции теплоносителя АМТ-300. В результате применения струйных компрессоров для компримирования потока газообразного растворителя из отпарных колонн за счет напора потока растворителя из сверхкритического разделителя из состава установки удалось исключить поршневой двухступенчатый компрессор и ряд других связанных с ним аппаратов. А включение в схему установки сольвентной деасфальтизации системы аминной очистки циркулирующего растворителя позволило снизить содержание сероводорода в его составе до 0.01%.

По сравнению с пропановой деасфальтизацией гудронов добавление бутанов увеличивает выход деасфальтизата до 40–60%, что дает возможность увеличить долю гудронов, вовлекаемых в глубокую переработку с получением моторных топлив, и переориентировать работу установки с масляного на топливный вариант. В настоящее время по разработкам ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан» на топливный вариант работы с применением в качестве растворителя пропан-бутановых смесей переведены три установки сольвентной деасфальтизации гудрона на ОАО «Уфанефтехим» и две установки сольвентной деасфальтизации на ОАО «Новыйл» [21, 39]. Деасфальтизат в данном случае в смеси с вакуумным газойлем может эффективно перерабатываться на установке каталитического крекинга, позволяя даже улучшить выходные показатели процесса по бензиновой фракции [43]. По данным

авторов, компаундирование асфальта пропан-бутановой деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья с различными подходящими разбавителями является наиболее универсальным способом производства высококачественных неокисленных дорожных битумов, по эксплуатационным характеристикам превосходящих окисленные битумы. При этом для производства компаундированных дорожных битумов предпочтительными являются асфальты, имеющие низкое содержание насыщенных углеводородов и температуру размягчения 65–70°C [25].

Переориентация установок сольвентной деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья с подготовки сырья для производства базовых масел I группы и использования пропана в качестве растворителя на подготовку сырья для производства моторных топлив и высококачественных базовых масел II и III групп, получаемых на базе гидрогенизационных процессов, и использование менее селективных растворителей с повышенной растворяющей способностью становятся все более актуальными в последнее время, в том числе и в России [44]. Такая переориентация позволяет существенно увеличить выход деасфальтизата и долю гудронов, вовлекаемых в производство высокомаржинальных продуктов, и уменьшить производство существенно менее ценного остатка процесса сольвентной деасфальтизации соответственно. Кроме того, использование более высокомолекулярных растворителей в случае подготовки сырья крекинга позволяет снизить давление процесса и соотношение растворитель/сырье, исключить из технологической схемы узел компримирования газообразного растворителя системы низкого давления и добиться общего снижения удельных энергозатрат [37].

Среди современных технологий сольвентной деасфальтизации необходимо отметить процесс SELEX-Asp (Selective Asphaltene Extraction), разработанный в Китайском институте нефти в Пекине и в настоящее время лицензируемый канадской компанией Well Resources Inc.* Особенностью процесса является селективное удаление твердых гранул асфальтенов из состава тяжелого нефтяного сырья при использовании растворителя в суб- или сверхкритическом состоянии на стадии экстракции. Заявленные преимущества данного процесса связаны главным образом с уникальными свойствами растворителя в суб- и сверхкритическом состоянии, имеющего низкие значения вязкости и высокие коэффициенты диффузии, приближающие его к свойствам газа. Это способствует

турбулентному перемешиванию сырья и растворителя, увеличению скорости массопереноса и отделения фазы асфальта, а также обеспечивает более глубокое и чистое разделение фаз. С точки зрения технико-экономических показателей отмечаются меньший размер и более простая конструкция экстрактора, более высокая энергоэффективность, меньшие расходы растворителя и как следствие снижение капитальных и операционных затрат относительно традиционных процессов сольвентной деасфальтизации [45, 46].

Технология процесса была апробирована на пилотной установке производительностью 1 барр./сут, а также демонстрационной установке производительностью 500 барр./сут, построенной компанией PetroChina на Паньцзиньском НПЗ в Китае [45]. Согласно данным сайта компании Well, процесс внедрен в производство и в настоящее время суммарная установленная мощность промышленных установок составляет 36 500 барр./сут. При этом мощность самой крупной установки, работающей в Китае в провинции Шаньдун с августа 2015 г. и предназначенной для подготовки сырья гидрокрекинга, составляет 16 000 барр./сут (порядка 800 тыс. т/год) [47]. Трехпродуктовая схема демонстрационной установки, включающая выделение промежуточного продукта в виде так называемого тяжелого деасфальтизата на второй ступени разделения, представлена на рис. 2. Данная схема включает также колонну отделения основных количеств сверхкритического растворителя от ДА за счет нагрева деасфальтизатного раствора, рекуперацию тепла сверхкритического растворителя для нагрева раствора деасфальтизата, выходящего из экстракционной колонны, а также предварительный смеситель растворителя с исходным сырьем. Однако ключевой особенностью технологической схемы процесса SELEX-Asp является наличие сепаратора твердое–пар, в котором происходит образование сухих твердых гранул асфальтенов и их отделение от паров растворителя, который после конденсации собирается в емкости и рециркулирует на стадию экстракции. В отличие от других технологий, требующих использования печного оборудования высокого давления для нагрева раствора асфальта, в данном случае регенерация растворителя из фазы асфальта осуществляется при низких температурах в сепараторе, работающем при атмосферном давлении. При этом размер частиц получаемых гранул асфальта может регулироваться изменением условий сепарации и количеств диспергирующего растворителя, дополнительно добавляемого к потоку асфальта после экстракции перед сбросом давления и последующим фазовым переходом [48].

* SELEX-Asp technology: [Электронный ресурс] //Well, 2019. URL: <https://www.wellresources.ca/selex-asp>

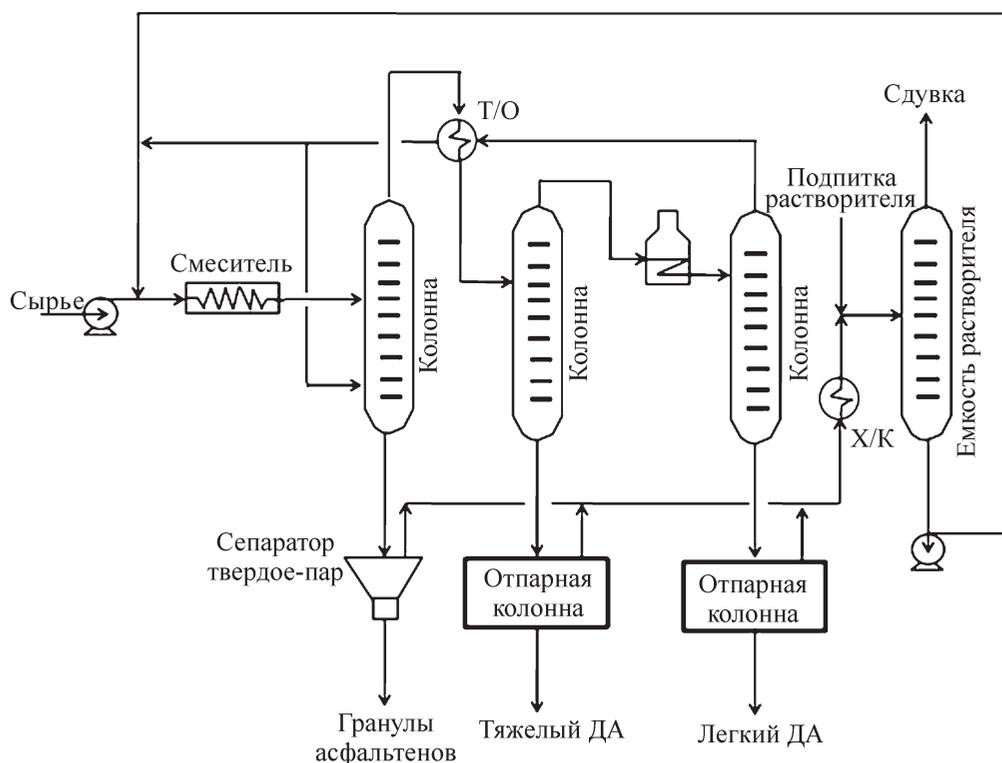


Рис. 2. Схема демонстрационной установки процесса SELEX-Asp (Т/О — теплообменник, Х/К — холодильник) [45].

Основным растворителем процесса является н-пентан. Деасфальтизация проводится при следующих типичных условиях: температура в экстракционной колонне отделения асфальта — 150–180°C, температура в колонне отделения смол (тяжелого деасфальтизата) от исходного раствора деасфальтизата (при наличии) — 160–190°C, давление — 5 МПа, массовое соотношение растворитель/сырье — 4:1 [49, 50]. Согласно данным [45] в результате процесса SELEX-Asp из гудрона коксумостью 19 мас% и с содержанием 242 ppm металлов может быть удалено 21.55 мас% асфальта с коксумостью 47% и с содержанием металлов 1000 ppm, что составляет 56 и 90% от содержания этих компонентов в исходном гудроне соответственно.

На процесс гранулирования асфальта большое влияние оказывает его температура размягчения, зависящая от выхода асфальта, содержания в нем асфальтенов и их свойств, типа используемого растворителя и сырья. Гранулированию с образованием частиц меньшего размера и имеющих более упорядоченную форму способствует получение на стадии экстракции асфальта с температурой размягчения, превышающей 170°C [50].

Деасфальтизат процесса SELEX-Asp, несмотря на достаточно большое содержание металлов и коксового остатка, может использоваться в качестве сырья или компонента сырья установок каталитиче-

ского крекинга, гидроочистки или гидрокрекинга со стационарным слоем катализаторов [10]. Тяжелый деасфальтизат, выделяемый на демонстрационной установке в качестве промежуточного продукта с выходом 13 мас% на сырье, содержанием 14.5% коксового остатка и 216 ppm металлов, направлялся на установку замедленного коксования, производящую металлургический кокс.

Необходимо также отметить, что процесс сольVENTной деасфальтизации на базе н-пентана может быть адаптирован для одновременного удаления асфальтенов, воды и минеральных частиц из эмульсий вода в битуме, образующихся в процессе добычи природных битумов с использованием как паротепловых методов, так и водной экстракции насыщенной битумом породы при карьерном методе разработки. В данном случае помимо разрушения эмульсии и удаления воды происходит также облагораживание природного битума за счет удаления асфальтенов, т. е. снижение его вязкости, содержания металлов, коксового остатка и гетероатомов. Температура и соотношение растворитель/сырье являются основными параметрами в данном процессе, влияющими на осаждение асфальтенов и качество деасфальтизата, разрушение эмульсии и скорость разделения легкой (деасфальтизат + растворитель) и тяжелой (асфальтены + вода) фаз [51]. Наличие взаимодействия частиц

асфальтенов с каплями воды, несмотря на стабилизацию эмульсии, благоприятно влияет на удаление асфальтенов и качество деасфальтизата, снижая при этом расход растворителя. При оптимальных условиях (температура $\sim 180\text{--}190^\circ\text{C}$, объемное отношение н-пентан/битум $\sim 3.2\text{--}3.5$, давление ~ 35 бар) из водно-битумной эмульсии удастся выделить деасфальтизат порядка 80 мас% на исходный битум с содержанием асфальтенов менее 1 мас%. В свою очередь концентрат асфальтенов может быть получен в виде твердых частиц, суспендированных в воде и образующихся в результате сброса давления горячего потока тяжелой фазы. Сухие твердые частицы в виде конечного продукта могут быть получены после удаления воды фильтрованием суспензии и сушкой [52].

Компанией Petrosonic Energy разработан процесс сольвентной деасфальтизации для облагораживания тяжелых нефтей и природных битумов, который позволяет существенно увеличить скорость деасфальтизации и снизить соотношение растворитель/сырье за счет использования акустической энергии. Процесс подразумевает смешивание тяжелого нефтяного сырья с легким углеводородным растворителем при массовом соотношении растворитель/сырье не более 3.5:1, акустическую обработку полученной смеси для осаждения асфальтенов из раствора с их последующим отделением вакуумной фильтрацией и регенерацию растворителя из раствора деасфальтизата посредством дистилляции. В качестве растворителей используются легкие алканы, такие как пентан, гексан или изооктан. В свою очередь деасфальтизация осуществляется в специальном звуковом реакторе при использовании низкочастотной высокоамплитудной акустической энергии для обработки исходной смеси. По данным авторов, такая обработка позволяет существенно увеличить интенсивность перемешивания смеси тяжелое нефтяное сырье/растворитель и эффективность массопереноса и как следствие скорость экстракции и отделения асфальтенов без необходимости избыточного смешивания и разбавления. Удельная энергия, подводимая в данном случае, может достигать $90 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-3}$ объема реактора, что от 10 до 100 раз больше по сравнению с традиционными промышленными системами смешивания. При этом наиболее предпочтительным является акустическая обработка с частотами звукового диапазона 100–1000 Гц. Отмечается, что по сравнению с ультразвуковыми аппаратами применение низкочастотного звукового реактора позволяет уменьшить размеры промышленной установки и проводить сольвентную деасфальтизацию при низких соотношениях растворитель/сырье и малом времени

пребывания смеси в реакторе, не превышающем 2 мин. Так, смешивание н-пентана с тяжелой нефтью Альберты в массовом отношении 1.16 и последующая акустическая обработка смеси в течение 60 с при мощности 40 кВт позволяет получить деасфальтизат с выходом 85.3 мас%. Образующаяся облагороженная нефть (деасфальтизат) имеет на 7% меньшую плотность и на 99% меньшую вязкость. При этом содержание металлов и серы в ее составе снижается на 25 и 14% соответственно [53]. По состоянию на 2014 г. компания заключила соглашение с Western Research Institute на создание и тестирование пилотной установки на базе Института с целью демонстрации и отработки процесса под названием Sonoprocess, однако информация о дальнейшем масштабировании данной технологии в свободных источниках отсутствует.*

Несмотря на использование пентана в субкритическом фазовом состоянии на стадии экстракции, обеспечивающего глубокое и более чистое разделение фаз, эффективность удаления металлов и коксового остатка из состава тяжелого нефтяного сырья и качество деасфальтизата при его высоком выходе в интервале 60–85 мас% остаются на достаточно низком уровне [48]. Таким образом, недостатками существующих технологий помимо больших расходов дорогостоящих растворителей является невысокая селективность алканов C_{5+} , имеющих высокую растворяющую способность и использующихся для получения максимальных количеств деасфальтизата при реализации топливного направления процесса сольвентной деасфальтизации. В связи с этим все больше внимания уделяется поиску альтернативных растворителей, обеспечивающих сочетание высокой растворяющей способности и селективности и возможность преодоления ограничений, связанных с физической природой процесса.

Демонстрацией одного из таких подходов является процесс, разработанный компанией Epi и подразумевающий разделение нефтяного сырья органическими карбонатами, использование которых позволяет проводить не только деасфальтизацию, но и экстракцию из состава деасфальтизата нежелательных полярных соединений, содержащих гетероатомы и металлы, тем самым улучшая качество последнего, который после отделения экстракта является рафинатом процесса

* Petrosonic Signs Collaboration and Development Agreement With Industry Expert, Western Research Institute: [Электронный ресурс] // ACCESSWIRE, 2019. URL: <https://www.accesswire.com/421031/Petrosonic-Signs-Collaboration-and-Development-Agreement-With-Industry-Expert-Western-Research-Institute>

[54–56]. Органический карбонат обеспечивает быстрое образование легкоотделимого осадка твердого вещества, богатого асфальтенами, асфальтеновыми комплексами ванадия и никеля, а также гетероатомными органическими соединениями, содержащими серу и азот. Кроме того, после удаления осадка и снижения температуры или добавления к гомогенному раствору более полярного растворителя, чем карбонат, протекает разделение на богатую нефтью очищенную жидкую фазу и более плотную экстрагированную жидкую фазу, богатую порфириновыми комплексами ванадия и никеля и гетероатомными соединениями. Так, использование диметилкарбоната для деасфальтизации и деметаллизации нефти, проводимой при температуре 80°C и отношении Р/С, равном 2, позволяет получить 70 мас% очищенной углеводородной фракции (рафинат) с содержанием металлов не более 50 ppm [55]. Компанией была разработана установка для проведения непрерывного процесса деасфальтизации и деметаллизации нефтяных остатков производительностью 187 л·ч⁻¹ по сырью, включающая смеситель потоков растворителя и сырья, отстойник для разделения потоков продуктов, отпарные колонны для регенерации растворителя и сепаратор для отделения растворителя от твердых продуктов. Согласно данным патента, в случае разделения остатка атмосферной перегонки нефти (мазута) потоки сырья, свежего и рециркулирующего растворителя в соотношении 0,45:1 по объему попадают в смеситель, где в течение 3 мин при температуре 80°C образуется гомогенный раствор. Рециркулирующий поток состоит на 90–95 мас% из диметилкарбоната и на 5–10 мас% из растворимых нефтяных фракций. Полученная смесь на выходе из смесителя охлаждается ниже 35°C и направляется в отстойник для разделения потоков очищенной легкой жидкой фазы (рафинат или «первичный» деасфальтизат), более плотной жидкой фазы экстракта («вторичный» деасфальтизат) и тяжелой донной фазы, содержащей асфальтены. После регенерации растворителя в отдельных колоннах поток «первичного» деасфальтизата с выходом ~42 об% и содержанием 66 ppm металлов и 1,14 мас% асфальтенов и поток «вторичного» деасфальтизата с выходом ~47 об% отводился с установки. При этом часть потока промежуточной жидкой фазы экстракта, состоящей преимущественно из диметилкарбоната, возвращается обратно на стадию смешивания сразу после отбора из отстойника. В свою очередь тяжелая фаза, содержащая асфальтены, поступала в трехзонный сепаратор. В первой зоне с помощью центрифугирования от твердой фазы асфальтенов отделялись часть диметилкарбоната и жидкие нефтяные

фракции, которые направлялись в отпарную колонну «вторичного» деасфальтизата. Во второй зоне поток, содержащий асфальтены, подвергался высокотемпературной промывке диметилкарбонатом для полного удаления остаточных нефтяных фракций и после осушки от растворителя в третьей зоне отводился в твердом виде с установки. Таким образом, выход твердого концентрата асфальтенов составлял порядка 12 мас%, а суммарная степень деметаллизации мазута была на уровне 77% [56]. Необходимо отметить, что, несмотря на возможность увеличения селективности разделения, степени удаления нежелательных компонентов и улучшения качества деасфальтизата, реализация таких процессов может осложняться увеличением затрат на блок разделения и регенерации растворителя из состава продуктов, а также необходимостью утилизации промежуточной фазы экстракта.

Среди альтернативных соединений стоит также отметить диоксид углерода (СО₂), отличающийся доступностью, пожаро- и взрывобезопасностью. Как известно, СО₂ может использоваться как в качестве растворителя более легкокипящих, преимущественно насыщенных углеводородов в составе нефтяного сырья, так и в качестве эффективного антирастворителя, способствующего дестабилизации нефтяной дисперсной системы и осаждению тяжелых нерастворимых смолисто-асфальтеновых веществ или асфальтенов в виде отдельной фазы [57, 58]. Однако разработке непрерывных промышленных процессов сольVENTной деасфальтизации, отвечающих требованиям высокой производительности, с использованием СО₂ в качестве растворителя препятствует его низкая растворяющая способность по отношению к высокомолекулярным компонентам тяжелого нефтяного сырья [59].

В МФТИ совместно с ПАО «Татнефть» разработан процесс сольVENTной деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья, отличительной особенностью которого является проведение экстракционного разделения при использовании в качестве растворителя смесей СО₂ и толуола, обеспечивающих достижение высокого выхода деасфальтизата (более 50 мас%) с низким содержанием асфальтенов, металлов и коксового остатка. Наряду с другими органическими растворителями толуол в качестве модификатора СО₂ за счет значительного усиления дисперсионного взаимодействия молекул и высокой растворимости ароматических углеводородов в его присутствии обеспечивает заметное увеличение растворяющей способности растворителя одновременно с низкой концентрацией металлов в составе экстракта/деасфальтизата и высокой эффективностью деметаллизации тяжелого нефтяного сырья соответственно [60]. При этом

растворяющая способность растворителя на основе бинарной смеси CO_2 и толуола и выход продуктов разделения могут регулироваться в широком диапазоне за счет простого изменения соотношения компонентов смеси, а не параметров экстракции или типа используемого растворителя [61]. Применительно к процессу сольвентной деасфальтизации содержание толуола в составе смеси может варьироваться от 10 до 40 мас% в зависимости от типа используемого тяжелого нефтяного сырья, его состава и свойств, а также требований к качеству получаемого деасфальтизата. Процесс экстракции проводится в области температур от 50 до 150°C и давлений от 100 до 300 бар. При этом конкретные параметры процесса должны выбираться таким образом, чтобы обеспечивать нахождение смеси заданного состава в однофазном жидком, суб- или сверхкритическом состоянии [62].

Наиболее предпочтительным является проведение процесса сольвентной деасфальтизации с использованием противоточной тарельчатой, полочной или насадочной экстракционной колонны, обеспечивающей высокую эффективность экстракции и разделение легкой и тяжелой фаз за счет градиента плотности.

В данном случае тяжелое нефтяное сырье подается в верхнюю часть колонны (экстрактора), а смесь CO_2 –толуол (растворитель) — в нижнюю часть. В результате противоточного контакта фаз растворитель насыщается деасфальтизатом и образующийся раствор деасфальтизата поднимается и непрерывно отводится с верха экстрактора, а нерастворимый тяжелый остаток процесса в результате осаждения смолисто-асфальтеновых веществ спускается и отводится с низа экстрактора в виде раствора асфальта.

Регенерация основных количеств CO_2 из раствора деасфальтизата может осуществляться в сверхкритическом сепараторе при условиях, обеспечивающих высокую эффективность извлечения CO_2 из раствора в виде сверхкритического флюида, в то время как для выделения толуола может использоваться испаритель и (или) отпарная колонна. После разделения толуол конденсируется, смешивается с CO_2 в необходимом соотношении, и комбинированный растворитель возвращается на стадию экстракции. Упрощенная схема одного из возможных вариантов реализации процесса сольвентной деасфальтизации разработанным растворителем представлена на рис. 3.

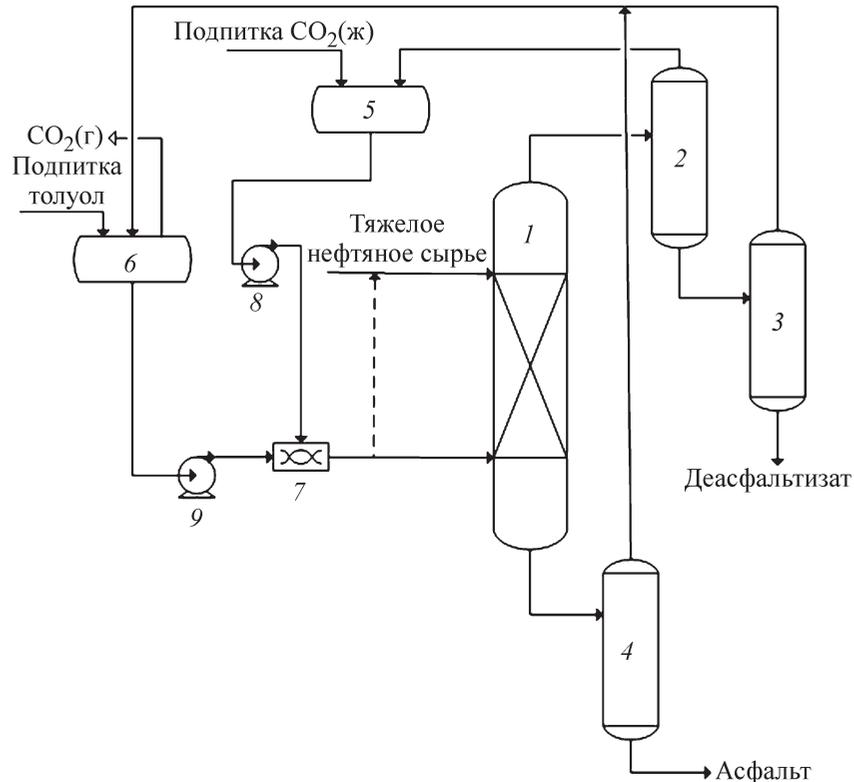


Рис. 3. Схема одного из возможных вариантов реализации технологического процесса сольвентной деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья с использованием смеси CO_2 –толуол в качестве растворителя.

1 — экстракционная колонна; 2 — сверхкритический сепаратор; 3, 4 — испаритель или испарительная колонна; 5 — емкость углекислоты; 6 — сепаратор газ-жидкость; 7 — смеситель; 8, 9 — насос [62].

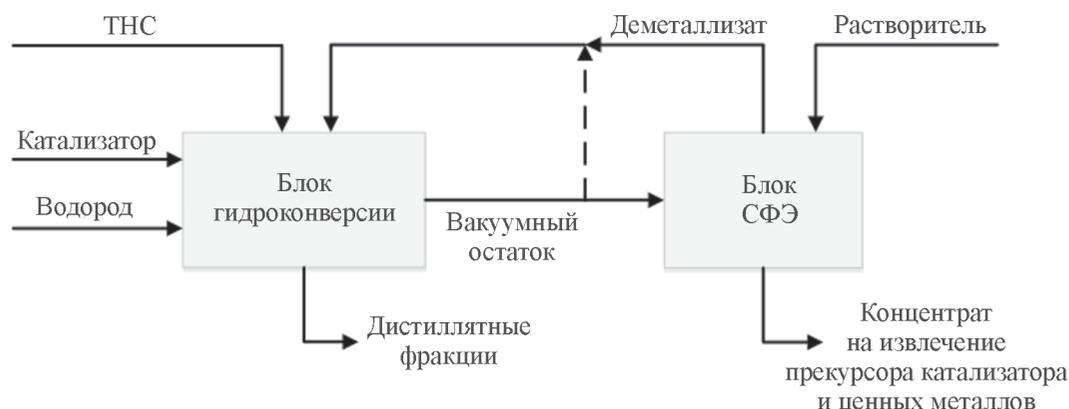


Рис. 4. Блок-схема комбинации процессов суспензионной гидроконверсии и экстракционного разделения вакуумного остатка с выделением концентрата металлов (СФЭ — сверхкритическая флюидная экстракция).

Использование растворителя на основе бинарной смеси CO_2 –толуол при близком выходе деасфальтизата обеспечивает более высокую селективность разделения и эффективность удаления полярных смолисто-асфальтеновых веществ из состава гудрона по сравнению с *n*-пентаном, что в свою очередь позволяет увеличить степень удаления металлов и коксового остатка и улучшить качество деасфальтизата. Так, использование смеси CO_2 –толуол с содержанием толуола 30 мас% в жидком фазовом состоянии при разделении тяжелых нефтей и гудронов обеспечивает эффективность удаления металлов и коксового остатка на уровне не менее 90 и 70 мас% соответственно при выходе деасфальтизата более 60 мас%. При этом остаточное содержание C_7 -асфальтенов в составе деасфальтизата остается на уровне 200 ppm [62]. Вместе с тем данный процесс можно использовать как для деасфальтизации и облагораживания тяжелых нефтей, природных битумов и нефтяных остатков перегонки нефти, реализуя концепцию upstream SDA, так и разделения неконвертированных остатков термо- и термогидрокаталитических деструктивных процессов глубокой переработки. Так, экстракционное разделение вакуумного остатка процесса суспензионной гидроконверсии с использованием богатых толуолом смесей в сверхкритическом фазовом состоянии позволяет выделить концентрат металлов для последующего извлечения прекурсора дисперсного катализатора, увеличить конверсию исходного тяжелого нефтяного сырья и выход дистиллятов за счет рецикла фракции экстракта, свободной от металлов, кокса и его предшественников (рис. 4).

Для оптимизации и апробации данной технологии сольVENTной деасфальтизации в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехно-

логичного производства (в рамках Постановления Правительства Российской Федерации от 09 апреля 2010 г. № 218) в МФТИ совместно с ПАО «Татнефть» был проведен цикл НИОКТР, позволивших провести моделирование и оптимизацию условий, разработать проектно-конструкторскую документацию и создать проточную пилотную установку непрерывного действия производительностью до $5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ по исходному тяжелому нефтяному сырью для реализации и испытаний различных режимов технологического процесса. Разработанная пилотная установка позволит провести испытания различных схем экстракции (однократная, противоточная многоступенчатая) в широком диапазоне параметров при различном фазовом состоянии растворителя, что в свою очередь откроет возможность оптимизации аппаратурно-технологического оформления промышленного процесса, последующего проведения прединвестиционных исследований, масштабирования и коммерциализации технологии.

Заключение

Таким образом, процесс сольVENTной деасфальтизации вследствие простоты и высокой гибкости занимает важное место в переработке тяжелого нефтяного сырья. Удаление асфальтенов, являющихся носителями вязкости, коксового остатка и металлов в составе тяжелого нефтяного сырья, в результате процесса экстракции существенно упрощает последующую переработку нефтяных остатков и улучшает качество конечных продуктов, а также облегчает транспортировку тяжелых нефтей и природных битумов. Современные технологии процесса сольVENTной деасфальтизации отличаются высокой энерго-

эффективностью и удельной производительностью массообменных аппаратов, обеспечивают высокую эффективность экстракции, избирательность и чистоту разделения образующихся фаз, что позволяет добиться снижения капитальных и операционных затрат, максимального извлечения целевых компонентов и получения деасфальтизата высокого качества. Это достигается главным образом за счет регенерации основных количеств используемого растворителя в сверхкритических условиях, использования высокоэффективных массообменных и сепарационных внутренних устройств, реализации сверхкритической флюидной экстракции, применения акустической энергии, альтернативных полярных соединений и бинарных смесей на базе CO₂ в качестве растворителя. Потребность в получении максимальных количеств высококачественных моторных топлив и базовых масел все в большей степени влияет на перепрофилирование установок сольвентной деасфальтизации с подготовки нефтяных остатков для производства низкокачественных базовых масел на подготовку тяжелого нефтяного сырья для установок каталитического крекинга и гидрокрекинга, а также облагораживание тяжелых нефтей и природных битумов. Необходимость увеличения глубины переработки нефти и качества нефтепродуктов, а также возрастающая доля добычи высоковязких нефтей и природных битумов в России делают актуальным разработку и внедрение новых высокоэффективных отечественных технологий сольвентного облагораживания и подготовки тяжелого нефтяного сырья.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, договор № 03.G25.31.0238 от 28 апреля 2017 г. на реализацию комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства «Разработка и создание сольвентной технологии облагораживания тяжелого нефтяного сырья». НИОКТР, результаты которой представлены в публикации, выполнена в Московском физико-техническом институте, являющемся Главным исполнителем НИОКТР по договору № 03.G25.31.0238 от 28 апреля 2017 г.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Магомедов Рустам Нухкадиевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1682-7024>

Припайло Артем Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5902-8954>

Марютина Татьяна Анатольевна, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5591-2133>

Шамсуллин Айрат Инсафович, заместитель начальника отдела по переработке углеводородного сырья управления по реализации нефти и нефтепродуктов, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2327-5037>

Айнуллов Тагир Самигулович, начальник отдела по переработке углеводородного сырья управления по реализации нефти и нефтепродуктов, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2334-8224>

Список литературы

- [1] Гребенников М. Маневры на фоне санкций // Нефть России. 2015. № 4. С. 34–38.
- [2] Магомедов Р. Н., Попова А. З., Марютина Т. А., Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2015. Т.55. № 4. С. 267–290. <https://doi.org/10.7868/S0028242115040097> [Magomedov R. N., Popova A. Z., Maryutina T. A., Kadiev K. M., Khadzhiev S. N. Current status and prospects of demetallization of heavy petroleum feedstock // Petrol. Chem. 2015. V. 55. N 6. P. 423–443. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060092>].
- [3] Ancheyta J. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum // Problems during Upgrading and Refining of Heavy Petroleum. Ch. 1.5. CRC Press, Taylor & Francis Group. XXIII, 2013. P. 34–41.
- [4] Furimsky E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing // Appl. Catal. A: General. 1998. V. 171. P. 177–206. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00086-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00086-6)
- [5] Morel F., Kressmann S., Harle V., Kasztelan S. Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues // Stud. Surf. Sci. and Catal. 1997. V. 106. P. 1–16. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80003-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80003-1)
- [6] O'Connor P., Verlaan J. P. J., Yanik S. J. Challenges, catalyst technology and catalytic solutions in resid FCC // Catal. Today. 1998. V. 43. P. 305–313. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00159-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00159-X)
- [7] Yuan B., Tang Z., Chung K.H., Wei Q., Sun X., Xu Z., Zhao S., Xu C. Asphaltenes extraction treatment yields advantaged hydroprocessing feedstock // Oil & Gas J. 2016. June 6. P. 70–77.
- [8] Солодова Н. Л., Терентьева Н. А. Современное состояние и тенденции развития каталитического

- крекинга нефтяного сырья // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15. С. 141–147.
- [9] *Speight J. G.* The Chemistry and technology of petroleum // *Deasphalting and Dewaxing Processes*. Ch. 19. 4th Ed. CRC Press. 2006. P. 582–602.
- [10] *Kohli K., Prajapati R., Maity S. K., Sau M., Garg M. O.* Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues // *Fuel*. 2016. V. 175. P. 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.036>.
- [11] *Теляшев Э. Г., Хайрудинов И. Р., Ахметов М. М.* Нефтяной кокс в России — перспективные технологии // *Территория Нефтегаз*. 2006. № 4. С. 66–70.
- [12] *Arora A., Mukherjee U.* Refinery configurations for maximum conversion to middle distillates // *National Petrochemical & Refiners Association, Annual Meeting*. San Antonio, TX, March 20–22, 2011. P. 15.
- [13] *Gillis D., VanWees M., Zimmerman P.* Upgrading Residues to Maximize Distillate Yields // *UOP LLC, A Honeywell Company*. 2009. 19 p. <http://www.uop.com/?document=uop-uniflex-slurry-treatment-alternative-paper&download=1>
- [14] Pat. US 20020005374A1 (publ. 2001). Heavy feed upgrading based on solvent deasphalting followed by slurry hydroprocessing of asphalt from solvent deasphalting.
- [15] *Adams J. J.* Asphaltene adsorption, a literature review // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 2831–2856. <https://doi.org/10.1021/ef500282p>
- [16] *Hosseinpour N., Mortazavi Y., Bahramian A., Khodatars L., Khodadadi A. Ali.* Enhanced pyrolysis and oxidation of asphaltenes adsorbed onto transition metal oxides nanoparticles towards advanced in-situ combustion EOR processes by nanotechnology // *Appl. Catal. A: General*. 2014. V. 477. P. 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.017>
- [17] *Castañeda L. C., Muñoz J. A. D., Ancheyta J.* Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 110–127. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.022>.
- [18] *Baldassari M., Mukherjee U.* LC-MAX and other LC-FINING Process Enhancements to Extend Conversion and On-stream Factor // *American Fuel & Petrochemical Manufacturers, Annual Meeting*. San Diego, CA, March 11–13, 2012. P. 14.
- [19] *Gray M. R.* Upgrading oil sands bitumen and heavy oil. The University of Alberta Press, Edmonton, Canada, 1st Ed. 2015. P. 449.
- [20] *Абдрахманов Р. А., Копылов А. Ю., Салахов И. И., Сафина И. Р., Мосунова Л. Ю.* Экстракционная деасфальтизация как метод улучшения свойств высоковязких нефтей // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 10. С. 190–194.
- [21] *Султанов Ф. М.* Энергосберегающая технология сольVENTной деасфальтизации нефтяных остатков: Автореф. докт. дис. Уфа, 2010. 40 с.
- [22] Основные процессы нефтепереработки / Ред. Р. А. Мейерс. Гл. 10.4. Процесс компании UOP и FW USA деасфальтизации растворителями. Справочник / Пер. с англ. 3-го изд. под ред. О. Ф. Глаголевой, О. П. Лыкова. СПб: ЦОП «Профессия», 2011. С. 577–583.
- [23] *Motaghi M., Shree K., Krishnamurthy S.* Consider new methods for bottom of the barrel processing — Part 2 // *Hydrocarbon Processing*. 2010. March. P. 55–58.
- [24] *Bernetti A., De Franchis M., Moretta J. C., Shah P. M.* Solvent deasphalting and gasification: a synergy // *Petrol. Technol. Quarterly*. 2000. Q 4. P. 1–7.
- [25] *Султанов Ф. М., Хайрудинов И. Р., Шакиров И. Б., Зайнетдинова А. Р.* Процесс пропан-бутановой деасфальтизации гудрона из высокопарафинистой нефти с целью получения сырья для производства дорожных битумов // *Мир нефтепродуктов*. Вестн. нефт. компаний. 2016. № 4. С. 9–11.
- [26] Пат. РФ 2107084 (опубл. 1998). Способ получения дорожных битумов.
- [27] Пат. РФ 2142493 (опубл. 1999). Способ получения дорожных битумов.
- [28] *Моор Е. В., Кошкарров В. Е., Ракитин В. А.* Получение органических вяжущих из компаудированного сырья для производства битумных мастик и эмульсий // *Актуальные вопросы проектирования автомобильных дорог*. 2010. № 1. С. 180–187.
- [29] Пат. РФ 2074224 (опубл. 1997). Способ получения антикоррозионного материала.
- [30] *Гладких И. Ф., Черкасов Н. М., Сергеев В. И.* Особенности защитных свойств асфола, полученного из различного исходного сырья // *Коррозия Территории Нефтегаз*. 2011. № 1 (18). С. 62–65.
- [31] *Хайрудинов И. Р., Ахметов М. М., Теляшев Э. Г.* // Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья // *Рос. хим. журн*. 2006. Т. L. № 1. С. 25–28.
- [32] *Ramirez-Corredores M. M.* The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities // *Bottom of the barrel upgrading technologies*. Ch. 5. Acad. Press, 1st Ed., 2017. P. 387–410.
- [33] Pat. US 4290880 (publ. 1981). Supercritical process for producing deasphalted demetallized and deresined oils.
- [34] *Iqbal R., Khan A., Eng O., Floyd R.* Unlocking current refinery constraints // *Petrol. Technol. Quarterly*. 2008. Q 2. P. 1–5.
- [35] *Motaghi M., Shree K., Krishnamurthy S.* Consider new methods for bottom of the barrel processing – Part 1 // *Hydrocarbon Processing*. 2010. February. P. 35–38.
- [36] Pat. US 4686027 (publ. 1987). Asphalt Coking Method.
- [37] *Houde E. J., McGrath M. J.* When solvent deasphalting is the most appropriate technology for upgrading residue // *IDTC Conf., London, England, February 2006*. P. 11.

- [38] *Speight J.* The Desulfurization of Heavy Oils and Residua. 2nd Ed. CRC Press, 1999. P. 480.
- [39] *Sultanov F. M.* Improvement in procedure for propane and propane-butane deasphalting of petroleum resids // Chem. Technol. of Fuels and Oils. 2009. V. 45. N 3. P. 157–163.
- [40] *Султанов Ф. М., Хайрудинов И. Р., Теляшев Э. Г., Кузнецов В. Ю., Кузнецов Д. В.* Новый процесс деасфальтизации нефтяных остатков с использованием энегосберегающей технологии регенерации растворителя в сверхкритических условиях и инжекторной системы очистки и компримирования растворителя // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2008. № 6. С. 25–28.
- [41] Пат. РФ 2232792 (опубл. 2004). Способ деасфальтизации нефтяных остатков.
- [42] *Султанов Ф. М., Ахметов С. А., Султанбаев А. Ю.* Оптимизация базовой установки деасфальтизации гудрона // Электрон. науч. журн. «Нефтегазовое дело». 2014. № 5. С. 313–323.
- [43] *Хайрудинов И. Р., Султанов Ф. М., Кутьин Ю. А., Тихонов А. А., Теляшев Р. Г.* Процесс сольвентной деасфальтизации — перспективная основа для достижения высокой глубины переработки нефти // Мир нефтепродуктов. Вестн. нефт. компаний. 2011. № 3. С. 17–19.
- [44] *Гиматдинов Р. Р., Фахрутдинов Р. З.* Состояние производства базовых масел в России // Вестн. технол. ун-та. 2016. Т. 19. № 11. С. 58–62.
- [45] *Zhao S., Xu C., Sun X.W., Chung K.H., Xiang Y.* China refinery tests asphaltene extraction process // Oil & Gas J. 2010. V. 108 (12). P. 52–58.
- [46] *Chung K., Xu Z., Sun X., Zhao S., Xu C.* Selective asphaltene removal from heavy oil // Petrol. Technol. Quarterly. 2006. Q 4. P. 99–105.
- [47] *Shi Q., Zhao S., Zhou Y., Gao J., Xu C.* Development of heavy oil upgrading technologies in China // Rev. Chem. Eng. 2019. P. 19. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0077>
- [48] Pat. US 2007/0007168 (publ. 2007). Deep separation method and processing system for the separation of heavy oil through granulation of coupled post-extraction asphalt residue.
- [49] *Yu C., Zhang L., Guo X., Xu Z., Sun X., Xu C., Zhao S.* Association model for nickel and vanadium with asphaltene during solvent deasphalting // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 1534–1542. <https://doi.org/10.1021/ef502696p>
- [50] *Fan M., Sun X., Xu Z., Zhao S., Xu C., Chung K. H.* Softening point: an indicator of asphalt granulation behavior in the selective asphaltene extraction (SELEX-Asp) process // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 3060–3067. <https://doi.org/10.1021/ef2003359>
- [51] *Zhao Y., Wei F.* Simultaneous removal of asphaltene and water from water-in-bitumen emulsion: I. Fundamental development // Fuel Processing Technol. 2008. V. 89. P. 933–940. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.03.008>
- [52] *Zhao Y., Wei F.* Simultaneous removal of asphaltene and water from water-in-bitumen emulsion: II. Application feasibility // Fuel Processing Technol. 2008. V. 89. P. 941–948. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.03.010>
- [53] Pat. US 2013/0277275 A1 (publ. 2013). Method for treating heavy oil.
- [54] Pat. US 5466365 (publ. 1995). Process for deasphalting and demetallizing petroleum residues.
- [55] Pat. US 5346615 (publ. 1994). Process for deasphalting and demetallizing crude petroleum or its fractions.
- [56] Pat. US 5354454 (publ. 1994). Continuous process for deasphalting and demetallizing a residue from crude oil distillation.
- [57] *Ni H., Hsu C. S., Lee P., Wright J., Chen R., Xu C., Shi Q.* Supercritical carbon dioxide extraction of petroleum on kieselguhr // Fuel. 2015. V. 141. P. 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.126>
- [58] *Liu Z. M., Yang G. Y., Lu Y., Han B. X., Yan H. K.* // Phase equilibria of the CO₂–Jiangsu crude oil system and precipitation of heavy components induced by supercritical CO₂ // J. Supercritical Fluids. 1999. V. 16. P. 27–31. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00018-2](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00018-2)
- [59] *Lodi L., Concha V. O. C., Medina L. C., Filho R. M., Wolf Maciel M. R.* An experimental study of a pilot plant deasphalting process in CO₂ supercritical // Petrol. Sci. Technol. 2015. V. 33. P. 481–486. <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.988871>
- [60] *Magomedov R. N., Pripakhaylo A. V., Maryutina T. A.* Solvent demetallization of heavy petroleum feedstock using supercritical carbon dioxide with modifiers // J. Supercrit. Fluids. 2017. V. 119. P. 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.08.022>
- [61] *Прупахайло А. В., Магомедов Р. Н., Марютина Т. А.* Разделение тяжелой нефти на узкие фракции методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием смеси CO₂–толуол // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 4. С. 306–314. <https://doi.org/10.1134/S0044450219040108> [*Pripakhaylo A. V., Magomedov R. N., Maryutina T. A.* Separation of heavy oil into narrow fractions by supercritical fluid extraction using a CO₂–toluene mixture // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. N 4. P. 401–409. <https://doi.org/10.1134/S1061934819040105>].
- [62] Пат. РФ 2694533 (опубл. 2019). Способ сольвентной деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья и растворитель для реализации способа.