

*На правах рукописи*

**ГРИДИНА МАРИЯ СЕРГЕЕВНА**

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НА  
КАЧЕСТВО ПРОДУКТОВ ГИДРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ**

02.00.13 – Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Самара – 2014

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология и промышленная экология» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет».

Научный руководитель: **Пименов Андрей Александрович**  
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Гильмутдинов Амир Тимирьянович**  
доктор технических наук, профессор,  
профессор кафедры «Технология нефти и газа»  
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной  
технический университет»  
**Антонов Сергей Александрович**  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
ООО «Объединенный центр исследований и  
разработок»

Ведущая организация: **ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (ОАО «СвНИИ НП»)**, г. Новокуйбышевск

Защита состоится «11» ноября 2014 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел./факс. (846) 3335255 e-mail: [kinterm@samgtu.ru](mailto:kinterm@samgtu.ru). В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации и должность.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета Д 212.217.05 <http://d21221705.samgtu.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.217.05  
кандидат химических наук, доцент

\_\_\_\_\_ В.С. Саркисова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одна из основных проблем нефтяного комплекса заключается в сокращении запасов высококачественной нефти при одновременном росте потребления углеводородного сырья. Вместе с тем, деятельность предприятий нефтяного комплекса еще не достигла реализации принципа «ноль отходов». Об этом свидетельствует большое количество существующих и вновь образующихся накопителей нефтесодержащих отходов на территории нефтедобывающих регионов Российской Федерации.

Наличие открытых объектов со значительным количеством накопленных нефтесодержащих отходов, которые, как правило, относятся к III-IV классу опасности для окружающей среды, приводит к постоянному загрязнению экосистемы и ухудшению ее качества. Организация накопителей нефтесодержащих отходов приводит к отчуждению земель, увеличению экологических платежей за размещение отходов и выбросы загрязняющих веществ.

Одной из первоочередных задач, направленных на сокращение негативного воздействия отходов на окружающую среду и улучшение ресурсобеспечения экономики, является утилизация нефтесодержащих отходов с целью производства товарных продуктов.

Широкий диапазон составов нефтесодержащих отходов требует разработки экономически целесообразных и экологически эффективных технологий для решения проблемы комплексного использования углеводородных ресурсов нефтешламов (НШ). Большинство разработанных решений по утилизации нефтесодержащих отходов приводит к утрате ресурсного потенциала, и только некоторые из существующих технологий позволяют получить вторичное углеводородное сырье и/или низкокачественные товарные нефтепродукты.

Химический состав нефтесодержащих отходов позволяет предположить возможность использования их компонентов в процессах гидроочистки углеводородных фракций и производства асфальтобетонной смеси. В сложившихся условиях вовлечение в переработку углеводородных компонентов нефтесодержащих отходов (НСО) приобретает особую актуальность в решении проблемы увеличения ресурсной базы нефтяного комплекса и улучшения состояния окружающей природной среды.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», 2009 – 2013 гг. (ГК № 14.740.11.1096 от 24 мая 2011 г.).

**Целью настоящей работы** является обоснование возможности вовлечения компонентов нефтесодержащих отходов в сырье технологических процессов нефтепереработки и оценка их влияния на качество промышленных углеводородных фракций.

**Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:**

- исследованы физико-химические характеристики нефтесодержащих отходов и углеводородных фракций на их основе;
- экспериментально исследован процесс получения углеводородных фракций из нефтесодержащих отходов;
- обоснована возможность использования рекуперированных углеводородсодержащих фракций НСО в качестве компонента сырья гидроочистки дизельной фракции и вакуумного газойля;

- установлено влияние параметров процесса гидроочистки на качество получаемых гидрогенизатов;

- определен групповой состав и физико-механические характеристики кубовых остатков рекуперации нефтесодержащих отходов и обоснована возможность использования кубовых остатков в качестве компонента товарной асфальтобетонной смеси.

#### **Научная новизна**

Предложен метод получения углеводородных фракций на основе НСО путем вакуумной перегонки в атмосфере инертного газа с последующим их вовлечением в процесс гидроочистки нефтяных фракций, а кубового остатка – в состав товарной асфальтобетонной смеси.

Впервые экспериментально исследована возможность вовлечения дизельной фракции и вакуумного газойля, полученных из нефтесодержащих отходов, в сырье установок гидроочистки.

Экспериментально установлена максимально допустимая концентрация углеводородной фракций, полученной из нефтесодержащих шламов, в сырье установок гидроочистки для получения дизельного топлива стандарта Евро-4 и Евро-5.

Впервые при гидроочистке смеси прямогонных дизельных фракций и дизельных фракций, полученных из нефтесодержащих отходов, определены условия получения дизельных топлив с содержанием серы менее 50 и 10 ppm.

Экспериментально доказана возможность использования кубовых остатков переработки нефтешламов в процессе производства асфальтобетонных смесей путем их компаундирования со стандартными нефтяными дорожными битумами.

#### **Практическая значимость**

Разработанный метод получения углеводородных фракций на основе НСО позволяет решить важную экологическую задачу – снижение объемов накопленных НСО.

Показана возможность расширения сырьевых источников гидрокаталитических процессов нефтепереработки за счет вовлечения компонентов нефтешламов.

Материалы диссертации используются в учебном процессе СамГТУ для подготовки студентов по направлениям «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и «Химическая технология», а также слушателей факультета повышения квалификации.

#### **Автор выносит на защиту:**

- результаты исследования физико-химических характеристик нефтесодержащих отходов и полученных из них углеводородных фракций;

- результаты экспериментальных исследований процесса гидроочистки смесей прямогонных нефтяных фракции и рекуперированного углеводородного сырья, полученного из НСО;

- результаты изучения возможности квалифицированного использования кубовых остатков переработки нефтешламов в качестве компонента товарной асфальтобетонной смеси.

**Личный вклад автора** заключается в систематизации и анализе современных методов и технологий утилизации нефтесодержащих отходов, исследовании состава и физико-химических свойств НСО и нефтепродуктов на их основе, разработке метода

получения углеводородных фракций из НСО, экспериментальном исследовании процесса гидроочистки смесового сырья.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения», Туапсе, 2010-2013 г.; XVII Всероссийском конгрессе «Экология и здоровье человека», Самара, 2012 г.; II Всероссийской научно-практической конференции «Техногенная и природная безопасность», Саратов, 2013 г.; XVIII Всероссийском конгрессе «Экология и здоровье человека», Самара, 2013 г.

**Публикации по результатам исследований.** По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 135 листах машинописного текста и состоит из введения, 4 глав, библиографического списка литературы из 165 наименований, содержит 15 рисунков, 29 таблиц и приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** оценены объёмы образования нефтесодержащих отходов, проведен обзор современных процессов их переработки.

Обзор публикаций выявил, что технологии переработки нефтешламов хорошо развиты как в аппаратном, так и в методическом отношении. В наибольшей степени это относится к «свежим» и содержащим малое количество механических примесей нефтешламам. Для данных отходов успешно реализованы в промышленном масштабе технологии разделения на нефть и водную фазу. В то же время, актуальной проблеме переработки застарелых нефтесодержащих отходов посвящено небольшое количество патентов, по технологической сути аналогичных известным методам переработки свежих нефтешламов. Физико-химический состав застарелых, особенно донных нефтешламов, существенно отличается от состава свежих нефтесодержащих отходов. Например, многие установки, основанные на принципе азеотропной отгонки воды, не способны перерабатывать шламы с высоким содержанием механических примесей.

Анализ мирового опыта показывает, что особую актуальность обретает развитие методов утилизации нефтесодержащих отходов для получения ценного вторичного углеводородного сырья.

**Во второй главе** охарактеризованы объекты исследования, проанализированы физико-химические свойства нефтесодержащих шламов, приведены методики проводимых экспериментов.

Объектами диссертационного исследования являлись нефтесодержащие отходы, размещенные в 27 шламонакопителях Самарской области. Объем накопленных нефтешламов только в границах Самарской области составляет порядка 300 тысяч тонн.

Основным фактором, определяющим направление утилизации НСО, является их компонентный состав и физико-химические свойства, граничные значения которых представлены в табл. 1. Для проб НСО каждого слоя накопителя было определено содержание воды по ГОСТ 2477-65, минеральной части по ГОСТ 10577-78, общее содержание сернистых соединений по ГОСТ 1437-75, фракционный состав по ГОСТ 2177-99, плотность определялась по ГОСТ 3900-85, температура вспышки в закрытом тигле – по ГОСТ 6356-75. Содержание асфальтенов и смол определялось по арифметической

разнице между массой пробы и суммой масс воды, минеральных примесей и фракций, выкипающих до 350°C.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства исследованных проб нефтесодержащих шламов, размещенных в нефтешламонакопителях Самарской области

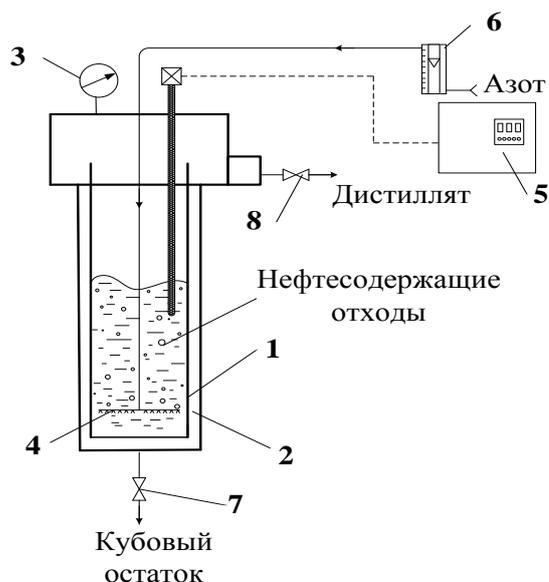
Показатель	Верхний слой		Средний слой		Донный слой	
	min	max	min	max	min	max
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	886	1162	978	1092	928	1312
Содержание воды, % мас.	0,5	33,2	72,0	99,7	2,4	86,3
Содержание фракций, выкипающих до 350°C, % мас.	39,7	88,7	0,0	19,8	6,2	73,9
Содержание асфальтенов и смол, % мас.	6,6	26,6	0,0	10,1	0,6	38,4
Содержание минеральной части, % мас.	0,1	20,7	0,0	1,5	0,1	50,9
Содержание серы, % мас.	0,0	1,6	0,1	1,1	0,1	1,6

Для дальнейших экспериментальных исследований были выбраны наиболее крупные представительные объекты размещения НСО различного возраста (табл. 2). Под старыми понимаются накопители, выведенные из эксплуатации более 20 лет назад.

**Таблица 2.** Физико-химические свойства исследованных проб нефтесодержащих отходов в нефтешламонакопителях Самарской области

Показатель	Илонакопитель №1		Илонакопитель №2		Старый илонакопитель №1		Старый илонакопитель №2	
	Верхний слой	Донный слой	Верхний Слой	Донный слой	Верхний слой	Донный слой	Верхний слой	Донный слой
Объём, м <sup>3</sup>	8150		8360		24690		18620	
Площадь, м <sup>2</sup>	5200		5200		14110		9600	
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	920	928	942	990	919	1091	964	1133
Содержание воды, % мас.	0,7	14,6	22,3	33,3	0,8	13,7	18,5	26,9
Содержание фракций, выкипающих до 350°C, % мас.	81,9	73,9	62,6	43,7	86,8	62,1	64,1	37,8
Содержание асфальтенов и смол, % мас.	15,5	11,5	11,7	14,0	7,9	16,8	14,3	17,1
Содержание минеральной части, % мас.	0,5	0,1	0,7	9,1	2,8	7,4	3,1	18,2
Содержание серы, % мас.	1,5	1,4	1,2	1,2	1,6	1,5	1,4	1,5

С целью изучения возможности извлечения углеводородных фракций из нефтесодержащих отходов была изготовлена опытно-лабораторная установка, конструкция которой позволяет интенсифицировать процесс испарения воды и отгонки лёгких нефтепродуктов путём однократного испарения в среде инертного газа (рис. 1).



**Рисунок 1.** Опытная лабораторная установка получения углеводородных фракций из НСО

1 - испаритель, 2 - нагревательная рубашка, 3 - манометр, 4 - барботер, 5 - блок управления температурой, 6 - газораспределительный блок, 7, 8 - сливные вентили

Извлечение углеводородной фракции из НСО выполняли при атмосферном давлении и под вакуумом в атмосфере инертного газа (азота). Атмосферную перегонку нефтешлама проводили до температуры 340°C, вакуумную перегонку – до температуры 350°C (при остаточном давлении в системе 30 мм рт.ст.).

Процесс гидроочистки проводили на лабораторной проточной установке (рис.2) (производство Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) с использованием в качестве сырья следующих смесей:

- прямогонной дизельной фракции (**ПДФ**) с дизельной фракцией из НСО (далее – **ДФН**) или легким газойлем каталитического крекинга (далее – **ЛГКК**), при варьировании концентрации последних от 0 до 15 % мас.

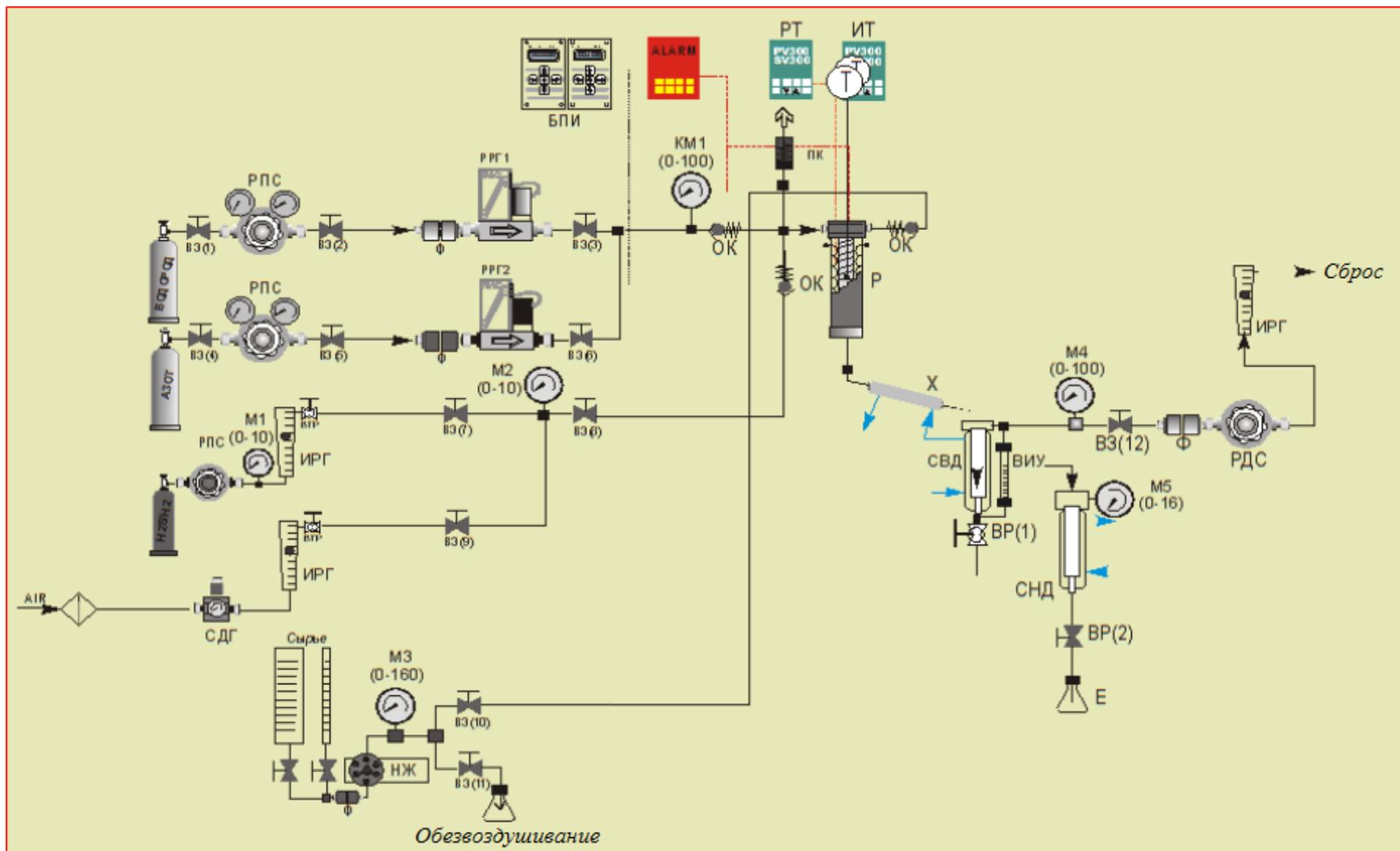
- прямогонного вакуумного газойля (**ВГ**) с вакуумным газойлем, рекуперированным из НСО (далее – **ВГН**), при концентрации ВГН от 0 до 50 % мас.

Схема проточной установки гидроочистки включала блоки задания, поддержания и контроля температуры, давления, расхода ВСГ и расхода сырья. Температура в реакторе поддерживалась с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ , давление  $\pm 0,05$  МПа, расход сырья  $\pm 0,1$  см<sup>3</sup>/ч, расход водорода  $\pm 0,2$  л/ч. Условия процесса: температура 340–360°C, давление 3,5 и 4,0 МПа, объемная скорость подачи сырья (**ОСПС**) 1,5–2,0 ч<sup>-1</sup>, соотношение водород: сырье 350 и 500 нл/л. В качестве катализаторов процесса гидроочистки использовали:

- НК-233 (промышленный CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов»);

- HTRU-120 (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержание активных компонентов: Co – 3,8 % мас., Mo – 12,5 % мас.);

- NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (содержание активных компонентов: Ni – 2,5 % мас., W – 15,3 % мас.).



**Рисунок 2.** Схема лабораторной проточной установки гидроочистки углеводородных фракций

РПС – регулятор давления, РРГ – регулятор расхода газа, ОК – обратный клапан, ПК – предохранительный клапан, Р – реактор, X – холодильник, СВД – сепаратор высокого давления, СНД – сепаратор низкого давления, ВИУ – визуальный измеритель уровня, ИРГ – измеритель расхода газа, РТ – регулятор температуры, СДГ – регулятор давления воздуха.

Катализатор активировали путем сульфидирования смесью диметилдисульфида (ДМДС) в керосиновой фракции в две стадии с выдержкой при 240 и 340°C в течение 36 ч. Для снятия диффузионных затруднений использовали фракцию катализатора 0,25-0,5 мм, разбавленную в соотношении 1:1 карбидом кремния (фракция 50-60 мкм). Сырье процесса гидроочистки перед проведением экспериментальных исследований осушали и фильтровали.

Полученные гидрогенизаты отбирали в течение 16-20 ч с периодичностью один раз в 1-2 ч при постоянных условиях процесса. Пробы обрабатывали 15%-ным раствором NaOH в течение 15 мин для удаления растворенного сероводорода. Обработанные пробы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали хлоридом кальция в течение 2-4 ч. Далее проводили стабилизацию пробы отгонкой фракции НК-180°C.

Во всех гидрогенизатах определяли содержание серы по ГОСТ Р 51947-2002 с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence. Отобранные пробы анализировали методом газожидкостной хроматографии на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra на капиллярной хроматографической колонке с неподвижной фазой DB-1ms фирмы Agilent.

**В третьей главе** выполнен анализ результатов экспериментальных исследований процесса выделения углеводородных фракций из НСО и их использования в процессах гидроочистки смесевго сырья.

Выделение углеводородсодержащей фракции из НСО выполняли на опытно-лабораторной установке при атмосферном давлении и под вакуумом. Материальный баланс процесса разгонки НСО представлен в табл. 3. Физико-химические характеристики полученных дизельных фракций и вакуумного газойля представлены в табл. 4.

**Таблица 3.** Материальный баланс перегонки НСО

Объект исследования	Выход водной фракций, % мас.		Выход дизельной фракции, % мас.		Выход кубового остатка, % мас.		Выход вакуумного газойля, % мас.		Потери, % мас.	
	верхний слой	донный слой	верхний слой	донный слой	верхний слой	донный слой	верхний слой	донный слой	верхний слой	донный слой
<b>Атмосферная перегонка</b>										
Илонакопитель №1	1	11	75	71	16	9	-	-	8	9
Илонакопитель №2	21	31	60	40	12	21	-	-	7	8
Старый илонакопитель №1	1	11	81	57	10	23	-	-	8	9
Старый илонакопитель №2	17	24	60	33	15	34	-	-	8	9

Продолжение таблицы 3

Объект исследования	Выход водной фракций, % мас.		Выход дизельной фракции, % мас.		Выход кубового остатка, % мас.		Выход вакуумного газойля, % мас.		Потери, % мас.	
	верхний слой	донный слой	верхний слой	донный слой	верхний слой	донный слой	верхний слой	донный слой	верхний слой	донный слой
Вакуумная перегонка										
Илонакопитель №1	1	9	74	72	8	5	13	10	4	4
Илонакопитель №2	25	31	57	41	6	11	8	12	4	5
Старый илонакопитель №1	1	8	80	58	4	12	10	16	5	6
Старый илонакопитель №2	15	26	62	34	7	17	11	19	5	4

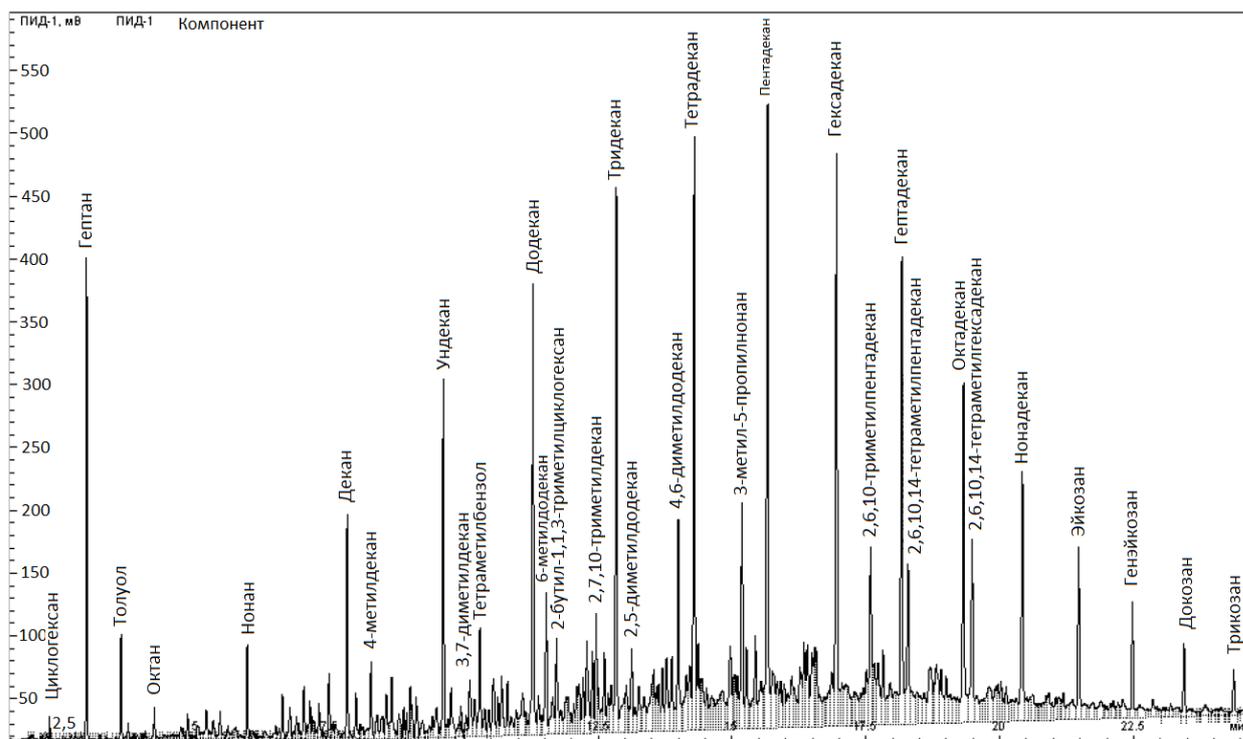
Представленные данные свидетельствуют о низкой эффективности рекуперации нефтесодержащих отходов при атмосферном давлении по сравнению с разгонкой под вакуумом, поскольку выход углеводородных фракций ниже, наблюдается более высокое коксообразование и разложение высокомолекулярных компонентов НСО. Поэтому для дальнейших исследований выбран метод выделения углеводородсодержащей фракции из НСО с использованием вакуумной разгонки в атмосфере инертного газа (азота). В процессе извлечения углеводородных фракций происходило образование легкой бензиновой фракции, выход бензина не превышал 2% и от дизельной фракции не отделялся.

Согласно представленным в табл. 4 данным, образцы углеводородных фракций, полученные при перегонке нефтешлама, различны по своим физико-химическим характеристикам. Лучшие показатели качества характерны для углеводородной фракции, выделенной из верхнего слоя нового накопителя (**ДФН НН/ВС**). Образцы дизельных фракций, полученные из нефтешлама донного слоя старого накопителя (**ДФН СН/НС**), отличались более высокой температурой конца кипения, плотностью, содержанием серы и полициклических ароматических углеводородов (**ПЦА**).

Сопоставление физико-химических характеристик дизельных фракций, полученных из НСО, со свойствами традиционного сырья гидроочистки (прямогонной дизельной фракции, легкого газойля каталитического крекинга, прямогонного вакуумного газойля, полученных в ОАО «Куйбышевский НПЗ») приведено в табл. 4. Согласно представленным данным, дизельные фракции нефтесодержащих отходов по основным физико-химическим характеристикам близки к показателям качества прямогонной дизельной фракции и легкого газойля каталитического крекинга.



Определение углеводородного состава рекуперированной дизельной фракции проведено методом газожидкостной хроматографии, идентификация основных компонентов ДФН выполнена с использованием хромато-масс-спектрометрии. Анализ хроматографических и масс-спектрометрических данных показал, что основными углеводородами дизельной фракции, рекуперированной из нефтесодержащих отходов, являются линейные и слаборазветвлённые алканы состава  $C_{12}-C_{17}$ . Полученное распределение алканов соответствует составу прямогонных дизельных фракций. Типичная хроматограмма дизельной фракции, выделенной из НСО, представлена на рис.3.



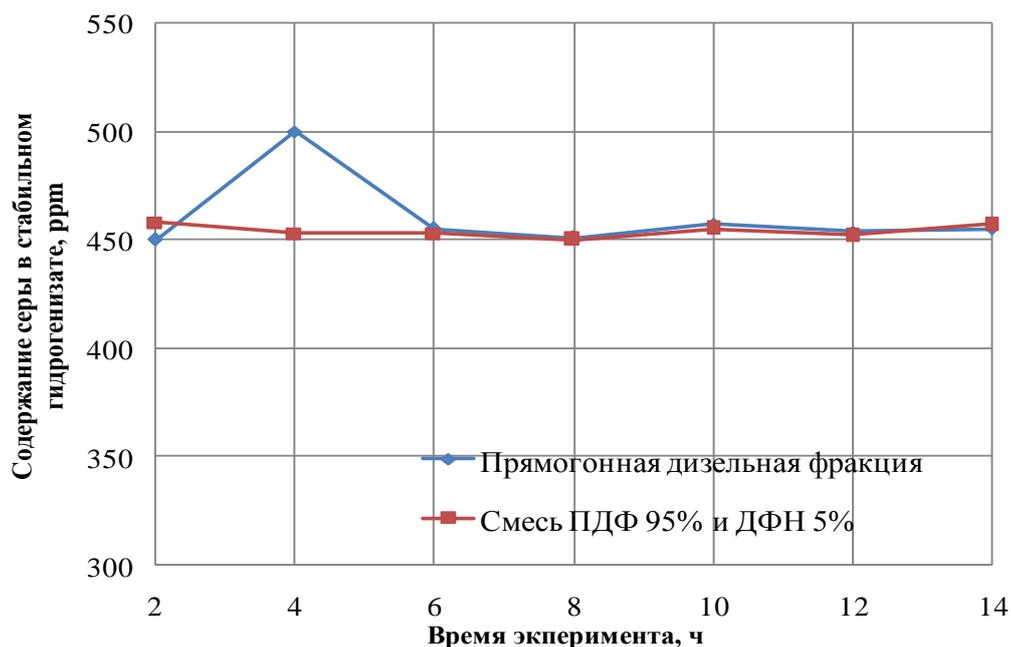
**Рисунок 3.** Хроматограмма дизельной фракции, рекуперированной из НСО

Выделенные из нефтесодержащих шламов углеводородные фракции невозможно использовать в качестве компонента товарных моторных топлив из-за высокого содержания сераорганических соединений и ПЦА, поэтому следующим этапом работы было исследование возможности облагораживания углеводородных фракций, полученных из НСО, в процессах гидроочистки.

Для исследования возможности вовлечения дизельной фракции, полученной при вакуумной рекуперации нефтесодержащих отходов, в качестве компонента сырья гидроочистки были проведены сравнительные эксперименты по гидроочистке смесового сырья, содержащего ПДФ и ДФН СН/НС. Для оценки влияния ДФН на глубину процесса протекания реакций гидродесульфуризации в аналогичных условиях проводили процесс гидроочистки прямогонной дизельной фракции.

Процесс гидроочистки исследован на лабораторной проточной установке в присутствии промышленного отечественного катализатора НК-233. Процесс проводили при следующих условиях: температура  $340^{\circ}\text{C}$ , давление 4,0 МПа, объемная скорость подачи сырья  $2,0 \text{ ч}^{-1}$ , соотношение водород: сырье 600 нл/л. Эксперименты выполнены

для смеси 95 % об. прямогонной дизельной фракции и 5 % об. ДФН СН/НС. Дизельную фракцию НСО перед смешением с ПДФ осушали хлористым кальцием.



**Рисунок 4.** Содержание серы в гидрогенизатах, полученных в процессе гидроочистки на катализаторе НК-233

Результаты экспериментов (рис. 4) показали, что вовлечение 5 % мас. ДФН в процесс гидроочистки прямогонной дизельной фракции на катализаторе НК-233 не оказало существенного влияния на глубину гидрообессеривания. Однако, содержание серы в полученных гидрогенизатах находилось на уровне 450-460 ppm, и не обеспечивалась возможность получения дизельных топлив стандартов Евро-4 и Евро-5.

Вариантами увеличения глубины гидрообессеривания являются подбор современных каталитических композиций или ужесточение условий проведения процесса (в первую очередь объёмной скорости подачи сырья и температуры процесса, что менее желательно в силу сокращения межрегенерационного цикла работы катализатора и эксплуатационных затрат).

Для дальнейших исследований в работе был использован  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатор НТРУ-120, разработанный на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» СамГТУ. Процесс проводился при варьировании следующих условий: температура 340-360°C, давление 3,5 и 4,0 МПа, объёмная скорость подачи сырья 1,5-2,0 ч<sup>-1</sup>, соотношение водород: сырьё 350 и 500 нл/л.

Вовлечение полученных образцов дизельных фракций НСО в прямогонное углеводородное сырьё приводило к разным результатам (рис. 4, табл. 5). Так, вовлечение в гидроочистку ДФН, полученных при рекуперации верхних слоев нового и старого накопителей нефтешламов, несущественно сказывалось на глубине гидрообессеривания сырья. Остаточное содержание серы при гидроочистке ПДФ составляло 32 ppm, при вовлечении указанных ДФН в количестве до 15 % мас. остаточное содержание серы в стабильном гидрогенизате возрастало до 40-50 ppm.

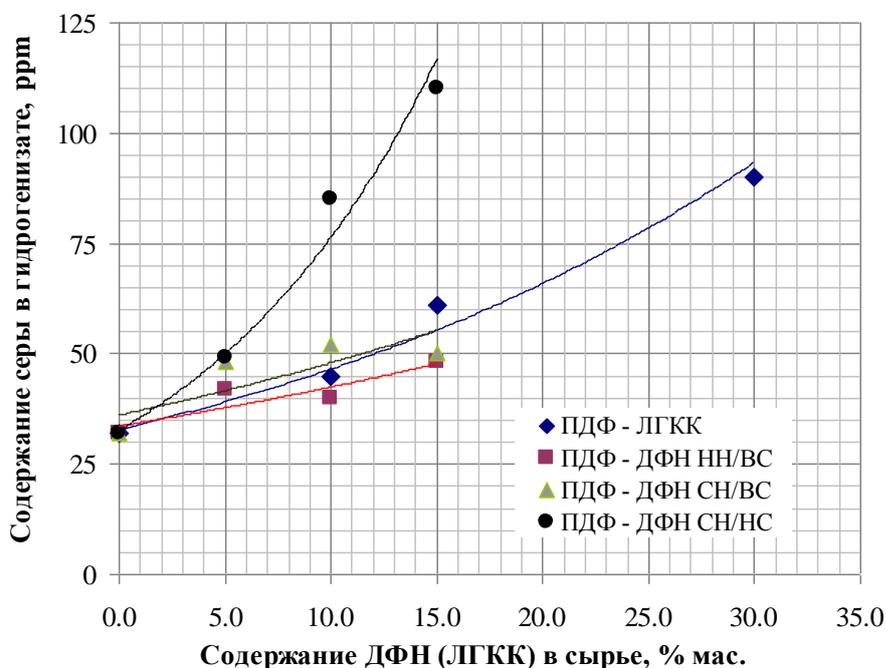
Глубина гидрообессеривания при гидроочистке смесей ПДФ с ДФН СН/НС существенно зависела от содержания ДФН. Использование сырья с 15%-ым содержанием

ДФН СН/НС приводило к увеличению содержания серы в стабильном гидрогенизате с 32 до 110 ppm. Глубина гидрообессеривания в случае гидроочистки такого сырья более сильно зависит от концентрации ДФН, чем от ЛГКК – типичного вторичного компонента сырья установок гидроочистки дизельных фракций (табл. 5, рис. 5).

**Таблица 5.** Влияние состава сырья на остаточное содержание серы в процессе гидроочистки<sup>1</sup>

Сырье	Состав сырья, % мас.					Содержание серы в стабильном гидрогенизате, ppm
	ПДФ	ДФН НН/ВС	ДФН СН/ВС	ДФН СН/НС	ЛГКК	
ПДФ	100	-	-	-	-	32
ПДФ-ДФ НН/ВС	95	5	-	-	-	42
	90	10	-	-	-	40
	85	15	-	-	-	48
ПДФ-ДФ СН/ВС	95	-	5	-	-	48
	90	-	10	-	-	52
	85	-	15	-	-	50
ПДФ-ДФ СН/НС	95	-	-	5	-	49
	90	-	-	10	-	85
	85	-	-	15	-	110
ПДФ-ЛГКК	90	-	-	-	10	45
	85	-	-	-	15	61
	70	-	-	-	30	90

<sup>1</sup> Условия процесса гидроочистки: температура 340°C, давление 3,5 МПа, ОСПС 2,0 ч<sup>-1</sup>, соотношение Н<sub>2</sub>/сырье 350 нл/л

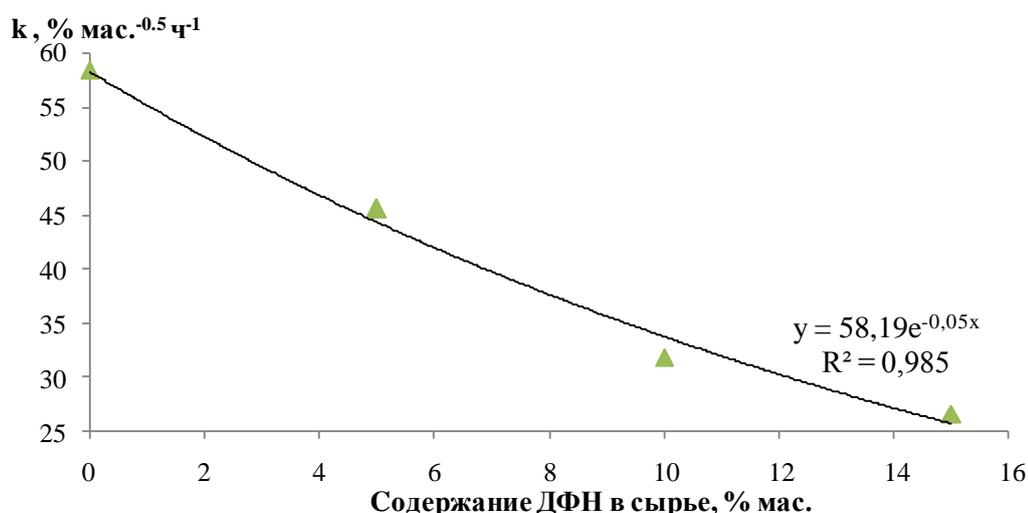


**Рисунок 5.** Влияние концентрации ДФН и ЛГКК в сырье на остаточное содержание серы в стабильном гидрогенизате

Для установления причин снижения глубины гидрообессеривания при вовлечении ДФН СН/НС была рассчитана эффективная константа скорости процесса гидроочистки смеси ПДФ и ДФН СН/НС с использованием уравнения вида<sup>1</sup>:

$$k = \frac{ОС ПС}{n - 1} \left( \frac{1}{S_{ГГ}^{n-1}} - \frac{1}{S_C^{n-1}} \right), \quad (1)$$

где ОСПС – объемная скорость подачи сырья, ч<sup>-1</sup>; S<sub>ГГ</sub> – содержание серы в стабильном гидрогенизате, % мас.; S<sub>С</sub> – содержание серы в сырье, % мас.; k – константа скорости процесса гидрообессеривания, % мас.<sup>-0.5</sup> ч<sup>-1</sup> (при порядке реакции n принято, равным 1,5). Результат расчетов представлен на рис. 6.



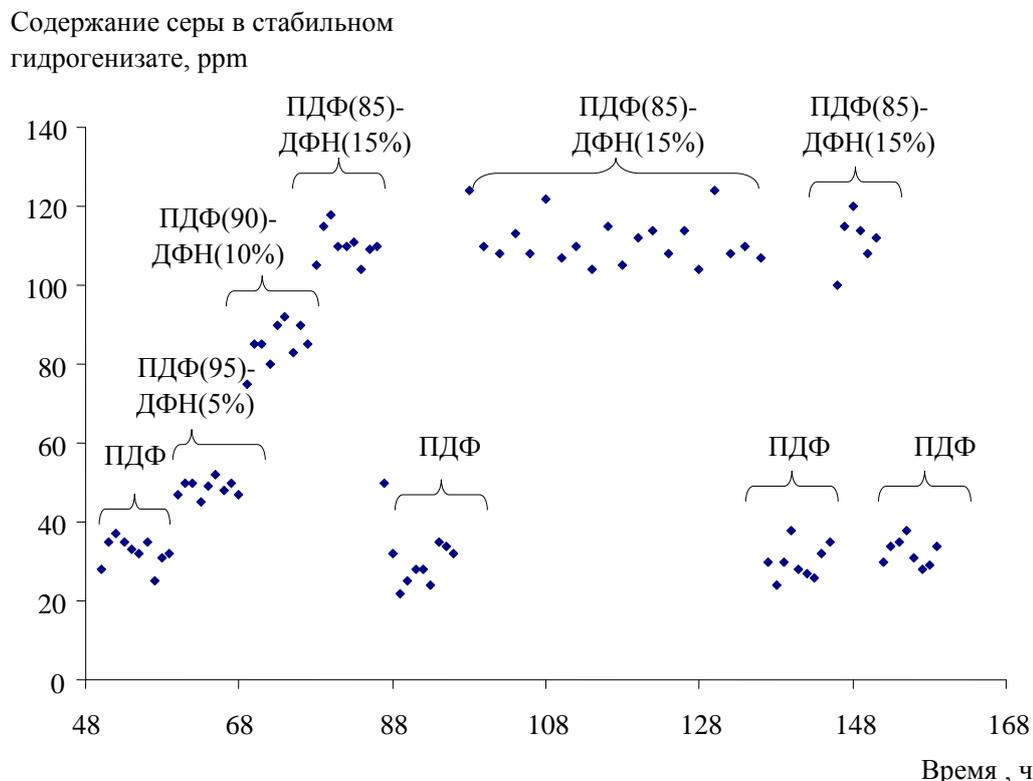
**Рисунок 6.** Зависимость эффективной константы гидрообессеривания от содержания ДФН СН/НС в сырье процесса гидроочистки

Как видно из полученных данных, эффективная константа гидрообессеривания значительно снижается при вовлечении ДФН. Экспоненциальная зависимость, как правило, характерна для добавок или примесей (обратимых или необратимых ядов), значительно снижающих активность катализаторов в малых концентрациях. Кроме того, такая зависимость может иметь место при вовлечении в гидропереработку более сложного (с химической точки зрения) сырья, содержащего соединения, конкурирующие с целевыми реакциями гидрообессеривания.

Для определения стабильности работы катализатора были проведены непрерывные (более 150 ч) эксперименты по гидроочистке смесового и прямогонного сырья (рис.7). Необратимого отравления катализатора не наблюдалось, поскольку при трехкратном переходе со смесового сырья на ПДФ содержание серы в стабильном гидрогенизате выходило на прежний уровень. Таким образом, катализатор не отравляется необратимо соединениями ДФН. По-видимому, снижение глубины процесса гидроочистки

<sup>1</sup> Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catalysis Today. 2010. 153.p.1–68

происходит из-за более высокой температуры конца кипения ДФН и возможного наличия кислородсодержащих соединений. Таким образом, использование дизельной фракции, полученной из нижнего слоя старого накопителя нефтешлама ДФН СН/НС, в качестве компонента сырья при постоянстве технологических условий ведения процесса гидроочистки должно быть ограниченным.

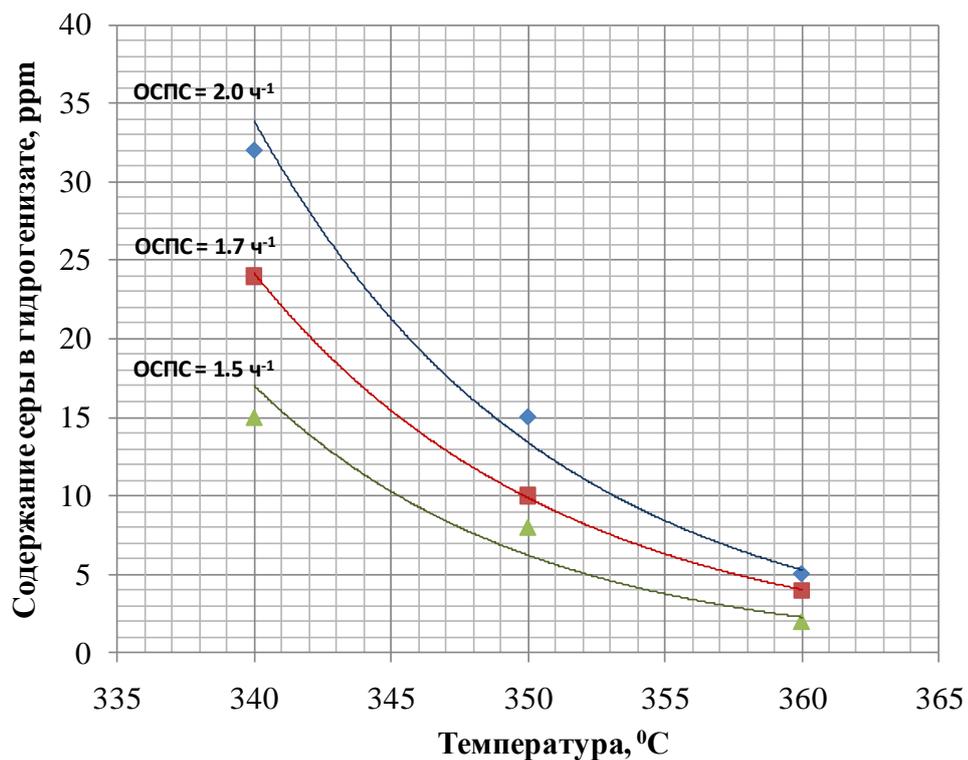


**Рисунок 7.** Изменение содержания серы в стабильном гидрогенезате при циклическом вовлечении в ПДФ дизельной фракции, полученной из нижнего слоя старого накопителя нефтешлама ДФН СН/НС

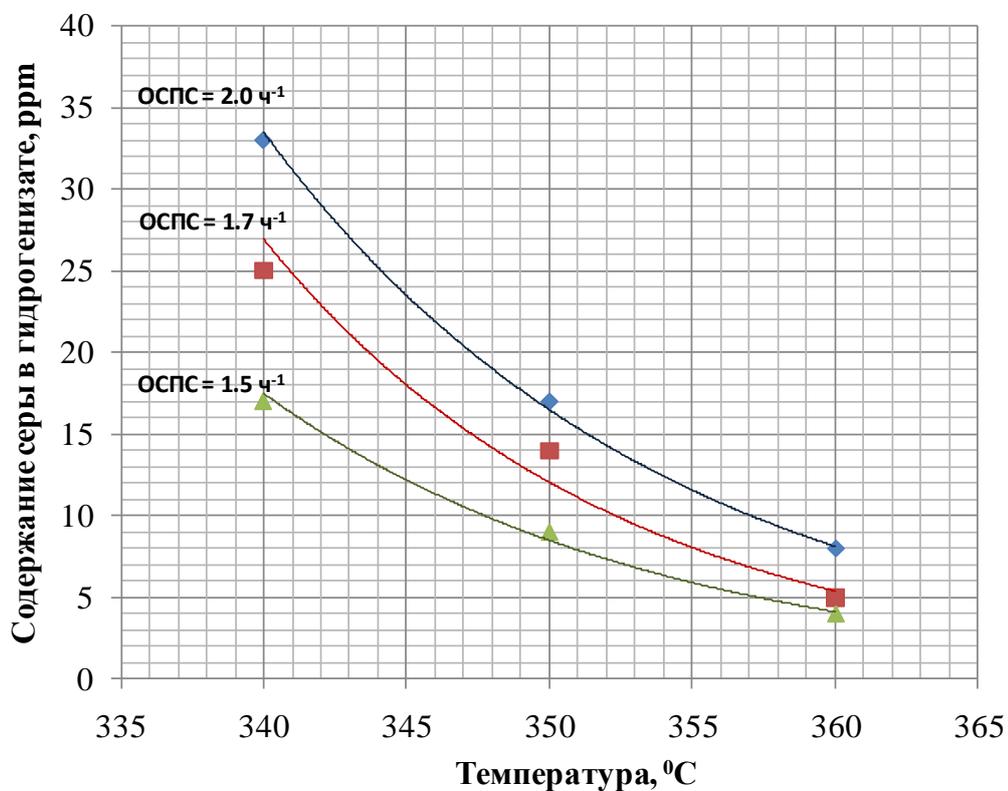
Результаты исследования влияния основных технологических параметров процесса гидроочистки (температуры и объемной скорости подачи сырья) при постоянном давлении 4,0 МПа и соотношении водород/сырье 500 нл/л (типичном для установок глубокой гидроочистки дизельных фракций) на глубину гидрообессеривания смесового сырья с ДФН СН/ВС (рис. 8) и ДФН СН/НС (рис. 9) позволили выявить оптимальные условия для наработки проб стабильного гидрогенезата (компонента дизельного топлива), отвечающего требованиям стандартов Евро-4 и Евро-5.

При гидроочистке смесового сырья с содержанием ДФН СН/ВС 5 % мас. для получения гидрогенезатов с содержанием серы менее 10 ppm необходимо вести процесс при температуре не ниже 345°C и ОСПС 1,5 ч<sup>-1</sup>. Увеличение ОСПС до 2,0 ч<sup>-1</sup> необходимо компенсировать подъемом температуры до 355°C (рис. 8).

При гидроочистке смесового сырья с содержанием ДФН СН/НС 5 % мас. для получения гидрогенезатов с содержанием серы менее 10 ppm необходимо вести процесс при температуре не ниже 348°C и ОСПС 1,5 ч<sup>-1</sup>. Увеличение же ОСПС до 2,0 ч<sup>-1</sup> необходимо компенсировать подъемом температуры до 357°C (рис. 9).



**Рисунок 8.** Влияние температуры и объемной скорости подачи сырья на остаточное содержание серы в стабильном гидрогенезате при гидроочистке смеси ПДФ (95%) – ДФН СН/ВС (5%)



**Рисунок 9.** Влияние температуры и объемной скорости подачи сырья на остаточное содержание серы в стабильном гидрогенезате при гидроочистке смеси ПДФ (95%) – ДФН СН/НС (5%)

Физико-химические показатели полученных образцов стабильных гидрогенизатов в сравнении с требованиями ГОСТ Р 52368-2005 представлены в табл. 6.

**Таблица 6.** Физико-химические показатели полученных образцов стабильных гидрогенизатов

Наименование показателя	Норма ДТ ЕВРО Сорт С, по ГОСТ Р 52368-2005	Значения для стабильного гидрогенизата, полученного из	
		ПДФ (95%) и ДФН СН/ВС (5%)	ПДФ (95%) и ДФН СН/НС (5%)
Цетановое число	не менее 51,0	52,7	51,8
Плотность при 15 <sup>0</sup> С, кг/м <sup>3</sup>	820 – 845	834	839
Фракционный состав: - при температуре 250 <sup>0</sup> С, % об. - при температуре 350 <sup>0</sup> С, % об. - 95% об. перегоняется при температуре, <sup>0</sup> С	менее 65  не менее 85  не выше 360	40  94  352	25  92  357
Содержание серы, ppm вид II вид III	не более 50 10		34  8
Предельная температура фильтруемости, <sup>0</sup> С	не выше - 5	- 5	- 5
Температура вспышки в закрытом тигле, <sup>0</sup> С	выше 55	58	60
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % мас.	не более 8,0	2,5	3,4
Вязкость кинематическая при 40 <sup>0</sup> С, мм <sup>2</sup> /сек	2,0 – 4,5	2,85	3,14

Как видно из представленных данных, полученные образцы гидрогенизатов полностью удовлетворяют всем основным требованиям ГОСТ Р 52368-2005. Таким образом, дизельные фракции, полученные из нефтешламов, могут служить компонентами сырья установок гидроочистки для получения дизельного топлива стандарта Евро-4 и Евро-5, при вовлечении до 5 % мас.

Следующим этапом работы было исследование влияния вовлечения вакуумного газойля, полученного из НСО, в состав сырья установки гидроочистки вакуумного газойля на качество получаемых продуктов.

Процесс исследован при следующих параметрах: температура 390<sup>0</sup>С, давление 4,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5-1,0 ч<sup>-1</sup>, соотношение водород: сырье 500 нл/л, катализатор NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты процесса гидроочистки смесового сырья представлены в табл. 7.

В полученных стабильных гидрогенизатах определялось содержание серы и концентрация ароматических углеводородов. Увеличение содержания вакуумного газойля, полученного из нефтесодержащих отходов, в сырье приводит к снижению степени гидродесульфуризации по сравнению с прямогонным вакуумным газойлем.

Ужесточение технологических параметров, снижение ОСПС до  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ , позволяет получать гидрогенизаты с содержанием общей серы на уровне гидроочищенного прямогонного вакуумного газойля (см. табл. 7), благодаря чему данные условия могут быть рекомендованы для получения гидроочищенного вакуумного газойля, содержащего рекуперированную газойлеву фракцию нефтешлама. Концентрация ВГН в сырье также оказывает влияние на содержание ПЦА соединений: чем выше концентрация ВГН, тем ниже содержание ароматических соединений в полученных гидрогенизатах.

**Таблица 7.** Физико-химические показатели полученных образцов стабильных гидрогенизатов

Состав сырья, % мас.		Содержание в сырье		Содержание в стабильном гидрогенизате, полученном при условиях:			
				390°C, ОСПС = 1,0 ч <sup>-1</sup>		390°C, ОСПС = 0,5 ч <sup>-1</sup>	
ВГ	ВГН	серы, ppm	ПЦА, % мас.	серы, ppm	ПЦА, % мас.	серы, ppm	ПЦА, % мас.
100	0	17900	14,2	170	6,9	66	6,4
95	5	17527	14,1	174	6,9	64	6,5
90	10	17154	14,0	183	6,7	63	6,1
85	15	16781	13,9	194	6,6	67	6,2
75	25	16035	13,7	207	6,5	64	5,9
50	50	14170	13,2	215	5,8	69	5,5

В четвертой главе изучались характеристики кубовых остатков (КО), полученных после выделения углеводородных фракций из НСО верхнего и донного слоёв накопителей.

В целях поиска вариантов квалифицированного использования кубовых остатков рекуперации нефтешламов выполнен анализ группового состава (табл. 8) и оценка соответствия нормативным требованиям к сырью битумному, мазуту топочному 100 зольному, дорожным битумам (табл. 9).

**Таблица 8.** Результаты определения группового состава кубовых остатков рекуперации

Наименование накопителя	Содержание, % мас.					
	мех. примесей	асфаль-тенов	смола бензольных	смола спирто-бензольных	масел	парафино-нафтеновых
Верхние слои накопителей						
Старый илонакопитель №1	11,4	20,2	12,6	6,1	37,7	12,0
Старый илонакопитель №2	7,3	18,8	11,2	8,6	39,9	14,2
Илонакопитель №1	2,0	14,3	13,5	9,9	45,7	14,6
Илонакопитель №2	1,1	16,8	14,4	10,3	45,7	11,7
Донные слои накопителей						
Старый илонакопитель №1	15,8	26,8	10,4	8,6	25,3	13,1
Старый илонакопитель №2	21,1	22,1	9,6	11,3	21,6	14,3
Илонакопитель №1	16,1	21,8	10,3	12,7	22,2	16,9
Илонакопитель №2	17,3	24,5	9,2	11,8	17,7	19,5

Результаты анализа КО по группе показателей, нормированных для сырья битумного, показывают, что в ряде случаев имеют место несоответствия по вязкости, а КО, полученные из донных НСО, отклоняются от требований стандартов и по плотности.

Возможность использования КО для производства мазута марки 100 ограничивается целым рядом показателей качества. Требованиям ГОСТ 10585-99 не соответствует условная вязкость, зольность, массовая доля механических примесей и температура застывания.

Результаты испытаний образцов КО на соответствие требованиям, предъявляемым ГОСТ 22245-90 к дорожным битумам, также выявили несоответствие по ряду нормированных показателей (табл. 9). В частности, имеет место недостаточная устойчивость к старению, о чём свидетельствует существенная разница между температурами размягчения до и после прогрева при стандартной температуре 163°C. Кроме того, недостаточное содержание смол (табл.10) обуславливает несоответствия по растяжимости при обеих стандартных температурах, что говорит о необходимости дальнейшей оптимизации группового состава КО.

**Таблица 9.** Результаты определения физико-механических характеристик битума и его композиций с КО

Показатели	Требования ГОСТ 22245-90 БНД 90/130	Смесь КО верхних и донных слоёв застарелых и новых накопителей в соотношении 1:1:1:1	Смесь КО с дорожным битумом БНД 90/130 в соотношении 1:1	Товарный нефтяной дорожный битум БНД 90/130
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при 25°C при 0°C	91-130 не менее 28	126 <b>26</b>	105 32	95 33
Температура размягчения по КиШ, °C,	не ниже 43	59	51	45
Растяжимость, см, при 25°C при 0°C	не менее 65 4,0	<b>7</b> <b>1,0</b>	69 4,6	100 4,0
Температура хрупкости, °C	не выше -17	- 34	- 26	- 29
Температура вспышки в открытом тигле, °C	не ниже 230	322	291	298
Изменение температуры размягчения после прогрева, °C	не более 5	<b>17</b>	4	2
Индекс пенетрации	-1 - +1	-	-	- 1,0
Сцепление с применяемыми каменными материалами	-	Удовлетворительное	Удовлетворительное	Удовлетворительное

**Таблица 10.** Результаты исследования группового состава КО

Содержание, % мас.	Смесь КО верхних и донных слоёв застарелых и новых илонакопителей в соотношении 1:1:1:1	Смесь КО с дорожным битумом БНД 90/130 в соотношении 1:1	Товарный нефтяной дорожный битум БНД 90/130
Масла	34,5	40,4	46,3
Парафино-нафтеновые	17,2	16,9	16,3
Смолы бензольные	12,5	14,9	17,3
Смолы спирто-бензольные	12,1	9,6	6,8
Асфальтены	23,7	18,2	13,3

Эксперименты по компаундированию КО со стандартным битумом в соотношении 1:1 позволили получить битумные вяжущие материалы, пригодные для применения в дорожном строительстве.

Для сравнения физико-механических характеристик модельных асфальтобетонных смесей были выполнены пробные лабораторные замесы инертных материалов с битумом, полученным на основе КО (табл. 11).

**Таблица 11.** Результаты испытаний асфальтобетонной смеси, произведённой с использованием вторичного компаундированного битума

Наименование показателя	Результаты испытаний асфальтобетонной смеси, произведённой на вторичном компаундированном битуме и щебне		Нормативные требования к плотной асфальтобетонной смеси типа Б марки П для III дорожно-климатической зоны по ГОСТ 9128-2009
	ОАО «Орское карьероуправление»	ОАО «Миньярский карьер»	
Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	2,57	2,49	-
Водонасыщение, W, %	2,3	1,8	1,5-4,0
Предел прочности при 20°С, МПа	6,4	5,8	Не менее 2,2
Водостойкость	0,92	0,97	Не менее 0,85
Предел прочности при 50°С, МПа	1,6	2,7	Не менее 1,0
Предел прочности при 0°С, МПа	11,2	7,7	Не более 12,0
Предел прочности на растяжение при расколе, МПа	3,9	4,4	3,0-6,5
Коэффициент внутреннего трения	0,83	0,92	Не менее 0,81
Сцепление при сдвиге при температуре 50°С, МПа	0,37	0,41	Не менее 0,35
Водостойкость при длительном водонасыщении	0,88	0,93	Не менее 0,85
Пористость минеральной части, %	17	15	14-19
Остаточная пористость, %	3,2	2,8	2,5-5,0

Результаты эксперимента подтверждают, что асфальтобетоны, изготовленные с применением вторичных компаундированных битумов на основе НСО, по комплексу физико-механических характеристик соответствуют требованиям ГОСТ 9128-2009.

На основе полученных экспериментальных данных предложена блок-схема технологии получения углеводородных фракций на основе нефтесодержащих отходов, включающая в себя следующие стадии (рис. 10):

- термическое обезвоживание;
- вакуумную перегонку НСО с получением углеводородных фракций и кубового остатка;
- гидроочистку дизельной фракции НСО с получением дизельного топлива, отвечающего требованиям стандарта Евро-4 и Евро-5;
- гидроочистку вакуумного газойля НСО;
- получение асфальтобетонных дорожных смесей с использованием кубового остатка рекуперации.

Предлагаемая блок-схема технологии позволяет минимизировать объемы нефтесодержащих отходов с максимальным использованием углеводородных ресурсов НСО.



**Рисунок 10.** Блок-схема технологии получения углеводородных фракций на основе нефтесодержащих отходов

## Выводы

1. Исследованы физико-химические свойства нефтесодержащих отходов 27 нефтешламоаккумуляторов Самарской области различного возраста и групповой состав продуктов их переработки.

2. Для определения направлений квалифицированного использования определены физико-химические характеристики углеводородных фракций на основе нефтесодержащих отходов.

3. Разработан метод выделения углеводородных фракций из нефтешламов в условиях перегонки под вакуумом в среде азота с последующим их применением в качестве сырья гидроочистки дизельных топлив и вакуумных газойлей, а кубового остатка – в качестве компонента асфальтобетонной смеси.

4. Экспериментально установлено, что дизельная фракция нефтешламов может использоваться в качестве компонента сырья гидроочистки для производства дизельного топлива стандарта Евро-4 и Евро-5. При сохранении технологических параметров процесса гидрообессеривания допустимо вовлечение до 5 % мас. дизельной фракции в сырье установок гидроочистки. Нарботанные образцы стабильных гидрогенизатов из смесового сырья, содержащего 5 % мас. дизельной фракции нефтесодержащих отходов, удовлетворяют основным требованиям ГОСТ Р 52368-2005.

5. Изучение процесса гидроочистки вакуумного газойля нефтесодержащих отходов в смеси с прямогонным вакуумным газойлем показало возможность его использования в качестве сырья процесса гидроочистки. Установлено, что ведение технологического процесса при температуре 390°C и объемной скорости подачи сырья 0,5 ч<sup>-1</sup> позволяет получать гидрогенизаты с содержанием общей серы на уровне гидроочищенного прямогонного вакуумного газойля.

6. На основе анализа группового состава и физико-механических характеристик кубовых остатков переработки НСО предложен вариант их эффективного использования путем компаундирования со стандартным нефтяным дорожным битумом.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

Статьи в журналах из перечня ВАК

1. *Сухонослова А.Н., Пименов А.А., Гладышев Н.Г., Ермаков В.В., Кузнецова (Гридина) М.С.* Основные направления квалифицированного использования кубовых остатков выделения дизельных фракций из нефтесодержащих отходов // Экология и промышленность России. 2011. – № 12. – С. 10-14.

2. *Уварова Н.А., Пименов А.А., Бурлака В.А., Ермаков В.В., Кузнецова (Гридина) М.С.* Дифференциация нефтешламонакопителей на основании их ресурсного потенциала // Экология и промышленность России. 2011. – № 12. – С. 30-34.

3. *Пивсаев В.Ю., Кузнецова (Гридина) М.С., Красников П.Е., Ермаков В.В., Пименов А.А., Григорян Л.Г.* Исследование возможности применения кубовых остатков выделения дизельных фракций нефтешламов в составе мелкозернистых асфальтобетонов // Нефтегазовое дело. 2012. – №4. – С. 285-292. [www.ogbus.ru/authors/Pivsaev/Pivsaev\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Pivsaev/Pivsaev_1.pdf)

4. *Пивсаев В.Ю., Кузнецова (Гридина) М.С., Красников П.Е., Ермаков В.В., Пименов А.А., Бурлака В.А., Быков Д.Е.* Поисковые исследования в области разработки новых методов получения битумов из нефтесодержащих отходов // Известия СНЦ РАН. 2012. – Т. 14. – №5(3). – С. 832-835.

5. *Пивсаев В.Ю., Кузнецова (Гридина) М.С., Самсонов М.В., Ермаков В.В., Никульшин П.А., Пименов А.А., Пимерзин А.А., Быков Д.Е.* Рекуперация дизельной фракции нефтешламов путем вовлечения в процесс глубокой гидроочистки для получения ультрачистых дизельных топлив // Нефтехимия. 2013. – Т.53. – №3. – С.185 - 192.

6. *Пивсаев В.Ю., Кузнецова (Гридина) М.С., Красников П.Е., Пименов А.А., Сухонослова А.Н.* Модификация вторичных битумных вяжущих элементарной серой // Известия СНЦ РАН. 2013. – Т. 15. – №3(6). – С. 1908-1910.

Тезисы и доклады на конференциях

7. *Петров А.С., Гладышев Н.Г., Кузнецова (Гридина) М.С.* Оценка возможности создания комплекса предприятий по утилизации углеводородсодержащих отходов // В сб.: Нефтегазовые технологии: сб. тезисов Международной научно-практической конференции. – Самара, 2009. – С. 91-92.

8. *Амосова А.А., Бородина О.В., Кузнецова (Гридина) М.С.* Усовершенствование технологии рекультивации нефтезагрязненных почв // В сб.: Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. (Левинтеровские чтения)». – Самара, 2009. – С. 135-136.

9. *Гладышев Н.Г., Кузнецова (Гридина) М.С.* Оценка стоимости нефтепродукта, рекуперированного из нефтешлама // В сб.: Сборник трудов материалов Материалы Всерос. науч.-практ. конф. «Ашировские чтения». – Самара, 2009. – С.334-336.

10. *Кузнецова (Гридина) М.С., Пименов А.А., Быков Д.Е.* Основы комплексной системы дифференцирования и рекуперации органоминеральных шламов нефтедобычи //

В сб.: Ашировские чтения: Сб. трудов IX Международной научно-практической конференции. – Самара, 2012. – С. 270-273.

11. *Пивсаев В.Ю., Кузнецова (Гридина) М.С., Никульшин П.А., Пименов А.А.* Оптимизация процессов гидроочистки углеводородов дизельной фракции нефтешламов различного генезиса // В сб.: Техногенная и природная безопасность: Материалы II Всероссийской научно-практической конференции. – Саратов, 2013. – С. 212-214.

12. *Кузнецова (Гридина) М.С., Пименов А.А., Гладышев Н.Г.* Об оценке стоимости нефтешлама и рекуперированного нефтепродукта // В сб.: Ашировские чтения: Сб. трудов X Международной научно-практической конференции. – Самара, 2014. – С. 391-395.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Самарского государственного технического университета за конструктивное обсуждение материалов работы и помощь в проведении эксперимента: д.х.н., профессору А.А. Пимерзину, д.х.н., профессору Н.Н. Томиной, к.х.н., с.н.с. П.А. Никульшину, к.х.н. В.В. Коновалову.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.217.05  
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»  
(протокол № 10 от 09.09.2014 г.)

Заказ № \_\_\_\_ Тираж 100 экз.  
Формат 60x84/16. Отпечатано на ризографе.

---

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»  
Отдел типографии и оперативной печати  
443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244