

## АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ПОДХОД К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО ОСТАТКА

### AN ALTERNATIVE APPROACH TO THE USE OF HEAVY OIL RESIDUE

Е. С. Дашут,  
старший научный сотрудник ИНП РАН

*Рассматривается альтернативный существующему подход к переработке нефти, в котором вместо одного приоритета, сложившегося в рамках традиционного подхода, рассматриваются два: получение светлых компонент и тяжелого остатка, используемого для производства новых конструкционных материалов.*

*We consider an alternative approach to the existing oil refining, in which instead of a single priority that emerged in the traditional approach, we consider two: get the light component and a heavy residue used for the production of new construction materials.*

**Ключевые слова:** технология, нефть, светлые компоненты, композиты.

**Key words:** technology, oil, light components, composites.

Вся мировая нефтеперерабатывающая промышленность уже более века пренебрегает известным утверждением Д.И. Менделеева: «топить нефтью – все равно, что топить ассигнациями».

В упрощенном виде перерабатываемую нефть можно представить в виде коллоидной системы, состоящей из «легких» и «тяжелых» соединений различной конфигурации. В настоящее время используемый способ основан на термодеструктивной парадигме переработки нефти и предусматривает направление энергии на выделение «легких» и «дробление» тяжелых соединений, превращения их в «легкие» соединения определенной конфигурации с соотношением  $H/C = 15-18^1$ , где  $H$  – водород,  $C$  – углерод. При этом, возникающий дефицит водорода устраняется производством последнего из воды по энергозатратному способу (процесс Фишера-Тропша). Такой подход естественен, так как основная продукция – светлые топлива!

Альтернативный подход может состоять в том, чтобы энергию направить не на «разламывание» тяжелых углеводородных соединений, а на их соединение (поликонденсацию) с направлением полученного полупродукта на производство конструкционных материалов, композитов и изделий из них.

В этом случае, альтернативная парадигма может звучать так: «Легкие фракции нефти – в светлые топлива, тяжелые нативные соединения – в производство композитов». Примем рабочее название для проектируемого продукта из поликонденсации тяжелых углеродных соединений: «пенуглерод»,

хотя речь идет о целом спектре продукции конструкционных материалов: углеткань, профиль, 3D-каркасы и изделия из них.

В соответствии с тенденцией развития качественного уровня конструкционных материалов целесообразно принять за прототип современный материал мирового уровня качества – углеволокно.

По ряду характеристик углеволокно превосходит сопоставимые изделия из металлов. Вместе с тем, высокая энергоемкость, длительность процесса и сложность аппаратного оформления получения углеволокна обуславливают его высокую стоимость, а, следовательно, локализируют рынок сбыта (военная и специальная продукция). Другим негативным эффектом углеволокна является предопределенная конечная форма геометрической конструкции, так как исходным материалом служит углеволокнистая нить (углеткань, жгут). Речь идет о процессах прядения, связывания в жгуты с последующей обработкой и т.д.

Наряду с практикой использования углеволокна, широкое распространение получило изготовление композитных материалов с применением объемных 3D-углеродных каркасов. В настоящее время процесс получения объемных углеродных каркасов состоит из двух стадий: а) различных способов осуществления процесса получения угленити или углеволокна; и б) различных способов получения из угленити (углеволокна) объемного углеродного каркаса. Указанные недостатки предопределяют, с одной стороны, высокую стоимость полученного

<sup>1</sup> Что соответствует светлым топливам, например, триметилпентан (октановое число 100 имеет соотношение  $H/C = 18,8$ ).

углеволокна, с другой стороны, предусматривают обязательный последующий процесс получения углеродного каркаса, что еще более увеличивает стоимость конечной продукции. Таким образом, углеволокно и изделия из него обладают как высокими достоинствами, так и существенными недостатками (высокая стоимость).

Вместе с тем, в народном хозяйстве существует целый ряд рыночных ниш, которые могли бы занять конструкционные материалы с гораздо худшими техническими характеристиками (по отношению к углеволокну), но и с гораздо меньшей стоимостью. Такой композитный материал и изделия из него относятся к перспективным конструкционным материалам, которые могут найти широкое применение в общегражданском строительстве, различных отраслях народного хозяйства. Поэтому существует потребность в создании объемных 3D углеродных каркасов, обладающих высокой прочностью (но значительно ниже показателей углеволокна), имеющих доступную для массового использования стоимость и, в то же время, изготовленных из экологически чистых материалов.

Таким образом, производство объемных углеродных 3D-каркасов непосредственно из углеводородных соединений природного и искусственного происхождения, минуя стадии изготовления нити или волокна, имеющих ограниченную прочность и доступную для массового использования стоимость, могло бы способствовать широкому развитию производства и внедрения новых композитных материалов в общегражданском секторе (строительные материалы и не несущие конструкции, мебельные плиты, широкий спектр декоративных, отделочных негорючих и экологически чистых материалов и т.д.).

Наглядным и наиболее простым примером востребованности рынка такой продукции являются негорючие отделочные материалы, представляющее с технологической точки зрения производство углеткани, обладающей незначительными прочностными характеристиками. Негорючие и экологически чистые отделочные материалы могут завоевать массовый рынок. Достаточно вспомнить события в Перми (трагедия в клубе «Хромая лошадь») и сопоставить со спектром предлагаемых рынку отделочных материалов<sup>1</sup>.

Следует отметить, что различную цветовую гамму продукции можно обеспечить в совмещении с процессом карбонизации за счет химического осаж-

дения необходимых соединений.

Для упрощения сопоставлений примем:

Стоимость кокса (при плотности 1 т /м куб.) – 30 000 руб.

Стоимость углеткани (при той же плотности) – 50 руб. за 1 м кв. (взяв минимум):

при толщине 0,5 мм \* 2000 \* 50 = 50 000 руб.

при толщине 0,25 мм \* 4000 \* 50 = 100 000 руб.

при толщине 0,15 мм \* 6666 \* 50 = 333 333 руб.

Отработка и совершенствование технологии производства углеткани позволит последовательно увеличивать прочность композитов, переходить на производство объемных конструкций поточным методом. Массовый выпуск недорогих углеродных конструкций окажет стимулирующее воздействие на выпуск и использование композитных материалов в различных сферах экономики. Конструкции и изделия из композитных материалов начнут вытеснять с рынка металлопрокат, традиционные строительные конструкции.

**Возможный эффект на макро-уровне (уровень субъекта федерации).** В любом регионе, как и по РФ в целом, существует ряд латентных проблем, связанных с адаптацией экономического потенциала к новым условиям. Майские указы Президента РФ увеличивают управленческую нагрузку.

Переход от позиционной стратегии к наступательной дает возможность получить преимущества, которые могут быть использованы для развития положительного тренда интеграции регионального потенциала с экономикой знаний, что соответствует сути вышеназванных указов.

Предлагаемые пилотные решения, опережающего характера, позволяют: а) привлечь в качестве инвестиций значительные объемы федеральных и внебюджетных средств; б) решить ряд социально-экономических проблем, в том числе унаследованных от плановой экономики; в) создать новый задел по экспорту технологий<sup>2</sup>, планируя значительно увеличить его долю в ВРП.

**Возможный эффект на мезо-уровне (уровень предприятий).** Ниже предлагается один из вариантов технологического способа переработки тяжелых нефтяных остатков. Необходимо отметить, что варианты технологических способов может быть

<sup>1</sup> Горючесть изделий из углеводородов была отмечена нами как негативный потребительский эффект в таблице ограничений.

<sup>2</sup> Экспорт человеческого капитала в расширенном смысле, включая как материализованные технологии, так и организационно-методических технологии формирования зон повышенной деловой активности населения (зон стимулирования развития человеческого капитала).

множество. Важно начать, закрепиться на существующей рыночной нише и далее последовательно совершенствовать качество технологии, переходя от простого к сложному. При этом показатель добавленной стоимости на переработку единицы нефти может значительно возрасти, но сократится материал- и энергоемкость технологий нефтепереработки, исчезнут проблемы значительного потребления пресной воды и другие экологические проблемы. Развитие предлагаемого направления может: а) привести к изменению технологической парадигмы использования нефти в целом; б) существенно увеличить объем выпуска продукции и активы (в том числе и за счет экспорта технологий).

**Возможный эффект на микро-уровне (уровень технологических способов).** Первым и определяющим шагом является сама возможность получения из тяжелых углеводородных соединений структурированного плоского твердого тела (углеткань). С получением плоского тела будет открыт путь к получению различных профилей и 3D-каркасов.

Намеченной цели можно добиться различными способами. В данном случае предлагается к рассмотрению способ поликонденсации на поверхности ионной жидкости, представляющей собой расплав смеси хлоридов металлов (Al, Fe, V, Ti).

Кратко: подготовленную смесь наносим на поверхность расплава хлоридов металлов (180–190°C) – получаем возгон легких фракций + газы, масло + смолы, сконденсированное неплавкое тело (в отличие от кокса – с упорядоченной структурой). Переносим в зону с увеличенной температурой >450°C – очищаем, растягиваем. Далее, в зону карбонизации.

За прототип принимается известный способ получения крекинг-бензина методом каталитического крекинга с использованием  $AlCl_3$  (см. 1–5). В массовом производстве метод не нашел применения из-за наличия ряда негативных эффектов (в том числе, высокого выхода кокса 20–30%, необходимости интенсивного перемешивания и т.д.).

В предлагаемом к рассмотрению способе по отношению к прототипу предлагаются радикальные изменения: а) негативные эффекты переходят в позитивные (более того, провоцируют их усиление); б) основной продукцией считается сконденсированное твердое тело, в то время как выход легких фракций и прочее – побочной.

Возможность получения твердого тела в низкотемпературном режиме с использованием хлористого алюминия уже практически подтверждена способом-прототипом. Негативный эффект в данном случае состоит в том, что кокс имеет неупорядоченную микроструктуру (отсюда ломкость, хрупкость). На наш взгляд, значимым обстоятельством

этого явления является разнонаправленное воздействие активного каталитического центра на сырье (см. рис. 1а), так как использование катализатора предполагает: а) внесение его в тело перерабатываемого сырья; б) 5–10% от объема сырья; в) необходимость интенсивного перемешивания, что обеспечивает хаотическое перемещение активного каталитического центра в сырье с последовательным комплексообразованием.



Рис. 1. Направление каталитического воздействия на сырье

Представляется возможным усилить каталитический эффект, направив его воздействие перпендикулярно и непосредственно на контактную зону поверхности обрабатываемого сырья (рис. 1б). Предлагаемую форму можно реализовать, обеспечив налив тонкого слоя обрабатываемого сырья непосредственно на поверхность расплава катализатора, находящегося в жидком состоянии при температуре не выше 200°C, когда его плотность значительно выше плотности обрабатываемого сырья.

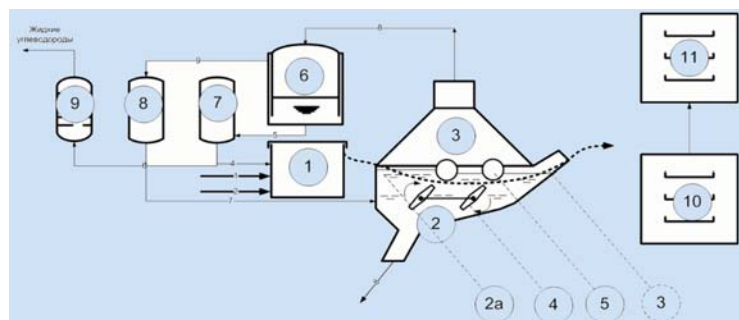
При этом, на наш взгляд, на поверхности катализатора (в контактной зоне соприкосновения сырья с телом расплава) будут происходить сложные разнонаправленные физико-химические превращения, включающие:

- а) газовыделение и возгон легкокипящих фракций углеводородных соединений;
- б) комплексобразование и деструкцию как существующих, так и вновь образованных комплексов;
- в) полимеризацию;
- г) дегидрогенизацию;
- д) поликонденсацию.

Одновременно из сырьевой смеси в выделяющиеся газы и тело каталитического расплава будут переходить нежелательные включения хлоридов, серы, металлов (V, Ni).

Возможный вариант организации процесса (рис. 2).

По транспортному потоку (1) ТУВС поступает устройство по приготовлению сырьевой массы (1). Поток (2) означает подачу плавкого катализатора – порообразователя (при производстве углеткани



Предлагаемое решение поясняется блок-схемой, представленной на рис. 1, где: Оборудование: 1 – устройство для приготовления сырьевой смеси; 2, 3 – реактор, состоящий из ванны с расплавом каталитической смеси (2) и кожухом принудительной вытяжки газов (3), снабженный прижимными роликами (5) и мешалками (4); 6 – разделительной емкости; 7 – конденсационной емкости легких углеводородов; 8 – емкости хранения хлористого водорода (HCl); 9 – ректификационной колонны; 10 – печи карбонизации продукции; 11 – печи графитации продукции.

Транспортные потоки перемещения: 1 – ТУВС; 2 – Плавкого катализатора – порообразователя; 3 – основной технологический маршрут производства продукции; 4 – сокатализатора в реактор; 5 – сокатализатора в накопительную емкость; 6 – сокатализатора на ректификацию; 7 – хлористого водорода в реактор (рециклинг); 8 – газовой смеси на конденсацию; 9 – хлористого водорода в накопительную емкость.

Рис. 2. Схема организации способа получения углеродных конструкций

плавкий катализатор-порообразователь не присутствует). Одновременно потоком (4) в устройство подается расчетное количество сокатализатора в виде конденсированных в жидкое состояние легких углеводородных соединений. Далее, подготовленная сырьевая масса выкладывается в ванну с расплавом каталитической смеси (2), где прижимными роликами (5) принудительно погружается в тело расплава катализатора. Мешалки (4) обеспечивают движение жидкого катализатора в ванне с расплавом слева направо. В реакторе, в теле расплава катализатора, формируется неплавкая пространственная конструкция, форма которой зависит от вида и наличия плавкого катализатора – порообразователя. Часть не принявшего неплавкую форму сырья в виде мальтенов собирается перед прижимными роликами (5), откуда может быть удалена и направлена в зону подготовки сырья (рециклинг).

После выхода из реактора транспортным потоком (3) пространственная конструкция подается в печь карбонизации, где при повышенной температуре возгораются остатки жидкого катализатора и происходит сглаживание поверхности. Затем, при необходимости, конструкция может быть направлена в печь графитации.

В зоне контакта сырьевой массы с поверхностью расплава катализатора происходит ряд реакций.

Парообразование в устройстве (3) создает избыточное давление, препятствующее поступлению атмосферного воздуха в зону реакции. Выделившиеся пары принудительно убираются из зоны реакции устройством (3) и транспортным потоком (8) передаются в устройство (6), где происходит: а) конденсация легких углеводородных соединений в жидкость; б) выделение хлористого водорода (HCl). Жидкие углеводороды потоком (5) перемещаются в накопительную емкость (7), затем часть их транспортным потоком (4) направляется в устройство приготовления смеси (1), оставшаяся часть транспортным потоком (6) направляется в ректификационную колонну (9). Поступивший с транспортным потоком (9) в устройство (8) хлористый водород на рециклинге перенаправляется транспортным потоком (7) в тело жидкого катализатора ванны с расплавом (2).

Образовавшийся в ванне с расплавом шлам под собственным весом оседает в нижнюю часть ванны и далее в приемный бункер, расположенный в нижней части ванны, откуда, по мере накопления, шлам удаляется транспортным потоком (8) на дальнейшую переработку.

### Библиографический список

1. Наметкин С.С. Химия нефти. М.: Государственное объединенное научно-техническое издательство, 1939. – С. 543–548.
2. Черножуков Н.И., Обрядчиков С.Н. Химия нефти и нефтяных газов. М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1946. – С. 145–149.
3. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. М.: Иностранная литература, 1949. – С. 884–890.
4. Вильям А. Грузе, Дональд Р. Стивенс. Технология переработки нефти (Теоретические основы): перевод с английского под редакцией инж. Фингрута И.Я. Ленинград: изд-во «Химия», 1964. – С. 136–148.
5. Думской Ю.В. Нефтеполимерные смолы. М.: изд-во «Химия», 1988. – С. 31–44, 94.