3

ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Константин Игоревич Дементьев
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
кандидат химических наук

Александр Юрьевич Попов
Федеральное государственное автономное учреждение
«Научно-исследовательский институт
Центр экологической промышленной политики»,
кандидат химических наук

ВВЕДЕНИЕ

Условия для существования и возможности развития современной цивилизации определяет энергопотребление[1]. Основными источниками энергии в настоящее время являются природные горючие ископаемые: нефть, природный газ, уголь, а также атомная энергия и энергия течения речных вод. Несмотря на увеличивающийся интерес к альтернативным источникам энергии, наибольшая доля в мировом энергобалансе последние 50 лет принадлежит нефти и природному газу, причем доля последнего в мировом топливно-энергетическом балансе непрерывно возрастает.

Благодаря высокому удельному энергосодержанию, широкому спектру получаемых продуктов и развитию технологий обеспечивается высокая рентабельность при добыче, транспортировке и переработке нефти. Сегодня переработка углеводородного сырья представляет собой одну из самых высокотехнологичных и наукоемких отраслей экономики. Суммарная мировая мощность нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) составляет более 4,8 млрд т нефти в год, в том числе 325 млн т — в России[2]. Мировая мощность газоперерабатывающих заводов (ГПЗ) составляет 2,6 трлн м^3, в том числе 109,2 млрд м^3 — в России[3].

Нефть является богатым источником разнообразных продуктов: различных видов топлив, смазочных материалов, битумов, сырья для производства пластмасс, синтетического каучука, моющих средств, растворителей. На раннем этапе развития нефтяной отрасли переработка нефти ограничивалась примитивной кубовой перегонкой, при которой из нефти методом постепенного испарения выделяли осветительный керосин. Современные нефтеперерабатывающие заводы представляют собой совокупность объектов общезаводского хозяйства и технологических установок, предназначенных для получения широкого спектра нефтепродуктов путем осуществления разнообразных физических и химических процессов в широком диапазоне температур и давлений, как правило, в присутствии катализаторов.

---

1 *Капица С. П.* Общая теория роста человечества. — М., 2009.

2 BP Statistical Review of World Energy. — June 2018. — 67th Edition // bp p. l. c. : [Official website]. — URL: https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf (accessed: 20.05.2019).

3 *Ким С.* Сланцевая революция // Химический журнал. — 2014. — № 4. — С. 28–36.

Основная задача нефтепереработки — это производство товарных нефтепродуктов в соответствии с требуемым уровнем качества при минимальном негативном воздействии на окружающую среду и здоровье человека. Решение этой задачи достигается непрерывным совершенствованием технологических процессов нефтепереработки. На современных газоперерабатывающих заводах получают следующие товарные продукты: сухой отбензиненный газ, этановая фракция, сжиженные углеводородные газы, стабильный конденсат и продукты его переработки, сера или серная кислота, гелий, технический углерод, котельное топливо. Отдельно производят сжиженный природный газ. На некоторых заводах организовано газохимическое производство синтетических моторных топлив, метанола, диметилового эфира, олефинов и других нефтепродуктов.

ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ

Начало современной истории развития нефтедобычи и нефтепереработки принято связывать с серединой XIX в. В то время, когда основным ископаемым сырьем был уголь, в 1846 г. канадским исследователем Авраамом Геснером был изобретен способ получения из него жидкого топлива, которое можно было применять для освещения[4]. Полученный продукт, названный Геснером керосином, горел, не давая копоть, и был более дешевым аналогом животных осветительных масел (например, ворвани), которые все сложнее было добывать в больших количествах. Уже в 1847 г. шотландский химик Джеймс Юнг получил аналогичный продукт при дистилляции жидкого углеводородного сырья, просачивающегося из угольных залежей[5]. В результате этих открытий были организованы частные предприятия по производству осветительного керосина, но глобальный интерес к добыче и переработке нефти возник позже. Важным событием в истории использования нефти является успех компании Pennsylvania Rock Oil Company, а конкретно ее проекта по бурению скважины для добычи нефти в штате Пенсильвания (США). Под руководством американца Эдвина Дрейка в 1859 г. в Тайтусвилле по опыту соледобытчиков с помощью парового двигателя была пробурена первая нефтяная скважина[6]. До этого времени нефть собирали в тех небольших количествах, которые просачивались из пород, выкапывая вручную «нефтяные колодцы», или собирали ветошью с нефтяных пятен на поверхности воды[7].

---

4 *Murray T. J.* Dr Abraham Gesner: the father of the petroleum industry // JRSM. — 1993. — Vol. 86, No 1. — P. 43–44.

5 *Russell L. S.* A heritage of light. — Toronto : University of Toronto Press, 2002. — P. 344.

6 *Owen E. W.* Trek of the Oil Finders: A History of Exploration for Petroleum. — Tusla, Oklahoma : AAPG, 1975.

7 *Ергин Д.* Добыча. Всемирная история борьбы за нефть, деньги и власть : пер. с англ. — 2-е изд. — М. : ДеНово, 2001.

Зарождение нефтеперерабатывающей промышленности в России

Зарождение нефтяного дела в России связано с еще более ранней датой, когда в 1745–1746 гг. купцом Федором Прядуновым был организован нефтяной промысел на нефтяном ключе на реке Ухте в Пустозерском уезде. В соответствии с предписанием Берг-коллегии добытая нефть доставлялась в Москву, где позже «двоилась» (перегонялась). Тем не менее суровые климатические условия района нефтедобычи делали транспортировку ухтинской нефти в Москву невероятно сложным и затратным предприятием, низкий спрос мешал наладить сбыт. Вдобавок, уничтожение промысла стихией привело к полному разорению купца Прядунова[8].

Первая промышленная установка перегонки нефти была сооружена в 1823 г. братьями Дубиниными на Северном Кавказе в ауле Акки-Юрт вблизи Моздока. Установка производительностью несколько десятков тонн керосина в год представляла собой кирпичную печь с железным кубом объемом около 500 л, накрытым медной крышкой, от которой отходила медная трубка, пропущенная через деревянную бочку с водой. По сохранившимся чертежам и описанию процесса установлено, что процесс перегонки в кубе Дубининых длился 5–7 часов[9]. Получаемый из грозненской нефти дистиллят поступал в продажу как готовый осветительный материал на Нижегородскую ярмарку и в Москву, а остаток продавался на Кавказе как смазочный материал[10]. Предприятие Дубининых проработало до 1847 г., однако, несмотря на его громадное значение, серьезно не повлияло на развитие нефтяной промышленности.

По проекту горного инженера Н. И. Воскобойникова в 1837 г. в Баку (Балаханы) был построен опытный завод, на котором впервые в мире была применена перегонка нефти с водяным паром, а для подогрева нефти в кубах использовался природный газ.

В 1860 г. в Баку (Сураханы) Закаспийским торговым товариществом, учрежденным известным российским промышленником В. А. Кокоревым, был построен завод по получению осветительных масел по образцу заводов Германии, где в качестве сырья использовали сланцы. Изначально технологическая схема завода предполагала переработку битуминозного сырья «кира» в чугунных ретортах с последующей дистилляцией жидких продуктов в шарообразных котлах. Аппараты доставлялись из-за границы морским, речным и наземным путем. Позже завод перешел на выпуск осветительных материалов из нефти, и процесс перегонки осуществлялся с использованием трех железных котлов емкостью около 2 м^3 каждый. Перегонка продолжалась в течение 3 суток. Нагревание нефти в шарообразных котлах происходило неравномерно, в связи с чем эта форма была заменена на цилиндрическую, сначала с плоским дном,

---

8 *Фукс И., Матишев В.* Нефтяная колыбель России // Нефть России. — 1995. — № 7/8. — С. 52.

9 *Дорогочинский А. З., Суманов В. Т.* Изобретение крепостных крестьян братьев Дубининых (история зарождения нефтеперерабатывающей промышленности). — Грозный : Чечено-Ингушское кн. изд-во, 1973.

10 *Гулишамбаров С. И.* Материалы для производства фотогенового производства // Горный журнал. — 1880. — Т. 4, № 11/12. — С. 327–344.

а затем с выгнутым. Для охлаждения продуктовой парогазовой смеси использовали трубчатый холодильник, состоящий из деревянного чана с холодной водой, в который были помещены две металлические коробки, соединенные между собой 30 вертикально стоящими металлическими трубами. Парогазовая смесь поступала из котла в верхнюю коробку, конденсат стекал в нижнюю коробку, откуда вытекал в приемник. В холодильнике такой конструкции конденсация паров происходила не вполне эффективно: пары, вырвавшись из трубки холодильника, воспламенялись на воздухе. После нескольких пожаров трубчатый холодильник заменили другим, представляющим собой железный усеченный конус с двойными стенками и змеевиком, помещенным в деревянный чан. Технологическая схема производства включала стадию очистки. Первоначально продукт очищали только гидроксидом натрия в примитивном аппарате с ручным перемешивающим устройством. В дальнейшем при очистке использовали серную кислоту и более совершенную аппаратуру с паровым приводом. Над совершенствованием технологического процесса Сураханского завода работал доцент кафедры химии Императорского Санкт-Петербургского университета (в настоящее время СПбГУ) Д. И. Менделеев[11].

В 1864 г. вблизи Грозненских нефтяных колодцев введен в эксплуатацию нефтеперегонный завод по производству керосина, построенный купцом И. М. Мирзоевым по проекту Джевата Меликова, имевшего опыт строительства установок перегонки нефти в Баку. Технологическая схема завода включала вертикальные котлы с огневым подогревом, холодильники из деревянных емкостей с железными змеевиками, приемники. За 30 лет существования завод подвергался многочисленным реконструкциям и модернизации[12].

За последующие 10 лет число керосиновых заводов в Баку увеличилось до 100 с суммарной мощностью более 65 тыс. т нефти в год, а затем снизилось до 20, после чего возросло до 200 по причине колебаний цен на нефть, керосин и введения акцизной пошлины[13]. К концу 1860-х гг. нефтеперегонные заводы работали в Одессе, Керчи, Темрюке, Тамани, Херсоне, Терской области. Следует отметить, что в то время легкие (бензиновые) фракции и тяжелый остаток (мазут) не находили квалифицированного применения и сжигались в мазутных ямах.

В 1876 г. в Нижегородской губернии инженером-технологом и предпринимателем В. И. Рагозиным был построен нефтеперерабатывающий завод, выпускающий высококачественные нефтяные минеральные масла методом перегонки в вакууме или в присутствии водяного пара, разработанным Д. И. Менделеевым[14].

---

[11] *Карпов В. П., Гаврилова Н. Ю.* Очерки истории отечественной нефтяной и газовой промышленности. — Тюмень : ТюмГНГУ, 2002; *Кокорев В. А.* Экономические провалы. — М. : Директ-Медиа, 2014.

[12] *Менделеев Д. И.* Нефтяная промышленность в Северо-Американском штате Пенсильвания и на Кавказе. — СПб. : Тип. т-ва «Обществ. польза», 1877.

[13] Тридцать лет деятельности «Товарищества нефтяного производства братьев Нобель». 1879–1909. — СПб., 1914.

[14] *Гараевская И. А.* Русский нефтепромышленник Виктор Иванович Рагозин // Нефтяное хозяйство. — 1999. — № 4. — С. 54–56.

В этом же году инженер В. Г. Шухов, будучи студентом Императорского Московского технического училища (в настоящее время МГТУ им. Н. Э. Баумана), разработал паровую форсунку для сжигания жидкого топлива[15]. Изобретение получило широкое распространение, позволив применять в качестве топлива мазут, ранее считавшийся отходом нефтепереработки. В 1879 г. основано «Товарищество нефтяного производства братьев Нобель», ставшее крупной российской нефтяной компанией, создавшей собственную транспортную и сбытовую сеть, включавшую нефтепроводы, танкеры, вагоны-цистерны и нефтебазы с причалами и железнодорожными ветками[16].

Зарождение нефтеперерабатывающей промышленности в мире

В США первый нефтеперерабатывающий завод, производящий осветительный керосин, был построен Самуэлем Киром в 1853 г. в Питтсбурге[17]. В 1859 г. на этом заводе была переработана первая партия нефти из скважины Эдвина Дрейка. Описанные в литературе XIX в.[18] процессы и аппараты для переработки нефти в целом аналогичны технологиям, применявшимся на заводах по получению осветительных масел в Баку.

Развитие автомобиле- и авиастроения, металлургии, энергетики вызвало спрос на моторные топлива, смазочные масла, кокс, битум, котельные топлива, побудивший развитие технологий производства этих нефтепродуктов, прежде всего в США и Европе.

Зарождение газоперерабатывающей промышленности в России

Впервые природный газ для технологических целей был применен в 1837 г. в Баку, где по проекту горного инженера Н. И. Воскобойникова был построен опытный завод, на котором для нагревания перегонных кубов в качестве топлива использовался природный газ. В 60-е гг. XIX в. на нефтеперегонном заводе В. А. Кокорева природный газ применялся как для нагрева сырья, так и для освещения жилых и производственных зданий.

Регулирование добычи природного газа было впервые законодательно закреплено в 1907 г. Положением Совета Министров № 53 ст. 334 «О разрешении нефтепромышленникам, получившим в пределах Апшеронского полуострова, на основании временных правил 14 мая 1900 г., участки под разведку и добычу нефти, заниматься на сих участках добычей также и углеводородного газа»[19].

---

[15] *Лескова Н.* Человек-фабрика // Наука и жизнь. — 2013. — № 12. — С. 96–109.

[16] *Шилов А. В.* Товарищество нефтяного производства братьев Нобель и становление системы нефтепродуктообеспечения на Урале // Вестник Пермского ун-та. Сер.: История. — 2005. — № 5. — С. 108–114.

[17] Greater Pittsburgh and Allegheny County, past, present, future. — Pittsburgh : American Manufacturer and Iron World, 1901.

[18] *Wright W.* The Oil Regions of Pennsylvania. — New York : Harper & Brothers, 1865.

[19] Горный журнал. — 1908. — Т. 2, № 6. — С. 87.

В 1924 г. в Грозном пущен абсорбционный газолиновый завод, на котором из попутного нефтяного газа получали газовый бензин. К 1930 г. на Северном Кавказе работало пять газолиновых заводов суммарной мощностью более 200 млн м^3 в год. Развитие технологий извлечения газового бензина из попутного нефтяного газа шло по пути от компримирования с водяным охлаждением и сепарацией до масляной абсорбции.

В 1930 г. в Майкопе был построен сажевый завод мощностью 425 тыс. т сажи в год. Майкопский завод имел 20 камер сжигания, в качестве сырья использовался попутный нефтяной газ.

В 1932 г. на территории Мельниковского газового месторождения сооружена опытная гелиевая установка.

В 1940-е гг. во время Великой Отечественной войны в республику Коми было эвакуировано майкопское сажевое производство, которое легло в основу первого современного российского газоперерабатывающего завода — Сосногорского ГПЗ. В связи с увеличением потребности в моторных топливах возникла тенденция совершенствования процессов газопереработки и более глубокого извлечения пропана, бутанов и газового бензина.

С 1950-х гг. развитие газопереработки пошло по двум самостоятельным направлениям: переработка природного газа и газового конденсата и переработка попутного нефтяного газа.

Зарождение газоперерабатывающей промышленности в мире

Начало мировой истории развития технологий переработки углеводородных газов связано с появлением задачи утилизации больших объемов попутных нефтяных газов в связи с бурным ростом нефтяной промышленности в США в 20-х гг. XX в. Первым этапом развития мировой газопереработки являлось строительство газобензиновых заводов. За последующий столетний период мировая газоперерабатывающая промышленность прошла несколько этапов развития технологий от извлечения из природного и попутного нефтяного газа бензиновых фракций, сжиженных газов, этановой фракции, гелия до современных наукоемких газохимических процессов.

ЭВОЛЮЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Эволюция технологий нефтеперерабатывающей промышленности

Начало следующего этапа развития нефтепереработки вызвано изобретением двигателя внутреннего сгорания и появлением автомобилестроения в конце XIX — начале XX в. Появление нового рынка топлива для внедряемых двигателей — бензина — обеспечило бурный рост нефтяной промышленности. Если раньше сырая нефть подвергалась только атмосферной перегонке с отделением керосина, а бензин был ненужным побочным продуктом, который

уничтожали, то теперь бензин стал целевым продуктом, а роль осветительного керосина стала неуклонно снижаться[20]. Возрастающая потребность в новом нефтяном продукте привела к необходимости создания новых способов переработки нефти. Такими процессами стали вакуумная перегонка нефти и термический крекинг.

Термический крекинг нефтяных фракций (обычно тяжелого остатка вакуумной перегонки нефти — гудрона) проводится при температурах до 500° С и давлениях до 3 МПа с получением легких продуктов, в частности бензина, в результате разрыва С-С связей молекул углеводородов. Применялся также процесс так называемого висбрекинга (от *англ.* viscosity breaker), предназначенный для снижения вязкости тяжелого остатка для последующего использования, например, в качестве котельного топлива. Стоит отметить, что первый патент от 1891 г., заложивший основные технические решения процесса термического крекинга, принадлежит русским инженерам В. Г. Шухову и С. П. Гаврилову. Однако промышленного применения патент в то время не получил из-за отсутствия спроса на бензин. В США в связи с бурным развитием автомобильной промышленности в 1913 г. был разработан и запатентован аналогичный процесс термического крекинга нефти под давлением с получением бензина, названный по имени автора «процесс Бартона»[21]. В Советском Союзе первые импортные крекинг-установки стали применяться с 1928 г. Развитие ранних технологий производства бензина сопровождалось разработкой методов оценки его свойств, например, детонационной стойкости — октанового числа, и созданием добавок, повышающих октановое число — тетраэтилсвинца. На то время октановые числа производимых бензинов достигали значения 70 пунктов (далее — п.)[22]. Еще более резко потребность в бензине возросла перед Первой мировой войной в связи с развитием авиации.

Развитие двигателей внутреннего сгорания в результате возрастающей конкуренции производителей автомобилей, появление более продвинутых авиационных двигателей привели к повышению требований по детонационной стойкости бензина, закрепленных в 1940-х гг.[23] Прямогонный бензин и бензин термического крекинга больше не могли удовлетворять по качеству выросшим требованиям, и разработка методов получения высокооктановых химически стабильных бензинов стала насущной необходимостью. С конца 30-х гг. XX в. в нефтеперерабатывающую промышленность активно внедряются каталитические процессы. Из них наибольшее распространение получил каталитический крекинг.

Идея применения катализаторов для осуществления крекинга в более мягких температурных условиях, чем чисто термическим путем, возникла

---

[20] *Moseley C. G.* Eugene Houdry, catalytic cracking and World War II aviation gasoline // J. Chem. Educ. — 1984. — Vol. 61. — P. 655.

[21] *Giddens P. H.* Standard Oil Company (Indiana): Oil Pioneer of the Middle West. — 1955. — P. 167–168.

[22] *Забрянский Е. И.*, *Зарубин А. П.* Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив (методы определения). — М. : Химия, 1974.

[23] *Owen E. W.* Trek of the Oil Finders...

давно. Известны, например, работы академика Н. Д. Зелинского в России и инженера МакАфи в США, которые в качестве катализатора применяли безводный хлорид алюминия; на основе этих работ еще в 1919–1920 гг. была создана опытная установка по получению бензина в очень мягких условиях, при температурном режиме примерно 200° С[24]. Однако процесс сопровождался большими потерями катализатора вследствие образования его комплексных соединений с углеводородами и, кроме того, характеризовался длительным временем реакции. Указанные недостатки явились препятствием для промышленного внедрения. Промышленный процесс каталитического крекинга разработан французским инженером Э. Гудри в 1933 г. и внедрен в конце 1930-х — начале 1940-х гг. В данном процессе превращение нефтяного сырья осуществлялось при температурах 430–480° С в неподвижном слое катализатора, в качестве которого на данном этапе использовали природные глины, по химическому составу являющиеся алюмосиликатами. Глины перед применением обрабатывались серной кислотой[25]. В 1937 г. компания «Сан Ойл» строит установку каталитического крекинга с неподвижным слоем катализатора на заводе в штате Пенсильвания. Несколькими годами позже были введены в эксплуатацию более совершенные установки с движущимся слоем катализатора (технологии «Thermofor catalytic cracking» и «Houdryflow catalytic cracking» 1942 г., отечественная установка 43-102 «ГрозНИИ» 1946 г. и другие)[26]. Работы Гудри и других исследователей дали громадный импульс технологии нефтепереработки. Процесс каталитического крекинга позволял получать более 30 % бензина из керосино-газойлевой фракции, причем бензин характеризовался более высокой детонационной стойкостью и химической стабильностью, полностью удовлетворяя требованиям авиационных двигателей того времени. Каталитический крекинг сыграл ключевую роль во время Второй мировой войны, обеспечив массовое производство высокооктанового авиационного топлива[27]. Дальнейшая история процесса насыщена модификациями и улучшениями, ни один процесс в нефтепереработке не претерпел столь значительных изменений от момента создания и до сегодняшнего дня. Одним из ключевых событий, которое привело к революции в технологии каталитического крекинга, стало открытие в 1960 г. каталитической активности синтетических цеолитов (кристаллических алюмосиликатов) и разработка на их основе высокоактивных, стабильных и селективных катализаторов крекинга. Внедрение последних, начиная с 1968 г. в США и СССР, позволило существенно увеличить выработку ценных продуктов (компонентов топлив и сырья для нефтехимии) и привело

[24] *Buonora P. T.* Almer McDuffie McAfee (1886–1972): Commercial catalytic cracking pioneer // Bull. Hist. Chem. — 1998. — Vol. 21. — P. 12–18.

[25] Oil & Gas Journal. — 1938. — Vol. 18/XI. — P. 95.

[26] Encyclopedia of Chemical Processing and Design / ed. by J. J. McKetta. — Vol. 13 : Cracking, Catalytic to Crystallization. — Marcel Dekker Inc., 1981.

[27] *Агафонов А. Ф., Соскинд Д. М., Абаева Б. Т.* Опыт эксплуатации и пути реконструкции установок каталитического крекинга с шариковым катализатором // Химия и технология топлив и масел. — 1959. — № 4. — С. 34.

к созданию принципиально нового типа химических реакторов с восходящим потоком сырья и катализатора (лифт-реакторов)[28].

Разработка и промышленное внедрение процесса каталитического риформинга (переработка низкооктановых бензиновых фракций нефти в высокооктановые продукты — «риформаты») приходятся примерно на тот же временно́й интервал, что и становление каталитического крекинга. Химизм процесса риформинга заключается в превращении циклических и линейных углеводородов в ароматические. Дегидрирование шестичленных циклоалканов с образованием ароматических продуктов в присутствии никеля и металлов платиновой группы при 300° С открыто Н. Д. Зелинским в 1911 г.[29] Превращение линейных алканов в ароматические открыто одновременно несколькими советскими химиками — Б. А. Казанским, Б. Л. Молдавским, Г. Д. Камушером, В. И. Каржевым и А. Ф. Платэ на катализаторах, содержащих оксид хрома и платину, при температурах 300–470° С[30]. Первая промышленная установка каталитического риформинга разработана в 1940 г. В. Хэнзелом, работавшим в компании Universal Oil Products (UOP), с использованием платиносодержащего катализатора. В годы Второй мировой войны получаемый продукт активно использовался в качестве компонента авиационного бензина. В 1949 г. процесс риформинга компании UOP был модернизирован и получил название «платформинг»[31]. Процесс протекал при 450° С и повышенном давлении 5–6 МПа в реакторе с неподвижным слоем катализатора и позволял получать бензин с октановым числом до 100 п. В последующие годы нефтяными компаниями (Chevron, ExxonMobil, BP, UOP) было разработано множество модификаций процесса, включая создание новых катализаторов.

Другими процессами, первоначально возникшими для удовлетворения высокого спроса на высокооктановый бензин, являются изомеризация углеводородов и алкилирование — присоединение алкенов к насыщаемым и ароматическим углеводородам. Процесс изомеризации преследовал цель увеличения числа разветвленных соединений в легчайших бензиновых фракциях. Реакция алкилирования изобутана алкенами изучена в 1932 г. русским химиком, работавшим на территории США и в результате внесшим крупнейший вклад в американскую нефтехимию, В. Н. Ипатьевым, использовавшим в качестве катализатора хлорид алюминия[32]. В промышленность процесс алкилирования был внедрен с применением серной кислоты (в конце 1930-х гг.) и позднее

---

[28] Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / под ред. С. Н. Хаджиева. — М. : Химия, 1982.

[29] *Казанский Б. А.* Работы академика Н. Д. Зелинского и его школы в области химии углеводородов и органического катализа // Ученые записки МГУ. — Вып. 175. — М., 1956.

[30] *Казанский Б. А.* Каталитические превращения углеводородов (Сборник избранных трудов). — М. : Наука, 1968.

[31] Patent No. 2479110 U. S. Process of reforming a gasoline with an alumina-platinum-halogen catalyst / V. Hansel. — Patented August 16, 1949. — URL: https://patentimages.storage.googleapis.com/0e/cd/cc/1d796d70700be8/US2479110.pdf (accessed: 20.11.2021).

[32] *Ипатьев В. Н.* Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях: 1900–1933. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1936.

фтористого водорода (в 1942 г.) в качестве катализаторов. Интенсивное развитие нефтехимического синтеза с начала 1950-х гг. изменило приоритеты получения продуктов нефтепереработки: если ранее единственной целью было получение компонентов моторных топлив, то теперь актуальным стало получение сырья для последующих нужд химического синтеза. Так, термический крекинг начал применяться для получения сажевого сырья и α-олефинов для производства масел; каталитический риформинг стал средством получения индивидуальных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов); алкилирование бензола олефинами — для получения кумола (для последующего производства фенола и ацетона) и этилбензола (для получения стирола, ценного мономера).

Во второй половине XX в. по мере увеличения объемов добычи нефти возрастает доля низкокачественной тяжелой и сернистой нефти. Переработка такого сырья вызывает трудности, связанные с низким выходом и качеством получаемых продуктов, а также коррозией аппаратуры. Необходимость доведения нефтяного сырья до должного качества привела к широкому развитию гидрогенизационных или термогидрокаталитических процессов. Эти технологии переработки нефтяного сырья подразумевают повышенную температуру и давление в среде водорода и присутствие катализатора. С 1959 г. на нефтеперерабатывающих заводах появляется процесс гидрокрекинга, позволивший достаточно экономично получать из низкокачественного тяжелого нефтяного сырья дизельные и реактивные топлива, бензин и малосернистое котельное топливо[33].

На конец XX — начало XXI в. технологии нефтепереработки представляют собой целый комплекс различных процессов, в том числе и специфических, не описанных здесь подробно процессов коксования, производства битумов, масел и смазочных материалов, гидроочистки сырья, а также модификации стандартных процессов. Также современный нефтеперерабатывающий завод должен обеспечивать гибкость производства, чтобы соответствовать постоянно изменяющемуся рынку углеводородного сырья и продуктов. Так, например, отказ от тетраэтилсвинца в качестве высокооктановой добавки к бензину, инициированный в 1975 г., поставил перед необходимостью производства дополнительного количества высокооктановых компонентов топлива за счет более эффективного производства риформата и продуктов изомеризации, а также бутиленов для синтеза менее токсичных октановых добавок (метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) и пр.). Развивающаяся полимерная промышленность явилась причиной неуклонно растущего спроса на мономеры — низкомолекулярные олефины; это поставило перед нефтепереработкой задачу максимизации получения из нефти этилена, пропилена и бутиленов, что было достигнуто с помощью процесса пиролиза углеводородов и модификацией режима каталитического крекинга.

[33] *Scherzer J., Gruia A. J.* Hydrocracking Science and Technology. — 1st ed. — New York ; Basel : CRC Press, 1996.

Целью современного нефтяного завода является достижение максимальной глубины переработки нефти, другими словами, максимальное извлечение широкого спектра ценных продуктов и минимизация полученного малоценного остатка (топочного мазута), а не получение исключительно бензина, как это было около ста лет назад. В наше время пальма первенства по средней в стране достигнутой глубине переработки нефти принадлежит США, существенно опережающими Россию. Отставание отечественной нефтепереработки связывают с тяжелым периодом развала Советского Союза, после которого Российской Федерации достались морально и физически устаревшие заводы, а подавляющее большинство новых заводов, построенных СССР в 1970–1980-е гг., располагалось в союзных республиках[34]. Тем не менее в России отмечается рост глубины переработки нефтяного сырья, и значительные средства выделяются на реконструкцию существующих и создание новых установок.

Исторический цикл развития нефтеперерабатывающей промышленности, включающий научно-технический, технико-экономический, экономико-социальный и социально-регуляторный этапы, хорошо просматривается на примере поступательных изменений в технологии производства автомобильных бензинов и последовательного ужесточения регулирующих требований к их характеристикам (табл. 1). Если принять за исходный ориентир сложившуюся в первые десятилетия XX в. ситуацию, когда с увеличением мощности и топливной экономичности двигателей внутреннего сгорания возникла задача получения высокооктанового топлива, которая была решена путем применения в качестве антидетонационной добавки тетраэтилсвинца (ТЭС), то следующий цикл включал широкое применение ТЭС при производстве бензинов, получивших название «этилированные», что вызвало значительный технико-экономический эффект. Однако в связи с тем, что свинец не участвует в природном круговороте веществ и аккумулируется в биосфере, а сам ТЭС является нейротоксичным ядом и канцерогеном, в течение третьего этапа происходило накопление и изучение данных о негативном воздействии продуктов сгорания ТЭС на здоровье человека и окружающую среду, а также привлекалось внимание общественности к этой проблеме. Кроме того, использование этилированных бензинов приводило к выходу из строя системы нейтрализации отработанных газов автомобиля. Заключительная фаза цикла пришлась на период 1970–1990-х гг. и соответствовала поэтапному запрету этилированных автомобильных бензинов в большинстве стран мира. Запрет ТЭС привел к первой фазе нового цикла развития технологии производства бензинов, включающего поиск путей возмещения объемов производства высокооктановых компонентов топлив. Ввод новых мощностей вторичных процессов нефтепереработки и применение новых высокоэффективных антидетонационных присадок, добавок и компонентов, прежде всего МТБЭ, явились решением возникшей проблемы. Широкое применение бензинов,

[34] *Капустин В. М.* Проблемы развития нефтепереработки в России // Нефть и капитал. — 2006. — URL: http://www.oilcapital.ru/technologies/2006/10/061059_98699.shtml (дата обращения: 10.11.2021).

содержащих МТБЭ, позволило существенно повысить мощностные, экономические и экологические характеристики двигателей внутреннего сгорания. Однако в 2000-е гг. в США было обнаружено наличие МТБЭ в источниках водоснабжения в результате утечек бензина из подземных резервуаров и попадания эфира в водозаборные скважины, что привело к началу поэтапного запрета продажи бензина, содержащего МТБЭ. В настоящее время использование МТБЭ в качестве компонента автомобильного бензина полностью прекращено в США и ограничено в Канаде, Японии и ряде стран Евросоюза, что соответствует четвертому социально-регуляторному этапу.

Таблица 1. Основные этапы развития технологий производства высокооктановых автомобильных бензинов

Научно-технический этап	Технико-экономический этап	Экономико-социальный этап	Социально-регуляторный этап
Открытие антидетонационных свойств ТЭС	Широкое применение ТЭС в качестве антидетонационной добавки к бензинам	Общественное внимание к экологическим проблемам применения ТЭС	Запрет ТЭС
Замена ТЭС на МТБЭ	Широкое применение МТБЭ в качестве компонента бензинов	Общественное внимание к экологическим проблемам применения МТБЭ	Начало запрета МТБЭ

Эволюция газоперерабатывающей промышленности

Переход газопереработки на новый этап развития после так называемой «эры газового бензина» сформировался в середине 1950-х гг. Этот период, когда с освоением месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной области газопереработка выделилась в два самостоятельных направления (переработка природного и попутного нефтяного газов), назван «эрой сжиженных газов». Централизованная переработка попутного нефтяного газа в России началась в 1956 г. с пуском первых очередей Миннибаевского и Туймазинского заводов в республиках Татарстан и Башкортостан. К задачам газопереработки, помимо получения газового бензина, добавились подготовка газа к транспортированию, а также производство сжиженных газов, серы. В целях извлечения из газа жидких углеводородов и влаги была разработана технология низкотемпературной сепарации газа методом однократной конденсации при температурах от –10 до –25° С с применением ингибиторов гидратообразования.

Развитие нефтехимической промышленности привело к резкому увеличению потребности в этане и развитию технологий его извлечения на газоперерабатывающих заводах; период 1960–1970-х гг. получил название «эра этана». Для увеличения степени извлечения из сырьевого газа этана — ценного пиролизного сырья — был осуществлен переход на низкотемпературные процессы:

низкотемпературную абсорбцию и низкотемпературную конденсацию. В этот период введены в эксплуатацию ГПЗ, перерабатывающие попутный нефтяной газ, в Поволжье (Нефтегорский, Отрадненский, Коробковский), в Предуралье (Пермский, Шкаповский), на Северном Кавказе (Грозненский, Нефтекумский, Вознесенский).

В 1970–1980-е гг. прослеживается переход газовой отрасли к наиболее полному и квалифицированному использованию всех компонентов сырьевого газа. При освоении нефтяных месторождений Тюменской области построены Нижневартовский, Сургутский, Белозерный, Губкинский, Муравленковский, Локосовский, Красноленинский ГПЗ в Западной Сибири. С вводом в эксплуатацию Оренбургского серогазоконденсатного месторождения и пуском Оренбургского ГПЗ в 1974 г. началась крупнотоннажная переработка природного газа. В настоящее время Оренбургский комплекс включает три очереди газопереработки по 15 млрд м^3 в год, а также единственный на сегодняшний день в России гелиевый завод. В 1986 г. введен в эксплуатацию Астраханский ГПЗ, перерабатывающий 12 млрд м^3 высокосернистого природного газа и 3 млн т газового конденсата в год. Перед газоперерабатывающими предприятиями были поставлены новые задачи по подготовке газа к транспортированию, которые уже невозможно было решить с использованием традиционных на тот период низкотемпературных процессов. Были внедрены новые технологии гликолевой и адсорбционной осушки газов. Товарная продукция ГПЗ включала подготовленный к транспортированию газ высокого давления, широкую фракцию углеводородных газов, стабильный конденсат, сжиженные газы, гелий, серу.

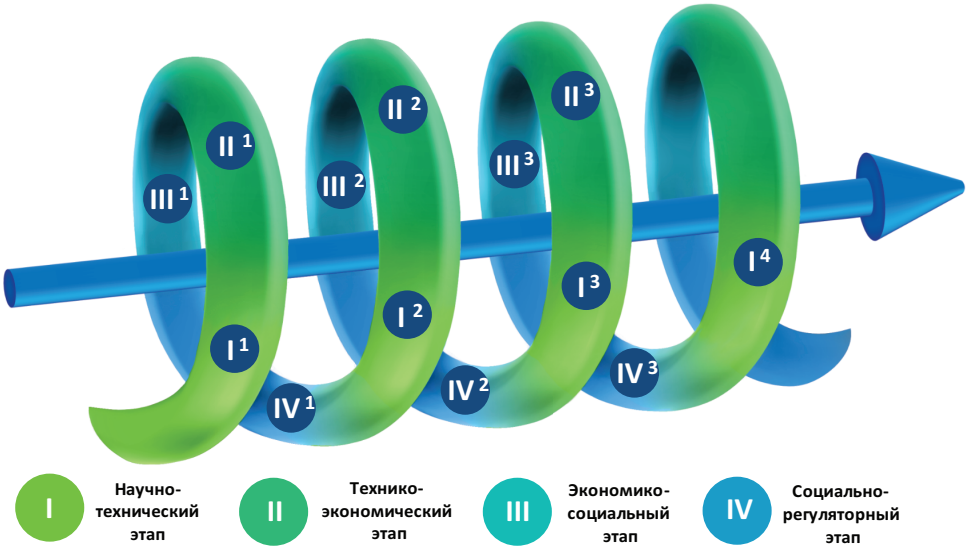
В 1990-е гг. пущен Зайковский ГПЗ в Оренбургской области, построены промысловые установки по переработке попутного нефтяного газа на месторождениях.

Самым новым газоперерабатывающим предприятием России является Южно-Приобский ГПЗ в Тюменской области, введенный в эксплуатацию в 2015 г.

В последние десятилетия наблюдается увеличение доли сжиженного природного газа (СПГ) в мировом объеме потребления природного газа и рост мощностей производства СПГ. В настоящее время СПГ производится более чем в 15 странах, включая Россию. Технология сжижения природного газа основана на многоступенчатом сжатии с охлаждением с использованием дроссельных, турбодетандерных, турбинно-вихревых установок. Важным направлением развития переработки газа является внедрение газохимических процессов, в том числе технологий GTL (gas-to-liquids)[35], позволяющих получать из природного и попутного нефтяного газа синтетическое топливо, метанол, диметиловый эфир, синтетическую нефть. Строящийся Амурский ГПЗ проектной мощностью 42 млрд м^3 природного газа в год станет крупнейшим в России и вторым по мощности в мире предприятием.

[35] См. подробнее наст. изд., с. 248–250.

Таким образом, в развитии технологий газопереработки также прослеживаются несколько циклов, каждый из которых проходит четыре этапа, которым соответствуют потребность в новом продукте, необходимость разработки или совершенствования технологии его получения, ее внедрение и широкое распространение (рис. 1).



I¹ – разработка первых процессов переработки ПГ и ПНГ: компримирования, сепарации, масляной абсорбции

II¹ – широкое распространение технологий извлечения газового бензина

III¹ – рост потребности в природном газе, моторных топливах, сжиженных углеводородных газах

IV¹ – необходимость в углублении извлечения газового бензина, углеводородов C_3–C_4

I² – разработка процесса низкотемпературной сепарации

II² – широкое распространение более совершенных технологий извлечения газового бензина, сжиженных газов, серы

III² – рост спроса на этан в связи с развитием нефтехимической промышленности

IV² – необходимость в совершенствовании технологий извлечения этана и более тяжелых углеводородов

I³ – разработка процессов низкотемпературной абсорбции и низкотемпературной конденсации

II³ – широкое распространение более совершенных технологий извлечения этана и более тяжелых углеводородных газов

III³ – потребность в расширении сырьевой базы получения нефтепродуктов; осознание ограниченности природных ресурсов

IV³ – необходимость в развитии газохимических процессов

I⁴ – разработка и совершенствование GTL-технологий

Рис. 1. Эволюция технологий газопереработки

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ НЕФТЕ- И ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

Технологии нефтепереработки

Нефть представляет собой сложную смесь большого количества компонентов с различной молекулярной массой, кипящих в очень широком интервале температур — от 30 до 700° С. Кроме углеводородов в нефти содержатся неуглеводородные компоненты — асфальто-смолистые вещества, сернистые, азотистые и кислородсодержащие соединения. Разумеется, для эффективной переработки настолько сложной смеси компонентов применяют целый набор технологий, составляющих вместе схему комплексной переработки нефти (рис. 2).

Нефтяные фракции различаются между собой температурами кипения. В таблице 2 приведены наиболее часто используемые интервалы кипения для различных фракций.

Таблица 2. Температурный интервал кипения различных фракций

Фракция	Температура начала кипения, °С	Температура конца кипения, °С	Применение фракции	Содержание в нефти (примерное)
Бензиновая	25–30	180–200	Топливо для поршневых двигателей с воспламенением от искры	15–20
Керосиновая	150–180	240–250	Топливо для турбореактивных двигателей	15–20
Дизельная	180–220 (зимняя)/ 220–250 (летняя)	320–340 (зимняя)/ 340–360 (летняя)	Топливо для поршневых двигателей с воспламенением от сжатия	15–20
Масляная	350–360	520–550	Сырье для производства масел и парафинов, сырье для установок глубокой переработки нефти в топливо	20–25
Гудрон	520–550		Сырье для производства масел и битумов, сырье для установок глубокой переработки нефти в топливо	20–25

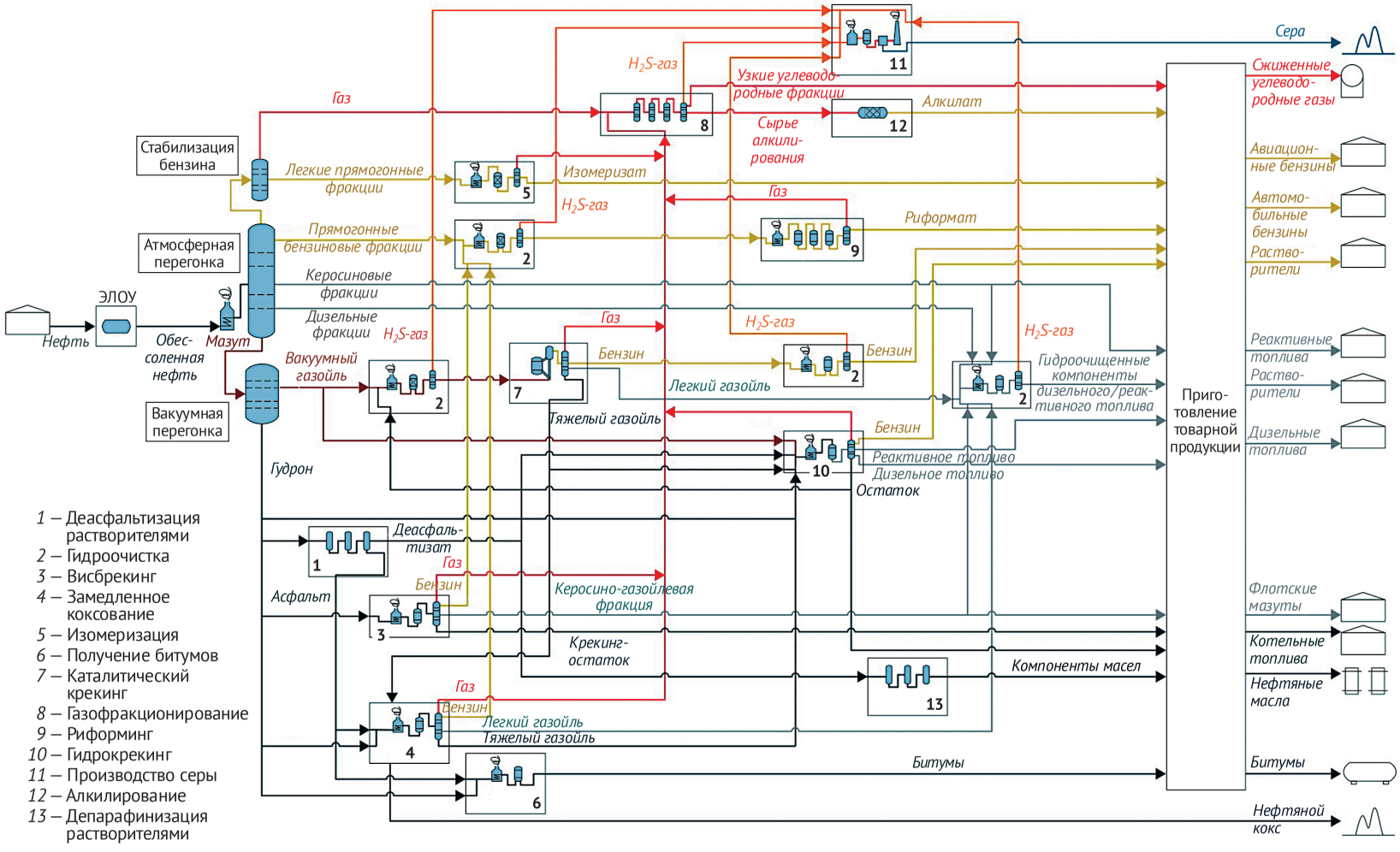


Рис. 2. Принципиальная схема нефтеперерабатывающего завода

Перед тем как подвергнуться переработке, нефть должна быть доставлена от места добычи до завода-потребителя. Добываемая из скважин нефть содержит значительное количество растворенного в ней газа (до 300 нм^3/т нефти) органического и неорганического (сероводород, углекислый газ) происхождения, а также воды (200–300 кг/т) с минеральными солями (10–15 кг/т) в виде эмульсии. Эти примеси могут стать источником проблем при транспортировке нефти: коррозия и выход из строя аппаратуры, воздушные пробки в трубопроводах в результате выделяющегося растворенного нефтяного газа. Поэтому после добычи производится подготовка нефти, включающая следующие стадии:

1) удаление растворенных газов (попутных нефтяных газов), называемое стабилизацией нефти;
2) обессоливание нефти;
3) обезвоживание нефти.

Стабилизация нефти заключается в десорбции растворенных в ней газов путем однократного или многократного испарения при понижении давления. В случае необходимости достижения особо низкого количества растворенных в нефти газов (менее 1,5 мас. %) применяются специальные установки стабилизации, включающие в свой состав ректификационные колонны. Обессоливание и обезвоживание нефти происходит на промысловых установках подготовки и непосредственно на нефтеперерабатывающих заводах. Для обессоливания и обезвоживания нефтяных эмульсий используются механические (отстаивание), термические (нагревание), химические (применение поверхностно-активных веществ (ПАВ), разрушающих эмульсию) и электрические методы, а также их комбинации. Электрический метод заключается в применении электротермохимического удаления солей и воды на установках электрообессоливания и обезвоживания (ЭЛОУ), где в специальных аппаратах нефтяная эмульсия подвергается воздействию переменного тока напряжением 30–45 кВт, в результате чего происходит передвижение и слипание капель воды, содержащих соли, и их отделение от нефти. После установок ЭЛОУ масса воды и растворенных в ней солей в составе нефти снижается в 8–10 раз.

После вышеописанных процессов подготовленная нефть может быть транспортирована на завод. Современные методы доставки нефти используют различные виды транспорта — трубопроводный, железнодорожный, водный и в некоторых случаях автомобильный. В России транспортировка нефти в основном осуществляется именно трубопроводным транспортом — по нефтепроводам, позволяющим снабжать большим количеством сырья отдаленные от месторождений регионы при низкой себестоимости перекачки.

Нефть, пришедшая на нефтеперерабатывающий завод, проходит дополнительную стадию обезвоживания и обессоливания. Процессы переработки нефти принято классифицировать на первичные и вторичные. Первичная переработка включает в себя физическое разделение компонентов нефти без протекания химических превращений. Сюда входят как этапы стабилизации, обезвоживания и обессоливания нефти, так и последующие атмосферная и вакуумная перегонка, вторичная перегонка бензина и дизельного топлива. Разделение нефти на фракции осуществляется с применением специальных аппаратов,

называемых ректификационными колоннами, обеспечивающими эффективное и четкое разделение компонентов нефти. Перегонка нефти в настоящее время производится на трубчатых установках (соответственно, атмосферных и вакуумных). При перегонке при атмосферном давлении выделяют так называемые «светлые фракции» — бензиновую, керосиновую и дизельную. Остатком атмосферной перегонки является мазут, который при вакуумной перегонке разделяют на газойлевые фракции и гудрон в остатке.

Полученные в результате первичной переработки нефтепродукты затем могут быть направлены на другие процессы, включающие химические превращения. Совокупность этих процессов названа вторичной переработкой нефти. Методы вторичной переработки, в свою очередь, подразделяются на две большие группы: термические и термокаталитические процессы (табл. 3). В результате совокупность процессов первичной и вторичной переработки нефти на сегодняшний день позволяет производить широкий спектр полезных продуктов: топлива, масла и смазочных материалы, сырье для производства полимеров, синтетические нити и ткани, одежда, даже косметические и парфюмерные товары и многое другое.

Таблица 3. Методы вторичной переработки нефти, их назначение

Название процесса		Назначение
Термические процессы	Висбрекинг	Получение котельного топлива из нефтяных остатков — гудронов
	Коксование	Получение из нефтяных остатков кокса — высокоуглеродистого продукта, применяемого в металлургии, производстве электродов и в качестве топлива
	Термический крекинг	Высокотемпературная переработка тяжелых фракций нефти с целью получения компонентов топлива (на сегодняшний день практически полностью вытеснен каталитическим крекингом)
Термокаталитические процессы	Каталитический крекинг	Получение из газойлевых фракций вакуумной перегонки нефти высокооктановых компонентов бензина и моторных топлив, а также легких олефинов (этилена, пропилена, бутиленов)
	Риформинг и изомеризация	Переработка низкооктановых бензиновых фракций, полученных в других процессах, в высокооктановые
	Алкилирование	Производство высокооктановых компонентов бензина — разветвленных углеводородов — из бутана и бутилена
	Совокупность гидрогенизационных процессов	Переработка тяжелых нефтяных фракций под давлением водорода для получения дополнительного количества более легких продуктов: газойлей, топлив и газа. Также важным применением является удаление примесей серы, кислорода и азота из нефтяных фракций для получения продуктов, соответствующих современным экологическим стандартам

При сопоставлении схем переработки углеводородного сырья используют индекс технологической сложности установок НПЗ (индекс Нельсона), который характеризует уровень мощностей глубокой переработки завода, потенциал добавленной стоимости его продукции. Довольно распространенной практикой становится применение индекса энергоэффективности Solomon EII для установки или НПЗ в целом, учитывающего такие показатели, как КПД печей, степень рекуперации тепла, показатели пара, эффективность теплообмена, потребление электроэнергии и пр.

По совокупности сырья и получаемых продуктов в структуре нефтеперерабатывающего завода можно выделить ряд блоков (рис. 3).

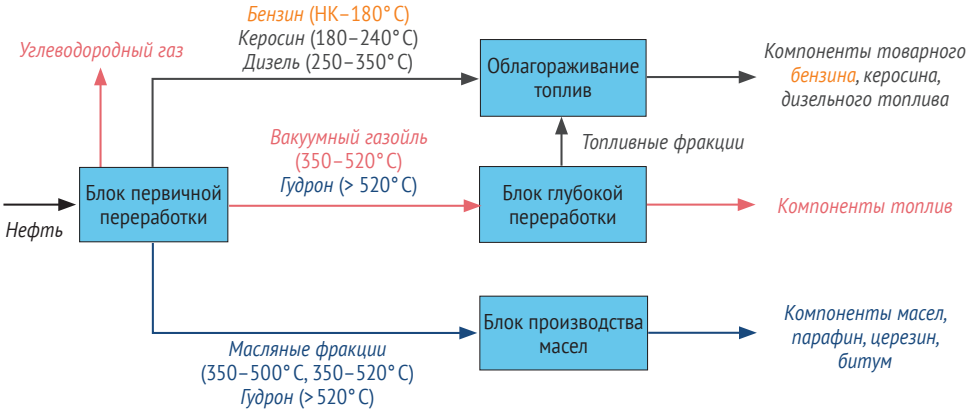


Рис. 3. Блочная схема нефтеперерабатывающего завода

Блок первичной переработки нефти

Поскольку к товарным нефтепродуктам (топлива, масла) предъявляются различные требования по температурам кипения, эксплуатационным свойствам, нефть на первом этапе переработки подвергают разделению на фракции (рис. 4). Процесс первичного разделения нефти на фракции является наиболее крупнотоннажным на заводах: общая мощность установок составляет свыше 4880 млн т/год, причем доля России составляет 6,7 %[36]. Разделение нефти на фракции осуществляется ректификацией — физическим процессом, сходным с испарением. Нефть нагревается до температуры 200–240° С и поступает в специальный аппарат — ректификационную колонну, в которой содержится 15–20 специальных контактных устройств — тарелок. На каждой тарелке осуществляется интенсивный контакт между образовавшимися в результате нагрева парами и жидкостью, благодаря чему жидкость обогащается наиболее высококипящими компонентами паровой фазы, а пар — наиболее низкокипящими компонентами жидкой фазы. При наличии температурного градиента

[36] BP Statistical Review of World Energy. — June 2018.

между тарелками осуществляется разделение углеводородов по высоте колонны, причем наиболее легкие фракции отбираются сверху колонны, наиболее тяжелые — снизу.

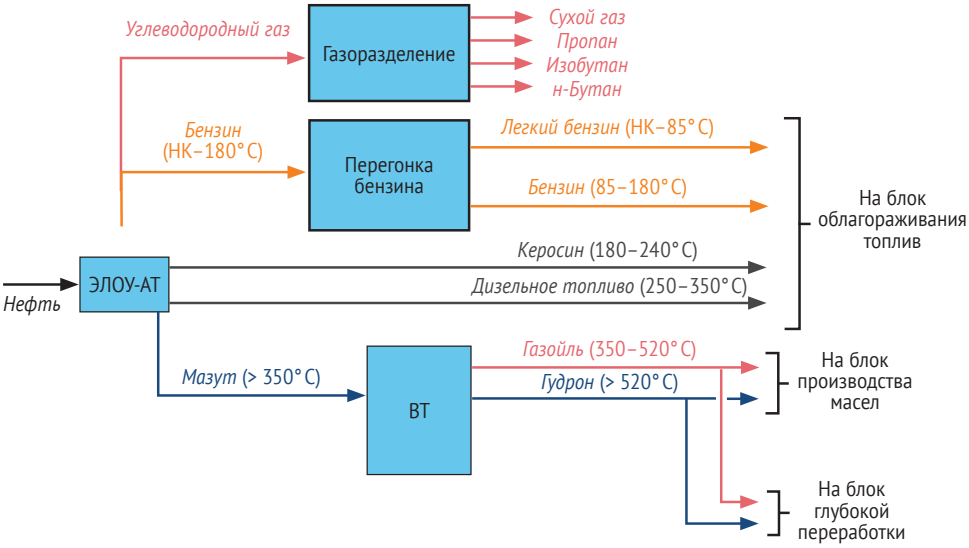


Рис. 4. Принципиальная схема первичной переработки нефти

Как правило, на установках первичной перегонки нефти имеется от 2 до 4 ректификационных колонн, работающих под небольшим избыточным давлением. В наиболее часто применяемой схеме первая колонна («отбензинивающая») служит для выделения из нефти газов и основной части бензина, вторая колонна («основная») применяется для выделения из нефти оставшегося бензина, керосиновой и дизельной фракции, а третья колонна («стриппинг») играет вспомогательную роль и служит для дополнительной очистки керосиновой и дизельной фракций от легких компонентов.

Наиболее тяжелым продуктом первичной («атмосферной») перегонки является мазут — нефтяной остаток с температурой начала кипения свыше 350–360° С. Дальнейшее его разделение на фракции при атмосферном давлении невозможно, так как при температуре более 370° С наблюдается интенсивное разложение углеводородов нефти. Для дальнейшего разделения мазута применяются вакуумные колонны, использующие явление понижения температуры кипения при понижении внешнего давления. Современные вакуумные колонны на установках первичной переработки нефти работают при остаточном давлении 15–30 мм рт. ст. (2–4 % от атмосферного). Благодаря такому низкому давлению вакуумная колонна работает в интервале температур 170–340° С, обеспечивая выделение масляной фракции, выкипающей в интервале 360–550° С (в пересчете на нормальные условия). На заводах топливного профиля выделяется одна масляная фракция, которая затем служит сырьем для процессов глубокой (деструктивной) переработки, на заводах масляного

профиля вместо одной фракции выделяется 3–4 с узким интервалом температур кипения (350–400° С, 400–450° С, 450–500° С, 500–550° С). Узкие масляные фракции используются далее для производства масел и парафинов.

На установках первичной переработки нефти также выделяется углеводородный газ, содержание которого в нефти достигает 5 %. Газ далее подвергается разделению в ректификационных колоннах на индивидуальные компоненты. Разделение осуществляется под давлением 1,0–2,5 МПа, что позволяет практически полностью его сжижить и обеспечить нужный температурный режим работы ректификационных колонн в интервале 25–70° С. В результате разделения из газа выделяют пропан, изобутан и бутан, которые применяются как исходное сырье для синтезов на нефтехимических заводах либо реализуются в виде сжиженного топлива для автомобилей, работающих на газе. Неразделенный газовый остаток («сухой газ»), содержащий этан и метан, используется как топливо для внутризаводских нужд.

Блок процессов облагораживания топлив

Фракции, выделяемые из нефти ректификацией при атмосферном давлении, — «прямогонные» фракции — не являются товарными продуктами. Бензиновые фракции имеют низкое октанового число (табл. 4), а керосиновая и дизельная фракции содержат большое количество сернистых соединений. Для доведения фракций до нужного качества применяют ряд процессов облагораживания.

Таблица 4. Октановое число различных бензиновых фракций

Бензины	Моторный метод	Исследовательский метод
Прямогонные фракции: – НК–62° С – НК–70° С – 62–105° С – НК–180° С	 72–74 69–72 54–58 44–48	 73–75 70–73 55–59 44–48
Катализат риформинга: – с периодической регенерацией – с непрерывной регенерацией	 83–87 86–90	 93–98 96–100
Алкилат	90–94	91–95
Рафинат производства ароматических углеводородов	50–60	51–60
Изомеризат установок изомеризации	86–88	88–90
Бензин термокрекинга и висбрекинга	67–70	70–73
Бензин коксования	65–67	68–71
Бензин каталитического крекинга	78–82	85–92
Бензин гидрокрекинга и гидроочистки	76–78	77–79

Проблема низкого октанового числа прямогонного бензина заключается в его составе. Принципиально есть пять классов углеводородов, содержащихся в нефтяных фракциях, — алканы линейного («нормального») строения (н-алканы), изомерные алканы (изоалканы), циклические алканы (нафтены), ароматические углеводороды и алкены (олефины). Эти углеводороды различаются по своему строению. Последний класс углеводородов содержится только в бензинах процессов глубокой переработки, а в прямогонных дистиллятах отсутствует. Все классы характеризуются своим интервалом октановых чисел (табл. 5), причем наиболее желательными компонентами бензинов являются изоалканы, арены и олефины.

Таблица 5. Октановое число различных групп углеводородов

Тип углеводородов	Октановое число	Примечания
н-Алканы	0–30	–
Изоалканы	85–100	–
Циклоалканы (нафтены)	75–85	–
Алкены (олефины)	85–95	Ухудшают стабильность топлива при хранении
Арены (ароматические углеводороды)	100–120	Вызывают повышенное нагарообразование в двигателе, выбросы канцерогенов
Простые эфиры (справочно)	110–130	–

Процессы облагораживания бензиновых фракций реализуют одну из реакций взаимного превращения классов углеводородов: изомеризация, алкилирование, риформинг (рис. 5).

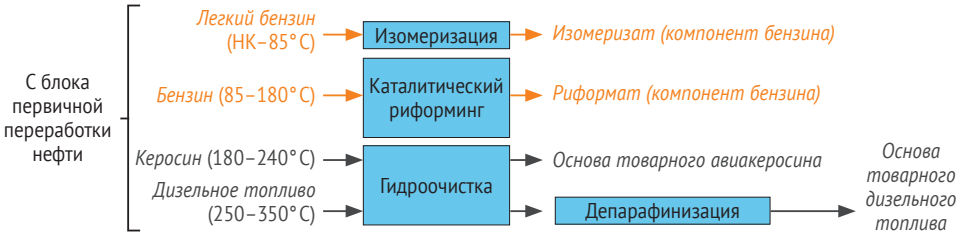


Рис. 5. Блок процессов облагораживания топлив

Процесс изомеризации заключается в превращении н-алканов в изоалканы и сопровождается значительным увеличением октанового числа фракции — с 60–65 до 82–85 п. Процесс протекает в интервале температур 120–200° С, давления 2,0–4,0 МПа и является каталитическим; в качестве катализаторов

применяются платиновые металлы, нанесенные на кислотный носитель (оксид алюминия, цеолиты, сульфатированные оксиды циркония). Вследствие имеющихся в настоящий момент принципиальных ограничений процесса сырьем его могут служить только легкие бензиновые фракции, содержащие углеводороды с 5 и 6 атомами углерода и выкипающие до 85° С.

Мировая мощность установок изомеризации превышает 74 млн т/год, в России функционирует 12 установок общей мощностью 0,96 млн т/год с тенденцией к расширению.

Каталитический риформинг — еще один распространенный процесс облагораживания бензиновых фракций. В нем протекают две реакции:

– дегидрирование нафтенов в арены;
– дегидроциклизация н-алканов в нафтены с последующим их дегидрированием.

В результате в составе бензина снижается содержание н-алканов и нафтенов и существенно возрастает доля ароматических углеводородов (до 60–65 мас. %). Октановое число бензина риформинга обычно составляет 95–97 п., а в ряде случаев может достигать 100 п. Процесс риформинга подобен процессу изомеризации, однако температура в риформинге существенно выше — 470–520° С. Кроме того, химизм процесса риформинга обусловливает образование большого количества водорода, используемого на заводах для гидрогенизационных процессов. Мощность установок риформинга в мире составляет около 600 млн т/год; в России функционирует 51 установка риформинга общей мощностью около 30 млн т/год.

Отрицательной стороной высокого содержания ароматических углеводородов является повышенная склонность к нагарообразованию у такого бензина, а также повышенный объем выбросов полиароматических углеводородов, являющихся канцерогенами. По этой причине содержание ароматических углеводородов в бензинах ограничивается на уровне 35 об. %.

Ряд установок риформинга как в нашей стране, так и за рубежом работают в режиме получения индивидуальных ароматических углеводородов. В этом случае установка дополняется узлом экстракции, в котором с помощью селективного экстрагента (сульфолан, этиленгликоли) выделяются ароматические углеводороды — бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, являющиеся важнейшим нефтехимическим сырьем. Остаток от экстракции (рафинат) применяется в качестве растворителя.

Облагораживание керосиновых и дизельных фракций (средних дистиллятов) требуется для удаления содержащихся в них сернистых соединений. Необходимость удаления серы из топлив диктуется экологическими соображениями: при сгорании в двигателе сера превращается в диоксид, который при попадании в атмосферу является причиной кислотных дождей.

Удаление серы из дистиллятов происходит в процессе гидроочистки. Гидроочистка — наиболее крупнотоннажный процесс облагораживания топлив; суммарная мировая мощность установок гидроочистки достигает 2,3 млрд т/год. В России функционирует свыше 50 установок гидроочистки общей мощностью около 108 млн т/год. В присутствии специальных катализаторов на основе

алюминия, никеля, кобальта, молибдена при температуре 360–380° С и в присутствии водорода происходит разрушение сернистых и азотистых соединений, нестойких в этих условиях, с образованием углеводородов, сероводорода и аммиака. Установки гидроочистки обеспечивают остаточное содержание серы в топливах на уровне не более 0,001 % (10 ppm), что удовлетворяет современным требованиям.

При необходимости производства арктического дизельного топлива с температурой застывания менее –45° С блок облагораживания дистиллятов часто дополняется также процессом депарафинизации. Снижение температуры застывания обеспечивается за счет удаления наиболее высокоплавких компонентов топлива — н-алканов. Существуют два способа удаления углеводородов данного типа из топлива — карбамидный и каталитический. В карбамидном способе топливо обрабатывается карбамидом, который образует комплексные соединения с н-алканами, легко отделяемые от топлива. Карбамидный комплекс (клатрат) после отделения разрушают с регенерацией карбамида и получением фракции жидких парафиновых углеводородов. Последние могут быть использованы для синтеза линейных α-олефинов (сырья для производства моющих средств) либо реализованы в качестве бытового топлива.

При каталитическом способе депарафинизации топливо подвергают гидрооблагораживанию в условиях, сходных с гидроочисткой, на катализаторах специального типа. При этом происходит превращение н-алканов в изоалканы с соответствующим понижением температуры застывания топлива.

Блок процессов глубокой переработки нефти

Глубина переработки нефти (а значит и коэффициент ее полезного использования) при первичной переработке обычно составляет не более 60–65 %. Для увеличения глубины переработки необходимо применение целого класса процессов, позволяющих превращать тяжелые нефтяные фракции — масляные фракции, мазут, гудрон — в моторные топлива и сырье для нефтехимии. При этом применяются особые подходы для дистиллятных (масляные) и остаточных (мазут, гудрон) фракций (рис. 6).

Для переработки дистиллятных фракций применяют каталитические процессы крекинга и гидрокрекинга. Сущность обоих процессов состоит в разрыве длинных молекул углеводородов тяжелых фракций с образованием более легких углеводородов бензинового и дизельного рядов. Катализатор, содержащий цеолиты типа Y и ZSM-5 в качестве кислотной основы, обеспечивает также протекание ряда реакций, приводящих к улучшению качества получаемых топлив — изомеризации, циклизации, дегидрирования.

Различие процессов — в их направленности. Каталитический крекинг направлен на синтез высокооктанового бензина и низших олефинов (пропилена, бутиленов), являющихся сырьем нефтехимических синтезов. Этому способствует катализатор с высоким содержанием цеолитов и высокая температура, вплоть до 540° С. В этих условиях выход олефинов составляет 12–15 %, а выход бензина с октановым числом 92 п. достигает 50–55 %.

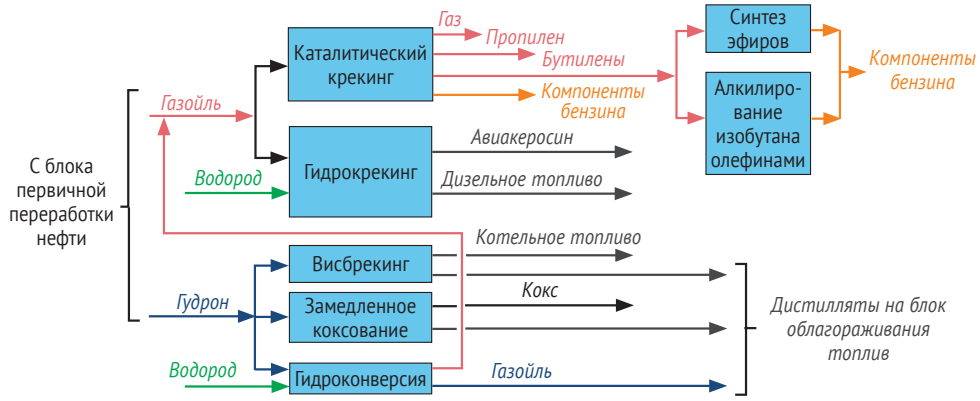


Рис. 6. Блок процессов глубокой переработки нефти

Каталитический крекинг — самый распространенный процесс глубокой переработки нефти; общая мощность установок достигает 840 млн т/год; в России функционирует 25 установок общей мощностью 25 млн т/год. Существуют отдельные модификации процесса крекинга, направленные на переработку остаточного сырья или на селективный синтез легких олефинов. В последнем случае выход олефинов возрастает до 38–42 % за счет уменьшения выхода бензина.

Гидрокрекинг направлен, в основном, на получение высококачественного керосина и дизельного топлива. Катализаторы гидрокрекинга, помимо кислотной основы, содержат гидрирующие компоненты, позволяющие превращать олефиновые и часть ароматических углеводородов в алканы и нафтены, соответственно, что существенно улучшает качество топлив. Процесс протекает при температуре 380–420° С и давлении 14–17 МПа в зависимости от качества сырья. Жесткие условия процесса компенсируются высоким качеством продуктов. Возможность получения авиакеросина и дизельного топлива с высокими экологическими и эксплуатационными характеристиками обусловливает широкую распространенность процесса: суммарная мощность установок гидрокрекинга вакуумного газойля составляет 277 млн т/год. В России работают 4 установки гидрокрекинга мощностью около 10 млн т/год.

Развитие технологии каталитического крекинга, повышение выхода низших олефинов обеспечили сырьевую базу для ряда процессов синтеза высокооктановых компонентов бензина. Исторически первый процесс такого рода — алкилирование изобутана бутиленами. В реакции алкилирования в присутствии кислотных катализаторов происходит соединение двух молекул с образованием изооктанов — углеводородов с очень высоким октановым числом. Бутилены для этого процесса поставляются с установок каталитического крекинга, а изобутан — с установок газоразделения в составе первичной переработки нефти.

В качестве катализаторов используются жидкие кислоты: серная и фтористоводородная. Серная кислота является дешевым и относительно безопасным катализатором, однако температура процесса в данном случае составляет –10–0° С, что вынуждает использовать холодильный цикл на установке.

Кроме того, в присутствии серной кислоты образуется значительное количество кислых отходов. Фтористоводородная кислота не обладает этими недостатками, но высокая коррозионная активность и крайняя токсичность данного катализатора приводят к необходимости использования специальных видов сталей, многократного резервирования систем безопасности, что увеличивает стоимость процесса и требует обеспечения высокой культуры труда. В настоящее время проводятся интенсивные разработки по замене жидких кислот на твердые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов.

Остаточное сырье (мазут, гудрон) требует иного подхода к глубокой переработке. Традиционно используются термические процессы — висбрекинг, замедленное коксование. Висбрекинг представляет собой процесс термической обработки остатков при температуре 440–500° С в течение 5–30 минут. При этом происходит частичное расщепление углеводородных компонентов гудрона, что приводит к снижению его вязкости и возможности дальнейшего использования в качестве компонента котельного топлива. Замедленное коксование подобно висбрекингу, однако протекает при более высоких температурах (490–520° С) и значительно большем времени реакции, которое достигает суток. За счет этого удается существенно повысить степень превращения сырья и получить бóльшее количество легких дистиллятов. Основным продуктом в процессе замедленного коксования является кокс, выход которого составляет до 35–40 %. Кокс может быть использован как топливо или, в случае применения специальных видов сырья, как материал для изготовления электродов для алюминиевой промышленности. Дистилляты, получаемые в процессах висбрекинга и коксования, имеют низкое качество и невысокую термическую стабильность, поэтому их подвергают гидрооблагораживанию.

Развитие каталитических процессов глубокой переработки нефтяных остатков (гидроконверсия) сдерживается жесткими условиями процесса, малым временем работы используемых катализаторов и невысокой достигаемой степенью превращения — около 60–65 %. В последнее время наметился прорыв в области гидроконверсии вследствие разработки наноразмерных катализаторов нового типа, диспергируемых непосредственно в реакционной среде. Использование такого подхода позволяет проводить процесс в мягких условиях — температура 420–440° С, давление 5–7 МПа. Степень превращения гудрона превышает 90 %; в качестве продуктов получаются дистилляты, по составу и качеству подобные прямогонным дистиллятам, что позволяет проводить их переработку на существующих установках: бензин и средние дистилляты направляются на установки облагораживания топлив, а вакуумная фракция — в процесс крекинга или гидрокрекинга.

Блок процессов производства масел

Смазочные масла — важнейший продукт современной нефтепереработки. Мировой спрос на смазочные масла составляет 35–37 млн т/год. Масляные фракции на первом этапе облагораживания подвергают селективной очистке (рис. 7). Цель очистки — удаление полициклических ароматических углеводородов,

смолисто-асфальтеновых веществ из масла, имеющих низкий индекс вязкости и ухудшающих термическую стабильность масла. Очистка производится путем экстракции данных компонентов селективным растворителем, в качестве которого в настоящее время применяют N-метилпирролидон. Выделяемый концентрат (экстракт) используется в качестве сырья для производства технического углерода, битумов либо как компонент котельного топлива. Целевой продукт — рафинат — направляется далее в процесс депарафинизации.

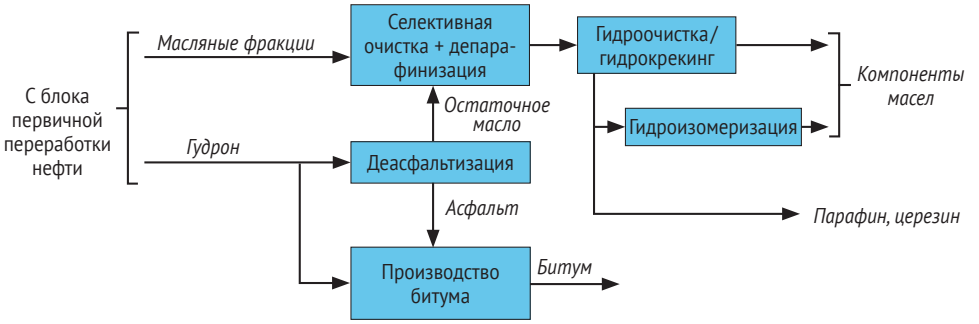


Рис. 7. Блок процессов производства масел

Назначение процесса депарафинизации масел, как и в случае топлив, состоит в снижении температуры застывания, что позволяет расширить температурный диапазон работы масла. В случае масел депарафинизация осуществляется чаще всего низкотемпературным способом. Масло смешивается с легкокипящим растворителем (смеси метилэтилкетон-толуол либо ацетон-толуол), после чего охлаждается до –35 — –45° С. В результате происходит кристаллизация н-алканов C_{20}–C_{30}, выделяемых из масла на специальных барабанных фильтрах. Депарафинированное масло поступает далее на финальную очистку, а парафин (концентрат н-алканов) после обезмасливания используется как товарный продукт.

Последний этап очистки масел и парафинов — гидрооблагораживание. Масла подвергаются гидроочистке, парафин — гидроизомеризации. В результате гидроочистки у масла улучшается цвет, значительно снижается содержание серы, азота и коксообразующих компонентов. В процессе гидроизомеризации парафинов на специальных катализаторах на основе сульфидов вольфрама протекает частичная изомеризация н-алканов в изоалканы, что позволяет получить из парафина дополнительное количество высокоиндексного масла и дизельного топлива.

Наиболее тяжелая фракция, получаемая при первичной переработке нефти — вакуумный остаток (гудрон), — также является сырьем масляного производства, так как она содержит до 40 % тяжелых углеводородов. Выделение этих углеводородов производится в процессе деасфальтизации, суть которого состоит в экстракции углеводородов жидким пропаном. В результате выделяются деасфальтизат, служащий основой для производства остаточных индустриальных масел, и асфальт — сырье для производства битума. Деасфальтизат далее подвергается очистке по схеме, аналогичной таковой для дистиллятных масляных фракций.

Производство битумов может быть реализовано двумя способами: глубоким отгоном масляных фракций из гудрона (остаточные битумы) либо окислением остаточных фракций кислородом воздуха — асфальтов, крекинг-остатков, экстрактов селективной очистки масел и их смесей (окисленные битумы). Кроме того, используют и компаундирование битумов, полученных с помощью разных процессов. Наиболее распространенный способ — продувка воздухом при температуре 180–300° С, в результате чего получается окисленный битум. Повсеместная распространенность такого битума определяется экономичностью аппаратов непрерывного действия, участвующих в процессе производства.

Технологии газопереработки

Современная газопереработка имеет следующие цели:

– доведение основной части газа до состояния, обеспечивающего возможность его экономичного транспорта на дальние расстояния до потребителей;
– удаление из сырьевого газа и утилизация кислых газов, паров воды, механических примесей, углеводородного конденсата;
– извлечение ценных углеводородов C_2–C_5 и более тяжелых бензиновых фракций, а также гелия.

Перечисленные цели достигаются применением в технологии газопереработки ряда процессов: физических (охлаждение, фильтрование), физико-химических (ректификация, абсорбция, адсорбция), химических (каталитическая очистка, окислительная конверсия сероводорода).

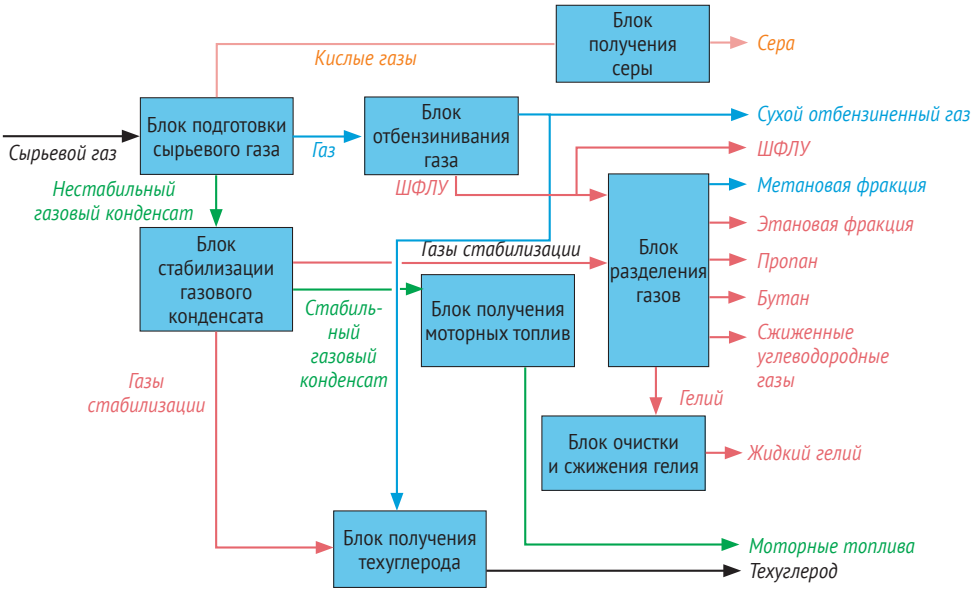


Рис. 8. Принципиальная схема газоперерабатывающего завода

Сухой отбензиненный газ (СОГ; компримированный природный газ, основным компонентом которого является метан) — газ, направляемый на транспортирование по магистральным трубопроводам.

Широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) — смесь углеводородов C_3–C_6, является сырьем для получения сжиженных углеводородных газов и нефтехимического производства.

Этановая фракция является ценным сырьем установок пиролиза или дегидрирования, на которых получают этилен — ценный базовый полупродукт нефтехимического производства.

Сжиженные углеводородные газы (СУГ; СНГ — сжиженный нефтяной газ, LPG — liquefied petroleum gas) — смесь пропана и бутанов, применяется в качестве газомоторного топлива, бытового топлива, сырья нефтехимического производства.

Стабильный газовый конденсат представляет собой аналог нефти и направляется на производство компонентов моторных топлив или продуктов нефтехимии.

Товарную серу выпускают в комовом, жидком, формованном виде и реализуют производителям серной кислоты, сероуглерода, целлюлозно-бумажной продукции, фармацевтических товаров.

Природный газ является промышленным источником гелия. Гелий находит широкое применение во многих областях науки и техники, а объемы и области его использования характеризуют уровень развития государства. Гелий используют при сварке металлов, приготовлении дыхательных смесей, в производстве сверхчистых и полупроводниковых материалов, в качестве газа-носителя в хроматографии, в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопии), для заполнения метеозондов как теплопроводную среду в атомных реакторах, для получения сверхнизких температур для сверхпроводящих систем.

Технический углерод (сажа) представляет собой частицы со средним диаметром 10–40 нм, в состав которых входит более 90 % углерода, содержащие также водород, кислород, минеральные примеси. Технический углерод применяется в качестве наполнителя в шинной, резинотехнической промышленности, при производстве угольных электродов, красок, в полиграфии.

На некоторых газоперерабатывающих предприятиях производят одоранты, предназначенные для добавления в природный газ и придания ему характерного запаха.

Сжиженный природный газ (СПГ, LNG — liquefied natural gas) — природный газ, переведенный в жидкое состояние при температурах ниже критической для облегчения транспортирования на рынки, отдаленные от месторождений и магистральных газопроводов. Сжиженный природный газ рассматривается как перспективный вид газомоторного топлива.

Сырьем газоперерабатывающих заводов является природный газ газовых либо газоконденсатных месторождений или попутный нефтяной газ. Газы чисто газовых месторождений состоят в основном из метана с невысоким

содержанием углеводородов C_2–C_4. Газы газоконденсатных месторождений отличаются повышенным содержанием углеводородов C_5+, которые конденсируются со снижением пластового давления. В отличие от природных газов, залегающих в недрах самостоятельно, попутные газы растворены в нефти и после извлечения содержат больше углеводородов C_2+, причем их состав может меняться со временем эксплуатации скважины: от более легких углеводородов в начальный период до более тяжелых по мере падения давления в скважине.

Добываемый на промысле природный (сырьевой) газ, помимо метана, может содержать механические примеси, влагу, углеводородные и неуглеводородные компоненты, требующие извлечения перед дальнейшим транспортированием с помощью различных технологий переработки газа.

Типовая поточная схема современного газоперерабатывающего завода включает в себя следующие процессы:

– подготовка сырьевого газа к переработке (очистка от механических и химических примесей, осушка);
– разделение углеводородных газов (низкотемпературная абсорбция, низкотемпературная конденсация, низкотемпературная ректификация, низкотемпературная адсорбция);
– стабилизация газовых конденсатов;
– извлечение гелия;
– химическая переработка (получение серы, технического углерода).

Подготовка сырьевого газа к переработке

Сырьевой газ перед переработкой подвергают очистке от механических примесей, паров воды и кислых газов.

Существуют сухие и мокрые методы очистки газа от механических примесей. Сухую газоочистку осуществляют с использованием циклонов, пылеосадительных камер, рукавных фильтров, электрофильтров. При мокрой очистке применяют мокрые циклоны, скрубберы, промывные башни, пенные аппараты.

Осушку газов осуществляют абсорбционными, адсорбционными методами, охлаждением.

Наиболее часто применяется абсорбционная осушка природного газа жидким осушителем. Технология основана на селективном поглощении насыщенных паров воды из газа водными растворами гликолей. На практике применяют два варианта технологических схем осушки: с барботажными абсорберами и с впрыском гликоля. Первый вариант требует высокой степени регенерации (до 99 %) гликоля, но при этом позволяет уменьшить его расход. В схеме с впрыском выше потери гликоля возможно применение осушителя с содержанием гликоля до 80 %. Технико-экономические показатели осушки зависят от температуры, давления, концентрации абсорбента и кратности циркуляции. Процесс проводят при температуре 45–50° С. С увеличением температуры возрастает парциальное давление паров влаги над гликолем,

что приводит к повышению точки росы осушаемого газа. При повышении давления уменьшается содержание влаги в газе и требуется меньше абсорбента для получения газа с заданными параметрами. Со снижением концентрации гликоля снижается точка росы осушаемого газа. Кратность циркуляции определяется как отношение объема циркулирующего гликоля к массе извлекаемой влаги. Типичное значение кратности циркуляции — 10–35 л/кг.

Технология адсорбционной осушки основана на селективном поглощении влаги поверхностью или объемом пор твердого адсорбента при относительно низких температурах и выделении ее при повышении температуры или снижении давления. В качестве адсорбентов применяются твердые вещества с развитой поверхностью пор: окись алюминия, цеолиты, алюмосиликаты, силикагель. Для улучшения газодинамических характеристик адсорбенты выпускают в форме гранул или сфер. Процесс адсорбционной осушки проводят в аппаратах периодического действия с неподвижным слоем адсорбента с попеременной сменой циклов «адсорбция—десорбция». Цикл адсорбции проводят при температуре 35–50° С, давлении 8–12 МПа и времени контакта порядка 10 с. Цикл десорбции осуществляют при температурах 160–350° С в зависимости от типа используемого адсорбента газом с низким парциальным давлением водяного пара. При осушке газа, содержащего углеводороды C_4+, требуется периодическая регенерация адсорбента путем выжига кокса. Преимуществом метода адсорбционной осушки является возможность достижения высокой глубины осушки газа и относительно малые габариты установок. К недостаткам следует отнести высокую стоимость адсорбентов, большой перепад давления.

Осушка охлаждением, как правило, используется в комбинации с другими методами.

Очистку газов от кислых газов осуществляют абсорбционными, адсорбционными и каталитическими методами.

Технологии извлечения углеводородных компонентов из природного газа

Развитие низкотемпературных методов разделения углеводородных газов обусловлено ростом спроса на индивидуальные углеводороды и сжиженные газы. Для извлечения из сырьевого газа углеводородов C_2–C_5 применяют различные технологии отбензинивания газов: низкотемпературную сепарацию, низкотемпературную конденсацию, низкотемпературную абсорбцию, низкотемпературную адсорбцию, компрессионный метод, низкотемпературную ректификацию.

Низкотемпературная сепарация

Процесс низкотемпературной сепарации направлен на извлечение жидких углеводородов (газового конденсата) из газовой фазы при их конденсации в интервале температур от –10 до –25° С. Холод получают за счет дроссельного

эффекта с применением дросселя или детандера. Для предотвращения гидратообразования применяют ингибиторы (метанол, гликоли). Эффективность работы установок низкотемпературной сепарации зависит от температуры, давления, состава сырьевого газа, количества ступеней сепарации. Для извлечения жидких углеводородов из тощих газов требуются более низкие температуры, чем для переработки жирных. Давление процесса определяется требуемым давлением в магистральном трубопроводе. Увеличение числа ступеней сепарации повышает четкость разделения газожидкостной смеси.

Низкотемпературная конденсация

Результатом развития процесса низкотемпературной сепарации стало появление технологии низкотемпературной конденсации, основанной на охлаждении газа при постоянном давлении до значительно более низких температур, при которых выпадает жидкая фаза. Технологические схемы низкотемпературной конденсации могут отличаться видом источника холода, числом ступеней сепарации, составом получаемого продукта. Классическая схема низкотемпературной конденсации состоит из компрессора, сепараторов, воздушного холодильника, теплообменников, деэтанизатора или деметанизатора, пропановых испарителей. Сырьевой газ после дожима в компрессоре охлаждают в воздушном холодильнике и теплообменниках и направляют в пропановый испаритель, в котором газ частично конденсируется. Сконденсированные углеводороды разделяют в сепараторе на сухой газ и конденсат, которые после регенерации холода направляют соответственно в магистральный газопровод и деэтанизатор. В деэтанизаторе конденсат разделяют на смесь метана и этана, широкую фракцию легких углеводородов. На газоперерабатывающих предприятиях используют различные варианты технологических схем — например, с применением внешнего, внутреннего или комбинированного холодильного цикла — с одной, двумя или тремя ступенями сепарации.

Установки низкотемпературной конденсации работают при температурах до –120° С, давлениях до 11 МПа. С ростом давления повышается степень конденсации углеводородов, но вместе с тем снижается селективность. Увеличению селективности и степени конденсации способствует изобарное понижение температуры. В качестве хладагента применяют аммиак, индивидуальные углеводороды C_2–C_3 и их смеси. В схеме с внутренним холодильным циклом применяют дроссели или турбодетандеры. Применение турбодетандеров, высокоэффективных теплообменников и современных теплоизоляционных материалов позволяет существенно повысить технико-экономические характеристики процесса низкотемпературной конденсации.

Низкотемпературная абсорбция

Абсорбционные методы базируются на достижении равновесия между потоками газовой и жидкой фаз за счет диффузии из одной фазы в другую.

В технологическую схему низкотемпературной абсорбции, как правило, включены абсорбер и десорбер, представляющие собой ректификационные колонны насадочного или тарельчатого типа, а также теплообменное оборудование. В абсорбере сырьевой газ контактирует с абсорбентом, в результате чего происходит поглощение тяжелых углеводородных компонентов. С низа абсорбера выводят насыщенный абсорбент и направляют в десорбер на регенерацию, с верха отводят отбензиненный газ. В десорбере из абсорбента извлекают компоненты газа, а регенерированный (тощий) абсорбент возвращают в абсорбер. Недостатком такой двухколонной схемы является потеря значительного количества абсорбированных углеводородов. Для уменьшения потерь метана и этана в технологическую схему низкотемпературной абсорбции включают промежуточную абсорбционно-отпарную колонну, в которой из насыщенного абсорбента выделяют эти углеводороды перед подачей в десорбер. Для снижения потерь углеводородов C_3+ в схему включают компрессор для рециркуляции несконденсировавшихся газов в поток свежего газа. Еще одним вариантом организации процесса является двухступенчатая абсорбция, при которой используют легкий и тяжелый абсорбенты с целью снижения уноса поглотителя с газом.

Низкотемпературную абсорбцию проводят при температурах от –30 до –60° С и давлениях 3,5–7,5 МПа. Десорбцию, как правило, осуществляют при давлениях до 2,0 МПа. В качестве абсорбента, как правило, применяют керосиновые, дизельные, бензиновые фракции и их смеси.

Преимуществом технологии низкотемпературной абсорбции является возможность разделять углеводородные газы при относительно умеренном холоде с использованием пропановых испарителей, в связи с чем расходы на получение холода значительно ниже, а также относительно низкая чувствительность к колебаниям состава сырьевого газа. Недостатками процесса являются меньшая четкость разделения углеводородов по сравнению с низкотемпературной ректификацией и низкотемпературной адсорбцией, необходимость очистки отходящего газа от паров абсорбента.

Низкотемпературная адсорбция

Технология низкотемпературной адсорбции основана на различной способности компонентов сырьевого газа адсорбироваться на поверхности твердого поглотителя или в объеме его пор. Низкотемпературную адсорбцию применяют при низких парциальных давлениях извлекаемых компонентов сырьевого газа. Процесс осуществляют в адсорберах кольцевого типа «труба в трубе», в которых межтрубное пространство заполнено адсорбентом. Более эффективны адсорберы в виде кожухотрубчатых теплообменников, в которых адсорбентом заполняют трубное пространство, а по межтрубному пространству организуют циркуляцию хладагента. Развитие технологии привело к появлению современной схемы процесса короткоцикловой адсорбции, включающей три адсорбера, в каждом из которых одновременно проводят

адсорбцию, десорбцию и охлаждение, теплообменное оборудование, автоматическую систему переключения циклов.

Эффективность технологии низкотемпературной адсорбции во многом зависит от организации теплосъема в адсорберах, поскольку процесс адсорбции является экзотермичным. Цикл адсорбции проводят при температурах 30–70° С и давлении сырьевого газа в течение 15–60 минут в зависимости от компонентного состава. В качестве адсорбента применяют цеолиты, силикагель, активированный уголь.

Преимуществом технологии низкотемпературной адсорбции является возможность достижения высоких степеней очистки продуктов благодаря высокой селективности процесса. Среди недостатков следует отметить высокие эксплуатационные затраты.

Технологии газофракционирования и стабилизации газового бензина

На газофракционирующих установках перерабатывают широкую фракцию легких углеводородов методом ректификации с выделением индивидуальных углеводородных фракций и получением стабильного газового бензина. Технологическая схема газофракционирующей установки определяется составом и давлением сырья и включает несколько ректификационных колонн (например, пропановую, бутановую, изобутановую), конденсаторы-холодильники, насосы, теплообменники.

Технологии извлечения гелия

На газоперерабатывающих заводах гелий выделяют из природного газа криогенными способами в комбинации с методами очистки в несколько стадий. На криогенных установках получают гелиевый концентрат с содержанием гелия 80–95 %, затем направляют на концентрирование до 99,98 % и ожижение. Выбор технологической схемы извлечения гелия зависит от многих факторов: состава природного газа и концентрации гелия в нем, давления, требований к чистоте товарного гелия, производительности установки. Как правило, технологическая схема извлечения гелия содержит:

– узел предварительного охлаждения, включающий трубчатые и пластинчатые теплообменники, в которых газ охлаждается до температуры –100° С;
– узел конденсации, в котором в прямоточных и противоточных конденсаторах осуществляется сжижение всех компонентов газа, кроме гелия и водорода, с получением гелиевого концентрата;
– узел глубокой очистки, включающий стадию каталитического окисления водорода кислородом воздуха, стадию глубокой осушки на цеолитах или окиси алюминия, стадию удаления следов азота, стадию адсорбционной доочистки на активированном угле с получением товарного гелия с концентрацией 99,98 об. %.

За рубежом достаточно широко распространены мембранные процессы газоразделения, в которых газовая смесь под давлением подается в мембранный модуль с разделением на проникший и непроникший потоки. Преимуществами мембранного газоразделения являются большая селективность и низкие эксплуатационные затраты. Мембранные процессы показывают высокую эффективность при применении на стадии конечного концентрирования гелия. Товарный гелий реализуют в сжатом виде в баллонах под давлением до 15 МПа либо в сжиженном виде в сосудах Дьюара. Ожижение гелия осуществляют криогенными методами сжижения газов с применением детандерных циклов. Крупномасштабное долгосрочное хранение гелия осуществляется в подземных криогенных хранилищах.

Технология производства технического углерода (сажи)

Наиболее распространенным методом получения техуглерода является печной способ путем термоокислительного разложения природного или попутного нефтяного газа в условиях недостатка воздуха. Технологическая схема производства сажи печным способом включает футерованную огнеупорным кирпичом реакционную печь, оросительный холодильник, оборудование для улавливания частиц сажи (электрофильтры, циклоны, скрубберы, рукавные фильтры), сепаратор для отделения сажи, барабан-гранулятор. В реакционной печи происходит разложение углеводородного сырья в турбулентном потоке при температурах до 1300° С с образованием сажи и дымовых газов. Из сажегазового потока выделяют сажу с помощью различных методов улавливания и направляют на грануляцию сухим или мокрым способом.

Менее распространен метод получения сажи осаждением из диффузионного пламени, в котором сажу выделяют из пламени горящего в камерах природного или попутного нефтяного газа на движущуюся осадительную поверхность.

Преимуществами печного способа получения сажи являются высокий выход продукции, низкая себестоимость, высокие природоохранные характеристики процесса по сравнению с канальным методом.

Технологии производства серы

На газоперерабатывающих заводах сероводород, извлекаемый из сырьевого газа в составе кислых газов, перерабатывают в элементарную серу методом Клауса путем двустадийного окисления. На первой термической стадии проводят окисление сероводорода кислородом воздуха при температуре 900–1300° С до диоксида серы. На второй каталитической стадии проводят реакцию между сероводородом и диоксидом серы в присутствии алюмооксидного катализатора при температуре 220–250° С с образованием элементарной серы. Технологическое оформление процесса Клауса выбирается с учетом

состава кислых газов и, как правило, включает печь-реактор, каталитический конвертор, конденсатор серы, теплообменное оборудование.

Для соблюдения нормативов допустимых выбросов и увеличения выхода серы установки Клауса комбинируют с установками доочистки отходящих газов, которые позволяют повысить степень извлечения серы до 99,6–99,9 %. Применяют различные процессы доочистки отходящих газов: на основе каталитической реакции сероводорода с оставшимся в хвостовых газах диоксидом серы; на основе окисления сернистых соединений до диоксида серы и каталитического восстановления сернистых соединений до сероводорода с возвратом последнего обратно на установку Клауса.

Товарную серу выпускают в виде комовой, жидкой, формованной (чешуированной, пластинчатой), гранулированной и коллоидной серы. Технология получения комовой серы является устаревшей и представляет собой транспортирование жидкой серы по обогреваемому трубопроводу на склад с образованием застывших блоков и их разрушением на куски. Недостатком такой технологии является пылеобразование, потери продукта, использование ручного труда. Еще одним примером устаревшей технологии может служить получение чешуированной и пластинчатой серы. Чешуированную серу получают кристаллизацией серы на внешней поверхности охлаждаемого водой барабана с получением тонких чешуек серы. При получении пластинчатой серы кристаллизацию осуществляют путем распределения тонкого слоя расплава по охлаждаемой водой поверхности движущейся ленты. В жидком виде товарную серу можно транспортировать до потребителя в обогреваемых авто- и железнодорожных цистернах. Несмотря на отсутствие потерь и высокую чистоту продукта, применению жидкой серы сопутствует ряд проблем: опасность возгорания при сливе, необходимость строительства специальных хранилищ. Необходимость соответствия возрастающим требованиям к качеству продукта и к охране окружающей среды привела к разработке ряда технологий производства гранулированной серы с применением вращающихся барабанных грануляторов, грануляционных башен, грануляторов в кипящем слое. Коллоидную серу получают путем размола до мелкодисперсного состояния или экстракционными методами.

Технологии сжижения природного газа

Технологическая схема установок производства сжиженного природного газа включает стадии очистки, осушки, ректификации, сепарации углеводородов, сжижения с помощью различных криогенных циклов. Установки сжижения состоят из набора пластинчатых теплообменников, абсорберов, сепараторов, компрессорного оборудования.

Сжижение природного газа проводят при давлениях, близких к критическому (около 5 МПа), и температурах до –161,5° С.

Жизненный цикл продукции газонефтепереработки

Структура жизненного цикла продукции переработки углеводородного сырья может варьироваться в зависимости от типа нефтепродукта. К жизненному циклу нефтяных топлив относятся: добыча сырья; хранение сырья и транспортировка; переработка с получением топлив; хранение топлив, распределение и транспортировка; использование в двигателях внутреннего сгорания (рис. 9).

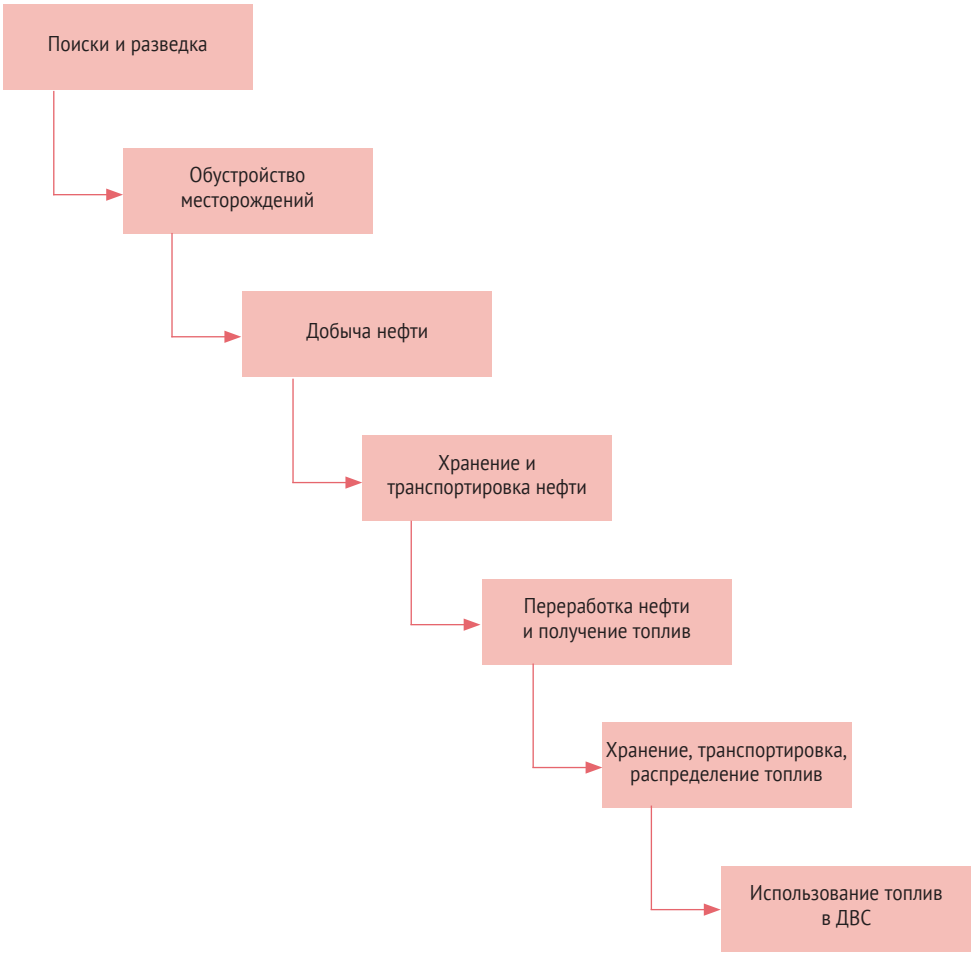


Рис. 9. Стадии жизненного цикла нефтяных топлив

Воздействие на окружающую среду

Сведения о химических веществах процесса нефте- и газопереработки представлены в таблице 6.

Таблица 6. Сведения о химических веществах процесса переработки углеводородного сырья

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
1	Автомобильные бензины, включая:	Основной процесс	Атмосферная перегонка Изомеризация Риформинг Алкилирование Каталитический крекинг Гидрокрекинг Висбрекинг Замедленное коксование Гидроочистка	Целевой продукт	–	Жидкое	–	
	Лигроин				8032-32-4	Жидкое	–	

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	–	–	–	–	Вещества сложного и переменного состава (UVCB): опасность и свойства могут различаться в зависимости от состава вещества UVCB.
	300/100	4	5/1,5	4	Сложное сочетание углеводородов, получаемых фракционной перегонкой нефти. Диапазон температуры кипения данной фракции: $T_{кип.}$ = 20–135° С. *Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Легковоспламеняющаяся жидкость. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси: $T_{всп.}$ от < 0° С до 55° С. *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение кожи. Токсично при аспирации (может быть смертельным при проглатывании и последующем попадании в дыхательные пути). Может вызывать генетические дефекты и раковые заболевания (мутагенное и канцерогенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Токсично для водных организмов, в т. ч. с долгосрочными последствиями: LC_{50} = 8,2–10 мг/л (рыбы, 96 ч); NOELR = 2,6 мг/л (ракообразные, 21 день). Вызывает изменение органолептических свойств воды.

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
2	Дизельные топлива, включая:	Основной процесс	Атмосферная перегонка Каталитический крекинг Гидрокрекинг Замедленное коксование Гидроочистка	Целевой продукт	–	Жидкое	–	
	Топливо дизельное (прямогонное)				68334-30-5	Жидкое	–	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	–	–	–	–	Вещества сложного и переменного состава (UVCB): опасность и свойства могут различаться в зависимости от состава вещества UVCB.
	5 (по минеральному маслу нефтяному)	3	0,05 (ОБУВ)	–	Сложное сочетание углеводородов с длиной цепи преимущественно C_9–C_{20}, получаемых дистилляцией сырой нефти. Диапазон температуры кипения данной фракции: $T_{кип.}$ = 163–357° С. *Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Воспламеняющаяся жидкость. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси: $T_{всп.}$ > 56° С. *Воздействие на организм человека* Вредно при вдыхании: LC_{50} = 4100 мг/м^3 (инг., крысы, 4 ч). Вызывает раздражение кожи. Токсично при аспирации (может быть смертельным при проглатывании и последующем попадании в дыхательные пути). Может вызывать раковые заболевания (канцерогенное действие), поражать органы (печень, почки, тимус, костный мозг) в результате продолжительного воздействия. *Воздействие на окружающую среду* Вредно для водных организмов, токсично с долгосрочными последствиями: LC_{50} = 22,1 мг/л (рыбы, 96 ч); NOEL = 0,2 мг/л (ракообразные, 21 день). Вызывает изменение органолептических свойств воды.

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомога-тельный процесс образо-вания	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегат-ное состояние	Молеку-лярная формула	
3	Реактивные топлива, включая:	Основной процесс	Атмосферная перегонка Гидрокрекинг Гидроочистка	Целевой продукт	–	Жидкое	–	
	Керосин (нефтяной)				8008-20-6	Жидкое	–	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	–	–	–	–	Вещества сложного и переменного состава (UVCB): опасность и свойства могут различаться в зависимости от состава вещества UVCB.
	600/300	4	1,2 (ОБУВ)	–	Сложное сочетание углеводородов с длиной цепи преимущественно C_9–C_{16}, получаемых при перегонке сырой нефти. Диапазон температуры кипения данной фракции: $T_{кип.}$ = 150–290° С. *Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Легковоспламеняющаяся жидкость. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси: $T_{всп.}$ = 29–70° С. *Воздействие на организм человека* Токсично при аспирации (может быть смертельным при проглатывании и последующем попадании в дыхательные пути). Вызывает сонливость и головокружение (поражает ЦНС при однократном воздействии — наркотический эффект), раздражение кожи. *Воздействие на окружающую среду* Токсично для водных организмов, в т. ч. с долгосрочными последствиями: LC_{50} = 2–100 мг/л (рыбы, 96 ч); NOEL = 6,8–10 мг/л (рыбы, 96 ч). Вызывает изменение органолептических свойств воды.

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомога-тельный процесс образо-вания	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегат-ное состояние	Молеку-лярная формула	
4	Котельные топлива, включая:	Основной процесс	Вакуумная перегонка Висбрекинг	Целевой продукт	–	Жидкое	–	
	Мазут				64741-45-3	Жидкое	–	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	–	–	–	–	Вещества сложного и переменного состава (UVCB): опасность и свойства могут различаться в зависимости от состава вещества UVCB.
	–	–	–	–	Сложные остатки атмосферной перегонки сырой нефти, состоящей из углеводородов с длиной цепи преимущественно > C_{20}, с температурой кипения: $T_{кип.}$ > 350° С. *Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Легковоспламеняющаяся жидкость. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси: $T_{всп.}$ = 64–310° С. *Воздействие на организм человека* Вредно при вдыхании: LC_{50} = 4100 мг/м^3 (инг., крысы, 4 ч). Токсично при аспирации (может быть смертельным при проглатывании и последующем попадании в дыхательные пути). Может вызывать раковые заболевания (канцерогенное действие), поражать органы (тимус, систему крови) в результате продолжительного воздействия. Предполагается, что данное вещество может отрицательно повлиять на неродившегося ребенка (репродуктивная токсичность). *Воздействие на окружающую среду* Чрезвычайно токсично для водных организмов, в т. ч. с долгосрочными последствиями: EC_{50} = 0,22 мг/л (ракообразные, 48 ч); NOEL = 0,27 мг/л (ракообразные, 21 день). Вызывает изменение органолептических свойств воды.

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
5	Нефтяные масла	Основной процесс	Деасфальтизация растворителями Депарафинизация растворителями	Целевой продукт	8042-47-5	Жидкое	–	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	5	3	0,05 (ОБУВ)	–	Нефтяное минеральное масло высокой степени очистки, состоящее из сложной комбинации углеводородов с длиной цепи преимущественно C_{15}–C_{50}, полученное путем интенсивной кислотной обработки нефтяной фракции, либо путем гидрогенизации, либо сочетания гидрогенизации и кислотной обработки. Опасность и свойства могут различаться в зависимости от состава (вещество UVCB). *Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Горючая жидкость: $T_{всп.}$ > 112° С. *Воздействие на организм человека* Токсично при аспирации (может быть смертельно при проглатывании и последующем попадании в дыхательные пути). Предполагается, что данное вещество вызывает генетические дефекты (мутагенное действие). Поражает органы (кожу, верхние дыхательные пути) в результате однократного воздействия, может поражать органы дыхательной системы в результате продолжительного воздействия. *Воздействие на окружающую среду* Токсично для водных организмов с долгосрочными последствиями: $L(E)C_{50}$ > 100 мг/л (рыбы, ракообразные, водоросли); NOEL = 10 мг/л (ракообразные, 21 день). Вызывает изменение органолептических свойств воды.

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
6	Битумы, включая:	Основной процесс	Получение битумов	Целевой продукт	–	Твердое	–	
	Битум нефтяной дорожный (асфальт)				8052-42-4	Твердое	–	
7	Сухой отбензиненный газ	Основной процесс	Отбензинивание газов	Целевой продукт	–	Газ	–	
8	Попутный нефтяной газ, включая:	Основной процесс	Разделение газов	Целевой продукт	–	Газ	–	
	Метан			В составе попутного нефтяного газа, сухого отбензиненного газа, выбросы	74-82-8	Газ	CH_4	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	–	–	–	–	Вещества сложного и переменного состава (UVCB): опасность и свойства могут различаться в зависимости от состава вещества UVCB.
	–	–	–	–	Очень сложная комбинация высокомолекулярных органических соединений, содержащих высокую долю углеводородов с длиной цепи преимущественно > C_{25} (с высокими отношениями углерода к водороду) и примеси металлов (никель, железо, ванадий), получаемая в виде нелетучего остатка от перегонки сырой нефти или путем отделения в виде рафината от остаточного масла в процессе деасфальтизации или декарбонизации. *Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Не опасен[c)]. $T_{всп.}$ > 180° С. *Воздействие на организм человека* Не оказывает негативного воздействия[3]. *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	–	–	–	–	Вещество содержит в своем составе метановую и этановую фракции; сведения об основных компонентах — метан, этан — см. ниже.
	–	–	–	–	Вещество сложного и переменного состава (UVCB). Сведения об основных компонентах — углеводороды предельные C_1–C_6 (метан, этан, пропан, бутан, пентан, гексан), диоксид углерода, азот, сероводород и гелий — приведены ниже:
	7000	4	50 (ОБУВ)	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Чрезвычайно легковоспламеняющийся газ: образует воспламеняющиеся смеси с воздухом в концентрации 5–15 об. %. *Воздействие на организм человека* Не оказывает негативного воздействия[c)]. *Воздействие на окружающую среду* Парниковый газ. Вредно для водных организмов: LC_{50} = 91,42 мг/л (рыбы, 96 ч).

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомога-тельный процесс образо-вания	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегат-ное состояние	Молеку-лярная формула	
8	Этан	Основной процесс	Разделение газов	В составе попутного нефтяного газа, сухого отбензи-ненного газа, эмиссии (выбросы)	74-84-0	Газ	C_2H_6	
	Пропан			В составе попутного нефтяного газа, эмиссии (выбросы)	74-98-6	Газ	C_3H_8	
	Бутан			В составе попутного нефтяного газа, эмиссии (выбросы)	106-97-8	Газ	C_4H_{10}	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	900/300 (по углеводородам алифатическим предельным C_2–C_{10})	4	50 (ОБУВ)	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Чрезвычайно легковоспламеняющийся газ: образует воспламеняющиеся смеси с воздухом в концентрации 1,8–15 об.%. *Воздействие на организм человека* Вызывает сонливость и головокружение (поражает ЦНС при однократном воздействии — наркотический эффект). *Воздействие на окружающую среду* Токсично для водных организмов: EC_{50} = 7,71–16,5 мг/л (водоросли, 96 ч).
	900/300 (по углеводородам алифатическим предельным C_2–C_{10})	4	–	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Чрезвычайно легковоспламеняющийся газ: образует воспламеняющиеся смеси с воздухом в концентрации 5–15 об.%. *Воздействие на организм человека* Вызывает сонливость и головокружение (поражает ЦНС при однократном воздействии — наркотический эффект). *Воздействие на окружающую среду* Токсично для водных организмов: EC_{50} = 7,71–16,5 мг/л (водоросли, 96 ч).
	900/300	4	200	4	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Чрезвычайно легковоспламеняющийся газ: образует воспламеняющиеся смеси с воздухом в концентрации 5–15 об. %. *Воздействие на организм человека* Вызывает сонливость и головокружение (поражает ЦНС при однократном воздействии — наркотический эффект). Может вызывать генетические дефекты и раковые заболевания (мутагенное и канцерогенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Токсично для водных организмов: EC_{50} = 7,71–16,5 мг/л (водоросли, 96 ч).

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомога-тельный процесс образо-вания	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегат-ное состояние	Молеку-лярная формула	
8	Пентан	Основной процесс	Разделение газов	В составе попутного нефтяного газа, эмиссии (выбросы)	109-66-0	Жидкое	C_5H_{12}	
	н-Гексан			В составе попутного нефтяного газа, эмиссии (выбросы)	110-54-3	Жидкое	C_6H_{14}	
	Диоксид углерода			В составе попутного нефтяного газа, эмиссии (выбросы)	124-38-9	Газ	CO_2	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	900/300	4	100/25	4	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Чрезвычайно легковоспламеняющаяся жидкость. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси: $T_{всп.} < (-20)°C$; $T_{кип.} = 28–70°C$. *Воздействие на организм человека* Токсично при аспирации (может быть смертельным при проглатывании и последующем попадании в дыхательные пути). Вызывает сонливость и головокружение (поражает ЦНС при однократном воздействии — наркотический эффект). *Воздействие на окружающую среду* Токсично для водных организмов, в т. ч. с долгосрочными последствиями: LC_{50} = 4,26 мг/л (рыбы, 96 ч); NOELR = 6,165 мг/л (рыбы, 28 дней).
	900/300	4	60/7,0/0,7	4	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Легковоспламеняющаяся жидкость. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси: $T_{всп.} < (-20)°C$; $T_{кип.} = 65–72°C$. *Воздействие на организм человека* Токсично при аспирации (может быть смертельно при проглатывании и последующем попадании в дыхательные пути). Вызывает сонливость и головокружение (поражает ЦНС при однократном воздействии — наркотический эффект), раздражение кожи и глаз. Предполагается, что данное вещество может отрицательно повлиять на способность к деторождению (репродуктивная токсичность). Может поражать ЦНС в результате продолжительного воздействия. *Воздействие на окружающую среду* Токсично для водных организмов, в т. ч. с долгосрочными последствиями: LC_{50} = 2,1–2,98 мг/л (рыбы, 96 ч); NOELR = 2,8 мг/л (рыбы, 28 дней).
	27000/9000	4	–	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Негативное воздействие проявляется в высоких концентрациях при снижении парциального давления кислорода в воздухе (вызывает удушье, наркотический эффект). *Воздействие на окружающую среду* Парниковый газ.

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомога-тельный процесс образо-вания	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегат-ное состояние	Молеку-лярная формула	
8	Азот	Основной процесс	Разделение газов	В составе попутного нефтяного газа, эмиссии (выбросы)	7727-37-9	Газ	N_2	
	Серо-водород			В составе попутного нефтяного газа, эмиссии (выбросы)	7783-06-4	Газ	H_2S	
	Гелий		Очистка и сжижение гелия	Целевой продукт, в составе попутного нефтяного газа	7440-59-7	Газ	He	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	–	–	–	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Не опасен. Инертный газ. *Воздействие на организм человека* Негативное воздействие проявляется в высоких концентрациях при снижении парциального давления кислорода в воздухе (вызывает удушье, наркотический эффект). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	10	2	0,008/–/0,002	2	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Чрезвычайно легковоспламеняющийся газ: образует воспламеняющиеся смеси с воздухом в концентрации 4,3–45 об. %. *Воздействие на организм человека* Смертелен при вдыхании: LC_{50} = 444 ppm (инг., крысы, 4 ч); смертельная концентрация для человека 850 мг/м^3 (30 мин). Вызывает сонливость и головокружение (поражает ЦНС при однократном воздействии — наркотический эффект), раздражение верхних дыхательных путей. *Воздействие на окружающую среду* Вызывает изменение органолептических свойств воды. Чрезвычайно токсично для водных организмов: LC_{50} = 0,019—0,035 мг/л (рыбы, 96 ч); NOEC = 0,0004 (рыбы, 126 дней).
	–	–	–	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Не опасен. Инертный газ. *Воздействие на организм человека* Негативное воздействие проявляется в высоких концентрациях при снижении парциального давления кислорода в воздухе (вызывает удушье, наркотический эффект). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
9	Сжиженные углеводородные газы, включая:	Основной процесс	Разделение газов	Целевой продукт	–	Газ	–	
	Углеводороды C_3–C_4 (пропан-бутановая фракция)				68476-40-4	Газ	–	
10	Сера	Основной процесс	Получение серы	Целевой продукт	7704-34-9	Твердое	S	
11	Технический углерод	Основной процесс	Получение техуглерода	Целевой продукт	1333-86-4	Твердое	C	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	–	–	–	–	Вещества сложного и переменного состава (UVCB): опасность и свойства могут отличаться в зависимости от состава вещества UVCB. Сведения об основных компонентах приведены ниже:
	900/300 (по углеводородам алифатическим предельным C_2–C_{10})	4	200 (по бутану) 3 (по бутену)	4	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Чрезвычайно легковоспламеняющийся газ: образует воспламеняющиеся смеси с воздухом в концентрации 1,8–15 об. %. *Воздействие на организм человека* Может вызывать генетические дефекты и раковые заболевания (мутагенное и канцерогенное действие), отрицательно повлиять на способность к деторождению или на неродившегося ребенка (репродуктивная токсичность). *Воздействие на окружающую среду* Токсично для водных организмов: EC_{50} = 7,71–16,5 мг/л (водоросли, 96 ч).
	–/6	4	0,07 (ОБУВ)	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* При нагревании возможно возгорание (саморазлагающееся вещество). *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение кожи и глаз. При вдыхании пыли вызывает раздражение верхних дыхательных путей, может поражать легкие в результате продолжительного воздействия (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	–	–	0,15/0,05/0,025	3	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Предполагается, что данное вещество вызывает раковые заболевания при вдыхании в виде пыли (канцерогенное действие). Может вызывать раздражение верхних дыхательных путей при однократном воздействии, поражать органы дыхательной системы в результате продолжительного воздействия. *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
12	Серы диоксид	Основной процесс	Переработка углеводородного сырья	Эмиссии (выбросы)	7446-09-5	Газ	SO_2	
13	Углерода оксид	Основной процесс	Переработка углеводородного сырья	Эмиссии (выбросы)	630-08-0	Газ	CO	
14	Азота диоксид	Основной процесс	Переработка углеводородного сырья	Эмиссии (выбросы)	10102-44-0	Газ	NO_2	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	10	3	0,5/0,05	3	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Токсично при вдыхании: LC_{50} = 884,14 ppm (инг., крысы, 4 ч); смертельная концентрация для человека 2660 мг/м^3 (10 мин). Вызывает химические ожоги кожи и глаз. *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	20	4	5,0/3,0/3,0	4	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Чрезвычайно легковоспламеняющийся газ: образует воспламеняющиеся смеси с воздухом в концентрации 10,9 об. % и более. *Воздействие на организм человека* Токсично при вдыхании: LC_{50} = 1300 ppm (инг., крысы, 4 ч). Поражает органы (ЦНС, система крови, иммунная система и др.) в результате продолжительного воздействия. Предполагается, что данное вещество может отрицательно повлиять на способность к деторождению (репродуктивная токсичность). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	2	3	0,2/0,1/0,04	3	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Окисляющий газ: может вызвать или усилить возгорание. *Воздействие на организм человека* Смертельно при вдыхании: LC_{50} = 88 ppm (инг., крысы, 4 ч). Вызывает химические ожоги кожи и глаз. *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
15	Углеводороды предельные C_6–C_{10}, включая:	Основной процесс	Переработка углеводородного сырья	Эмиссии (сбросы)	–	–	–	
	н-Гептан				142-82-5	Жидкое	C_7H_{16}	
	н-Октан				111-65-9	Жидкое	C_8H_{18}	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	900/300 (по углеводородам алифатическим предельным C_2–C_{10})	4	–	–	Сведения по н-гексану приведены выше. Сведения об основных компонентах — углеводороды предельные C_7–C_{10} (гептан, октан, нонан, декан) приведены ниже:
	900/300 (по углеводородам алифатическим предельным C_2–C_{10})	4	–	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Легковоспламеняющаяся жидкость. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси: $T_{всп.}$ = (–4)° С; $T_{кип.}$ = 93–100° С. *Воздействие на организм человека* Токсично при аспирации (может быть смертельным при проглатывании и последующем попадании в дыхательные пути). Вызывает сонливость и головокружение (поражает ЦНС при однократном воздействии — наркотический эффект), раздражение кожи. *Воздействие на окружающую среду* Чрезвычайно токсичен для водных организмов, в т. ч. с долгосрочными последствиями: LC_{50} = 3,9 мг/л (ракообразные, 48 ч); NOELR = 0,97 мг/л (водоросли, 72 ч). Вызывает изменение органолептических свойств воды.
	900/300 (по углеводородам алифатическим предельным C_2–C_{10})	4	–	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Легковоспламеняющаяся жидкость. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси: $T_{всп.}$ = 13° С; $T_{кип.}$ = 124–126,6° С. *Воздействие на организм человека* Токсично при аспирации (может быть смертельным при проглатывании и последующем попадании в дыхательные пути). Вызывает сонливость и головокружение (поражает ЦНС при однократном воздействии — наркотический эффект), раздражение кожи. *Воздействие на окружающую среду* Чрезвычайно токсично для водных организмов, в т. ч. с долгосрочными последствиями: LC_{50} = 2,587 мг/л (рыбы, 96 ч); EC_{50} = 0,885 мг/л (рыбы, 96 ч); NOELR = 0,579 мг/л (рыбы, 28 дней). Вызывает изменение органолептических свойств воды.

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомога-тельный процесс образо-вания	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегат-ное состояние	Молеку-лярная формула	
15	н-Нонан	Основной процесс	Переработка углеводород-ного сырья	Эмиссии (сбросы)	111-84-2	Жидкое	C_9H_{20}	
	н-Декан				124-18-5	Жидкое	$C_{10}H_{22}$	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	900/300 (по углеводородам алифатическим предельным C_2–C_{10})	4	–	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Воспламеняющаяся жидкость. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси: $T_{всп.}$ = 38° С; $T_{кип.}$ = 143–157° С. *Воздействие на организм человека* Токсичен при аспирации (может быть смертельным при проглатывании и последующем попадании в дыхательные пути). Вызывает сонливость и головокружение (поражает ЦНС при однократном воздействии — наркотический эффект), раздражение кожи. *Воздействие на окружающую среду* Чрезвычайно токсично для водных организмов, в т. ч. с долгосрочными последствиями: LC_{50} = 0,2 мг/л (ракообразные, 48 ч); NOELR = 0,252 мг/л (рыбы, 28 дней). Вызывает изменение органолептических свойств воды.
	900/300 (по углеводородам алифатическим предельным C_2–C_{10})	4	–	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Воспламеняющаяся жидкость. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси: $T_{всп.}$ = 57,4° С; $T_{кип.}$ = 174–180° С. *Воздействие на организм человека* Токсично при аспирации (может быть смертельным при проглатывании и последующем попадании в дыхательные пути). *Воздействие на окружающую среду* Чрезвычайно токсично для водных организмов, в т. ч. с долгосрочными последствиями: EC_{50} = 0,029 мг/л (ракообразные, 48 ч); NOELR = 0,194 мг/л (ракообразные, 21 дней). Вызывает изменение органолептических свойств воды.

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
16	Нефтепродукты (нефть), включая:	Основной процесс	Переработка углеводородного сырья	Эмиссии (сбросы)	–	–	–	
	Нефть сырая				8002-05-9	Жидкое	–	
17	Фенол	Основной процесс	Переработка углеводородного сырья	Эмиссии (сбросы)	108-95-2	Твердое	C_6H_6O	

Таблица 6 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	–	–	–	–	Вещества сложного и переменного состава (UVCB): опасность и свойства могут отличаться в зависимости от состава вещества UVCB.
	–/10	3	–	–	Представляет собой вещество сложного и переменного состава (UVCB) — сложная комбинация алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов. *Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Пожароопасное (горючее) вещество. *Воздействие на организм человека* Входящие в состав нефти низкомолекулярные алифатические, нафтеновые и ароматические углеводороды оказывают на организм человека токсическое действие: поражают ЦНС при однократном воздействии — наркотический эффект, поражают органы (систему крови, печень, почки, ЦНС, сердечно-сосудистую систему) при продолжительном воздействии. Входящие в состав полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) вызывают раковые заболевания (канцерогенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Вызывает изменение органолептических свойств воды. Вредное воздействие на гидробионтов связано с образованием пленки на поверхности воды, препятствующей нормальному газообмену, в ряде случаев также с острым и хроническим токсическим воздействием на гидробионтов.
	1/0,3	2	0,01/0,006/0,003	2	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами.* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Токсично при проглатывании и попадании на кожу: LD_{50} = 340 мг/кг (в/ж, крысы); LD_{50} = 630 мг/кг (н/к, кролики); смертельная доза для человека 140–290 мг/кг. Вызывает химические ожоги кожи и глаз. Предполагается, что данное вещество вызывает генетические дефекты (мутагенное действие), может отрицательно повлиять на способность к деторождению или на неродившегося ребенка (репродуктивная токсичность). Поражает органы (печень, почки, селезенку, ЦНС и др.) в результате продолжительного воздействия. *Воздействие на окружающую среду* Токсично для водных организмов: LC_{50} = 3,1 мг/л (ракообразные, 48 ч); NOEC = 0,46 мг/л (ракообразные, 16 дней). Вызывает изменение органолептических свойств воды.

№ п/п	Наименование химического вещества	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
18	Сульфиды	Основной процесс	Переработка углеводородного сырья	Эмиссии (сбросы)	–	–	S^{2-}	
19	Аммоний-ион	Основной процесс	Переработка углеводородного сырья	Эмиссии (сбросы)	–	–	NH_4^+	
20	Взвешенные вещества	Основной процесс	Переработка углеводородного сырья	Эмиссии (сбросы)	–	–	–	

Примечания

a) Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 года № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”».

b) Основные характеристики согласно справочным материалам и сведениям, представленным в базах данных по химическим веществам:
- База данных ChemADVISOR. — URL: https://www.chemadvisor.com/Online (дата обращения: 20.12.2021);
- База данных Европейского Химического Агентства (ECHA). — URL: https://echa.europa.eu/ (дата обращения: 20.12.2021);
- База данных АРИПС «Опасные вещества». — URL: http://www.rpohv.ru/online/ (дата обращения: 20.12.2021);
- *Гусева Т. В.* Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005.

c) Согласно принятым на международном уровне подходам к классификации опасности химических веществ — Рекомендациям ООН «Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции» (GHS). — URL: https://unece.org/ru/ghs-rev7-2017 (дата обращения: 20.12.2021).

Идентификационные данные вещества:
Номер CAS (Chemical Abstracts Service), или CAS Number — уникальный численный идентификатор химического вещества, внесенного в Реестр Химической Реферативной службы (подразделение Американского химического общества).
UVCB (Unknown, of Variable Composition, or of Biological Origin) — вещество сложного и переменного состава.

Показатели опасности, обусловленной физико-химическими свойствами вещества:
$T_{кип.}$ — температура (точка) кипения — температура, при которой давление пара жидкости равно нормальному атмосферному давлению 101,325 кПа.

Таблица 6 (окончание)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м³	Класс опасности	ПДК, мг/м³	Класс опасности	
	–	–	–	–	Сведения об опасных свойствах и идентификационные данные зависят от конкретного химического вещества данной группы. *Воздействие на окружающую среду* Вызывают изменение органолептических свойств воды. Обладают высокой токсичностью для гидробионтов: для водоемов рыбохозяйственного значения наличие сульфидов недопустимо.
	20 (по аммиаку)	4	0,2/0,1/0,04 (по аммиаку)	4	Не является химическим веществом. *Воздействие на окружающую среду* Нарушает санитарный режим водоемов. Оказывает токсический эффект на гидробионтов. В больших концентрациях вызывает неконтролируемый рост биомассы (эвтрофикация водоемов).
	–	–	0,5/0,15/0,075	3	Сведения об опасных свойствах и идентификационные данные зависят от конкретного состава взвешенных веществ. *Воздействие на окружающую среду* Нарушают санитарный режим водоемов.

$T_{всп.}$ — температура вспышки — наименьшая температура конденсированного вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания; устойчивого горения при этом не возникает. Для оценки опасности используется показатель температуры вспышки, определяемой в закрытом тигле.

Показатели опасности, обусловленной токсикологическими свойствами вещества:
LC_{50} (Letal Concentration) — средняя смертельная концентрация в воздухе — концентрация вещества, вызывающая гибель 50% животных при 1- или 4-часовом ингаляционном (инг.) воздействии.
LD_{50} (Letal Dose) — средняя смертельная доза — доза вещества, вызывающая гибель 50% животных при однократном введении в желудок (в/ж) или нанесении на кожу (н/к).

Показатели опасности, обусловленной экотоксикологическими свойствами вещества:
LC_{50} (Letal Concentration) — средняя смертельная концентрация — концентрация вещества в воде, вызывающая гибель 50% водных организмов (гидробионтов) при установленном времени воздействия (96-часовом для рыб, 48-часовом для ракообразных, 72- или 96-часовом для водорослей) в течение заданного периода наблюдения.
EC_{50} (Effective Concentration) — средняя эффективная концентрация — концентрация вещества в воде, вызывающая негативный эффект (изменение тест-реакции, выраженной в гибели гидробионтов, снижении интенсивности размножения, снижении подвижности или других типичных поведенческих характеристик, а также в подавлении некоторых биохимических процессов, протекающих в клетках и ферментных системах) у водных организмов на 50% при установленном времени воздействия в течение заданного срока наблюдений.
NOEC (No Observed Effect Concentration), NOEL (No Observed Effect Limit), NOAEL (No Observed Adverse Effect Level), NOELR (No Observed Effect Loading Rate) — максимально недействующая доза — максимальная концентрация вещества в воде, при которой не происходит гибели водных организмов и/или не наблюдается иного видимого токсического эффекта на гидробионтов в пределах установленного времени воздействия в течение заданного периода наблюдения.

СРАВНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ

Основным показателем для сравнения технологий процессов переработки углеводородов целесообразно выбрать общетехнологический показатель — **ресурсоемкость**, который в случае нефтепереработки приобретает смысл объема выработки дистиллятных продуктов на единицу объема нефти. Остальные сравнительные показатели могут быть определены при рассмотрении основных особенностей применения нефтепродуктов.

1. Показателем для сравнения поколений процессов газопереработки может служить ассортимент выпускаемой продукции: развитие технологий переработки газа позволяло извлекать все большее количество компонентов из газового сырья (рис. 10).

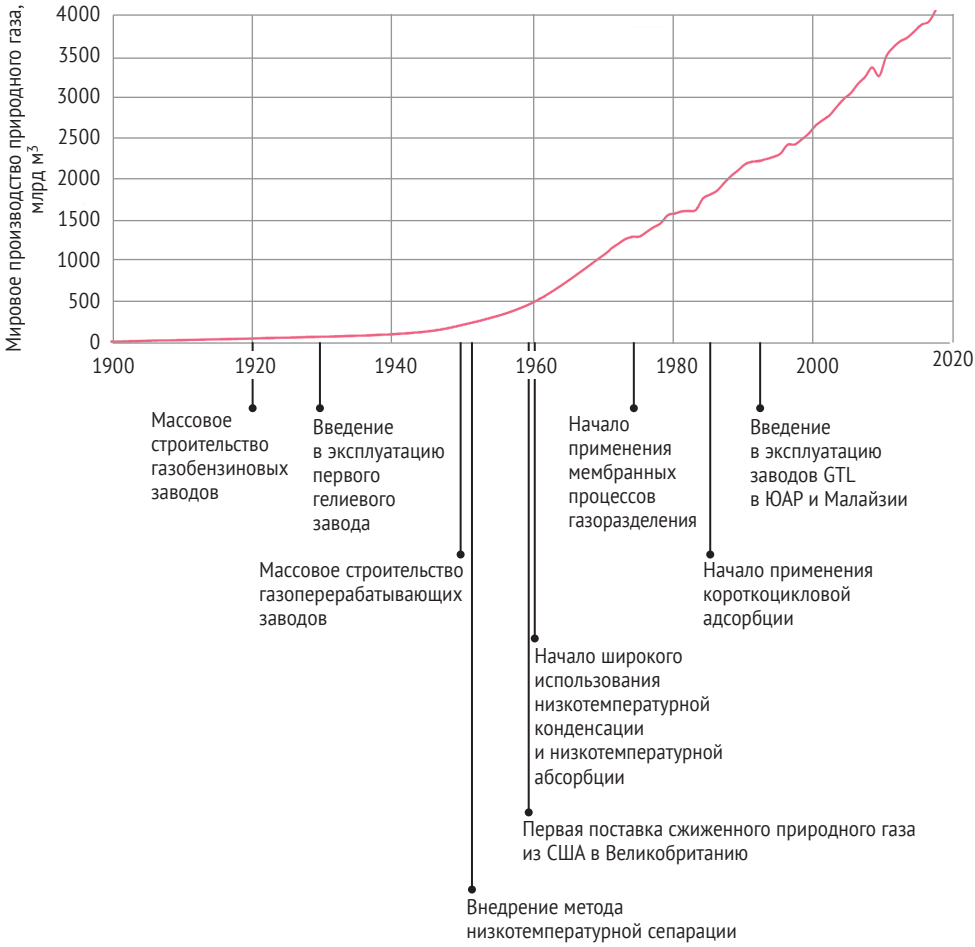


Рис. 10. Динамика развития газоперерабатывающий отрасли (по данным *Судо М. М.* Энергетические ресурсы...; BP Statistical Review of World Energy...)

2. В истории нефтепереработки требования к нефтепродуктам неоднократно менялись вследствие эволюции технологий, для применения в рамках которых они предназначены. Так, детонационная характеристика бензинов (октановое число) периодически корректировалась в лучшую сторону с совершенствованием соответствующих двигателей внутреннего сгорания. Естественно, что повышение требования к свойствам топлив приводило к модернизации имеющихся технологий нефтепереработки или к внедрению новых.

3. Важнейшим фактором применения нефтепродуктов является экологический. Нефти содержат в среднем 1,5–2,0 % серы, а большая часть нефтепродуктов служит топливом, что приводит к попаданию серы в атмосферу в виде экологически вредных соединений. Ужесточение экологического законодательства приводит к модификации технологий производства топлив в сторону снижения содержания серы. При этом энергоэффективность технологий зачастую снижается в угоду политическим и законодательным причинам. Поэтому энергоэффективность как фактор сравнения технологий малоприменима к нефтепереработке. Вместе с тем в качестве фактора сравнения может быть использована ***экологичность*** нефтепродуктов, выражаемая в виде содержания в них сернистых соединений.

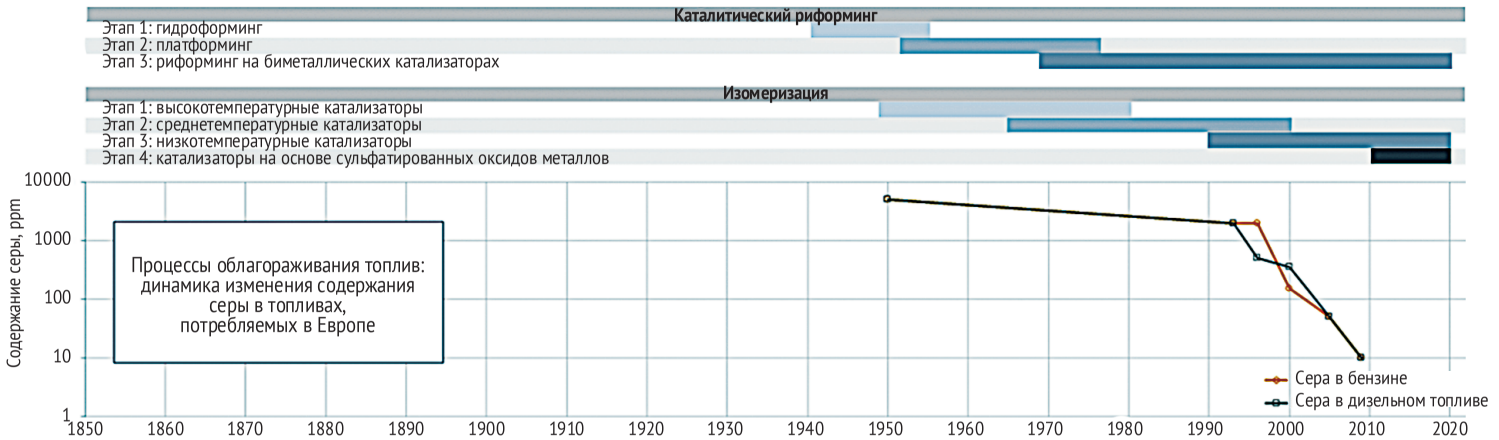
4. Для переработки нефти также можно ввести понятие Е-фактора — показателя, характеризующего образование побочных продуктов на единицу целевой продукции (рис. 11). Такой подход несколько отличается от классического определения Е-фактора (количество отходов на единицу продукции), однако позволяет учесть специфику нефтепереработки.

Первичная переработка нефти

В промышленной практике первичной переработки нефти выделяют три основных технологических вехи:

1. *Перегонка в кубовых аппаратах (1860–1920-е)*. Технологический первый, наиболее простейший, этап переработки нефти, которым зачастую процесс и ограничивался. Перегонный куб представлял собой вертикальный цилиндр высотой 6,5 м и диаметром 2,5 м, который наполнялся до определенного уровня нефтью. Далее куб начинал обогреваться снизу с помощью нефтяной форсунки (до изобретения таковой русским инженером В. Г. Шуховым нагрев производился дровами); появляющиеся пары отводились через шлемовую трубу и дефлегматор в холодильники для конденсации. Жидкий продукт далее поступал в сепаратор для отделения водяного конденсата и выделения целевого продукта.

Каталитический крекинг
Этап 1: со стационарным слоем катализатора
Этап 2: с движущимся слоем катализатора
Этап 3: на установках с лифт-реактором
Этап 4: с ультракоротким временем контакта
Этап 5: с максимальным выходом олефинов
Производительность, млн т
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
Динамика роста мощностей термических и каталитических процессов глубокой переработки нефтяных остатков
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
Каталитические процессы
Термические процессы
Внедрение процесса термического крекинга (процесс Бертона)
Создание процесса каталитического крекинга (процесс Гудри)
Создание процесса каталитического крекинга с движущимся катализатором
Создание процесса гидрокрекинга
Внедрение процесса каталитического крекинга с лифт-реактором


Каталитический риформинг
Этап 1: гидроформинг
Этап 2: платформинг
Этап 3: риформинг на биметаллических катализаторах
Изомеризация
Этап 1: высокотемпературные катализаторы
Этап 2: среднетемпературные катализаторы
Этап 3: низкотемпературные катализаторы
Этап 4: катализаторы на основе сульфатированных оксидов металлов
Содержание серы, ppm
10000
1000
100
10
1
Процессы облагораживания топлив: динамика изменения содержания серы в топливах, потребляемых в Европе
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
Сера в бензине
Сера в дизельном топливе

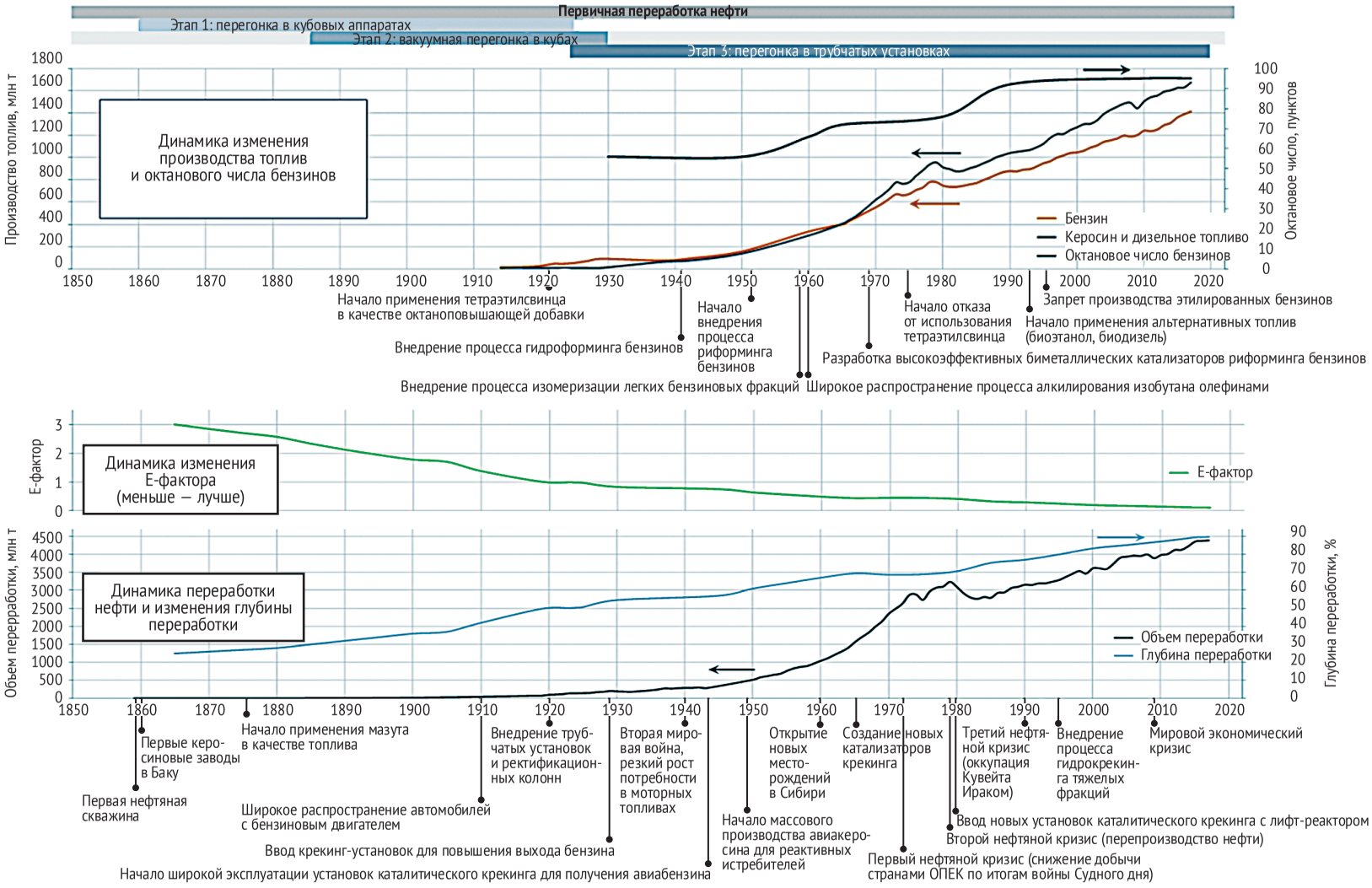


Рис. 11. Динамика развития нефтеперерабатывающей отрасли (по данным [5; 11; 28; 30; 42; 44–46; 50–52; 56; 62; 64; 65; 70–72; 75])

Основными недостатками кубов периодического действия были небольшая эффективность установки и невозможность рациональной утилизации тепла горячих остатков, получаемых при перегонке. В первом приближении эту проблему решили путем объединения нескольких кубов в единую кубовую батарею непрерывного действия (1880-е гг.). Основной технологической единицей была так называемая керосиновая батарея, содержавшая до 12 отдельных кубов. Каждый куб нагревался до более высокой температуры, нежели предыдущий. Такая организация работы обладала следующими достоинствами:

– из каждого куба возможен отбор дистиллята с различной плотностью и температурой кипения; отдельно отбирались бензиновые и керосиновые фракции. Тем не менее степень разделения фракций друг от друга была довольно небольшой — керосиновые фракции содержали значительное количество бензиновых и наоборот;
– технологическая схема куба допускала непрерывную перегонку нефти.

У перегонки в кубах и кубовых батареях было несколько основных недостатков:

– невозможность перегонки при температурах свыше 280–300° С вследствие разложения компонентов нефти;
– малая единичная производительность;
– большие теплопотери при проведении процесса;
– крайне слабая погоноразделительная способность кубовой батареи.

Избавление от этих недостатков произошло с достижением следующих вех в технологии перегонки.

2. *Вакуумная перегонка в кубах (1880–1920-е)*. Решением проблемы дальнейшей переработки мазута явилось применение перегонки при пониженном давлении. Такая установка (т. н. масляная батарея) содержала 12–15 кубов; в ряде случаев количество кубов доходило до 20. Шлемовые трубы кубов выполнялись длиной более 20 метров, что позволяло конденсировать масляные фракции еще до входа в дефлегматор. Окончательная конденсация масляных фракций проводилась при повышенной температуре (70–80° С), что исключало их застывание в дефлегматоре. Наконец, важнейшей частью установок была вакуумсоздающая система (водяной эксгаузер). В этой системе пары из кубов конденсировались холодной водой, что вело к снижению общего давления в системе и увеличению скорости движения паров по установке.

Несмотря на высокую эффективность использования вакуума при перегонке (в отдельных системах глубина вакуума достигала 3–5 мм рт. ст.), общее несовершенство технологии перегонки нефти приводило к малому выходу масел из мазута относительно их потенциального содержания, низкому качеству получаемых масел и вакуумного остатка.

3. *Перегонка в трубчатых установках (1920-е — настоящее время)*. Наиболее передовой технологией разделения нефти на фракции является перегонка в трубчатых установках. Здесь процесс разделен на две стадии: нагрев нефти до 220–370° С в специальных трубчатых печах и последующее разделение в ректификационных колоннах. Нагрев нефти в печи позволяет наиболее полным образом использовать тепло сгорания топлива, в то время как колонна

осуществляет четкое разделение паров, образовавшихся при испарении нефти, на фракции. Ректификационная колонна — вертикальный цилиндрический аппарат, заполненный тарелками специальной конструкции либо (в случае вакуумных колонн) пакетами насадки, представляющие собой керамические или стальные элементы размером 3–5 мм различной конфигурации. Внутренние устройства колонны выполняют роль контактных устройств, на которых происходит смешение поступающих снизу паров и поступающей сверху жидкости. Контакт жидкости и паров в сочетании с температурным градиентом по колонне (сверху температура ниже, чем снизу) способствует разделению нефти на фракции. Поток жидкости сверху при этом создается путем конденсации и охлаждения дистиллята в дефлегматоре и возвращения его части в колонну сверху; поток паров — путем перегрева остатка, отходящего снизу колонны.

Внедрение трубчатых установок создало возможности для резкого увеличения объемов переработки нефти, так как даже ранние варианты трубчатых установок обладали единичной производительностью вплоть до 1 млн т/год. Удачность концепции обусловило применение «трубчаток» и в настоящее время; единичная производительность составляет, как правило, 2–6 млн т/год. Первичная переработка нефти — яркий пример, когда технологическое развитие процесса опередило по-настоящему массовую добычу сырья.

Облагораживание топлив

Риформинг

Процесс риформинга — один из самых крупнотоннажных процессов производства бензинов. Хотя в настоящее время процесс риформинга несколько теряет свое значение вследствие ограничения содержания ароматических углеводородов в бензинах, он до сих пор представляет собой важнейший процесс нефтепереработки.

Эволюция процесса риформинга протекала одновременно в следующих направлениях, неотрывно связанных друг с другом:

– обеспечение более длительной работы катализатора;

– увеличение селективности катализатора по целевым продуктам.

Первый этап — гидроформинг. Процесс риформинга впервые был внедрен в 1941 г. Катализатором процесса служил оксид молибдена, нанесенный на оксид алюминия; условия процесса — 480–540° С, 1–2 МПа. Время реакции составляло всего 4 часа, что вынуждало иметь несколько реакторов на установке — часть из них осуществляла реакцию, часть — регенерацию. Октановое число конечного бензина составляло 78 п. по ММ и 84 п. по ИМ[37], выход стабильного бензина — всего 74–75 %.

[37] ММ — моторный метод определения октанового числа, ИМ — исследовательский метод. Методы отличаются параметрами испытания топлива на стандартизированном двигателе; параметры ММ более жесткие и позволяют определить поведение бензина в переходном режиме работы двигателя.

Второй этап — платформинг. Низкое октановое число и малый выход бензина в процессе гидроформинга привели к разработке нового процесса риформинга — платформинга. В этом процессе катализатором служит платина, нанесенная на оксид алюминия, активированный хлором или фтором. Впервые установка по данному процессу была запущена в 1952 г. Спустя четыре года подобная установка была освоена в СССР на отечественном катализаторе АП-56 (позднее — АП-64). Октановое число конечного бензина составляло 84 п. по ММ и 95 п. по ИМ, выход стабильного бензина — 83%.

Третий этап — биметаллические катализаторы. На текущем этапе развития процесса риформинга используются биметаллические катализаторы. Начало перехода к этому этапу можно отнести к 1969 г., когда был получен первый патент на катализатор такого рода. В качестве второго металла используют добавки рения, олова и иридия, что позволяет значительно увеличить стабильность катализатора (межрегенерационный цикл составляет до 3 лет) и соответственно понизить рабочее давление в реакторе до 1,5–1,8 МПа. В СССР платино-ренивые катализаторы марок КР (КР-102, КР-102с, КР-104, КР-106, КР-108, КР-110) и РБ (РБ-1, РБ-11, РБ-22) стали использовать к концу 1980-х гг. Разработкой процесса занимались институты «ВНИИНефтехим» и «Ленгипронефтехим». Октановое число конечного бензина составляет 85–87 пп. по ММ и 95–97 пп. по ИМ, выход стабильного бензина — до 90%.

Изомеризация

Впервые изомеризация как процесс производства компонента топлива был внедрен во время Второй мировой войны. В качестве сырья для изомеризации применялся н-бутан; в процессе изомеризации синтезировался изобутан, служивший добавкой к авиационным бензинам. После войны большая часть установок изомеризации такого типа была остановлена.

Следующий этап развития технологии изомеризации связан с ростом требований к автомобильному бензину. В 1958 г. пущена первая в мире установка изомеризации углеводородов C_5–C_6, сразу ставшая стандартом для нефтеперерабатывающих заводов. Дальнейший прогресс технологии изомеризации связан со сменой поколений катализаторов изомеризации в сторону снижения температуры процесса, так как селективность образования и октановое число конечного компонента бензина при этом увеличиваются.

1 поколение — высокотемпературные катализаторы. Исторически первые катализаторы представляли собой платину, нанесенную на оксид алюминия. Носитель активировался с помощью фтороводорода, приобретая кислотную функцию. Данные катализаторы проявляли активность при повышенной температуре (380–420° С).

2 поколение — среднетемпературные катализаторы. С открытием каталитической активности цеолитов они активно применялись для синтеза катализаторов изомеризации (1960-е гг.). Цеолитные катализаторы проявляют активность при температурах 250–350° С, как следствие, изомеризат имеет октановые числа 76–78 пп. по ИМ. Положительные стороны цеолитных катализаторов:

отсутствие необходимости в активации галогенсодержащими агентами; высокая устойчивость к примесям в сырье (вода, сернистые соединения и т. д.); способность к полной регенерации непосредственно в реакторе установки. Особенностью цеолитных катализаторов относительно других является необходимость обеспечения более высокого соотношения водород/сырье, так как часть водорода расходуется также на гидрирование ароматических углеводородов, содержащихся в сырье.

3 поколение — низкотемпературные катализаторы. Катализаторы на основе хлорированной окиси алюминия наиболее активны при низких температурах, за счет чего обеспечивают высокий выход и октановое число изомеризата. По аналогии с катализаторами первого поколения низкотемпературные катализаторы также нуждаются в активации, которая проводится с помощью хлороводорода или хлорорганических соединений. Для поддержания активности катализатора в процессе реакции в сырье вводится хлорорганика (обычно четыреххлористый углерод) в количестве 5 ppm. Наличие в изомеризате остаточного органического хлора обусловливает особенности аппаратурного оформления установки изомеризации: после реактора осуществляется щелочная промывка продукта в специальных аппаратах — скрубберах. Как и любые катализаторы на основе окиси алюминия, данный тип катализаторов чувствителен к ряду каталитических ядов (вода, сера, азот), что является существенным недостатком. Хлорированные катализаторы не подвергаются регенерации; срок их службы составляет 3–5 лет.

3+ поколение — катализаторы на основе сульфатированных оксидов металлов. В настоящее время разрабатываются перспективные типы катализаторов изомеризации на основе сульфатированного оксида циркония. Данный носитель обладает преимуществами цеолитов и оксида алюминия:

– катализатор нечувствителен к примесям воды в сырье и не нуждается в хлорировании;
– катализатор проявляет максимальную активность при низких температурах;
– катализатор может быть регенерирован, что продлевает срок его службы.

Гидроочистка

Процесс гидроочистки дистиллятов на сегодняшний день является примером законченной технологии. Современное развитие процесса является эволюционным и обусловлено разработкой новых катализаторов с повышенной активностью и увеличенным сроком службы.

Действующие стандарты на моторные топлива подразумевают необходимость глубокой гидроочистки до остаточного содержания серы менее 10 ppm. Существуют две технологии глубокой гидроочистки:

1. *Сверхглубокая гидроочистка* на алюмокобальтмолибденовых или алюмокобальтникелевых катализаторах, протекающая при высоком давлении (до 9–10 МПа), температуре 315–360° С, высоком расходе водорода и низкой объемной скорости подачи сырья 0,5–1,0 $ч^{-1}$. Для достижения высокой степени очистки применяются два последовательно расположенных реактора. Такая

схема обычно применяется при гидроочистке прямогонного сырья с небольшим содержанием серы.

2. *Двухступенчатая гидроочистка* сырья. На первой ступени осуществляется промежуточная гидроочистка сырья при температуре 320–400° С и давлении до 6 МПа до остаточного содержания серы порядка 50–100 ppm в присутствии обычного катализатора гидроочистки, а на второй ступени проводится гидрирование при давлении ~3–5 МПа, температуре 260–340° С, объемной скорости подачи сырья 0,5–1,0 $ч^{-1}$ на катализаторе, содержащем благородные металлы (платина или палладий). По такой схеме перерабатываются дистилляты с высоким содержанием ароматических углеводородов, в том числе дистилляты вторичных процессов (висбрекинг, коксование).

Глубокая переработка нефтяных остатков

Процессы глубокой переработки нефтяных остатков подразделяются на термические и каталитические. Термические процессы были разработаны в 1920–1930-х гг. с целью увеличения выработки бензина и керосина из нефти; по мере совершенствования технологии, благодаря новым научным открытиям в области катализа все большее значение начали приобретать каталитические процессы.

Каталитический крекинг

Каталитический крекинг — уникальный процесс, развитие которого протекало как по экстенсивному, так и по интенсивному пути. Начальные этапы развития процесса обусловлены совершенствованием технологии катализаторов и аппаратурного оформления, позднейшие — адаптацией процесса для производства новых видов продукции и для использования новых источников сырья.

Первый этап — прототехнология (1915–1930). Первые полупромышленные установки каталитического крекинга были сооружены к 1915–1921 гг. под руководством Н. Д. Зелинского в России и А. М. МакАфи в США. Процесс проводился в автоклавах, в качестве сырья служила керосиновая фракция, а в качестве катализатора — безводный хлорид алюминия. Процесс не получил широкого распространения в связи с высоким выходом побочных продуктов, а также трудностями в обращении с хлоридом алюминия в качестве катализатора.

Второй этап — установки со стационарным слоем катализатора (1930–1940). Вследствие возникшей потребности в автобензине был разработан новый промышленный процесс каталитического крекинга системы Гудри. Процесс протекал в стационарном слое катализатора, которым служили активированные природные глины. Время работы катализатора составляло порядка 30 минут, после чего он подвергался окислительной регенерации, то есть процесс был периодический. Выход бензина в процессе крекинга (сырье — керосиновая фракция) составлял 25–30 %. Было построено не менее 20 установок такого типа.

Третий этап — установки с движущимся слоем катализатора (1940–1970). В 1941 г. крупнейшими нефтяными компаниями США было подписано

соглашение «Recommendation 41», в рамках которого компании объединяли усилия в разработке нового процесса производства высокооктанового бензина. Была разработана методика приготовления синтетических алюмосиликатных катализаторов, а к 1945 г. был создан процесс «Термофор» с движущимся гранулированным катализатором. Переход к такому типу установок был необходим для организации непрерывной регенерации катализатора, что, в свою очередь, обеспечивало непрерывную работу установки в целом. В СССР флагманом исследования и разработок в области каталитического крекинга являлся Грозненский научно-исследовательский институт (ГрозНИИ), разработавший установку 43–102. Установки этого типа позволяли получить авиабензин с октановым числом 80–87 пп. и выходом до 27 % при использовании керосино-газойлевых фракций в качестве сырья, а также увеличить единичную производительность до 200–300 тыс. т/год.

В рамках этого этапа также произошел прорыв в технологии катализаторов крекинга. Основой новых катализаторов стали кристаллические алюмосиликаты — цеолиты, каталитическая активность которых была открыта в конце 1950-х гг. К концу 1960-х гг. было организовано производство синтетических цеолитов и катализаторов крекинга на их основе. Внедрение цеолитсодержащего катализатора на отечественных установках крекинга позволило поднять выход авиабензина с 20,5 % до 31,1 % в среднем по отрасли при крекинге тяжелого сырья.

Четвертый этап — установки с лифт-реактором. Внедрение цеолитсодержащих катализаторов на предыдущем этапе предопределило дальнейшую эволюцию технологии процесса крекинга. Для наилучшего использования активности цеолитов была разработана технология с лифт-реактором с малым временем контакта — до 3 с. Также была разработана специальная форма катализатора в виде микросфер, содержащих цеолит типа Y в обменной форме с редкоземельными элементами. В 1976 г. проект был реализован в СССР в виде установки типа Г-43-107, тиражированной впоследствии на 10 различных советских и зарубежных заводах и впервые позволившей довести выработку компонента бензинов с октановым числом не менее 92 п. до 50–55 % при работе на тяжелом сырье.

Дальнейшее развитие процесса каталитического крекинга направлено как в сторону увеличения степени переработки нефти, так и в сторону создания модификаций для переработки новых типов сырья и производства востребованных топлив и продуктов нефтехимии.

Крекинг тяжелых остатков и битуминозных нефтей. Каталитический крекинг успешно применяется для переработки остаточного сырья. Для решения проблемы высокой коксуемости регенерацию катализатора осуществляют в две стадии; для охлаждения катализатора, поступающего из регенератора, разработаны специальные твердофазные холодильники. Наибольшее распространение получили следующие установки — RCC с двухступенчатой регенерацией и раздельным выводом дымовых газов (UOP) и R2R с двумя регенераторами (IFP). Таким образом, в процессе каталитического крекинга возможна переработка сырья с коксуемостью до 10 % и содержанием металлов до 30 ppm.

Крекинг углеводородов с максимальным выходом легких олефинов. Постоянно растущий спрос на пропилен вызывает необходимость в поиске новых способов его получения. Каталитический крекинг уже сейчас обеспечивает свыше 30 % мирового производства пропилена. Выход мономера в процессе крекинга обычно составляет 3–5 %. Для его повышения применяют введение в состав катализатора цеолитов других структурных типов. В качестве таковых успешно используются материалы типа MCM-22, ZSM-11, ZSM-23, Beta, ITQ-7, однако наибольшее применение нашел цеолит ZSM-5. В промышленности реализован целый ряд процессов крекинга с повышенным выходом легких олефинов: DCC (компании RIPP и SINOPEC), PetroFCC (UOP) и другие. Выход пропилена при переработке традиционного сырья крекинга может достигать 19–20 %, а при использовании парафинистого сырья — до 23–25 % при общем выходе олефинов C_2–C_4 до 40–45 %. Кроме олефинов, в количестве до 20 % вырабатывается концентрат ароматических углеводородов C_6–C_8, пригодный для производства индивидуальных углеводородов.

Алкилирование

Стимулом к разработке нового процесса производства высокооктанового бензина послужил спрос на авиатопливо во время Второй мировой войны. Особенностью процесса алкилирования является его прямая зависимость от процессов глубокой переработки нефти — термического и, в особенности, каталитического крекинга. Именно эти процессы являются единственными «поставщиками» легких олефинов (пропилен, бутилены), являющимися неотъемлемым компонентом сырья установок алкилирования. В связи с этим интерес к алкилированию и первые технологии начали появляться после создания относительно крупнотоннажных установок каталитического крекинга.

Второй компонент сырья алкилирования — изобутан — может поступать с установок гидрокрекинга. После окончания Второй мировой войны во многих странах Западной Европы прогресс в технологии каталитического риформинга значительно увеличил объемы производства высокооктановых бензиновых фракций. Поэтому интерес к технологиям получения алкилбензина несколько снизился, и в течение многих лет потребность в высокооктановом бензине, обусловленная ростом производства автомобилей, удовлетворялась процессом каталитического риформинга.

Новые экологические требования вновь привели к значимости процессов алкилирования. Так, согласно этим требованиям, в товарном бензине значительно ужесточились требования по содержанию бензола и других ароматических соединений, а также изоамиленов. Дополнительным плюсом является возможность регулировки концентрации бензола и ароматических соединений в товарном бензине.

Первый этап эволюции установок алкилирования. Строительство первых промышленных установок сернокислотного алкилирования началось в СССР в 1942 г. Первая установка для осуществления процесса сернокислотного

алкилирования изобутана бутиленами в Советском Союзе была построена в Грозном по научно-исследовательским данным ГрозНИИ. Проект этой установки был выполнен Гипрогрознефтью.

Установки данного типа обладали рядом недостатков. Прежде всего, плохая смешиваемость катализатора и сырья процесса требует активных методов увеличения поверхности контакта, что на первом этапе не осуществлялось. Кроме того, для повышения селективности процесса необходимо проводить его при температуре –10–0° С. В силу несовершенства первых реакторов и недостатков конструкции системы охлаждения реакцию проводили зачастую при повышенной температуре вплоть до 30° С.

Второй этап эволюции установок алкилирования. Основной аппарат установок алкилирования — реактор, в котором должно осуществляться возможно более равномерное смешение сырья и катализатора — минеральной кислоты. В американской практике на начальном этапе внедрения процесса алкилирования нашли наибольшее распространение два типа реактора — с закрытой и открытой системой охлаждения продуктов реакции.

В реакторах первого типа отвод тепла осуществлялся за счет испарения хладагента (аммиак, пропан) в закрытой системе. Эмульсия сырье — катализатор создавалась за счет механических смесительных устройств специальной конструкции, расположенных внутри реактора. К этому типу относится вертикальный контактор «Стредфорда».

Особенностями второго типа реактора являлось создание низкой температуры в реакционной зоне путем испарения части находящихся в ней легких углеводородов и создание эмульсии углеводород — кислота за счет внешней циркуляции некоторого количества продукта с последующим пропуском его через систему смесителей и сопел.

По итогу промышленной практики наибольшее распространение нашли реакторы с закрытой системой охлаждения и постоянным механическим перемешиванием кислотно-углеводородной эмульсии, которые применялись в составе установок алкилирования на заводах Грозного.

Третий этап эволюции установок алкилирования. Недостатки установок алкилирования — низкая температура процесса, большое количество отходов, сложное аппаратурное оформление — потребовали очередного технологического прорыва. В последнее время был разработан ряд процессов с твердым гетерогенным катализатором алкилирования. Аппаратурное оформление в этом случае практически не отличается от установок изомеризации; несмотря на малый срок непрерывной работы катализатора, несомненно, что установки данного типа являются наиболее передовыми.

Гидрокрекинг

Все существующие технологии гидрокрекинга вакуумного дистиллята основаны на реакторах со стационарным слоем катализатора. Различают три типа установок:

1. Установки легкого гидрокрекинга. Процесс данного типа протекает при температуре 400–450° С и давлении 10–12 МПа. Аппаратурное оформление процесса аналогично гидроочистке.

2. Установки глубокого одноступенчатого гидрокрекинга. Давление в процессе одноступенчатого гидрокрекинга увеличено до 15 МПа по сравнению с легким гидрокрекингом; гидрогенизат после стабилизации частично подается на рецикл в реактор, а балансовое его количество выводится с установки.

3. Установки глубокого двухступенчатого гидрокрекинга. На первой ступени сырье подвергается гидроочистке и частичному гидрированию ароматических соединений при температуре 400–425° С и давлении 5–8 МПа. После стабилизации гидрогенизат подается на вторую ступень, где при 12–15 МПа и температуре 340–440° С подвергается непосредственно гидрокрекингу.

Выбор технологии в каждом конкретном случае обусловлен технологической схемой завода и ассортиментом производимых продуктов. Технология легкого гидрокрекинга применяется для получения низкосернистого вакуумного дистиллята, используемого в качестве сырья каталитического крекинга. Одноступенчатый гидрокрекинг применим в случае необходимости производства ультранизкосернистого керосина и дизельного топлива из сырья с малым содержанием серы и ароматических углеводородов. В процессе двухступенчатого гидрокрекинга перерабатывается сырье с высоким содержанием серы, азота и ароматических углеводородов.

Процессы переработки гудрона (висбрекинг, коксование, гидроконверсия)

Исторически первым процессом переработки тяжелых нефтяных остатков был процесс термического крекинга, разработанный еще в 1913 г. на фоне развивающейся автомобильной промышленности и возрастающей потребности в бензине. Термический крекинг, или «процесс Бартона», осуществляется под давлением от 2 до 7 МПа при температуре 480–540° С. В качестве сырья могут использоваться как тяжелые остатки перегонки нефти (мазут, гудрон), так и фракции продуктов других процессов (тяжелый газойль каталитического крекинга, тяжелая смола пиролиза и др.). По мере развития процесса внедрялись новые аппараты и технологические схемы для обеспечения большей его эффективности: трубчатые печи, ректификационные колонны, проведение крекинга в двух печах (мягкий крекинг исходного сырья с последующим жестким крекингом более термостойких фракций) с рециркуляцией. Продуктами термического крекинга являются газ (преимущественно метан, этан и до 30 % непредельных углеводородов) и жидкие продукты, в частности крекинг-бензин, обладающий невысоким октановым числом (60–65 п.), которое может быть увеличено за счет увеличения глубины превращения сырья и, следовательно, увеличения содержания ароматических углеводородов в бензине. На сегодняшний день процесс термического крекинга практически не применяется из-за низкого качества получаемых продуктов, оставшиеся установки демонтируются.

В результате развития процесса термического крекинга были разработаны два процесса, применяемые в настоящее время.

Висбрекинг (от *англ.* viscosity breaker) является подвидом «мягкого» термического крекинга. Его основным назначением является снижение вязкости нефтяных остатков. Процесс проводится при более мягких по сравнению с термическим крекингом условиях: давление 1–5 МПа и температура до 500° С. Существуют две конфигурации висбрекинга: печной и с выносной камерой. В технологии печного висбрекинга сырье претерпевает превращение непосредственно в змеевиках трубчатой печи. Время реакции составляет 1,5–2 минуты. В случае висбрекинга с выносной камерой подогретое сырье после печи дополнительно направляется в так называемую сокинг-камеру, в результате чего время реакции составляет 10–15 минут. Такая схема характеризуется большей эффективностью и управляемостью процесса. После разделения продуктов на фракционирующей колонне получают газ, бензин, легкий газойль и остаток. Висбрекинг-остаток — основной продукт процесса, используемый в качестве котельного топлива. Бензин и легкий газойль для дальнейшего применения требуют гидрирования, что значительно повышает их себестоимость. В настоящее время процесс висбрекинга востребован на заводах, где отсутствуют установки глубокой переработки остатков. Также существует потенциал для модернизации висбрекинга с целью максимизации выхода дистиллятных фракций, которые затем могут быть использованы в качестве сырья для процесса каталитического крекинга и гидрокрекинга.

Коксование осуществляется при давлении близком к атмосферному (0,1–0,5 МПа) и температуре 480–560° С, в качестве сырья используются тяжелые нефтяные остатки. Основной продукт процесса — кокс, находящий применение как топливо или конструкционный материал для электродной промышленности. Процесс коксования реализуется на установках периодического, замедленного и непрерывного коксования.

Периодическое коксование является наиболее старым способом, в котором применяется горизонтальный цилиндрический аппарат, обогреваемый открытым огнем. После загрузки сырья в куб начинается его нагрев со скоростью 10–30° С/ч до 450–460° С. Общий выход кокса может составлять вплоть до 50 %, однако, такие установки обладают низкой производительностью и требуют большого объема ручного труда. Установки в настоящее время являются технически устаревшими и экономически невыгодными.

Современной и наиболее распространенной технологией является *замедленное коксование*, отличающееся тем, что сырье нагревается в печи до 500° С, после чего направляется в необогреваемую камеру, где оно находится длительное время. Общее время цикла составляет 48 часов; на установках замедленного коксования обычно имеются 4 выносные камеры, работающие по цикличному графику со сдвигом, что позволяет проводить процесс коксования в целом непрерывно. Выгрузка кокса из камер осуществляется с помощью гидрорезаков. Выход кокса на установках замедленного коксования составляет 25–38 мас. %; возможно получение анизотропного электродного кокса.

Непрерывное коксование в псевдоожиженном слое (термоконтактный крекинг, ТТК), в отличие от других видов коксования, направлено на производство жидких топливных фракций. Процесс освоен компанией Exxon Research & Eng. Co и используется за рубежом в конфигурациях с частичным выводом кокса

(Fluidcoking) или с его газификацией (Flexicoking). В первом случае реакторный блок установки содержит два аппарата — реактор и коксонагреватель, работающие по принципу псевдоожиженного слоя, между которыми непрерывно циркулирует кокс-теплоноситель. Прогретое до 300–350° С сырье подают в реакционную зону под уровень псевдоожиженного слоя кокса. Образующийся кокс с низа реактора поступает в коксонагреватель, где его частично выжигают для обеспечения теплоты для реакции коксования и частично выводят. Технология Flexicoking представляет собой Fluidcoking, дополненный блоком газификации, в который поступает кокс, выведенный с коксонагревателя, в результате чего кокс практически полностью превращают в топливный газ. Установки такого типа строятся редко, в основном под специальные цели, так как качество жидких продуктов коксования совершенно неудовлетворительное, что влечет за собой необходимость их дальнейшего облагораживания.

Гидроконверсия

Альтернативным термическому способу переработки тяжелых остатков является термогидрокаталитический подход, представленный технологией гидроконверсии остаточных нефтяных фракций. Этот процесс осуществляется в диапазоне температур от 320 до 460° С, давления 15–30 МПа и в среде водорода. Катализаторы процесса, как правило, содержат никель, кобальт, молибден, вольфрам в качестве гидрирующего компонента, цеолиты или кристаллические алюмосиликаты в качестве кислотного компонента и разнообразные промоторы, например, редкоземельные металлы. Благодаря своей гибкости, процесс гидроконверсии (или гидрокрекинга) пригоден для переработки различного сырья, в частности, переработка тяжелых нефтяных остатков названа глубоким гидрокрекингом нефтяного сырья. На практике эта технология применяется в различных вариантах: в реакторах с неподвижным слоем катализатора, в режиме трехфазного «кипящего» слоя сырья и катализатора, а также в виде суспензии наноразмерных частиц катализатора в сырье, поступающем в реактор.

Гидроконверсия гудрона в неподвижном слое катализатора. Хотя установки с неподвижным слоем катализатора являются наиболее простыми по своему аппаратурному оформлению, они имеют ряд недостатков:

– высокие требования к исходному сырью: содержание асфальтенов не более 1 %, азота не более 1500 ppm, металлов не более 50 ppm;
– глубина превращения гудрона не превышает 60 %.

Технология реализована в промышленности компаниями UOP, BASF для переработки легкого сырья.

Гидроконверсия гудрона в трехфазном слое катализатора. Основным отличием данной технологии от гидроконверсии с неподвижным слоем катализатора является проведение процесса в специальном аппарате, в котором катализатор поддерживается в псевдоожиженном состоянии потоками исходного сырья и газопродуктовым потоком. За счет «подвижности» катализатора достигается его более равномерная дезактивация и появляется возможность поддержания постоянной активности за счет непрерывной частичной замены отработанного

катализатора на свежий. На мировых НПЗ процесс гидроконверсии гудрона в трехфазном слое катализатора представлен технологиями H-Oil (Axens) и LC-Fining (Lummus). Технология позволяет перерабатывать практически любые виды остатков, однако глубина превращения сырья обычно ограничена 80–85 %.

Гидроконверсия гудрона в движущемся слое катализатора. Недостаточная глубина переработки гудрона в установках с неподвижным или трехфазным слоем катализатора требует иного подхода к синтезу катализатора. Создаются технологии гидроконверсии гудрона, в которых размер зерна катализатора составляет 1–10 мкм, а в ряде случаев — еще меньше. При схожем аппаратурном оформлении с технологией гидроконверсии в трехфазным слое переход к ультрадисперсным катализаторам позволяет увеличить глубину превращения гудрона до 90–95 % при снижении давления водорода в системе вплоть до 7–10 МПа. Высокая активность и стойкость к дезактивации катализатора позволяют отказаться от использования носителя в его составе; ультрадисперсные катализаторы гидроконверсии представляют собой оксиды и сульфиды переходных металлов — железа, молибдена, вольфрама.

В настоящее время существует ряд технологий этого процесса, разработанных компаниями Axens, Lummus, UOP, Eni, ИНХС РАН и ВНИПИнефть в вариантах «кипящего» слоя и движущегося суспендированного в сырье катализатора. Общий технологический уровень готовности — опытно-промышленные испытания.

Роль процесса гидроконверсии гудрона на современном НПЗ весьма значительна: несмотря на достаточно большие сопутствующие капиталозатраты, они являются практически безальтернативными путями превращения малоценных гудронов и мазутов в высококачественные компоненты моторных топлив, отвечающие экологическим требованиям.

Благодаря современным разработкам по увеличению глубины переработки сырья и активности катализатора термогидрокаталитические процессы претерпевают этап бурного развития. Эти процессы в будущем способны полностью заместить устаревающие термические процессы конверсии тяжелых нефтяных остатков (термический крекинг, висбрекинг, коксование) в области максимального извлечения легких высококачественных продуктов из нефти.

Процессы производства масел

Все процессы производства масел можно разделить на два типа: процессы, улучшающие эксплуатационные свойства масел, и процессы, улучшающие их товарный вид.

Процессы очистки избирательными растворителями

Процессы первого типа по существу основаны на общей технологии очистки избирательными растворителями, поэтому их можно рассмотреть совместно. Технология была разработана в 1920–1930-х гг. и заключалась в обработке масла тем или иным растворителем для удаления нежелательных компонентов:

– обработка пропаном позволяет экстрагировать из вакуумных остатков тяжелые масляные фракции (процесс деасфальтизации) за счет удаления асфальтенов и смол;
– обработка фенолом или фурфуролом удаляет из масла полициклические ароматические углеводороды, азот- и серосодержащие соединения, что приводит к улучшению вязкостных характеристик масла (процесс селективной очистки);
– обработка масел парным растворителем типа толуол-ацетон способствует удалению из масла алканов нормального строения, что приводит к улучшению низкотемпературных характеристик масла (процесс депарафинизации).

Первоначальная технология состояла в трехкратной обработке масла свежим растворителем с промежуточным разделением рафината и экстракта. Смешение с растворителем осуществлялось в емкостях с перемешиванием, отстаивание смеси — в пустотелых сепараторах. Такая схема характеризуется невысокой степенью очистки и необходимостью применения большого избытка растворителя по отношению к маслу.

Развитие технологии ректификации привело к переходу на новый этап технологии — осуществление экстракции в специальных экстракционных колоннах. За счет наличия контактных устройств внутри колонны удалось существенно повысить степень извлечения ценных компонентов масла и снизить избыток растворителя, за счет чего мощность единичных установок увеличилась до 500–600 тыс. т/год. Технология очистки избирательными растворителями с применением экстракционных колонн и по сей день является базовой в блоке производства масел.

Процессы улучшения товарного вида масел

Адсорбционная очистка. Исторически очистка нефтепродуктов адсорбентами применяется с 1910-х гг., для масел и парафинов метод применялся вплоть до 1970-х гг. Технологически контактная очистка представляет собой фильтрование масла через фильтр колонного типа, заполненный активированной глиной — монтмориллонитом, опоком, трепелом и т. д. Глина прочно сорбирует асфальто-смолистые и гетероциклические соединения, а также полициклические углеводороды, в результате чего масло светлеет, у него исчезает запах, снижается его коксуемость. Очистка проводится при температурах порядка 110–300° С, в зависимости от масла расход глины составляет 3–20 %.

К недостаткам контактной доочистки относят высокую трудоемкость и длительность вспомогательных операций, низкую производительность установок и невозможность глубокой очистки масел. Кроме того, в процессе очистки образуется большое количество отходов глины, загрязненной маслом. В настоящее время установки по подобной технологии не работают и не строятся.

Гидроочистка. Технология гидроочистки масляных фракций аналогична таковой для топливных дистиллятов. Температура гидроочистки для масел

составляет 320–350° С, давление 4 МПа, кратность циркуляции водородсодержащего газа 200–500 нм^3/м^3 сырья. Процесс проводится по одноступенчатой схеме, основным продуктом является светлое очищенное масло с коксуемостью до 0,4 % и содержанием серы не выше 0,7 %. Удельные операционные затраты на очистку масла несколько ниже, чем в случае адсорбционной очистки, что и обусловило широкое внедрение технологии гидроочистки взамен контактной доочистки.

Гидрокрекинг/гидроизомеризация. Гидрокрекинг масел применяется для облагораживания высоковязких остаточных масляных фракций. Условия гидрокрекинга соответствуют таковым для процесса глубокого гидрокрекинга вакуумного дистиллята — температура 370–425° С, давление 12–20 МПа, кратность циркуляции водородсодержащего газа 600–1200 нм^3/м^3 сырья. Основным отличием процесса является катализатор — в случае гидрокрекинга масла он подбирается таким образом, чтобы исключить избыточный крекинг и повысить выход маловязкого масляного продукта. В качестве катализаторов используются сульфиды молибдена, вольфрама, иммобилизованные на активированных оксидных носителях. Выход высокоиндексного масла может составлять вплоть до 50 % в расчете на исходный деасфальтизат.

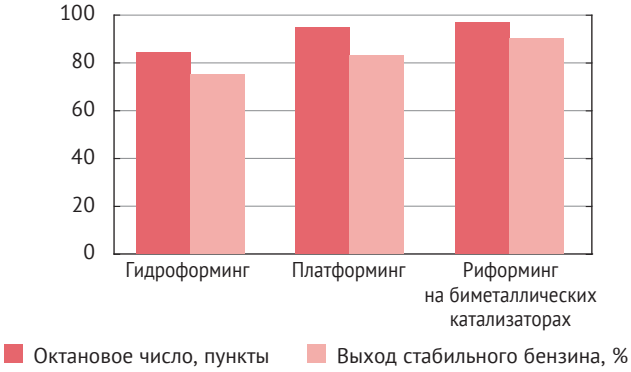


Рис. 12. Сравнение показателей трех поколений технологии каталитического риформинга

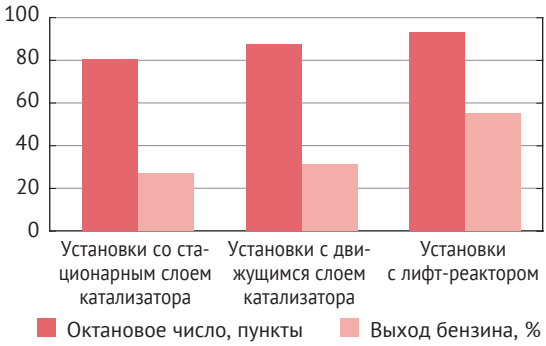


Рис. 13. Сравнение показателей трех поколений технологии каталитического крекинга

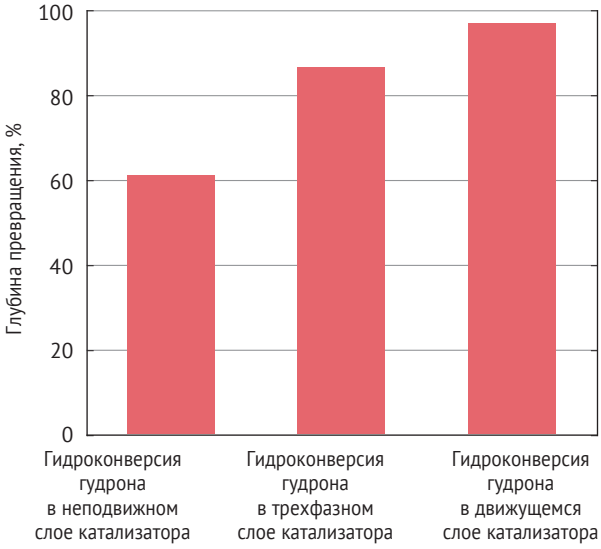


Рис. 14. Сравнение показателей трех поколений технологии гидроконверсии нефтяных остатков

Гидрокрекингу также подвергается парафин с целью выработки дополнительного количества масла. Гидрокрекинг парафина в этом случае называют гидроизомеризацией; давление в процессе несколько меньше, чем в гидрокрекинге (2,0–4,2 МПа). Выход изопарафинового масла обычно не превышает 40–45 %.

Процессы газопереработки

В течение последнего столетия мировая газопереработка прошла несколько этапов технологического развития: от сравнительно простых газобензиновых установок до современных высокотехнологичных газохимических процессов (рис. 15).

Первое поколение: первые процессы переработки природного и попутного нефтяного газа — компримирование, сепарация, масляная абсорбция. Производство подготовленного к транспортированию по трубопроводам природного газа, газового бензина.

Второе поколение: низкотемпературная сепарация, процесс Клауса. Производство сжиженных газов, серы.

Третье поколение: низкотемпературная абсорбция, низкотемпературная конденсация, ожижение гелия. Производство этана, ШФЛУ, жидкого гелия, моторных топлив.

Четвертое поколение: газохимические GTL-технологии. Производство синтез-газа (смеси монооксида углерода и водорода) и множества продуктов на его основе, включая метанол, диметиловый эфир, синтетическую нефть, продукты синтеза Фишера — Тропша.

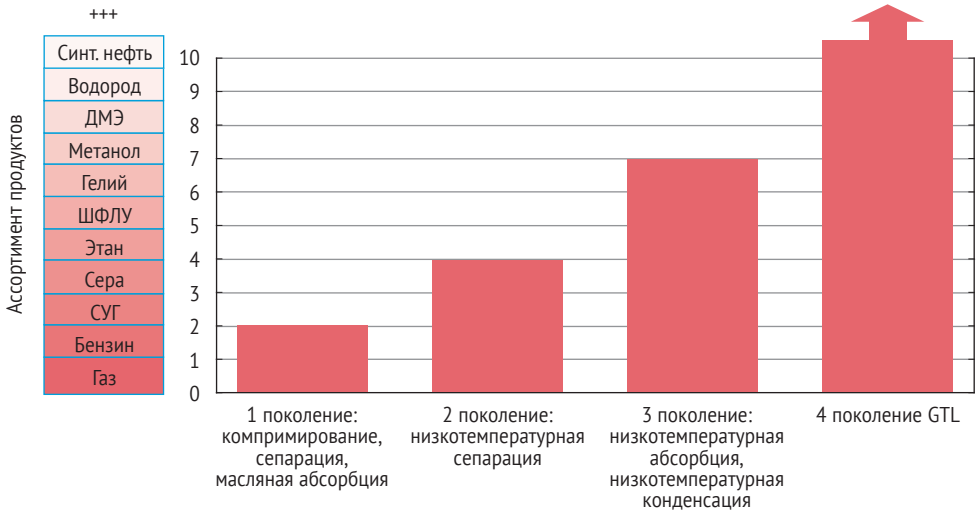


Рис. 15. Сравнение поколений технологий газопереработки

Эксергетический анализ процессов переработки углеводородного сырья

Современная нефтепереработка представляет собой совокупность многих процессов, интенсивно использующих тепло- и массообмен, фазовые переходы, химические реакции. Температуры потоков в большинстве процессов лежат в диапазоне 300–600° С, что требует использования высокопотенциального тепла, обычно генерируемого при сжигании топлива. Очевидно, что стоимость энергозатрат в нефтепереработке напрямую зависит от степени полезного использования тепла на установках. К сожалению, этот показатель редко превышает 20–30 %[38].

Разработка способов повышения степени использования тепловых ресурсов, особенно низкопотенциальных, требует особого подхода к термодинамическому анализу процессов и аппаратов нефтепереработки. Наиболее современный вариант такого анализа — эксергетический анализ — к настоящему времени в деталях разработан рядом исследователей (Дж. Гиббс, Ж. Гюи, А. Стодол, Я. Шаргут и др.)[39].

Под эксергией понимается максимальная работа, которая может быть совершена системой при достижении ею равновесия с окружающей средой. Численное выражение эксергии, разумеется, зависит как от параметров процесса перехода системы из одного состояние в другое, так и от выбора

[38] *Бобров Д. А. и др.* Основы анализа и оптимизации энерготехнологических процессов химической технологии (эксергетический и термоэкономический принципы анализа) : учеб. пособие. — М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1986.

[39] *Ясавеев Х. Н. и др.* Модернизация установок переработки углеводородных смесей. — Казань : Изд-во «ФЭН», 2004.

базиса для отсчета нулевого состояния системы. Оставшаяся часть энергии, которой обладает система, не может быть переведена в полезную работу; она называется анергией. Ни эксергия, ни анергия не сохраняются при протекании различных процессов; вместе с тем сохраняется их сумма, являясь полной энергией системы[40].

Существует целый ряд методов эксергетического анализа, различающихся по глубине и детализации[41]. Методика может быть применена как для отдельных аппаратов, так и для целых производств. Важнейшим условием применения данных методик является наличие информации о материальных и энергетических потоках в системе. Для действующих предприятий такая информация может быть получена посредством измерений, а для проектируемых — при помощи моделирования. Недостаток фактической информации может ограничивать степень детальности анализа[42]. В настоящее время разработан ряд программных средств для осуществления эксергетического анализа; наиболее комплексными являются программные пакеты для моделирования химических производств — Aspen, Pro-II, UniSim и др. Ниже подставлены результаты расчетов и анализ эксергетического баланса различных установок нефтеперерабатывающих производств.

Методология расчетов

Основной идеей расчета является анализ эксергетического баланса установок по приращениям эксергии относительно точки отсчета[43]. В качестве таковой точки для простоты выбрана температура 25°С и давление, равное 101,3 кПа. Такой выбор точки отсчета обусловлен тем, что ряд входящих вспомогательных потоков на НПЗ находится именно в этих условиях, что позволяет упростить расчеты. В качестве базиса для расчетов эксергии выбрана окружающая среда, состоящая из компонентов воздуха, а также «идеального» газа, представляющего собой абстракцию нефтяных фракций, в которой углеводороды лишены

---

40 Эксергетические методы анализа теплоэнергетических систем : методич. указания. — Екатеринбург, 2015.

41 *Kotas T. J.* The Exergy Method of Thermal Plant Analysis. — Malabar, Florida : Krieger Publ. Co., 1995; *Kotas T. J.* The Exergy Method of Thermal and Chemical Processes. — Melbourne, USA : Krieger Publ. Co., 1999; *Szargut J.* Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes. — New York : Hemisphere, 1988; *Cornelissen R. L.* Thermodynamics and sustainable development, The use of exergy analysis and the reduction of irreversibility : Ph. D. thesis, University of Twente. — 2007. — URL: https://www.semanticscholar.org/paper/Thermodynamics-and-sustainable-development%3B-the-use-Cornelissen/e115f7f7212fcfbbc9a6df702cde84d022efb1a6 accessed: 24.02.2021); *Cornelissen R. L.* Exergy Scan the new method for cost effective fuel saving // Proceedings of ECOS. — Istanbul, 2001. — P. 725–731.

42 Справочный документ по наилучшим доступным технологиям обеспечения энергоэффективности // ФГАУ «НИИ «ЦЭПП» : [официальный сайт]. — 2012. — URL: https://eipc.center/wp-content/uploads/docs/rus_british/sprav_po_ndt_energo_2012_rus.pdf (дата обращения: 24.02.2021).

43 *Шевинский Я. С.* Термоэкономическая оптимизация тепловых энерготехнологических систем // Методы кибернетики химико-технологических процессов. — М., 1984.

межмолекулярных связей, что необходимо для расчета приращения эксергии для нефтяных фракций.

В качестве системы для расчета эксергетического баланса принята совокупность всех аппаратов установок; таким образом, пересекающими границу потоками являются потоки сырья и продуктов на линии входа/выхода с установки, условные потоки топлива, воды, электроэнергии, поступающие или выходящие с установки. Для учета взаимодействия системы с окружающей средой вводятся потоки воздуха на сжигание топлива (входящий) и дымовых газов сгорания (выходящий). В таблице 7 приведены условия, которые приняты для расчета тех или иных потоков.

Таблица 7. Условия, соответствующие различным потокам на установках, используемые при расчете приращения эксергии

Поток	Температура, °C	Давление, атм
Основные потоки		
Нефть	44	4,0
Бензиновые, керосиновые и дизельные фракции	60	1,6
Вакуумный дистиллят и гудрон	90	1,2
Углеводородные газы	40	14,0
Вспомогательные потоки		
Стоки ЭЛОУ	100	4,5
Водные стоки	40	1,2
Дымовые газы	350	1,0
Водяной пар	350	13,0

Для воздуха, газового топлива, химочищенной и оборотной воды на входе в установку приняты условия, соответствующие точке отсчета. Выбранная граница системы обладает рядом преимуществ:

– можно оценить эксергетический КПД всего процесса целиком, что дает базу для сравнения «совершенства» различных процессов друг с другом;
– нет необходимости в конкретизации технологической схемы процесса, что оптимально для оценочного анализа;
– существенно облегчается расчет эксергетического баланса.

Эксергетический КПД рассчитывался как отношение сумм приращения эксергий выходящих и входящих потоков установки:

$$\eta_e = \frac{\sum \Delta e_{\text{вых}}}{\sum \Delta e_{\text{вх}}},$$

где η_e — эксергетический КПД, Δe — приращение эксергии компонента.

Для расчета приращения эксергии различных потоков использовались следующие уравнения:

– материальные потоки капельной жидкости и газа[44]:

$$\Delta e = \Delta H - T_0 \Delta S,$$

где ΔH — изменение энтальпии потока относительно точки отсчета, T_0 — температура окружающей среды, ΔS — изменение энтропии относительно точки отсчета.

– топливо (использовалось газовое топливо для простоты)[45]:

$$\Delta e = 0{,}95\, Q_{\text{в}},$$

где $Q_{\text{в}}$ — высшая теплота сгорания топлив.

Эксергетическая мощность электроэнергии принималась равной ее энергетической мощности[46]. Состав потоков воды и пара принимался соответствующим 100 % воде. Состав дымовых газов принимался одинаковым для всех установок и соответствующим следующему: N_2 — 75,9 %; O_2 — 3,2 %; CO_2 — 11,5 %, H_2O — 9,4 %.

Расчет изменения энтальпии и энтропии, а также ряда других теплофизических параметров проводился в программном пакете Aspen Hysys по уравнению состояния Пенга-Робинсона. Для расчетов материальных балансов в качестве исходной нефти была выбрана экспортная нефть Siberian Light, для которой в базе данных Aspen Hysys имеется полная карта состава и свойств. Данные для расчета материальных балансов химических процессов, а также расходные коэффициенты установок взяты из соответствующей специальной литературы[47].

---

44 *Шевинский Я. С.* Термоэкономическая оптимизация тепловых энерготехнологических систем.

45 *Szargut I.* // BWK: Energie-Fachmagazin. — 1971. — Bd. 23, No 4.

46 *Степанов В. С.* Анализ энергетического совершенства технологических процессов. — Новосибирск : Наука, 1984.

47 *Бурсиан Н. Р.* Технология изомеризации парафиновых углеводородов. — М. : Химия, 1985; *Инаркаев Р. В.* Каталитический крекинг вакуумного газойля // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : сб. научных трудов (Саратов, 01–10 октября 2018 г.). — Саратов, 2018; *Александров И. А.* Перегонка и ректификация в нефтепереработке. — М. : Химия, 1981; Справочник нефтепереработчика : справочное изд. — Л. : Химия, 1986.

Эксергетический баланс основных установок нефтепереработки

Первичная переработка нефти

Эксергетический баланс комбинированной установки ЭЛОУ-АВТ мощностью около 6 млн т/год (типовая мощность установок) приведен в таблице 8.

Таблица 8. Эксергетический баланс установки ЭЛОУ-АВТ

Поток	Расход, т/ч	Δ*H*, МДж/т	Δ*S*, МДж/т	Δ*e*	
				МДж/т	МДж/ч
Взято:					
Нефть	740,0	36,0	0,116	1,43	1059,7
Химочищенная вода	18,5	–	–	–	–
Оборотная вода	2590,0	–	–	–	–
Топливо (у. т.)	22,2	–	–	–	617 937,0
Воздух	537,0	–	–	–	–
Электроэнергия	-	–	–	37,50	27 750,0
ИТОГО:					646 746,7
Получено:					
Углеводородный газ	21,0	–322,0	–1,225	43,05	903,6
Бензиновая фракция (Н.К.–180° С)	139,0	71,0	0,227	3,35	466,2
Керосиновая фракция (180–240° С)	73,5	67,0	0,213	3,53	259,0
Дизельная фракция (240–360° С)	175,8	66,0	0,209	3,72	653,6
Вакуумный дистиллят (360–560° С)	219,1	127,0	0,383	12,87	2818,9
Гудрон (560+ °С)	116,4	146,0	0,447	12,79	1489,2
Стоки ЭЛОУ	35,5	320,0	0,973	30,05	1067,2
Водные стоки	2608,5	60,0	0,212	1,60	4171,0
Дымовые газы	559,2	458,0	1,129	121,56	67 977,6
ИТОГО:					79 806,5
Потери эксергии					566 940,2
Эксергетический КПД, %					12,3

Под химочищенной водой здесь понимается вода, подаваемая на промывку нефти на блоке ЭЛОУ, а также вода, расходуемая на генерацию пара в печах установки. Из воды, подаваемой на промывку, образуются стоки ЭЛОУ (другая часть этих стоков — вода, присутствующая в самой нефти). Оборотная вода — поток, используемый для охлаждения промежуточных и конечных технологических потоков. Водные стоки на выходе установки соответствуют нагретой оборотной воде и водным стокам, полученным при конденсации сгенерированного пара, для которых принимаются одни и те же температура и давление.

Обращает на себя внимание достаточно низкий эксергетический КПД, составляющий всего лишь 12,3 %. Очевидно, что низкий КПД обусловлен большими затратами энергоресуров, прежде всего, топлива, затрачиваемого на нагрев потоков нефти и нефтяных фракций, а также пара в печах установки, а во вторую очередь — затратами электроэнергии на перекачку жидких потоков, компримирование углеводородного газа и электрообессоливание.

Ректификационные колонны — наиболее слабая часть ЭЛОУ-АВТ с точки зрения потерь эксергии. Они проявляются вследствие конечных разностей температур и концентраций при массо- и теплообмене, смешения неравновесных потоков, наличия гидравлического сопротивления на тарелках/насадке и т. д.[48] Само осуществление процесса ректификации предполагает постоянный подвод тепла в кубе колонны и отвод этого тепла в дефлегматоре, что сопровождается генерацией низкопотенциальных потоков тепла, для которых недоступна рекуперация. Частично эту проблему решают выводом циркуляционных орошений из колонны, имеющих более высокую температуру и позволяющих рекуперировать часть тепла куба колонны. Тем не менее такое решение имеет ограниченную эффективность, так как появляются новые потери энергии на перекачку и саму рекуперацию в теплообменниках.

Также эксергетический КПД процесса можно улучшить, применяя более глубокую рекуперацию тепла дымовых газов, внедряя новые схемы рекуперации тепла жидких потоков, а также модернизируя теплообменное оборудование и контактные устройства в колоннах. Это традиционные способы улучшения энергоэффективности установок ректификации, активно применяющиеся в настоящее время.

В таблице 9 приведен эксергетический баланс установки газофракционирования предельных газов (углеводородный газ с ЭЛОУ-АВТ и газ с установок гидроочистки). Для расчета была выбрана схема с ректификацией газов под давлением и с тепловым насосом. Такая схема практически исключает затраты внешнего топлива, так как ректификация протекает при низкой температуре (50–120° С), а кубы колонн нагреваются в этом случае теплом, образующимся при дросселировании потоков газа. С другой стороны, появляются существенные затраты на компримирование газа (расход электроэнергии более, чем в 10 раз, выше, чем в случае ректификации нефти). Тем не менее необходимо отметить, что КПД в данном случае больше, что обусловлено, по всей видимости, низким энергетическим КПД трубчатых печей на установках ЭЛОУ-АВТ.

[48] Statistical year-book of the League of Nations 1921–1944.

Таблица 9. Эксергетический баланс установки газофракционирования

Поток	Расход, т/ч	Δ*H*, МДж/т	Δ*S*, МДж/т	Δ*e*	
				МДж/т	МДж/ч
Взято:					
Газ	28,0	–322,0	–1,225	43,05	1204,8
Химочищенная вода	14,6	–	–	–	–
Оборотная вода	251,9	–	–	–	–
Электроэнергия	–	–	–	300,00	8396,0
ИТОГО:					9600,8
Получено:					
Сухой газ	0,03	17,0	–0,302	107,00	3,6
Пропановая фракция	3,7	–319,0	–1,473	119,95	449,5
Изобутановая фракция	4,7	–301,0	–1,187	52,73	248,2
Бутановая фракция	13,2	–332,0	–1,239	37,22	491,1
Широкая фракция легких углеводородов	6,3	34,0	0,1108	0,98	6,2
Водные стоки	266,4	60,0	0,2	1,6	426,0
ИТОГО:					1624,6
Потери эксергии					7976,2
Эксергетический КПД, %					16,9

Процессы производства компонентов бензинов

В таблице 10 приведен эксергетический баланс установки каталитического риформинга прямогонного бензина, направленного на получение компонента бензина. Как и в случае ректификации, основные потери эксергии связаны с низким эксергетическим КПД печей, которые используются на установке для подогрева кубов ректификационных колонн. Кроме того, на установках риформинга имеются дополнительные энергетические затраты: реакции, протекающие при риформинге, протекают с поглощением тепла (эндотермический тепловой эффект), поэтому сырье и промежуточные потоки на установке риформинга нуждаются в интенсивном подогреве. Из таблицы 9 можно видеть значительно более высокие удельные затраты топлива по сравнению с ректификацией.

Таблица 10. Эксергетический баланс установки каталитического риформинга бензинов

Поток	Расход, т/ч	Δ*H*, МДж/т	Δ*S*, МДж/т	Δ*e*	
				МДж/т	МДж/ч
Взято:					
Прямогонный бензин	139,0	71,0	0,227	3,35	466,2
Химочищенная вода	180,7	–	–	–	–
Оборотная вода	973,0	–	–	–	–
Топливо (у. т.)	13,9	–	–	–	386 906,5
Воздух	336,2	–	–	–	–
Электроэнергия	–	–	–	90,00	12 510,0
ИТОГО:					399 882,7
Получено:					
Углеводородный газ	17,9	–322,0	–1,225	43,05	771,9
Компонент бензина	120,2	71,0	0,227	3,35	403,3
Водород	1,8	–0,2	–16,2	4827,4	8723,1
Сероводород	1,0	14,4	–0,1	34,4	33,4
Водные стоки	1153,7	60,0	0,2	1,6	1844,8
Дымовые газы	350,1	458,0	1,1	121,6	42 562,5
ИТОГО:					54 339,0
Потери эксергии					345 0543,7
Эксергетический КПД, %					13,6

Эксергетический КПД установки изомеризации пентанов и гексанов (табл. 11), с другой стороны, ниже, чем установок риформинга (11,5 % против 13,6 %). Различие объясняется иной структурой продуктов реакции: в процессе риформинга образуется водород, имеющий очень высокое удельное приращение эксергии и являющийся, таким образом «аккумулятором» эксергии, в то время как в процессе изомеризации практически единственным продуктом является компонент высокооктанового бензина.

Вероятным подходом к повышению эксергетического КПД установки изомеризации является переход к низкотемпературным модификациям процесса, что позволит использовать для подогрева сырья технологические потоки с низким тепловым потенциалом.

Таблица 11. Эксергетический баланс установки изомеризации пентанов и гексанов

Поток	Расход, т/ч	Δ*H*, МДж/т	Δ*S*, МДж/т	Δ*e*	
				МДж/т	МДж/ч
Взято:					
Фракция НК-85	20,6	56,0	0,1788	2,72	56,0
Химочищенная вода	0,1	–	–	–	–
Оборотная вода	50,9	–	–	–	–
Топливо (у. т.)	0,3	–	–	–	7059,7
Воздух	6,1	–	–	–	–
Электроэнергия	–	–	–	52,00	1072,2
ИТОГО:					8187,9
Получено:					
Углеводородный газ	0,6	–322,0	–1,225	43,05	26,6
Компонент бензина	20,0	56,0	0,1788	2,72	54,4
Водные стоки	51,1	60,0	0,2	1,6	81,7
Дымовые газы	6,4	458,0	1,1	121,6	776,6
ИТОГО:					939,3
Потери эксергии					7248,7
Эксергетический КПД, %					11,5

Процесс алкилирования изобутана олефинами (табл. 12) является наиболее низкоэффективным по сравнению с другими процессами производства компонентов бензинов. Его эксергетический КПД составляет всего 3,5 %. Основные источники потерь эксергии:

– компрессора и холодильные циклы, требующиеся для снятия тепла реакции и обеспечения циркуляции жидкого изобутана;
– перемешивающие устройства в реакторах.

Очевидным способом снижения эксергетических потерь в процессе алкилирования является отказ от проведения процесса в присутствии жидких катализаторов и переход к алкилирования на твердокислотных катализаторах. Проведение реакции в адиабатическом реакторе со стационарным слоем

катализатора позволяет отказаться от перемешивания реакционного субстрата, а проведение процесса при 80° С не требует холодильных циклов и тем самым существенно снижает потерю эксергии в этой части установки[49].

Таблица 12. Эксергетический баланс установки алкилирования изобутана олефинами

Поток	Расход, т/ч	Δ*H*, МДж/т	Δ*S*, МДж/т	Δ*e*	
				МДж/т	МДж/ч
Взято:					
Бутан-бутиленовая фракция	39,3	–301,0	–1,187	52,73	2070,1
Химочищенная вода	66,7	–	–	–	–
Оборотная вода	97,0	–	–	–	–
Электроэнергия	–	–	–	400,00	15 704,5
ИТОГО:					17 774,6
Получено:					
Углеводородный газ	6,9	–332,0	–1,239	37,22	255,7
Компонент бензина	32,4	71,0	0,227	3,35	108,6
Водные стоки	163,7	60,0	0,2	1,6	261,8
ИТОГО:					626,1
Потери эксергии					17 148,4
Эксергетический КПД, %					3,5

Гидроочистка дистиллятов

Эксергетический баланс установки гидроочистки дизельного топлива приведен в таблице 13. Для сравнения в таблице 14 приведен эксергетический баланс установки гидроочистки вакуумного дистиллята. Очевидно, что оба процесса близки друг к другу по эффективности. Потери эксергии связаны здесь в основном с наличием блока ректификации, предназначенного для разделения нестабильного гидрогенизата; реакции гидроочистки же являются слабо экзотермическими, поэтому для осуществления химического процесса требуется лишь начальный нагрев в печах. Еще одним заметным фактором

[49] *Хаджиев С. Н.* Новый процесс производства алкилата // Катализ в промышленности. — 2016. — Т. 16, № 6. — С. 42–47.

в реакциях гидроочистки является участие в них водорода, имеющего очень высокую удельную эксергию, а следовательно, снижающего эксергетический КПД. Более высокий эксергетический КПД процесса гидроочистки вакуумного дистиллята связан, очевидно, с более высокой удельной эксергией вакуумного дистиллята по сравнению с дизельным топливом.

Таблица 13. Эксергетический баланс установки гидроочистки дизельного топлива

Поток	Расход, т/ч	Δ*H*, МДж/т	Δ*S*, МДж/т	Δ*e*	
				МДж/т	МДж/ч
Взято:					
Дизельная фракция (240–360° С)	175,8	66,0	0,209	3,72	653,6
Водород	0,5	–0,2	–16,2	4827,39	2546,0
Химочищенная вода	15,8	–	–	–	–
Оборотная вода	1230,6	–	–	–	–
Топливо (у. т.)	3,5	–	–	–	97 867,9
Воздух	85,1	–	–	–	–
Электроэнергия	–	–	–	70,00	12 306,0
ИТОГО:					113 373,5
Получено:					
Углеводородный газ	3,5	–322,0	–1,225	43,05	151,4
Бензин–отгон	2,3	71,0	0,227	3,35	7,7
Компонент дизельного топлива	168,4	66,0	0,209	3,72	626,2
Сероводород	2,1	14,4	–0,067	34,37	72,5
Водные стоки	1246,4	60,0	0,212	1,60	1993,0
Дымовые газы	88,6	458,0	1,129	121,56	10 766,2
ИТОГО:					13 617,0
Потери эксергии					99 756,5
Эксергетический КПД					12,0

Таблица 14. Эксергетический баланс установки гидроочистки вакуумного дистиллята

Поток	Расход, т/ч	Δ*H*, МДж/т	Δ*S*, МДж/т	Δ*e*	
				МДж/т	МДж/ч
Взято:					
Вакуумный дистиллят (360–560° С)	219,1	127,0	0,383	12,87	2818,9
Водород	1,3	–0,2	–16,2	4827,39	6346,1
Химочищенная вода	324,3	–	–	–	–
Оборотная вода	1095,9	–	–	–	–
Топливо (у. т.)	3,9	–	–	–	109 775,7
Воздух	95,4	–	–	–	–
Электроэнергия	–	–	–	85,00	18 623,5
ИТОГО:					137 564,2
Получено:					
Углеводородный газ	2,7	–322,0	–1,225	43,05	117,9
Бензин–отгон	2,8	71,0	0,227	3,35	9,6
Дизельная фракция (180–350° С)	14,2	66,0	0,209	3,72	52,9
Гидроочищенный вакуумный дистиллят	194,1	127,0	0,383	12,87	2497,6
Сероводород	6,4	14,4	–0,1	34,4	218,4
Водные стоки	1419,8	60,0	0,2	1,6	2270,2
Дымовые газы	99,3	458,0	1,1	121,6	12 076,1
ИТОГО:					17 242,7
Потери эксергии					120 321,5
Эксергетический КПД, %					12,5

Процессы глубокой переработки дистиллятов и нефтяных остатков

Эксергетический баланс установки каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного дистиллята приведен в таблице 15 и на рисунке 16.

По сравнению с другими процессами каталитический крекинг обладает существенной особенностью — один из продуктов крекинга (кокс, образующийся на катализаторе) не выводится с установки, а сжигается в регенераторе с генерацией существенного количества тепла. Как правило, этого тепла хватает не только для обеспечения энергетических нужд самой установки крекинга, но и для генерации энергии на сторону, чаще всего в виде пара. Низкие энергетические затраты и выдача пара на сторону обеспечивает выдающийся эксергетический КПД процесса (свыше 70%).

Таблица 15. Эксергетический баланс установки каталитического крекинга

Поток	Расход, т/ч	Δ*H*, МДж/т	Δ*S*, МДж/т	Δ*e*	
				МДж/т	МДж/ч
Взято:					
Вакуумный дистиллят (360–560° С)	194,1	127,0	0,383	12,87	2497,6
Химочищенная вода	143,7	–	–	–	–
Оборотная вода	970,6	–	–	–	–
Топливо (у. т.)	3,5	–	–	–	97 261,2
Воздух	84,5	–	–	–	–
Электроэнергия	–	–	–	320,00	62 119,2
ИТОГО:					161 878,1
Получено:					
Углеводородный газ	34,6	–322,0	–1,225	43,05	1487,5
Компонент бензина	102,3	71,0	0,227	3,35	343,1
Легкий газойль	34,2	67,0	0,213	3,53	120,5
Тяжелый газойль	13,2	66,0	0,209	3,72	49,1
Сероводород	0,1	14,4	–0,1	34,4	4,0
Пар на сторону	97,1	3070,0	6,9	1021,5	99 152,8
Водные стоки	1017,2	60,0	0,2	1,6	1626,5
Дымовые газы	125,7	458,0	1,1	121,6	15 285,2
ИТОГО:					118 068,7
Потери эксергии					43 809,4
Эксергетический КПД, %					72,9

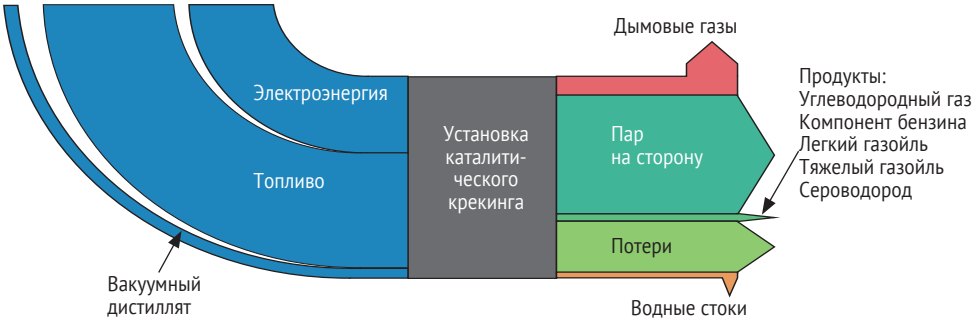


Рис. 16. Эксергетический баланс установки каталитического крекинга

Необходимо, тем не менее, отметить, что КПД будет существенно зависеть от теплового и материального баланса процесса крекинга. В случае крекинга легкого парафинистого сырья выход кокса невысок, соответственно, тепла при его сгорании может не хватать и для самой установки; в этом случае, необходим его подвод извне. Естественно, эксергетический КПД при этом будет существенно ниже.

В качестве возможных мер для снижения потерь эксергии на установках крекинга можно назвать следующие:

– повышение степени рекуперации тепла дымовых газов регенерации;
– подбор катализаторов специального типа под каждый вид сырья для обеспечения необходимого материального баланса для замыкания теплового баланса установки.

Установки гидрокрекинга вакуумного дистиллята имеют значительно низкий эксергетический КПД (8,7 %, табл. 16) вследствие высоких затрат топлива на проведение процесса.

Таблица 16. Эксергетический баланс установки гидрокрекинга вакуумного дистиллята

Поток	Расход, т/ч	Δ*H*, МДж/т	Δ*S*, МДж/т	Δ*e*	
				МДж/т	МДж/ч
Взято:					
Вакуумный дистиллят (360–560° С)	194,1	127,0	0,383	12,87	2497,6
Водород	5,2	–0,2	–16,2	4827,39	25 301,8
Химочищенная вода	67,9	–	–	–	–
Оборотная вода	2329,5	–	–	–	–
Топливо (у. т.)	4,7	–	–	–	129 681,7
Воздух	0,0	–	–	–	–
Электроэнергия	–	–	–	340,00	66 001,7
ИТОГО:					223 482,8
Получено:					
Углеводородный газ	10,7	–322,0	–1,225	43,05	459,6
Бензиновая фракция (НК–180° С)	37,1	71,0	0,227	3,35	124,4
Керосиновая фракция (180–240° С)	69,5	67,0	0,213	3,53	245,0
Дизельная фракция (240–360° С)	65,8	66,0	0,209	3,72	244,7
Остаток	1,7	127,0	0,383	12,87	22,5
Сероводород	4,1	14,4	–0,067	34,37	140,1
Водные стоки	2397,4	60,0	0,2	1,6	3833,5
Дымовые газы	117,4	458,0	1,1	121,6	14 265,9
ИТОГО:					19 335,7
Потери эксергии					204 147,1
Эксергетический КПД, %					8,7

Потери эксергии обусловлены как эндотермическим тепловым эффектом реакции, что требует подвода дополнительного тепла, так и наличием блока ректификации гидрогенизата. Также определенный вклад в потери эксергии вносит участие в реакции водорода в достаточно существенном количестве.

Эксергетический баланс процесса замедленного коксования (табл. 17) в целом схож с гидрокрекингом за исключением отсутствия потребления водорода в процессе реакции. В остальном можно отметить те же источники потерь эксергии — наличие эндотермического теплового эффекта при коксовании, а также наличие блока ректификации.

Таблица 17. Эксергетический баланс установки замедленного коксования

Поток	Расход, т/ч	ΔH, МДж/т	ΔS, МДж/т	Δe	
				МДж/т	МДж/ч
Взято:					
Гудрон	116,4	146,0	0,447	12,79	1489,2
Химочищенная вода	116,4	–	–	–	–
Оборотная вода	1396,8	–	–	–	–
Топливо (у. т.)	5,8	–	–	–	161 999,7
Воздух	140,8	–	–	–	–
Электроэнергия	–	–	–	340,00	39 576,0
ИТОГО:					203 064,9
Получено:					
Углеводородный газ	5,8	–322,0	–1,225	43,05	250,6
Бензиновая фракция	89,6	71,0	0,227	3,35	300,6
Легкий газойль	30,0	67,0	0,213	3,53	105,9
Тяжелый газойль	33,2	66,0	0,209	3,72	123,3
Кокс	34,9	–	–	6,19	216,2
Водные стоки	1513,2	60,0	0,2	1,6	2419,6
Дымовые газы	146,6	458,0	1,1	121,6	17 821,2
ИТОГО:					21 237,3
Потери эксергии					181 827,6
Эксергетический КПД, %					10,5

В качестве заключения к рассмотрению эксергетических балансов установок нефтепереработки можно отметить ряд выводов.

1. Основным источником потерь эксергии, а значит, и низкого эксергетического КПД являются ректификационные колонны. Процесс ректификации характеризуется необратимостью протекающих процессов вследствие конечных разностей температур и концентраций при массо- и теплообмене, смешения неравновесных потоков, наличия гидравлических сопротивлений и т. д. Общей рекомендацией по снижению потерь эксергии является совершенствование оборудования ректификационных колонн (тарелки, насадки), а также теплообменной обвязки.

2. При прочих равных снижения потерь эксергии можно добиться за счет оптимизации схем теплообмена для более полной рекуперации тепла. Большие возможности по рекуперации тепла появляются при комбинировании различных установок на одной площадке, что позволяет применять комплексные схемы теплоообмена. Отдельно можно отметить комбинирование каталитического крекинга с другими процессами для использования пара, производимого в регенераторе установки, в аппаратах других процессов.

3. Важной задачей является совершенствование схем рекуперации тепла дымовых газов печей и регенератора установки крекинга. Повышение КПД котлов-утилизаторов, применяющихся на установках, а также понижение температуры дымовых газов на выходе из котла-утилизатора позволят существенно сократить затраты топлива на нагрев технологических потоков.

4. Перспективным способом снижения потерь эксергии является совершенствование катализаторов и аппаратурного оформления технологических процессов. Так, внедрение твердокислотного алкилирования приведет к кратному увеличению эксергетического КПД процесса за счет отказа от холодильных циклов и перемешивания вязкого реакционного субстрата.

5. Снижение потерь эксергии также возможно за счет комбинации разнонаправленных по тепловому эффекту процессов в одном аппарате. Совмещение низкотемпературных химических реакций и ректификации (так называемая каталитическая дистилляция) позволит увеличить эксергетический КПД колонны за счет эффективного использования тепла ректификации без применения промежуточных теплообменных аппаратов.

ОТХОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

На установках НПЗ образуются такие отходы, как асфальтосмолистые вещества с механическими примесями, солевые отложения, минеральные примеси, отработанные реагенты и катализаторы, нефтяные шламы, шламы зачистки резервуаров, отработанные масла. На 1 тонну переработанной нефти приходится 5–7 кг нефтяного шлама, который направляют в шламонакопители. Отходы установок биологической очистки сточных вод представлены избыточным активным илом, состоящим из аэробных бактерий и простейших микроорганизмов, а также загрязнителей из сточных вод. Отходы минеральных масел регенерируют и используют вторично.

Одной из важнейших задач нефтепереработки является минимизация выхода побочных продуктов и отходов производства, а также организация вторичной переработки последних. Основные направления развития малоотходных технологий включают создание комбинированных установок, организацию замкнутого цикла материальных потоков сырья и отходов.

МЕСТО В ГЛОБАЛЬНОЙ ЭКОНОМИКЕ

Нефть является важнейшим полезным ископаемым ресурсом для человека, значение которого сложно переоценить, настолько прочно она вошла практически во все области нашей жизни. Нефтяные топлива обеспечивают мировую экономику энергией в объеме более $200 \cdot 10^{15}$ BTU, что составляет свыше 30 % общемирового потребления энергии. Более 90 % двигателей транспортных средств сегодня работают на нефтяных топливах.

Однако применение нефти не ограничивается производством моторных топлив и смазочных материалов. Строительные материалы, лаки, краски содержат нефтяные растворители и нефтеполимерные смолы. Нефтепродукты являются исходным сырьем для производства пластмасс и резин, из которых изготавливается огромное количество предметов обихода.

По мере развития человечества спрос на «черное золото» возрастает, ежегодный объем добываемого нефтяного сырья в мире в августе 2018 г., согласно Международному энергетическому агентству, достиг рекордной отметки в 100 млн баррелей в сутки. В обозримом будущем нефтяная промышленность будет по-прежнему оказывать серьезное воздействие на мировую экономику и сохранять позиции мощной индустрии.

Объем мирового экспорта нефтепродуктов превышает 570 млрд долларов. Структура экспорта и импорта продуктов нефтепереработки представлена на рисунках 17 и 18[50].

Природный газ имеет особо важное значение для российской и мировой экономики, занимая второе место после нефти в глобальном энергопотреблении. По оценкам, опубликованным в статистическом обзоре мировой энергетики[51], запасы природного газа в России являются наибольшими в мире и на конец 2018 г. насчитывали 38,9 трлн м^3, что составляет 19,8 % от мировых запасов. К странам с наибольшими запасами природного газа относятся также Иран, Катар, Туркменистан, США, Саудовская Аравия, Венесуэла, ОАЭ, КНР, Нигерия. Мировое производство природного газа в 2018 г. составило 3,87 трлн м^3. Объем мирового экспорта трубопроводного и сжиженного природного газа составляет 107 и 95 млрд долларов соответственно. Глобальный экспорт и импорт трубопроводного и сжиженного природного газа проиллюстрирован на рисунке 19[52].

[50] OEC — Observatory of Economic Complexity : [Site]. — URL: https://oec.world (accessed: 10.11.2021).
[51] BP Statistical Review of World Energy. — June 2018.
[52] Ibid.

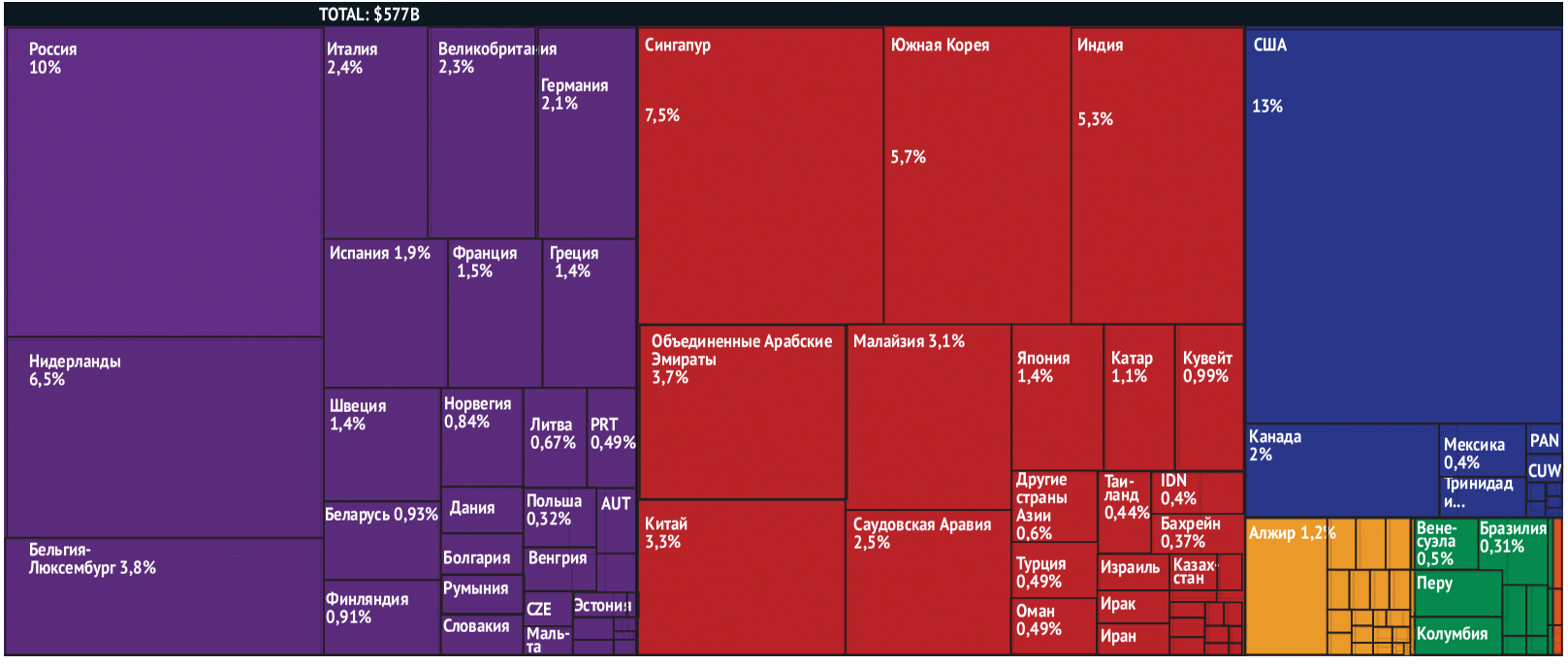


Рис. 17. Структура мирового экспорта нефтепродуктов

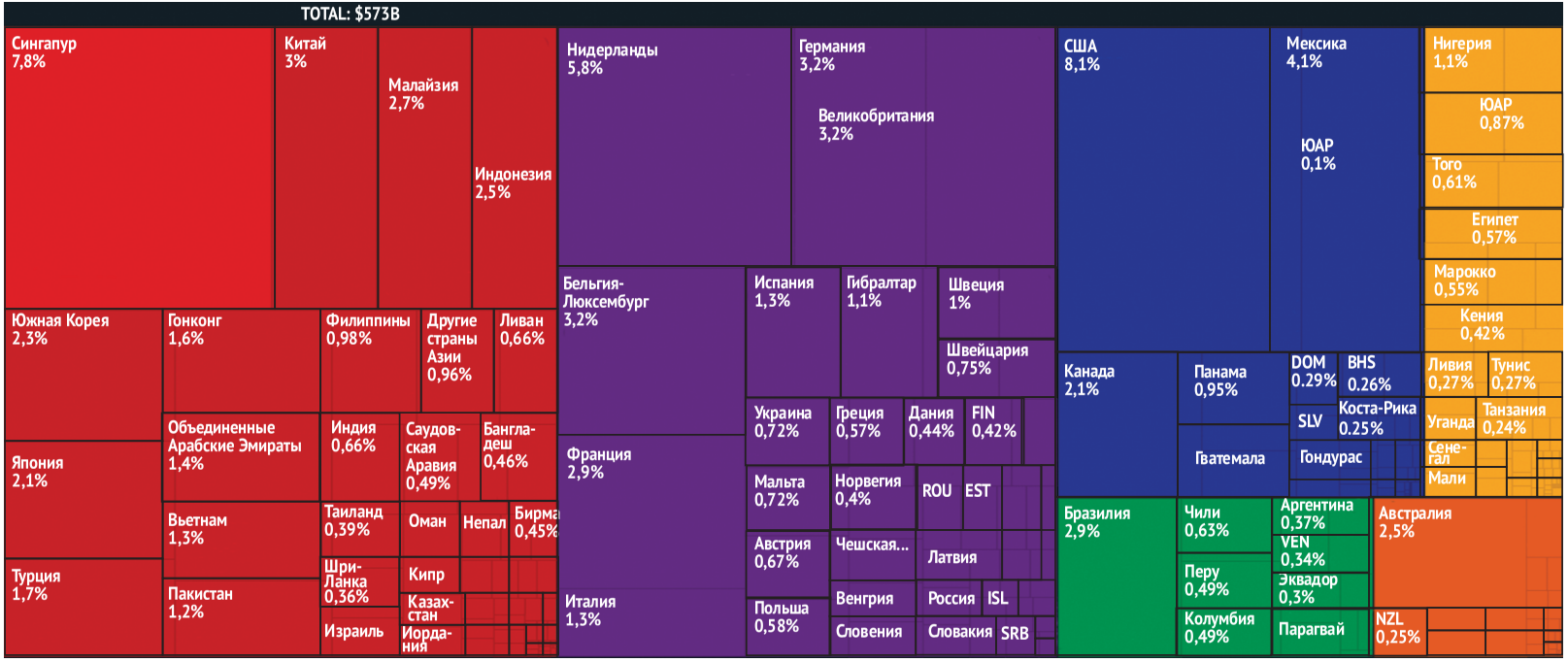


Рис. 18. Структура мирового импорта нефтепродуктов

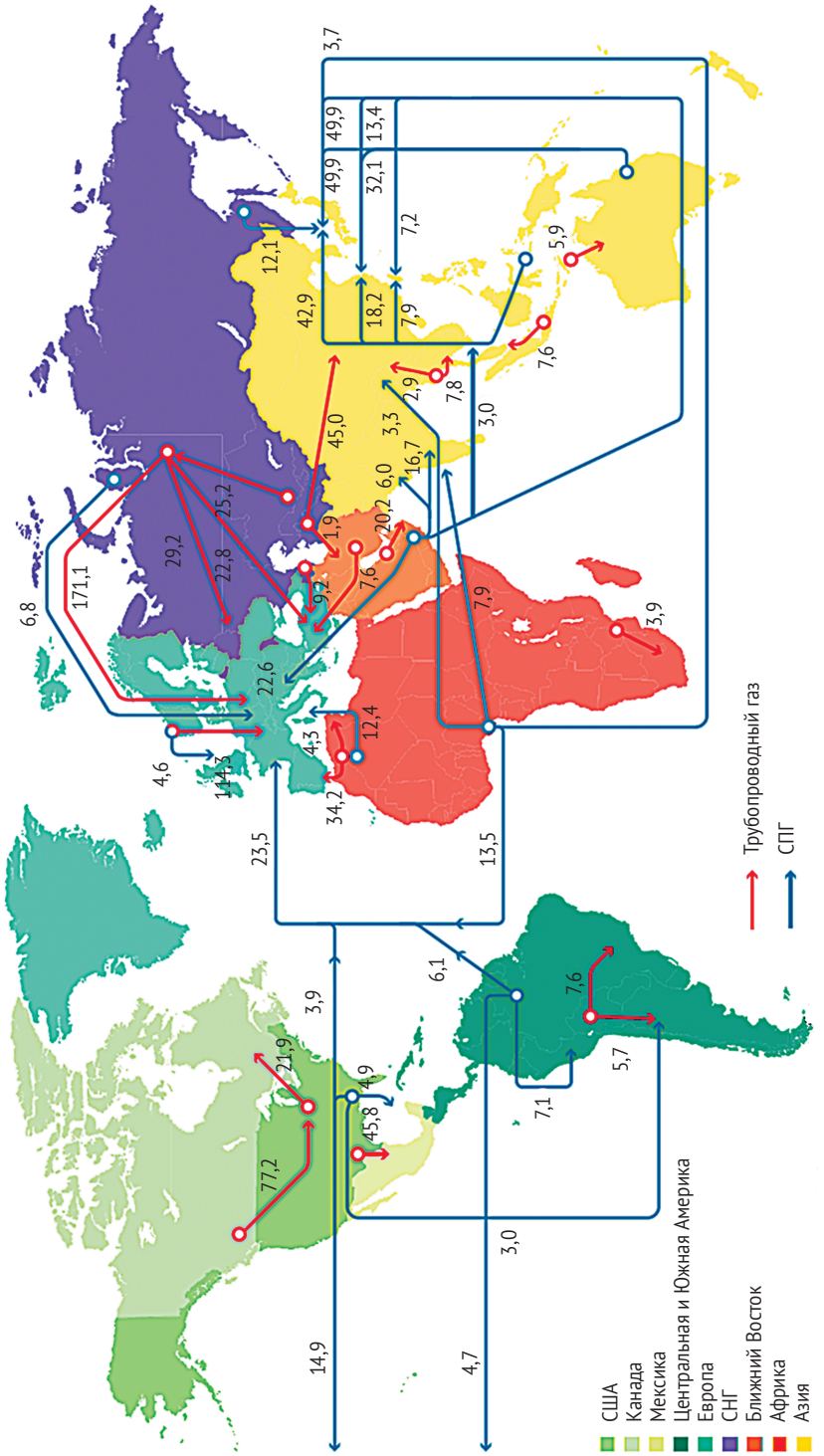


Рис. 19. Мировой экспорт и импорт трубопроводного и сжиженного природного газа, млрд м^3

ПРОГНОЗ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ НЕФТЕ- И ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

Нефтепереработка

Нефтяная отрасль непрерывно развивается с целью максимально эффективного извлечения нефтяного сырья и его переработки с получением как можно большего количества ценных продуктов. В связи с этим ведется постоянная разработка новых месторождений, совершенствование процессов и катализаторов переработки нефти. Мировое потребление нефти растет практически непрерывно, ежегодно увеличиваясь в среднем на 1,8 %. На фоне непрерывно растущего потребления нефти и сопутствующего исчерпания запаса ресурса в наше время и в будущем ожидается возрастание вклада переработки «нетрадиционного» нефтяного сырья: тяжелых и сверхтяжелых нефтей, нефтяных песков и природных битумов, синтетической нефти. Развитие технологий нефтедобычи и нефтепереработки обеспечило конкурентоспособность такого сырья. Нетрадиционные нефти уже внесли существенный вклад в формирование рынка, технологическую революцию в сфере разработки сланцевых нефтей в США и битуминозных песков Канады можно считать завершенной. Дальнейший потенциал для развития нетрадиционных источников нефти определяется либо трансфером этих технологий за пределы США и Канады, либо разработкой своих технологий, которые могли бы обеспечить Аргентина, Китай, Россия и многие другие страны, обладающие подходящей для этого ресурсной базой.

Утяжеление сырья нефтепереработки, ужесточение экологических требований к нефтепродуктам, тенденция к повышению степени использования нефтяного сырья предопределяют развитие соответствующих технологий. В области технологий синтеза и облагораживания моторных топлив следует ожидать:

- разработку новых высокоэффективных низкотемпературных катализаторов изомеризации, стойких к каталитическим ядам и наличию ароматических углеводородов в сырье;
- масштабное внедрение технологии алкилирования изобутана бутиленами на твердых катализаторах как экологически приемлемой технологии синтеза высокооктанового бензина;
- разработку новых катализаторов гидроочистки с повышенной стабильностью;
- снижение важности процесса каталитического риформинга и уменьшение доли риформатов в общем бензиновом пуле.

В области переработки тяжелых нефтяных остатков следует ожидать развития и внедрения технологии глубокой гидроконверсии на ультрадисперсных катализаторах, позволяющей в перспективе довести глубину переработки нефти до 95–98 %. Значение термических методов переработки гудрона (висбрекинг, коксование) будет снижаться.

В перспективе будет происходить объединение нефтепереработки и нефтехимии, причиной чему будет не только их взаимосвязь по сырьевым потокам, но и рост нефтехимической направленности ряда традиционных процессов нефтепереработки. Так, вывод риформатов из применения в качестве компонента бензинов приведет к перепрофилированию установок риформинга на производство ароматических углеводородов — ценного нефтехимического сырья. Рост выработки пропилена и бутиленов на установках каталитического крекинга уже сейчас приводит к их комбинированию с процессами нефтехимии — алкилирование, синтез эфиров, производство полипропилена.

Наконец, важнейшим направлением развития технологий (в особенности технологий глубокой переработки нефти) будет вовлечение в переработку нетрадиционного возобновляемого сырья. В качестве такого сырья могут выступать растительные масла, биоспирты, биоглицерин, а также продукты пиролиза биомассы. В настоящее время происходит создание научно-технической основы для соответствующих технологий.

Газопереработка

В настоящее время основной объем природного газа применяется в качестве топлива, и лишь малая его часть используется как сырье для синтеза ценных химических продуктов. В качестве возможных перспективных вариантов квалифицированного использования природного и попутного нефтяного газов наиболее часто рассматриваются технологии их конверсии в жидкие углеводороды, получившие общее название GTL, или в малотоннажную наукоемкую продукцию с высокой добавленной стоимостью. Предпосылками развития технологий GTL являются: необходимость расширения сырьевой базы, необходимость утилизации попутных нефтяных газов нефтяных месторождений, необходимость вовлечения труднодоступных, низконапорных газовых месторождений, возможность обеспечения удаленных территорий топливом из местного сырья вместо «северного завоза» нефтепродуктов, а также возможность получения моторных топлив, отвечающих самым жестким экологическим требованиям.

Технологии GTL традиционно включают в себя три стадии: конверсию природного или попутного нефтяного газа в синтез-газ, представляющий собой смесь водорода и монооксида углерода; получение из синтез-газа углеводородов или оксигенатов; разделение и конечную переработку продуктов.

Процесс получения синтез-газа путем паровой конверсии природного газа широко применяется в промышленности при производстве аммиака, метанола, водорода, однако является крайне энергозатратным, из-за чего на эту стадию приходится до 70 % затрат при получении продуктов GTL. Реже используются метод парциального окисления природного газа либо его комбинация с паровой конверсией, для которого требуется дорогостоящее производство кислорода и обеспечение повышенных мер безопасности, и метод углекислотной конверсии природного газа, также не лишенный недостатков. Для всех традиционных способов получения синтез-газа из попутного нефтяного газа

требуется предварительное удаление из сырья этана и более тяжелых углеводородов. Одним из перспективных способов получения синтез-газа является окислительная конверсия природного или попутного нефтяного газа с раздельной подачей сырья и окислителя. Такая технология предусматривает контакт сырья с непрерывно циркулирующим по установке оксиднометаллическим катализатором с получением водорода и монооксида углерода и параллельным окислением катализатора в отдельном аппарате кислородом воздуха[53]. За счет высокой взрывобезопасности, удобного мольного отношения водорода к монооксиду углерода в продуктах, отсутствия необходимости подвода тепла, предварительной конверсии сырья, разделения воздуха, а также возможности получения технического азота данная технология позволяет снизить расходы на получение продуктов GTL. Важной перспективной областью применения рассматриваемой технологии получения синтез-газа является водородная энергетика, основанная на использовании водорода в качестве сырья энергетических установок на основе топливных элементов. Такие установки применяются как в стационарном исполнении, так и на транспорте. Следует отметить, что синтез-газ можно получить из любого углеродсодержащего сырья, включая уголь, биомассу, твердые бытовые и промышленные отходы, нефтешламы. Тогда в зависимости от типа исходного сырья процесс получения жидких углеводородов может именоваться как CTL (coal-to-liquids), BTL (biomass-to-liquids) либо иметь общее название XTL (anything-to-liquids).

В качестве второй стадии технологии GTL могут быть реализованы синтез Фишера — Тропша, получение диметилового эфира или метанола.

Синтез Фишера — Тропша представляет собой процесс превращения синтез-газа в углеводороды с широким диапазоном молекулярных масс в присутствии железных или кобальтовых катализаторов. Продуктами синтеза Фишера — Тропша являются углеводородные газы C_2–C_4, α-олефины, жидкие углеводороды C_5–C_{10}, керосиновая и дизельная фракции, церезин. Дизельное топливо, получаемое на основе продуктов синтеза Фишера — Тропша, отличается высоким цетановым числом и практически не содержит соединений серы, но имеет достаточно высокую температуру застывания. Если жидкие продукты не подвергают разделению, то такую смесь жидких углеводородов C_5–C_{19} называют синтетической нефтью. Получаемая в результате переработки попутного нефтяного газа на модульных установках высококачественная синтетическая нефть может быть закачана в трубопровод вместе с основным потоком сырой нефти, транспортируемой потребителю. Перспективы развития технологии синтеза Фишера — Тропша связаны с использованием сларри-реакторов и наноразмерных катализаторов, синтезируемых непосредственно в зоне реакции[54].

---

[53] *Герзелиев И. М.* Парциальное окисление низших алканов активным решеточным кислородом оксиднометаллических систем. Сообщение 2 : Синтез контактов-оксидантов и получение синтез-газа на пилотной установке с лифт-реактором // Нефтехимия. — 2012. — Т. 52, № 5. — С. 339.

[54] *Куликова М. В.* Наноразмерные металлсодержащие дисперсии как катализаторы синтеза Фишера — Тропша в трехфазных сларри-реакторах // Нефтехимия. — 2017. — Т. 57, № 6. — С. 796–799.

Другим вариантом второй стадии технологии GTL может быть получение из синтез-газа оксигенатов: метанола или диметилового эфира. Метанол может быть использован как самостоятельный товарный продукт, как сырье органического синтеза или в процессах получения синтетического бензина или олефинов. Диметиловый эфир является универсальным продуктом, который используется как высококачественное дизельное топливо, бытовое топливо, пропеллент, а также в качестве сырья при получении олефинов, синтетической нефти, синтетического бензина. Традиционно диметиловый эфир получают из синтез-газа в две стадии с промежуточным образованием метанола. Развитие технологии получения диметилового эфира направлено на проведение процесса в одну стадию на бифункциональном катализаторе[55].

Среди перспективных процессов газопереработки и газохимии следует выделить следующие технологии:

- технологии окислительной димеризации метана в этилен[56];
- технологии окислительного дегидрирования этана в этилен[57];
- мембранные технологии разделения природного газа;
- технологии получения новых строительных и дорожных материалов с использованием серы;
- технологии извлечения углеводородов из газовых гидратов (клатратов), запасы которых на два порядка превышают запасы традиционного природного газа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Агафонов А. Ф.* Опыт эксплуатации и пути реконструкции установок каталитического крекинга с шариковым катализатором / А. Ф. Агафонов, Д. М. Соскинд, Б. Т. Абаева // Химия и технология топлив и масел. — 1959. — № 4.
2. *Александров И. А.* Перегонка и ректификация в нефтепереработке / И. А. Александров. — Москва : Химия, 1981. — 352 с.
3. *Бобров Д. А.* Основы анализа и оптимизации энерготехнологических процессов химической технологии (эксергетический и термоэкономический принципы анализа) : учебное пособие / Д. А. Бобров, А. Ю. Налетов, О. П. Шумакова [и др.]. — Москва : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1986. — 49 с.
4. *Бурсиан Н. Р.* Технология изомеризации парафиновых углеводородов / Н. Р. Бурсиан. — Москва : Химия, 1985. — 192 с.
5. Все Закавказье : адресно-справочная книга на 1923 г. — Баку : Азполиграфтреста НКПТ, 1923. — 490 с.

[55] *Хаджиев С. Н.* Выбор схемного решения GTL-процесса для технологии ИНХС РАН // Нефтехимия. — 2016. — Т. 56, № 6. — С. 567–577.

[56] *Дедов А. Г.* Окислительная конденсация метана в этилен: влияние способа приготовления на фазовый состав и каталитические свойства композитных материалов Li-W-Mn-O-SiO_2 // Нефтехимия. — 2015. — Т. 55, № 2. — С. 171–176.

[57] *Герзелиев И. М.* Окислительное дегидрирование этана в этилен в системе с циркулирующим микросферическим оксиднометаллическим переносчиком кислорода. 2 : Получение этилена на пилотной установке с лифт-реактором // Нефтехимия. — 2016. — Т. 56, № 5. — С. 496.

6. *Гараевская И. А.* Русский нефтепромышленник Виктор Иванович Рагозин / И. А. Гараевская // Нефтяное хозяйство. — 1999. — № 4. — С. 54–56.
7. *Герзелиев И. М.* Парциальное окисление низших алканов активным решеточным кислородом оксидометаллических систем. Сообщение 2 : Синтез контактов-оксидантов и получение синтез-газа на пилотной установке с лифт-реактором / И. М. Герзелиев, Н. Я. Усачев, А. Ю. Попов, С. Н. Хаджиев // Нефтехимия. — 2012. — Т. 52, № 5. — С. 339–347.
8. *Герзелиев И. М.* Окислительное дегидрирование этана в этилен в системе с циркулирующим микросферическим оксидометаллическим переносчиком кислорода. 2 : Получение этилена на пилотной установке с лифт-реактором / И. М. Герзелиев, А. Ю. Попов, В. А. Остроумова // Нефтехимия. — 2016. — Т. 56, № 5. — С. 496–501.
9. Горный журнал. — 1908. — Т. 2, № 6.
10. *Гулишамбаров С. И.* Материалы для производства фотогенового производства / С. И. Гулишамбаев // Горный журнал. — 1880. — Т. 4, № 10/11. — С. 327–344.
11. *Гулишамбаров С. И.* Сравнительная статистика России в мировом хозяйстве и в ряду великих держав 1894–1904 гг. / С. И. Гулишамбаров. — Санкт-Петербург, 1907.
12. *Дедов А. Г.* Окислительная конденсация метана в этилен: влияние способа приготовления на фазовый состав и каталитические свойства композитных материалов Li-W-Mn-O-SiO_2 / А. Г. Дедов, А. С. Локтев, Г. Д. Нипан [и др.] // Нефтехимия. — 2015. — Т. 55, № 2. — С. 171–176.
13. *Дорогочинский А. З.* Изобретение крепостных крестьян братьев Дубининых (история зарождения нефтеперерабатывающей промышленности) / А. З. Дорогочинский, В. Т. Суманов. — Грозный : Чечено-Ингушское книжное издательство, 1973. — 70 с.
14. *Ергин Д.* Добыча. Всемирная история борьбы за нефть, деньги и власть / Д. Ергин ; пер. с англ. — 2-е изд. — Москва : ДеНово, 2001.
15. *Забрянский Е. И.* Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив (методы определения) / Е. И. Забрянский, А. П. Зарубин. — Москва : Химия, 1974.
16. *Инаркаев Р. В.* Каталитический крекинг вакуумного газойля / Р. В. Инаркаев, Р. И. Кузьмина // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : сборник научных трудов (Саратов, 1–10 октября 2018 г.). — Саратов, 2018. — С. 214–218.
17. *Ипатьев В. Н.* Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях: 1900–1933 / В. Н. Ипатьев. — Москва ; Ленинград : Изд-во АН СССР, 1936. — 774 с.
18. *Казанский Б. А.* Работы академика Н. Д. Зелинского и его школы в области химии углеводородов и органического катализа / Б. А. Казанский, А. Н. Несмеянов, А. Ф. Платэ // Ученые записки МГУ. — Вып. 175. — Москва, 1956.
19. *Казанский Б. А.* Каталитические превращения углеводородов (Сборник избранных трудов). — Москва : Наука, 1968. — 694 с.
20. *Капица С. П.* Общая теория роста человечества / С. П. Капица. — Москва, 2009. — 120 с.
21. *Капустин В. М.* Проблемы развития нефтепереработки в России / В. М. Капустин // Нефть и капитал. — 2006. — URL: http://www.oilcapital.ru/technologies/2006/10/061059_98699.shtml (дата обращения: 10.11.2021).
22. *Карпов В. П.* Очерки истории отечественной нефтяной и газовой промышленности / В. П. Карпов, Н. Ю. Гаврилова. — Тюмень : ТюмГНГУ, 2002. — 172 с.
23. *Ким С.* Сланцевая революция / С. Ким // Химический журнал. — 2014. — № 4. — С. 28–36.
24. *Кокорев В. А.* Экономические провалы / В. А. Кокорев. — Москва : Директ-Медиа, 2014. — 267 с.
25. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / под ред. С. Н. Хаджиева. — Москва : Химия, 1982.

26. *Куликова М. В.* Наноразмерные металлсодержащие дисперсии как катализаторы синтеза Фишера — Тропша в трехфазных сларри-реакторах / М. В. Куликова, С. Н. Хаджиев // Нефтехимия. — 2017. — Т. 57, № 6. — С. 796–799.
27. *Лескова Н.* Человек-фабрика / Н. Лескова // Наука и жизнь. — 2013. — № 12. — С. 96–109.
28. *Матузов Г. Л.* Развитие производства автомобильных бензинов в России / Г. Л. Матузов, А. Ф. Ахметов // Башкирский химический журнал. — 2007. — Т. 14, № 3. — С. 64–66.
29. *Менделеев Д. И.* Нефтяная промышленность в Северо-Американском штате Пенсильвания и на Кавказе / Д. И. Менделеев. — Санкт-Петербург : Тип. т-ва «Обществ. польза», 1877.
30. Народное хозяйство в 1913 году. Годовые обзоры важнейших отраслей народного хозяйства (год шестой). — Петроград, 1914.
31. Справочник нефтепереработчика : справочное издание / под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко, М. Г. Рудина. — Ленинград : Химия, 1986. — 649 с.
32. Справочный документ по наилучшим доступным технологиям обеспечения энергоэффективности // ФГАУ «НИИ «ЦЭПП» : [официальный сайт]. — 2012. — https://eipc.center/wp-content/uploads/docs/rus_british/sprav_po_ndt_energo_2012_rus.pdf (дата обращения: 24.02.2021).
33. *Степанов В. С.* Анализ энергетического совершенства технологических процессов / В. С. Степанов. — Новосибирск : Наука, 1984.
34. *Судо М. М.* Энергетические ресурсы. Нефть и природный газ. Век уходящий / М. М. Судо // Россия в окружающем мире: 1998 : аналитический ежегодник. — Москва : МНЭПУ, 1998.
35. Тридцать лет деятельности «Товарищества нефтяного производства братьев Нобель». 1879–1909. — Санкт-Петербург, 1914.
36. *Фукс И.* Нефтяная колыбель России / И. Фукс, В. Матишев // Нефть России. — 1995. — № 7/8. — С. 52.
37. *Хаджиев С. Н.* Выбор схемного решения GTL-процесса для технологии ИНХС РАН / С. Н. Хаджиев, М. В. Магомедова, Е. Г. Пересыпкина // Нефтехимия. — 2016. — Т. 56, № 6. — С. 567–577.
38. *Хаджиев С. Н.* Новый процесс производства алкилата / С. Н. Хаджиев, И. М. Герзелиев, О. С. Ведерников и др. // Катализ в промышленности. — 2016. — Т. 16, № 6. — С. 42–47. — DOI: 10.18412/1816-0387-2016-6-42-47.
39. *Шевинский Я. С.* Термоэкономическая оптимизация тепловых энерготехнологических систем / Я. С. Шевинский, Д. А. Бобров // Методы кибернетики химико-технологических процессов. — Москва, 1984. — С. 108–125.
40. *Шилов А. В.* Товарищество нефтяного производства братьев Нобель и становление системы нефтепродуктообеспечения на Урале / А. В. Шилов // Вестник Пермского университета. Серия: История. — 2005. — № 5. — С. 108–114.
41. Эксергетические методы анализа теплоэнергетических систем : методические указания. — Екатеринбург, 2015.
42. Энциклопедия советского экспорта. — Т. II. — Москва : ОГИЗ РСФС, 1932. — С. 1–158.
43. *Ясавеев Х. Н.* Модернизация установок переработки углеводородных смесей / Х. Н. Ясавеев, А. Г. Лаптев, М. И. Фарахов. — Казань : ФЭН, 2004. — 307 с.
44. *Boyle P. C.* The Derrick's Handbook of Petroleum / Boyle P. C. — Vol. I. — Oil City, 1898.
45. *Boyle P. C.* The Derrick's Handbook of Petroleum / Boyle P. C. — Vol. II. — Oil City, 1900.
46. BP Statistical Review of World Energy. — June 2018. — 67th Edition // bp p. l.c. : [Official website]. — 2018. — https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf (accessed: 20.05.2019).

47. *Buonora P. T.* Almer McDuffie McAfee (1886–1972): Commercial catalytic cracking pioneer / P. T. Buonora // Bulletin for the History of Chemistry. — 1998. — Vol. 21. — P. 12–18.
48. *Cornelissen R. L.* Exergy Scan the new method for cost effective fuel saving / R. L. Cornelissen, C. Boerema // Proceedings of ECOS. — Istanbul, 2001. — P. 725–731.
49. *Cornelissen R. L.* Thermodynamics and sustainable development, The use of exergy analysis and the reduction of irreversibility : Ph. D. thesis, University of Twente / R. L. Cornelissen. — 2007. — URL: https://www.semanticscholar.org/paper/Thermodynamics-and-sustainable-development%3B-the-use-Cornelissen/e115f7f7212fcfbbc9a6df702cde84d022efb1a6 (accessed: 24.02.2021).
50. Council Directive 1999/32/EC of 26 April 1999 relating to a reduction in the sulphur content of certain liquid fuels and amending Directive 93/12/EEC. — URL: https://www.legislation.gov.uk/eudr/1999/32/contents (accessed: 24.02.2021).
51. Directive 98/70/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC : [pdf]. — URL: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:01998L0070-20181224 (accessed: 24.02.2021).
52. Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions and amend. — URL: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32009L0030 (accessed: 24.02.2021).
53. Encyclopedia of Chemical Processing and Design / ed. by J. J. McKetta. — Vol. 13 : Cracking, Catalytic to Crystallization. — Marcel Dekker Inc., 1981.
54. *Giddens P. H.* Standard Oil Company (Indiana): Oil Pioneer of the Middle West / P. H. Giddens. — New York : Appleton-Century-Crofts, 1955. — 741 p.
55. Greater Pittsburgh and Allegheny County, past, present, future. — Pittsburgh : American Manufacturer and Iron World, 1901.
56. *Koottungal L.* 2010 Worldwide Refining Survey / L. Koottungal // Oil & Gas Journal. — 2010. — December. — P. 1–64.
57. *Kotas T. J.* The Exergy Method of Thermal Plant Analysis / T. J. Kotas. — Malabar, Florida : Krieger Publishing Company, Florida, 1995.
58. *Kotas T. J.* The Exergy Method of Thermal and Chemical Processes / T. J. Kotas. — Melbourne, USA : Krieger Publishing Company, 1999.
59. *Moseley C. G.* Eugene Houdry, catalytic cracking and World War II aviation gasoline / C. G. Moseley // Journal of Chemical Education. — 1984. — Vol. 61, Iss. 8. — P. 655.
60. *Murray T. J.* Dr Abraham Gesner: the father of the petroleum industry / T. J. Murray // Journal of the Royal Society of Medicine. — 1993. — Vol. 86, No 1. — P. 43–44.
61. OEC — Observatory of Economic Complexity : [Site]. — URL: https://oec.world (accessed: 10.11.2021).
62. Oil and Gas Journal. Annual Refining Surveys. — 1950–1959.
63. Oil and Gas Journal. — 1938. — Vol. 18, Iss. XI.
64. OPEC Annual Report // OPEC: Organization of the Petroleum Exporting Countries : [Site]. — 2001. — URL: https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/AR002001.pdf (accessed: 10.11.2021).
65. OPEC Annual Report 2003 // OPEC: Organization of the Petroleum Exporting Countries : [Site]. — 2003. — URL: https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/AR002003.pdf (accessed: 10.11.2021).
66. *Owen E. W.* Trek of the Oil Finders: A History of Exploration for Petroleum / E. W. Owen. — Tusla, Oklahoma : The American Association of Petroleum Geologists, 1975. — 1647 p.

67. Patent No. 2479110 U. S. Process of reforming a gasoline with an alumina-platinum-halogen catalyst / V. Hansel. — Patented August 16, 1949. — URL: https://patentimages.storage.googleapis.com/0e/cd/cc/1d796d70700be8/US2479110.pdf (accessed: 20.11.2021).
68. *Russell L. S.* A heritage of light / L. S. Russell. — Toronto : University of Toronto Press, 2002.
69. *Scherzer J.* Hydrocracking Science and Technology / J. Scherzer, A. J. Gruia. — 1st Edition. — New York ; Basel : CRC Press, 1996.
70. *Self F.* Refining Overview — Petroleum, Processes and Products / F. Self, E. Ekholm, K. Bowers. — [New York, N.Y.], 2000. — Chapter 5.
71. *Seymour A.* The World Refining System and the Oil Products Trade. — Oxford : Oxford Institute for Energy Studies, 1990.
72. Statistical Yearbook of the League of Nations 1926–1944. — Geneva : League of Nations, Economic and Financial Section. — URL: https://wayback.archive-it.org/6321/20160901163315/http://digital.library.northwestern.edu/league/stat.html (accessed: 25.02.2021).
73. *Szargut I.* // BWK: Energie-Fachmagazin. — 1971. — Band 23, No 4.
74. *Szargut J.* Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes / J. Szargut, D. R. Morris, F. R. Steward. — New York : Hemisphere, 1988.
75. *Williamson H. F.* The American Petroleum Industry, The Age of Illumination 1859–1899 / H. F. Williamson, A. R. Daum. — Evanston, 1959.
76. *Wright W.* The Oil Regions of Pennsylvania / W. Wright. — New York : Harper & Brothers, 1865.