6

ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Константин Игоревич Дементьев
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
зав. сектором, кандидат химических наук

Александр Юрьевич Попов
Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики»,
старший научный сотрудник, 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 то, что все большее значение приобретают альтернативные источники 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 составляет более 4,8 млрд т нефти в год, в том числе в России — 325 млн т.[2] Мировая мощность газоперерабатывающих заводов составляет 2,6 трлн м^3, в том числе в России — 109,2 млрд м^3.[3]

Нефть представляет собой богатый источник 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 *нефте*перерабатывающие 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. Основной задачей нефтепереработки является 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 *газо*перерабатывающих 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

---

1 *Капица С. П.* Общая теория роста человечества. — М., 2009. — 120 с.

2 BP Statistical Review of World Energy. — June 2018. — 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 Ю С.* Сланцевая революция // Химический журнал. — 2014. — № 4. — С. 28.

газохимическое производство синтетических моторных топлив, метанола, диметилового эфира, олефинов и других нефтепродуктов.

ИСТОРИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

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 «Пенсильвания Рок Ойл Компани», 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, которое просачивалось из пород, выкапывая вручную «нефтяные колодцы», или собирали ветошью с нефтяных пятен на поверхности воды[7].

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 освети-

---

4 *Murray T. J.* Dr Abraham Gesner: the father of the petroleum industry // Journal of the Royal Society of Medicine. — 1993. — V. 86, № 1. — P. 43–44.

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

6 *Owen E. W.* Trek of the Oil Finders: A History of Exploration for Petroleum // The American Association of Petroleum Geologists. — January 1, 1975. — 1647 p.

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

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

9 *Дорогочинский А. З., Суманов В. Т.* Изобретение крепостных крестьян братьев Дубининых (история зарождения нефтеперерабатывающей промышленности). — Грозный : Чечено-Ингушское книжное изд-во, 1973. — 70 с.

тельный 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[11].

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, поэтому эта форма была заменена на цилиндрическую, сначала с плоским дном, 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, помещенный 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[12].

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[13].

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[14]. К концу 1860-х гг. нефтеперегонные заводы работали в Одессе, Керчи, Темрюке, Тамани, Херсоне,

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

[11] *Карпов В. П., Гаврилова Н. Ю.* Очерки истории отечественной нефтяной и газовой промышленности. — Тюмень : ТюмГНГУ, 2002. — 172 с.

[12] *Кокорев В. А.* Экономические провалы. — М. : Директ-Медиа, 2014. — 267 с.

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

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

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[15].

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[16]. 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[17].

Зарождение нефтеперерабатывающей промышленности в мире

В США первый нефтеперерабатывающий завод, производящий осветительный керосин, был построен Самуэлем Киром в 1853 г. в Питтсбурге[18]. В 1859 г. на этом заводе была переработана первая партия нефти из скважины Эдвина Дрейка. Описанные в литературе XIX в.[19] 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»[20].

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 5 газолиновых заводов суммарной мощностью более 200 млн м^3/год. Развитие технологий

---

[15] *Гараевская И. А.* Русский нефтепромышленник Виктор Иванович Рагозин // Нефтяное хозяйство. — 1999. — № 4.

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

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

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

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

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

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/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 40-е гг. во время Великой Отечественной войны в 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 50-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 циклом развития мировой газопереработки являлось строительство газобензиновых заводов. За последующий столетний период мировая газоперерабатывающая промышленность прошла несколько циклов развития технологий от извлечения из природного и попутного нефтяного газа бензиновых фракций, сжиженных газов, этановой фракции, гелия до современных наукоемких газохимических процессов.

ЦИКЛЫ РАЗВИТИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Циклы развития нефтеперерабатывающей промышленности

Начало следующего цикла 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[21]. 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) проводился 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, в связи с отсутствующим пока еще спросом на бензин. В США в связи с бурным

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

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»[22]. 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.)[23]. Еще более резко потребность в бензине возросло перед Первой мировой войной в связи с развитием авиации.

Развитие двигателей внутреннего сгорания в связи с конкуренцией производителей автомобилей, появление более продвинутых авиационных двигателей привели к повышению требований по детонационной стойкости бензина, закрепленных в 1940-х гг.[24] Прямогонный бензин и бензин термического крекинга уже 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 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[25]. 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 30-х — начале 40-х гг. В этом процессе превращение нефтяного сырья осуществлялось при температурах 430–480° С в неподвижном слое катализатора, в качестве которого в данном цикле использовали природные глины, по химическому составу являющимися алюмосиликатами. Глины перед применением обрабатывались серной кислотой[26]. 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)[27]. 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[28].

---

[22] *Giddens P. H.* Standard Oil Company (Indiana): Oil Pioneer of the Middle West. — 1955. — 741 p.

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

[24] *Owen E. W.* Trek of the Oil Finders: A History of Exploration for Petroleum.

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

[26] Oil and Gas Journal Annual Refiling Surveys 1950–1959.

[27] Encyclopedia of Chemical Processing and Design. — Vol. 13 : Cracking, Catalytic to Crystallization / Ed. J. J. McKetta Jr. — Marcel Dekker, Inc., 1981. — 408 p.

[28] *Агафонов А. Ф., Соскинд Д. М., Абаева Б. Т.* Опыт эксплуатации и пути реконструкции установок каталитического крекинга с шариковым катализатором // ХТТМ. — 1959. — № 4.

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 к созданию принципиально нового типа химических реакторов с восходящим потоком сырья и катализатора (лифт-реакторов)[29].

Разработка и промышленное внедрение процесса каталитического риформинга (переработка низкооктановых бензиновых фракций нефти в высокооктановые продукты — «риформаты») приходятся примерно на тот же временной 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.[30] 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[31]. Первая промышленная установка каталитического риформинга разработана в 1940 г. В. Хэнзелом, работавшим в компании UOP (Universal Oil Products), 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»[32]. 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[33]. В промышленность процесс алкилирования был внедрен с применением серной кислоты (введены в конце 1930-х гг.) и позднее 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 стал применяться для

[29] Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / под ред. С. Н. Хаджиева. — М. : Химия, 1982. — 280 с.

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

[31] *Казанский Б. А.* Каталитические превращения углеводородов (Сборник избранных трудов) / Б. А. Казанский. — М. : Наука, 1968. — 694 с.

[32] *Hansel V.* U.S. Patent No. 2479110: Process of reforming a gasoline with an alumina-platinum-halogen catalyst. — Patented August 16, 1949. — URL: https://patentimages.storage.googleapis.com/0e/cd/cc/1d796d70700be8/US2479110.pdf (accessed: 20.11.2019).

[33] *Ипатьев В. Н.* Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях : 1900–1933. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1936. — 774 с.

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[34].

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 стала причиной неуклонно растущего спроса на мономеры — низкомолекулярные олефины, что 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.

При этом 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[35]. 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, экономически-социальный и социально-регуляторный этапы, хорошо просматривается на примере поступательных изменений в технологии производства автомобильных бензинов и последовательного ужесточения регулирующих требований к их характеристикам (рис. 6.1). 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

[34] *Scherzer J., Gruia A. J.* Hydrocracking Science and Technology. — New York ; Basel : CRC Press, 1996. — 305 p.

[35] *Капустин В. М.* Проблемы развития нефтепереработки в России // Нефть и капитал [сайт]. — URL: http://www.oilcapital.ru/technologies/2006/10/061059_98699.shtml (дата обращения: 20.05.2019).

высокооктанового топлива, которая была решена путем применения в качестве антидетонационной добавки тетраэтилсвинца (ТЭС), то следующий этап 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. Заключительный этап цикла пришелся на период 70–90-х гг. и соответствовал поэтапному запрету этилированных автомобильных бензинов в большинстве стран мира. Запрет ТЭС привел к первому этапу нового цикла развития технологии производства бензинов, включающего поиск путей возмещения объемов производства высокооктановых компонентов топлив. Эта проблема была решена путем ввода новых мощностей вторичных процессов нефтепереработки и применения новых высокоэффективных антидетонационных присадок, добавок и компонентов, прежде всего метил-трет-бутилового эфира. Широкое применение бензинов, 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.

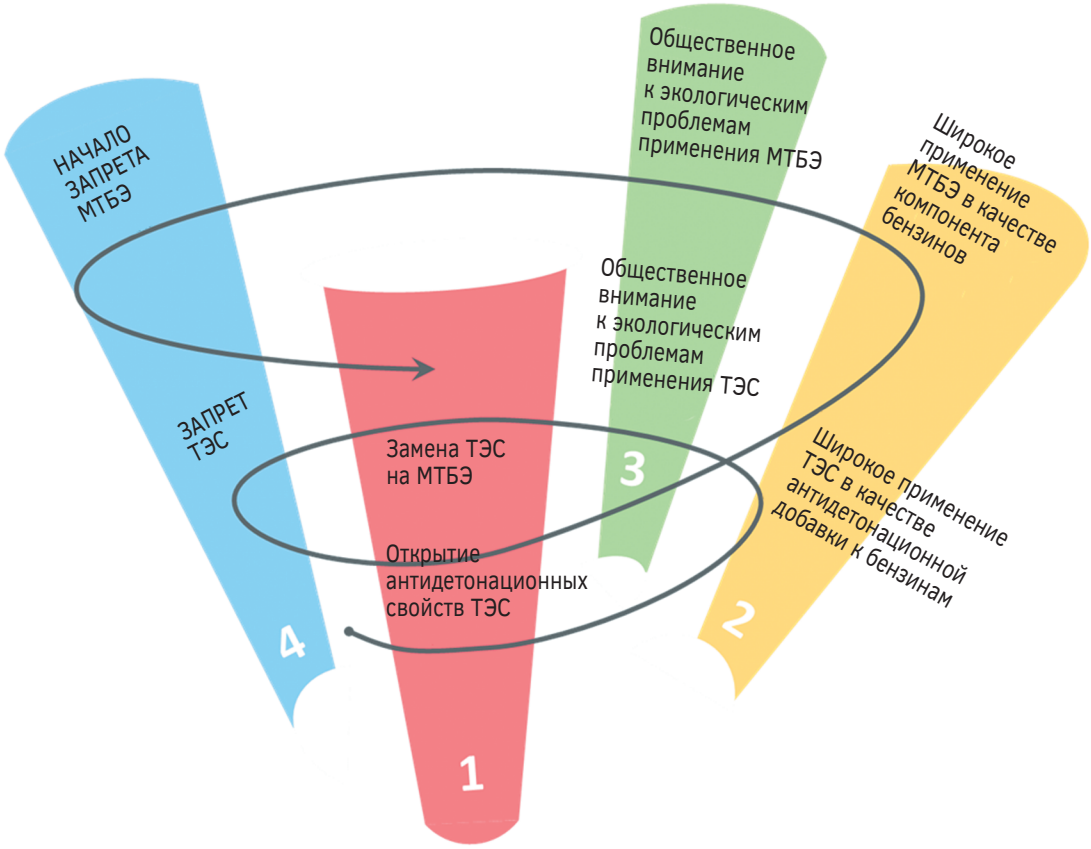

Рис. 6.1. Эволюция технологий производства высокооктановых автомобильных бензинов:
1 — научно-технический этап; *2* — технико-экономический этап;
3 — экономически-социальный этап; *4* — социально-регуляторный этап

Циклы развития газоперерабатывающей промышленности

Переход газопереработки на новый цикл развития после так называемой «эры газового бензина» сформировался в середине 50-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 60–70-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, Шкаповкий), 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/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 90-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 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, позволяющих получать из природного и попутного нефтяного газа синтетическое топливо, метанол, диметиловый эфир, синтетическую нефть. Строящийся

Амурский газоперерабатывающий завод проектной мощностью 42 млрд м^3 природного газа в год станет крупнейшим в России и вторым по мощности в мире предприятием.

Таким образом, в развитии технологий газопереработки также прослеживаются несколько циклов, каждый из них проходит четыре этапа, которым соответствуют потребность в новом продукте, необходимость разработки или в совершенствовании технологии его получения, разработка технологии и ее внедрение и широкое распространение (рис. 6.2).

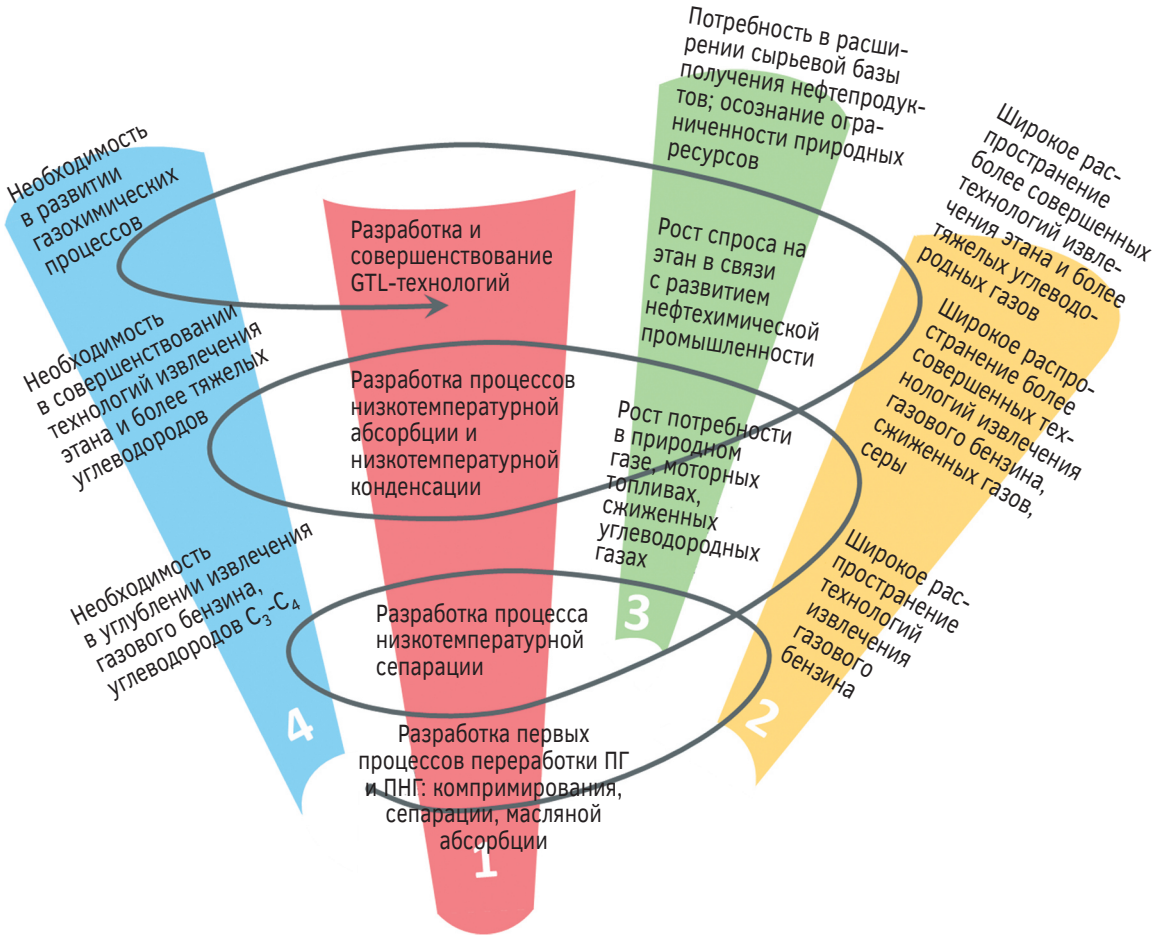

Рис. 6.2. Эволюция технологий газопереработки:

1 — научно-технический этап; *2* — технико-экономический этап; *3* — экономически-социальный этап; *4* — социально-регуляторный этап

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

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. 6.3).

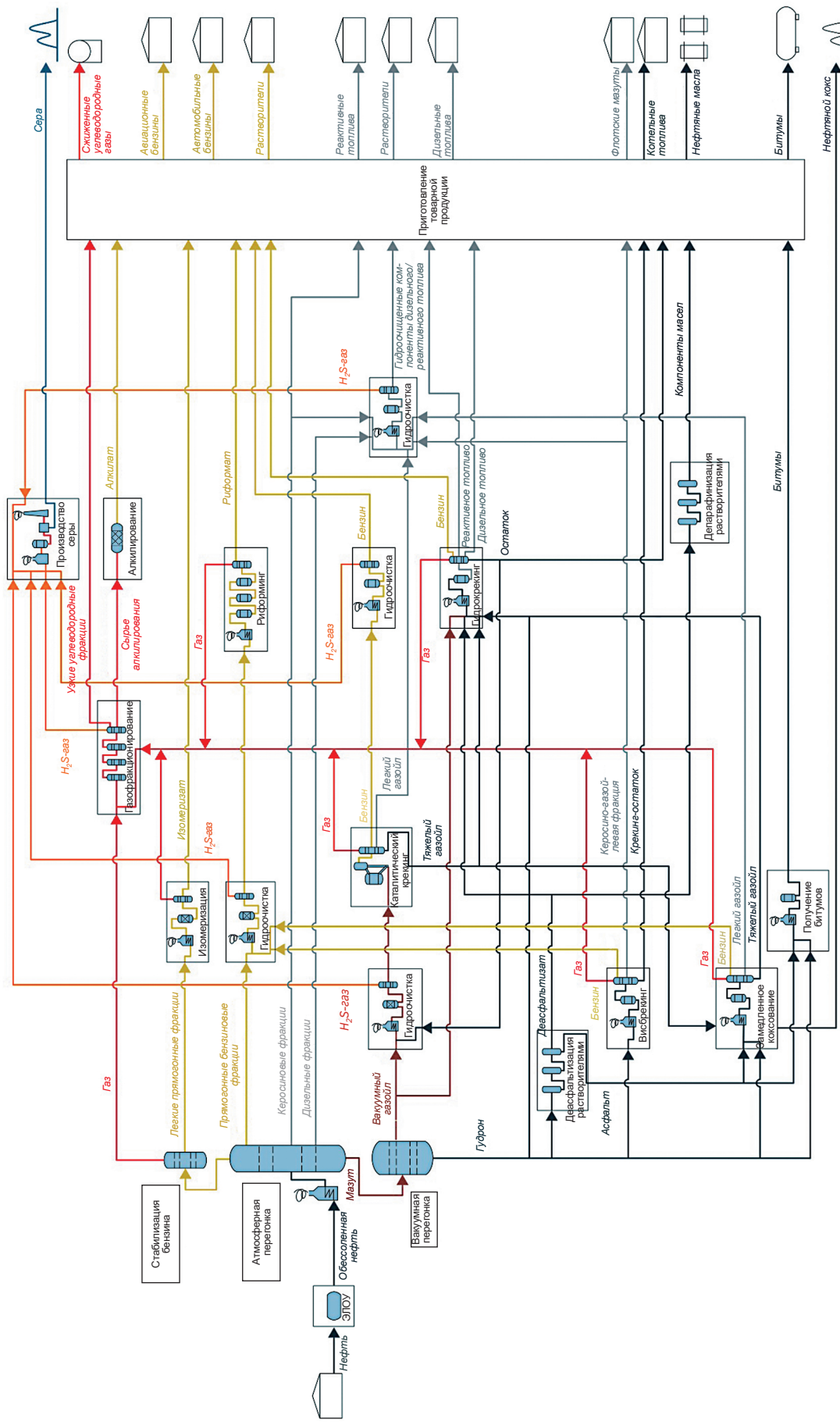

Рис. 6.3. Принципиальная схема нефтеперерабатывающего завода

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ТЕХНОЛОГИЙ

Нефтяные фракции различаются между собой температурами кипения. В табл. 6.1 приведены наиболее часто используемые интервалы кипения для различных фракций.

Таблица 6.1. 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 топлива	20–25
Гудрон	520–550		Сырье для производства масел и битумов, сырье для установок глубокой переработки нефти в топлива	20–25

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 масс. %) 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 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 кВ, 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 так называемых 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. 6.2). В результате совокупность процессов первичной и вторичной переработки нефти на сегодняшний день позволяет производить широкий спектр полезных продуктов: топлив, масел и смазочных материалов, сырья для производства полимеров, синтетических нитей и тканей, одежды, даже косметических и парфюмерных товаров и многое другое.

Таблица 6.2. 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

По совокупности сырья и получаемых продуктов в структуре нефтеперерабатывающего завода можно выделить ряд блоков (рис. 6.4).

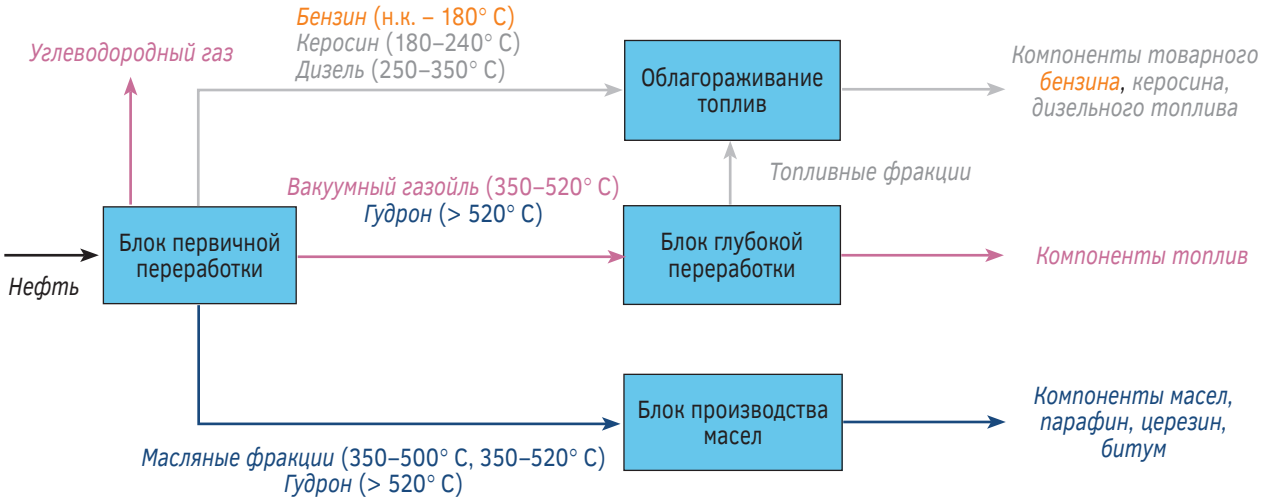

Рис. 6.4. Блочная схема нефтеперерабатывающего завода

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. 6.5).

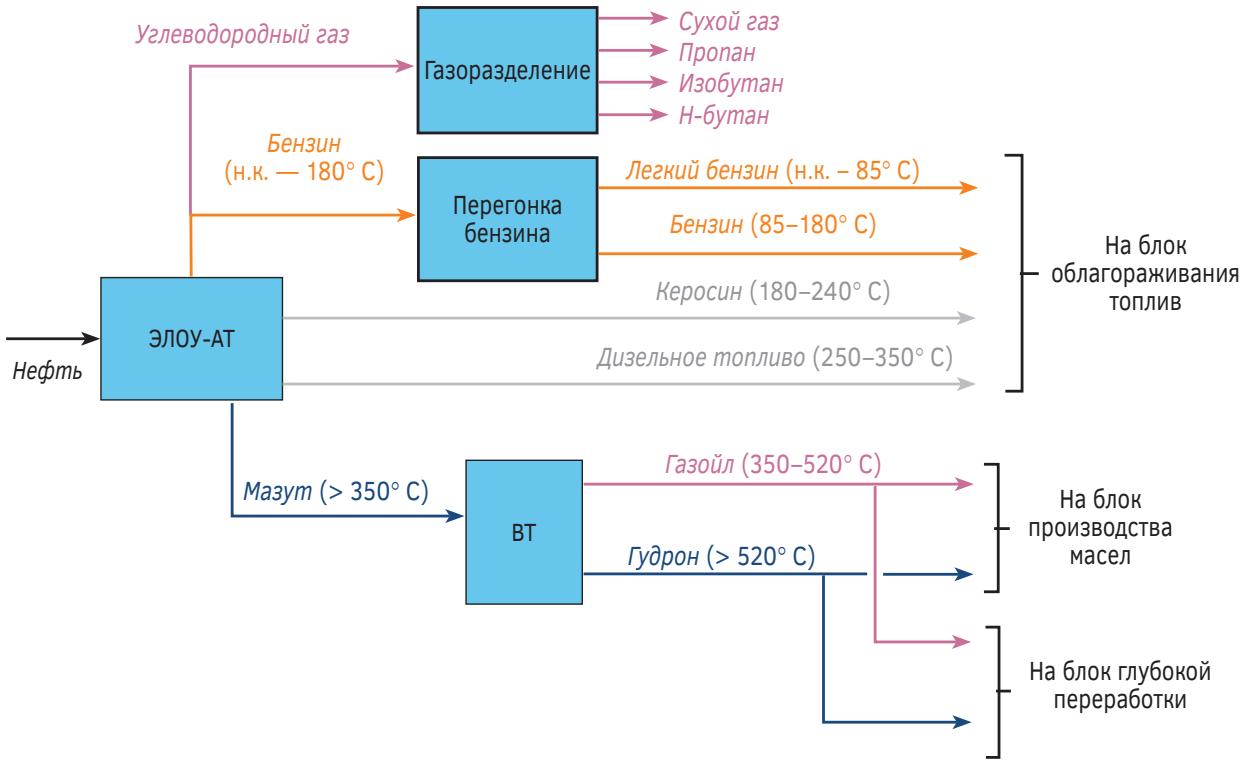

Рис. 6.5. Принципиальная схема первичной переработки нефти

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

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, т. к. 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.

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

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. 6.3), а керосиновая и дизельная фракции содержат большое количество сернистых соединений. Для доведения фракций до нужного качества применяют ряд процессов облагораживания.

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. 6.4), причем наиболее желательными компонентами бензинов являются изоалканы, арены и олефины.

Процессы облагораживания бензиновых фракций реализуют одну из реакций взаимного превращения классов углеводородов: изомеризация, алкилирование, риформинг (рис. 6.6).

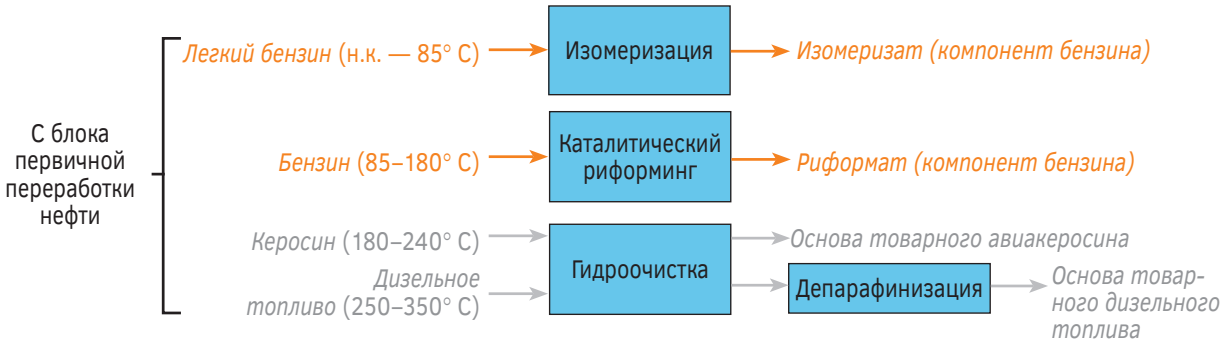

Рис. 6.6. Блок процессов облагораживания топлив

Таблица 6.3. Октановое число различных бензиновых фракций

Бензины	Моторный метод	Исследовательский метод
Прямогонные фракции:		
– НК–62° С	72–74	73–75
– НК–70° С	69–72	70–73
– 62–105° С	54–58	55–59
– НК–180° С	44–48	44–48
Катализат риформинга:		
– с периодической регенерацией	83–87	93–98
– с непрерывной регенерацией	86–90	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

Таблица 6.4. 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	–

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 масс. %). 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 обуславливает 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) необходимо 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 Росси функционирует свыше 50 установок гидроочистки общей мощности 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. 6.7).

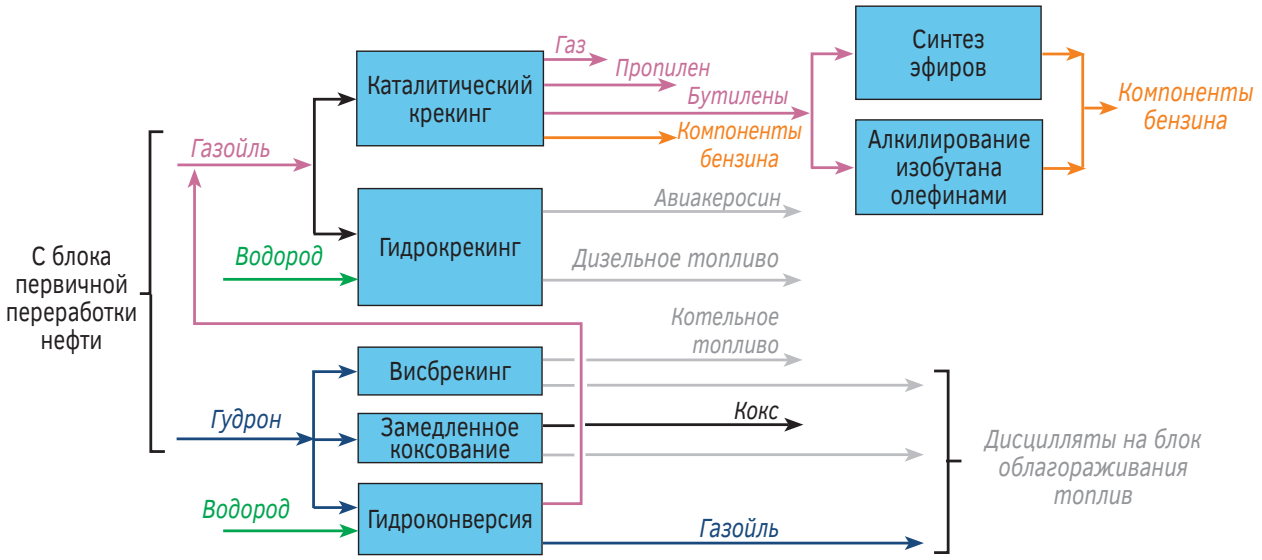

Рис. 6.7. Блок процессов глубокой переработки нефти

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%.

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 обуславливает 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, однако высокая коррозионная активность и крайняя токсичность данного катализатора приводят к необходимости использования специальных видов сталей, многократного резервирования систем безопасности, что удорожает процесс 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 намного повысить степень превращения сырья и получить большее 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. 6.8). 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.

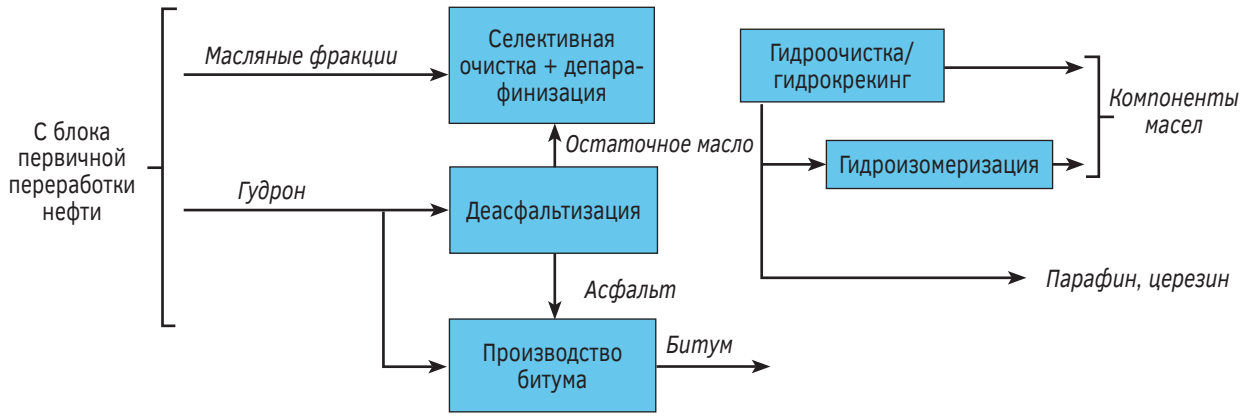

Рис. 6.8. Блок процессов производства масел

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 минус 35–45° С. В результате происходит кристаллизация н-алканов С20–С30, 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, т. к. 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).

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.

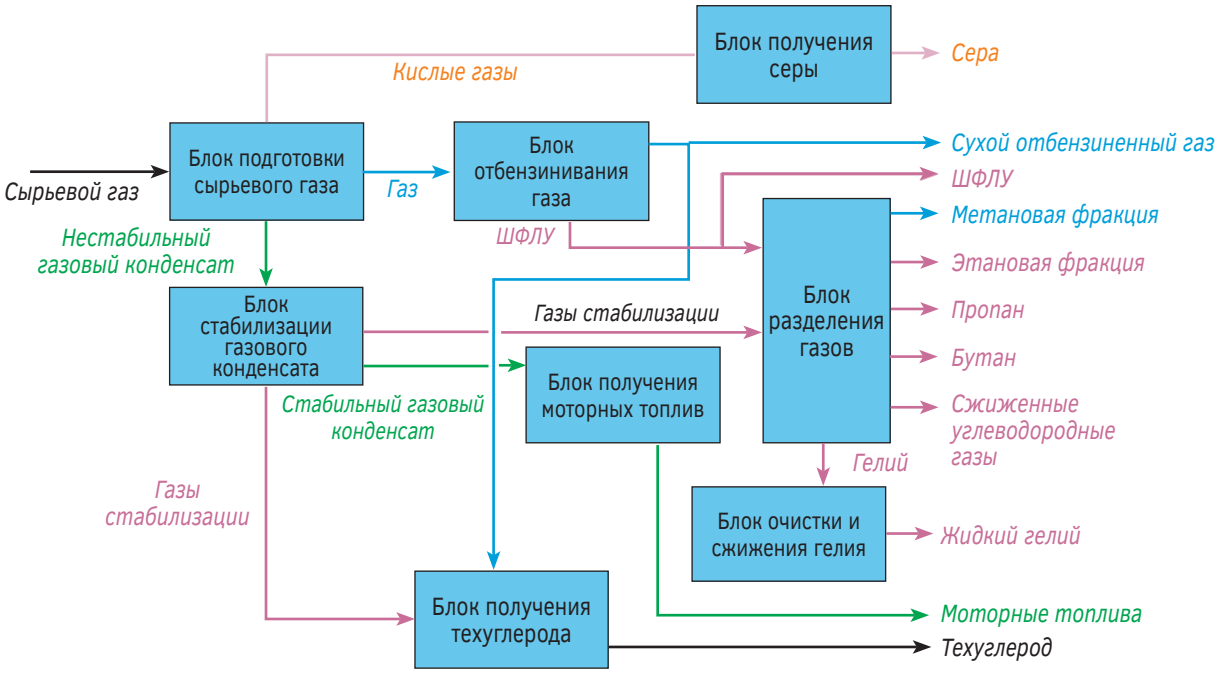

Рис. 6.9. Принципиальная схема газоперерабатывающего завода

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 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 или 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 процессы подготовки сырьевого газа к переработке (очистка от механических и химических примесей, осушка); процессы разделения углеводородных газов (низкотемпературная абсорбция, низкотемпературная конденсация, низкотемпературная ректификация, низкотемпературная адсорбция); процессы стабилизации газовых конденсатов; процессы извлечения гелия, а также процессы химической переработки (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, компрессионный метод, низкотемпературную абсорбцию, низкотемпературную конденсацию, низкотемпературную ректификацию, низкотемпературную адсорбцию.

Низкотемпературная сепарация

Процесс низкотемпературной сепарации направлен на извлечение жидких углеводородов (газового конденсата) из газовой фазы при их конденсации в интервале температур от –10° С 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 минус 30–60° 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 мин 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. Преимуществом мембранного газоразделения является большая селективность, 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.

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) 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.

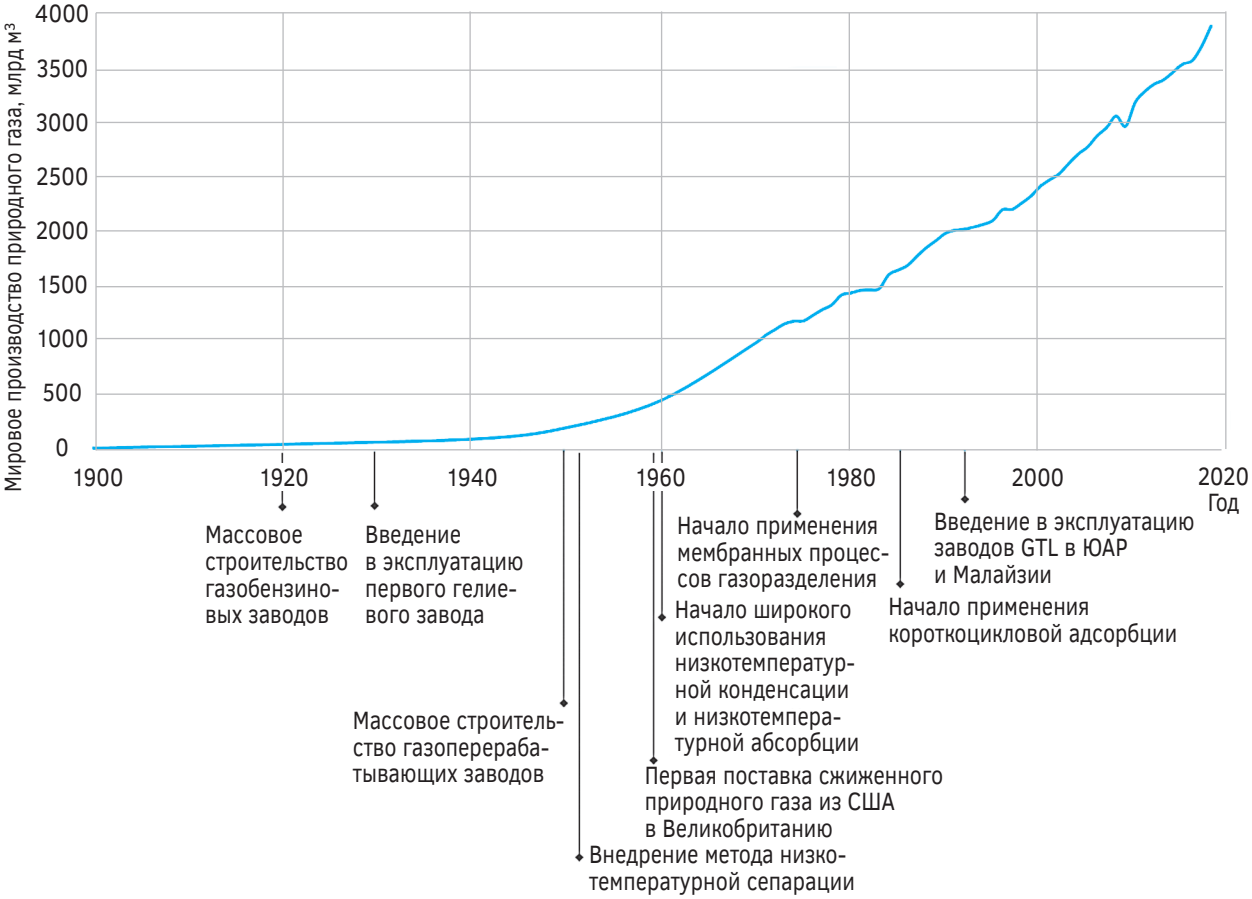

Рис. 6.10. Динамика развития газоперерабатывающий отрасли

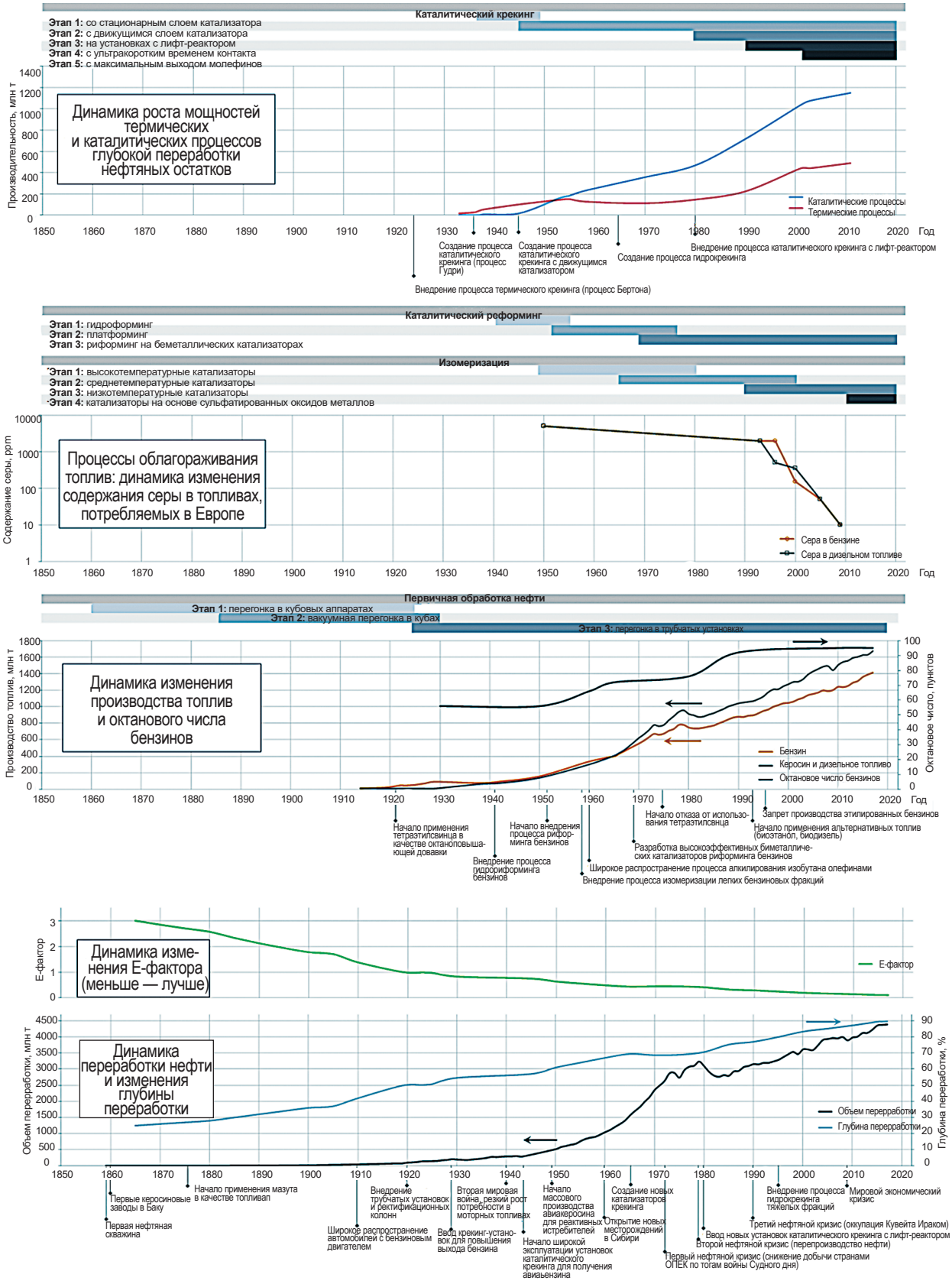

Рис. 6.11. Динамика развития нефтеперерабатывающей отрасли (по данным [2, 8, 25, 27, 32–34, 36–38, 43, 44, 47, 49, 50, 55, 54, 57])

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ТЕХНОЛОГИЙ

2) 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.

3) Для переработки нефти также можно ввести понятие Е-фактора — показателя, характеризующего образование побочных продуктов на единицу целевой продукции (рис. 6.11). Такой подход несколько отличается от классического определения Е-фактора (количество отходов на единицу продукции), однако позволяет учесть специфику нефтепереработки.

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

Первичная переработка нефти

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

1) Перегонка в кубовых аппаратах (1860–1920-е гг.). Технологический первый, наиболее простейший, этап переработки нефти, которым зачастую она и ограничивалась. 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.

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 гг.).

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 либо 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 с низу колонны.

Внедрение трубчатых установок создало возможности для резкого увеличения объемов переработки нефти, т. к. 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

Р и ф о р м и н г. 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, выход стабильного бензина — всего 74–75%.

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-102 с, 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, т. к. 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 исследовательскому методу. Положительной стороной цеолитных катализаторов является отсутствие необходимости в активации галогенсодержащими агентами, высокая устойчивость к примесям в сырье (вода, сернистые соединения и т. д.), а также способность к полной регенерации непосредственно в реакторе установки. Особенностью цеолитных катализаторов относительно других является необходимость обеспечения более высокого соотношения водород/сырье, т. к. 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 хлороорганических соединений. Для поддержания активности катализатора в процессе реакции в сырье процесса вводится хлороорганика (обычно четыреххлористый углерод) в количестве 5 ppm. Наличие в изомеризате остаточного органического хлора обуславливает 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 порядка 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.

1-й 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.

2-й 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, т. е. процесс был периодический. Выход бензина в процессе крекинга (сырье — керосиновая фракция) составлял 25–30%. Было построено не менее 20 установок такого типа.

3-й 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.

4-й 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. В связи с этим 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 реакцию проводили зачастую при повышенной температуре вплоть до 30° С из-за недостатков конструкции системы охлаждения.

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. 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 мин. 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. 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 масс. %; 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, т. к. 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°С 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.

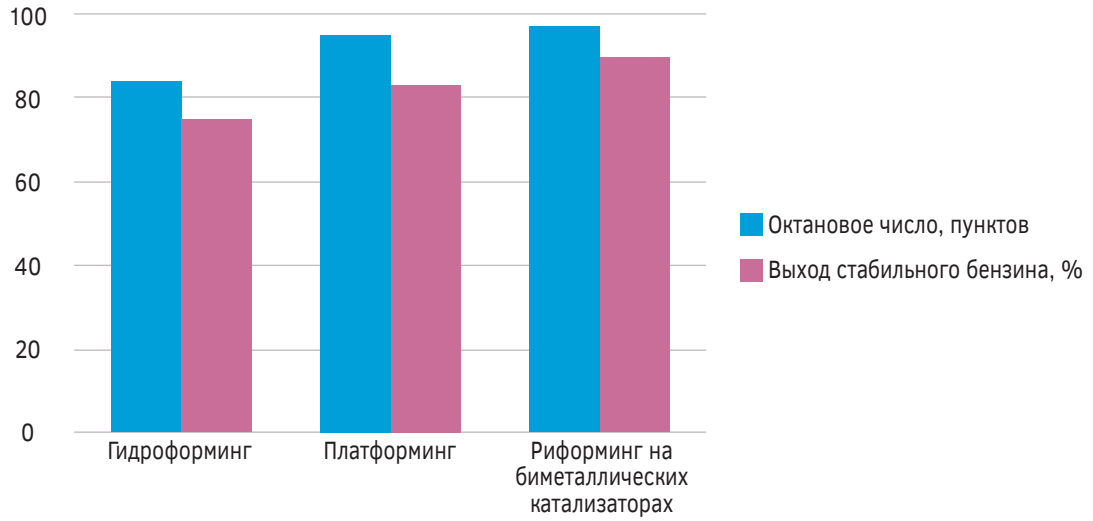

Рис. 6.12. Сравнение показателей трех поколений технологии каталитического риформинга

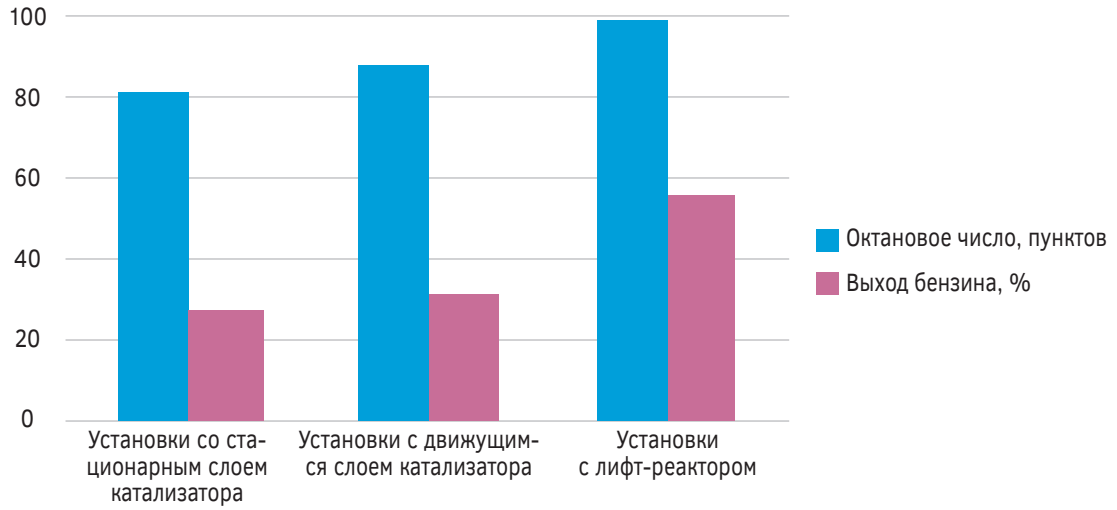

Рис. 6.13. Сравнение показателей трех поколений технологии каталитического крекинга

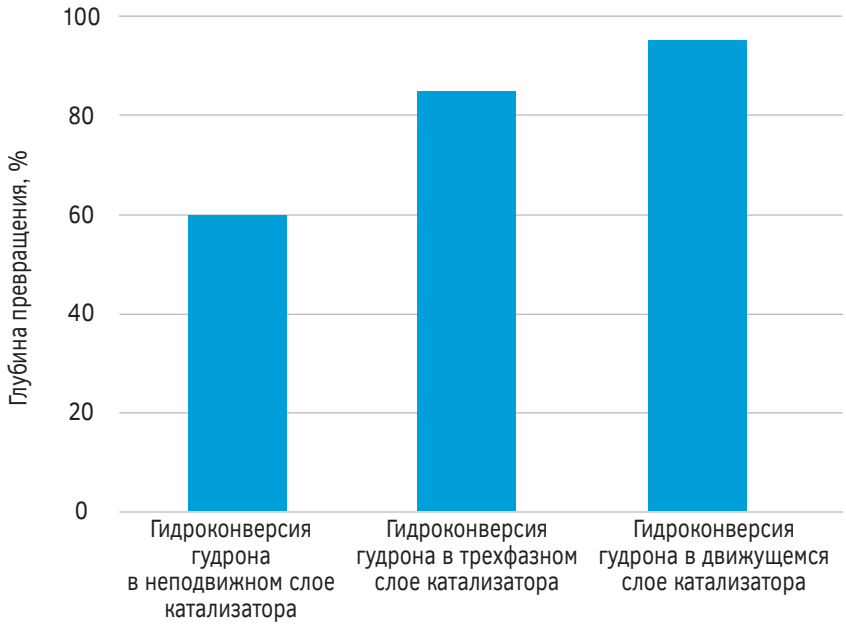

Рис. 6.14. Сравнение показателей трех поколений технологии гидроконверсии нефтяных остатков

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.

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 циклов технологического развития: от сравнительно простых газобензиновых установок до современных высокотехнологичных газохимических процессов.

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

Второй цикл: низкотемпературная сепарация, процесс Клауса. Производство сжиженных газов, серы.

Третий цикл: низкотемпературная абсорбция, низкотемпературная конденсация, ожижение гелия. Производство этана, ШФЛУ, жидкого гелия, моторных топлив.

Четвертый цикл: 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.

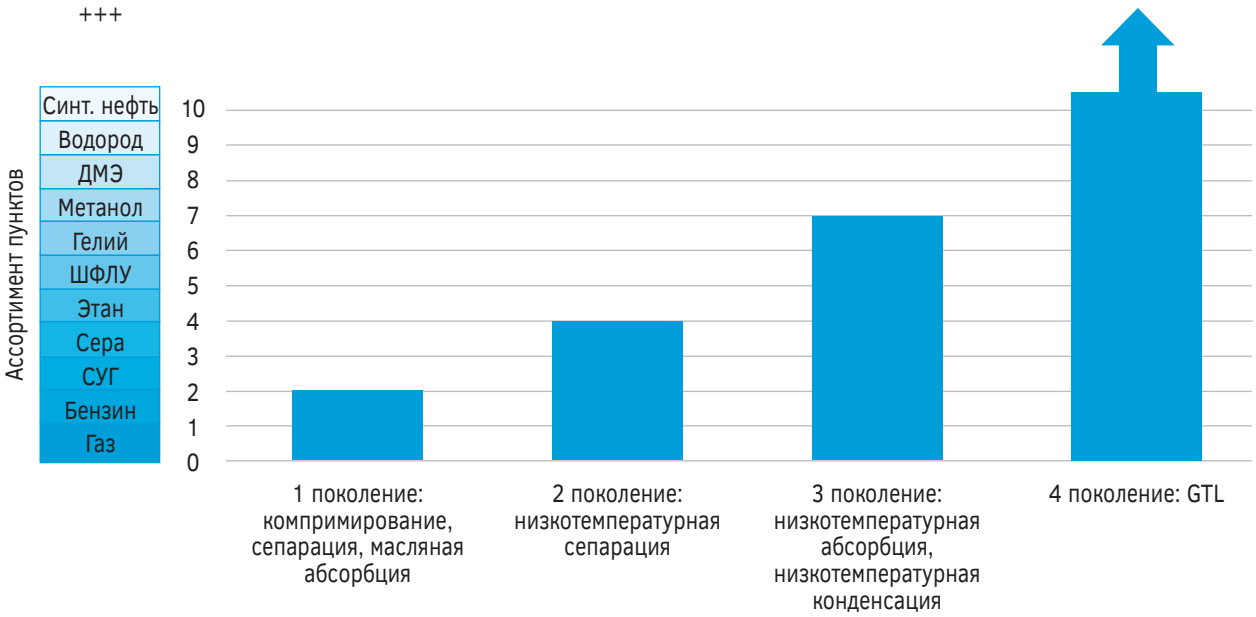

Рис. 6.15. Сравнение поколений технологий газопереработки

РОЛЬ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 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 более 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 рис. 6.16 и 6.17.

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[37], запасы природного газа в России являются наибольшими в мире и на конец 2018 г. насчитывали 38,9 трлн м^3, что

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

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 м³. 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 рис. 6.18.

Рис. 6.16. Структура мирового экспорта нефтепродуктов

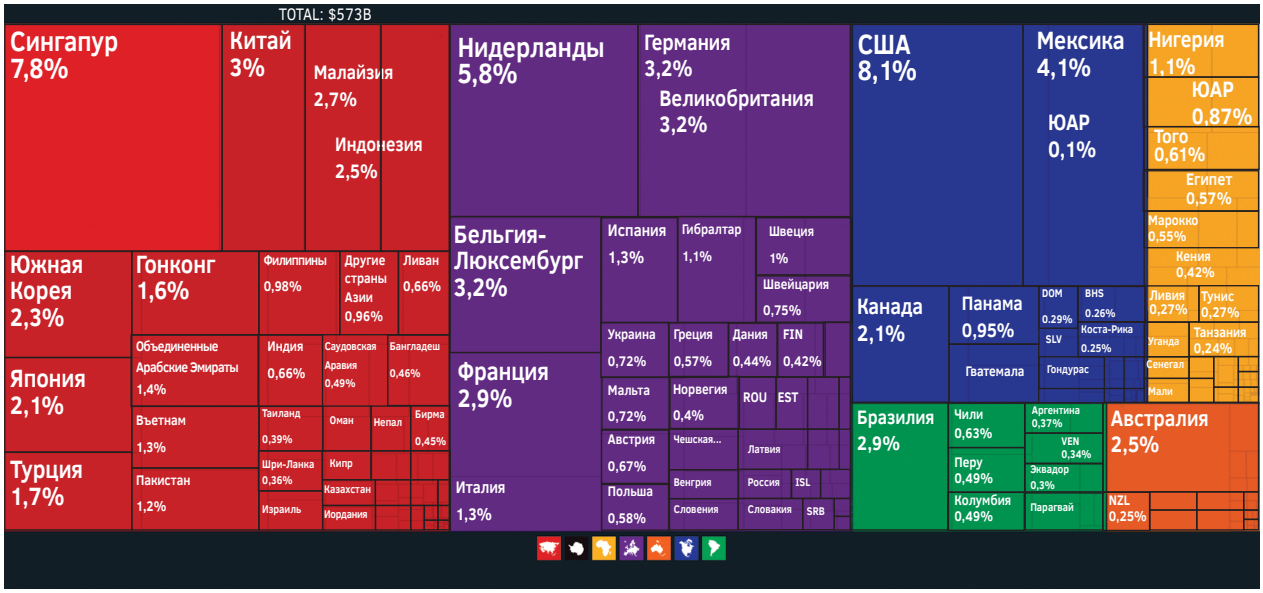

Рис. 6.17. Структура мирового импорта нефтепродуктов

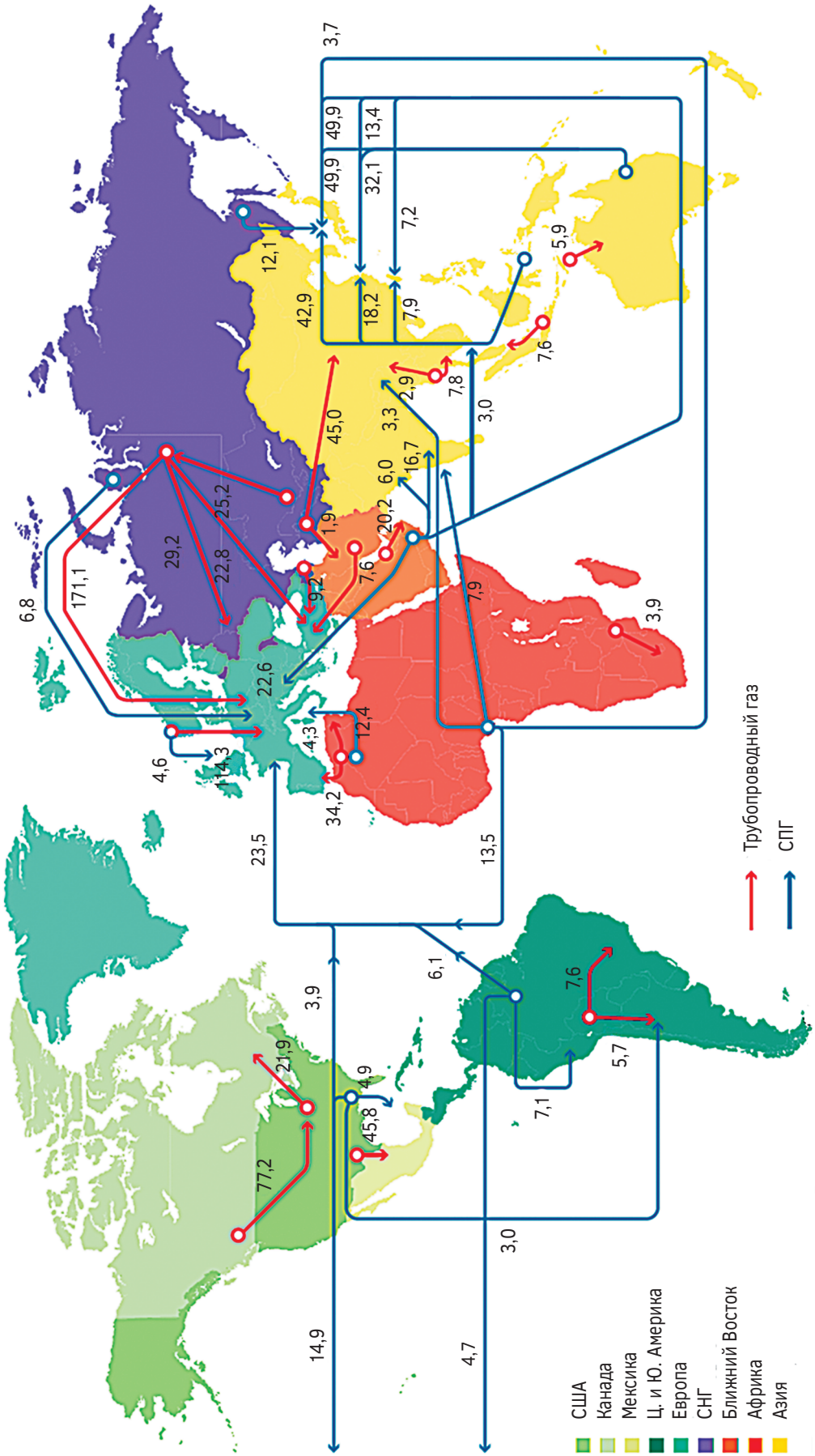

Рис. 6.18. Мировой экспорт и импорт трубопроводного и сжиженного природного газа, млрд м³

ПРОГНОЗ РАЗВИТИЯ 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 (gas-to-liquids), 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[38]. 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).

[38] *Герзелиев И. М., Усачев Н. Я., Попов А. Ю., Хаджиев С. Н.* 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. 339–347.

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

Синтез Фишера—Тропшпа 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. В случае если жидкие продукты не подвергают разделению, 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[39].

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 может быть использован 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[40].

Среди перспективных процессов газопереработки и газохимии можно выделить технологии окислительной димеризации метана в этилен[41], технологии окислительного дегидрирования этана в этилен[42], мембранные технологии разделения природного газа, технологии получения новых строительных и дорожных материалов с использованием серы, а также технологии извлечения углеводородов из газовых гидратов (клатратов), запасы которых на два порядка превышают запасы традиционного природного газа.

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,

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

[40] *Хаджиев С. Н., Магомедова М. В., Пересыпкина Е. Г.* Выбор схемного решения GTL-процесса для технологии ИНХС РАН // Нефтехимия. — 2016. — Т. 56, № 6. — С. 567–577.

[41] *Дедов А. Г. и др.* 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.

[42] *Герзелиев И. М., Попов А. Ю., Остроумова В. А.* 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.

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:

- разработки новых высокоэффективных низкотемпературных катализаторов изомеризации, стойких к каталитическим ядам и наличию ароматических углеводородов в сырье;
- масштабного внедрения технологии алкилирования изобутана бутиленами на твердых катализаторах как экологически приемлемой технологии синтеза высокооктанового бензина;
- разработки 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Агафонов, А. Ф.* Опыт эксплуатации и пути реконструкции установок каталитического крекинга с шариковым катализатором / А. В. Агафонов, Д. М. Соскинд, Б. Т. Абаева // ХТТМ. — 1959. — № 4.
2. Все Закавказье: адресно-справочная книга на 1923 г. — Баку : Азполиграфтреста НКПТ, 1923. — 490 с.
3. *Гараевская, И. А.* Русский нефтепромышленник Виктор Иванович Рагозин / И. А. Гараевская // Нефтяное хозяйство. — 1999. — № 4.
4. *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 / И. М. Герзелиев, А. Ю. Попов, В. А. Остроумова // Нефтехимия. — 2016. — Т. 56, № 5. — С. 496.
5. *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 / И. М. Герзелиев, Н. Я. Усачев, А. Ю. Попов, С. Н. Хаджиев // Нефтехимия. — 2012. — Т. 52, № 5. — С. 339–347.

6. Горный журнал. — 1908. — Т. 2, № 6. — С. 87.
7. *Гулишамбаров, С. И.* Материалы для производства фотогенового производства / С. И. Гулишамбаров // Горный журнал. — 1880. — Т. 4, № 10–11. — С. 327.
8. *Гулишамбаров, С. И.* Сравнительная статистика России в мировом хозяйстве и в ряду великих держав 1894–1904 гг. / С. И. Гулишамбаров. — СПб., 1907.
9. *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, С. Н. Дорохов, С. Д. Голиков, Н. А. Спесивцев, И. И. Моисеев // Нефтехимия. — 2015. — Т. 55, № 2. — С. 171–176.
10. *Дорогочинский, А. З.* Изобретение крепостных крестьян братьев Дубининых (история зарождения нефтеперерабатывающей промышленности) / А. З. Дорогочинский, В. Т. Суманов. — Грозный : Чечено-Ингушское книжное изд-во, 1973. — 70 с.
11. *Ергин, Д.* Добыча. Всемирная история борьбы за нефть, деньги и власть / Д. Ергин ; пер. с англ. — 2-е изд. — М. : ДеНово, 2001.
12. *Забрянский, Е. И.* Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив (методы определения) / Е. И. Забрянский, А. П. Зарубин. — М. : Химия, 1974.
13. *Ипатьев, В. Н.* Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях : 1900–1933 / В. Н. Ипатьев. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1936. — 774 с.
14. *Казанкова, Э. Р.* Энергетические ресурсы. Нефть и природный газ. Век уходящий / Э. Р. Казанкова, М. М. Судо // Россия в окружающем мире: 1998 : аналитический ежегодник. — М. : МНЭПУ, 1998. — С. 101.
15. *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. — М., 1956. — Вып. 175.
16. *Казанский, Б. А.* Каталитические превращения углеводородов (Сборник избранных трудов) / Б. А. Казанский. — М. : Наука, 1968. — 694 с.
17. *Капица, С. П.* Общая теория роста человечества / С. П. Капица. — М., 2009. — 120 с.
18. *Капустин, В. М.* Проблемы развития нефтепереработки в России / В. М. Капустин // Нефть и капитал [сайт]. — URL: http://www.oilcapital.ru/technologies/2006/10/061059_98699.shtml (дата обращения: 20.05.2019).
19. *Карпов. В.П.* Очерки истории отечественной нефтяной и газовой промышленности / В. П. Карпов, Н. Ю. Гаврилова. — Тюмень : ТюмГНГУ, 2002. — 172 с.
20. *Ким, Ю С.* Сланцевая революция / С. Ким // Химический журнал. — 2014. — № 4. — С. 28.
21. *Кокорев, В. А.* Экономические провалы / В. А. Кокорев. — М. : Директ-Медиа, 2014. — 267 с.
22. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / под ред. С. Н. Хаджиева. — М. : Химия, 1982. — 280 с.
23. *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.
24. *Лескова, Н.* Человек-фабрика / Н. Лескова // Наука и жизнь. — 2013. — № 12. — С. 96–109.
25. *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.
26. *Менделеев, Д. И.* Нефтяная промышленность в Северо-Американском штате Пенсильвания и на Кавказе / Д. И. Менделеев. — СПб. : Тип. т-ва «Обществ. польза», 1877.
27. Народное хозяйство в 1913 году. Годовые обзоры важнейших отраслей народного хозяйства (год шестой). — Пг., 1914. — 687 с.
28. Тридцать лет деятельности «Товарищества нефтяного производства братьев Нобель». 1879–1909. — СПб., 1914.
29. *Фукс, И.* Нефтяная колыбель России / И. Фукс, В. Матишев // Нефть России. — 1995. — № 7–8.
30. *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.
31. *Шилов, А. В.* Товарищество нефтяного производства братьев Нобель и становление системы нефтепродуктообеспечения на Урале / А. В. Шилов // Вестник Пермского ун-та. Серия: История. — 2005. — № 5. — С. 108–114.
32. Энциклопедия советского экспорта : в 2 т. — 2-е изд., перераб. — М.: ОГИЗ РСФС, 1932. — Т. 2.
33. *Boyle, P. C.* The Derrick's Handbook of Petroleum : in 2 Vol. / P. C. Boyle. — Vol. I. — Oil City, 1898; Vol. II. — Oil City, 1900.
34. BP Statistical Review of World Energy. — June 2018. — 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).
35. *Buonora, P. T.* Almer McDuffie McAfee (1886–1972): Commercial catalytic cracking pioneer / P. T. Buonora // Bull. Hist. Chem. — 1998. — Vol. 21. — P. 12–18.
36. 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 // Official Journal of the European Communities. — 11 May 1999. — L 121/13–L 121/18.
37. 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 // Official Journal of the European Union. — 5 June 2009. — L 140/88–L 140/113. — URL: https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0088:0113:EN:PDF (accessed: 20.11.2019).

38. 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 // Official Journal L 350. — 28 Dec.1998. — P. 0058–0068.
39. Encyclopedia of Chemical Processing and Design. — Vol. 13: Cracking, Catalytic to Crystallization / Ed. J. J. McKetta Jr. — Marcel Dekker, Inc., 1981. — 408 p.
40. *Giddens, P. H.* Standard Oil Company (Indiana): Oil Pioneer of the Middle West / P. H. Giddens. — 1955. — 741 p.
41. Greater Pittsburgh and Allegheny County, past, present, future / American Manufacturer and Iron World. — Pittsburgh, 1901.
42. *Hansel, V.* U.S. Patent No. 2479110: Process of reforming a gasoline with an alumina-platinum-halogen catalyst. — Patented August 16, 1949. — URL: https://patentimages.storage.googleapis.com/0e/cd/cc/1d796d70700be8/US2479110.pdf (accessed: 20.11.2019).
43. International Statistical Year-Book : Economic and Finacial Section / League of Nations. — Geneva, [1921–1944]. — URL: https://wayback.archive-it.org/6321/20160901163315/http://digital.library.northwestern.edu/league/stat.html (accessed: 20.11.2019).
44. *Koottungal, L.* 2010 Worldwide Refining Survey / L. Koottungal // Oil & Gas Journal. — Dec. 6, 2010.
45. *Moseley, C. G.* Eugene Houdry, catalytic cracking and World War II aviation gasoline / C. G. Moseley // J. Chem. Educ. — 1984. — V. 61. — P. 655.
46. *Murray, T. J.* Dr Abraham Gesner: the father of the petroleum industry / T. J. Murray // Journal of the Royal Society of Medicine. — 1993. — V. 86, № 1. — P. 43–44.
47. Oil and Gas Journal Annual Refiling Surveys 1950–1959.
48. Oil and Gas Journal. — 1938. — Vol. 18/XI. — P. 95.
49. OPEC Annual Report 2001. — URL: https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/AR002001.pdf (accessed: 20.05.2019).
50. OPEC Annual Report 2003. — URL: https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/AR002003.pdf (accessed: 20.05.2019).
51. *Owen, E. W.* Trek of the Oil Finders: A History of Exploration for Petroleum / E. W. Owen ; The American Association of Petroleum Geologists. — January 1, 1975. — 1647 p.
52. *Russell, L. S.* A heritage of light / L. S. Russell. — Toronto : University of Toronto Press, 2002. — 344 p.
53. *Scherzer, J.* Hydrocracking Science and Technology / J. Scherzer, A. J. Gruia. — New York ; Basel : CRC Press, 1996. — 305 p.
54. *Self, F.* Refining Overview — Petroleum, Processes and Products / F. Self, E. Ekholm, K. Bowers // AIChE, 2000, Chapter 5.
55. *Seymour, A.* The World Refining System and the Oil Products Trade / A. Seymour ; Oxford Institute for Energy Studies. — 1990.
56. The Observatory of Economic Complexity [website]. — URL: https://oec.world (accessed: 20.05.2019).
57. *Williamson, H.* The American Petroleum Industry: The Age of Illumination, 1859–1899 / H. Williamson, A. R. Daum. — Evanston, 1959.
58. *Wright, W.* The Oil Regions of Pennsylvania / W. Wright. — New York : Harper & Brothers, 1865.