



## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
1 Методические рекомендации по изучению дисциплины .....	5
2 Название тем и содержание лекционных и практических занятий .....	6
Тема 1. Актуальные проблемы нефтепереработки .....	6
Тема 2. Современные и перспективные технологии нефтепереработки .....	16
Тема 3. Актуальные проблемы и современные технологии нефтехимии .....	33
Вопросы к экзамену .....	36

## ВВЕДЕНИЕ

Предметом изучения дисциплины являются: теоретические основы и технологии современных и перспективных процессов нефтепереработки и нефтехимии, обеспечивающих увеличение глубины переработки углеводородного сырья, получение высококачественных продуктов, снижение энергетических затрат; технологии получения высокоэффективных катализаторов нефтепереработки; пути совершенствования методов и технологических систем разделения нефти и нефтепродуктов; реакционно-разделительные процессы; способы повышения промышленной и экологической безопасности производств; современные информационные технологии в отрасли; современные методы аналитического контроля.

Целью изучения дисциплины является формирование у магистрантов глубоких знаний в области современных технологий переработки нефти и производства нефтехимических продуктов, современных способов изучения и регулирования их свойств, навыков использования этих знаний в производственно-технологической и научно-исследовательской деятельности, приобретение академических и социально-личностных компетенций, позволяющих им решать технические проблемы и научные задачи в сфере профессиональной деятельности.

Основными задачами изучения дисциплины являются:

- изучение новейших достижений ведущих нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаний;
- освещение вопросов перспективности существующих процессов нефтепереработки и нефтехимии, направлений их модернизации и тенденций развития;
- формирование у магистрантов способности использовать основные теоретические знания в комплексной научно-производственной деятельности;
- приобретение и систематизация магистрантом достаточных знаний для подготовки теоретической части магистерской диссертации и проведения планирования научно-исследовательской работы по теме диссертации.

В процессе освоения настоящей дисциплины магистрант должен приобрести следующие компетенции (в соответствии с образовательным стандартом):

- АК-2. Методологическими знаниями и исследовательскими умениями, обеспечивающими решение задач производственно-технологической, проектно-конструкторской, научно-исследовательской; организационно-управленческой, инновационной, научно-педагогической и учебно-методической деятельности.
- ПК-3. Разрабатывать проекты новых производств, проекты реконструкции действующих производств и оборудования.
- ПК-4. Проводить технические и технологические расчеты по проектам.
- ПК-7. Квалифицированно проводить научные исследования в области переработки, испытания углеводородного сырья и продуктов.
- ПК-9. Обрабатывать, анализировать и систематизировать научно-техническую информацию по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи.
- ПК-13. Оценивать экономическую эффективность технологических процессов и инновационные технологические риски при внедрении новых технологий.
- ПК-14. Внедрять в производство новые технологии.

В результате изучения дисциплины магистрант должен *знать*:

- современные направления модернизации и повышения эффективности процессов нефтепереработки и нефтехимии;
- тенденции развития технологий нефтепереработки и нефтехимии в мире и в Республике Беларусь.

*уметь:*

- анализировать и давать обоснованную оценку эффективности процессов нефтепереработки и нефтехимии;
- разрабатывать технологические мероприятия по ресурсо- и энергосбережению, снижению образования отходов, повышению качества продукции при создании новых или реконструкции действующих нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.

Самостоятельная работа магистранта. Цель самостоятельной работы – повышение качества подготовки и конкурентоспособности магистров посредством формирования у них компетенций самообразования. Самостоятельная работа магистрантов предусматривает ознакомление с научно-технической, научно-популярной, периодической литературой, работу с базами данных технических нормативных правовых актов, патентов, научных библиотек, поиск и ознакомление с диссертационными работами по тематике проводимых исследований, выполнение исследовательских работ, подготовку теоретической части магистерской диссертации, обработку и анализ результатов исследований.

Средства диагностики результатов учебной деятельности магистрантов.

Для контроля качества образования по дисциплине используются следующие средства диагностики:

- устные опросы во время занятий;
- коллоквиумы;
- экзамен.

Учебная программа дисциплины «Актуальные проблемы и современные технологии нефтепереработки и нефтехимии» рассчитана на 108 часов, из них аудиторных 34 часа для очной и 12 часов для заочной формы обучения. Распределение аудиторных часов по видам занятий:

- для очной формы обучения – 18 часов лекции и 16 часов практических занятий;
- для заочной формы обучения – 6 часов лекции и 6 часов практических занятий.

## 1 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Процесс изучения дисциплины «Актуальные проблемы и современные технологии нефтепереработки и нефтехимии» включает себя проведение лекционных и практических занятий по следующим темам:

- актуальные проблемы нефтепереработки;
- современные и перспективные технологии нефтепереработки;
- актуальные проблемы и современные технологии нефтехимии.

В процессе изучения настоящей дисциплины каждый магистрант подготавливает реферат по теме своей магистерской диссертации. Содержание реферата должно раскрывать следующие основные вопросы:

- актуальность темы магистерской диссертации и поставленных в ней целей;
- анализ научно технической литературы и патентов по тематике диссертации, с целью оценки её новизны, актуальных направлений и современных методик проведения исследований,
- теоретические основы изучаемого (рассматриваемого) явления или процесса;
- возможные направления и методики проведения исследований в рамках магистерской диссертации.

При написании реферата рекомендуется пользоваться рекомендуемой литературой, журналами: «Нефтепереработка и нефтехимия», «Химия и технология топлив и масел», «Нефтегазовые технологии» и пр., а также следующими ресурсами Интернет:

- официальными сайтами нефтеперерабатывающих заводов, например, ОАО «Нафтан», ОАО «Мозырский НПЗ», завод Полимир ОАО «Нафтан» и пр.;
- официальными сайтами компаний-разработчиков технологических процессов – UOP, Axens, Foster Wheeler и пр.,
- профильными электронными журналами, например, «Нефтегазовое дело» (ogbus.ru);
- официальным сайтом Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти ОАО "ВНИИ НП";
- официальными сайтами научно-исследовательских институтов Российской академии наук(РАН) – **отделение химии и наук о материалах**, например, института нефтехимического синтеза и катализа РАН, института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева (ИНХС РАН), института высокомолекулярных соединений и пр.;
- базами данных патентных ведомств, например, официальный сайт Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Российской Федерации ([www1.fips.ru](http://www1.fips.ru) – ссылка «Информационные ресурсы»), база данных патентов Google ([www.google.com/patents](http://www.google.com/patents)) и пр.;
- базами данных технических нормативных правовых актов(ТНПА), например, Национальный фонд технических нормативных правовых актов (ТНПА) Республики Беларусь ([www.tnra.by](http://www.tnra.by)) и пр.

На основании реферата магистрантом разрабатывается презентация и составляется доклад, который заслушивается и обсуждается всей группой по окончании изучения соответствующей темы. После внесения исправлений и дополнений реферат представляется преподавателю в распечатанном виде перед экзаменом.

Промежуточный контроль и оценка знаний магистрантов по каждой теме проводится путем оценки уровня проработки представленного магистрантом на обсуждение доклада и участия в его обсуждении остальных магистрантов.

Итоговый контроль знаний магистрантов проводится в виде устного экзамена.

## **2 НАЗВАНИЕ ТЕМ И СОДЕРЖАНИЕ ЛЕКЦИОННЫХ И ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ**

### **Тема 1. Актуальные проблемы нефтепереработки**

#### **Содержание лекционных занятий по теме 1:**

Состояние и основные направления развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и Республики Беларусь. Перспективные направления модернизации нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Основные принципы проектирования современных НПЗ. Принципы углубления и комбинирования процессов нефтепереработки. Проблемы и тенденции развития каталитических процессов нефтепереработки. Современные тенденции и основные проблемы производства высококачественных моторных топлив. Производство моторных топлив из альтернативного сырья. Проблемы и приоритеты переработки попутных нефтяных газов.

Влияние требований к охране окружающей среды на развитие нефтеперерабатывающей промышленности мира. Экономические проблемы современной нефтепереработки.

Связь науки и производства. Структура инновационного цикла. Инновационные проекты и технологии эксплуатации современных НПЗ. Информационные технологии в нефтепереработке.

#### **Содержание практических занятий по теме 1:**

Семинар на тему «Состояние и основные направления развития нефтеперерабатывающего комплекса мира и Республики Беларусь». Технологические схемы глубокой переработки нефти.

Семинар на тему «Экологические проблемы современной нефтепереработки и способы их решения».

Современные и перспективные НПЗ должны:

1 обладать оптимальной мощностью, достаточной для обеспечения потребности экономического района в товарных нефтепродуктах;

2 обеспечивать требуемое государственными стандартами качество выпускаемых нефтепродуктов;

3 осуществлять комплексную и глубокую переработку нефти;

4 быть высокоэффективным, конкурентоспособным, технически и экологически безопасным предприятием.

Основными направлениями развития нефтеперерабатывающих предприятий в настоящее время являются следующие:

1 увеличение глубины переработки нефти;

2 комплексность переработки нефти и газа;

3 безотходность переработки;

4 укрупнение технологических объектов и предприятий;

5 комбинирование процессов;

6 автоматизация и компьютерное управление процессами;

7 использование энерго- и ресурсосберегающих технологий и оборудования;

8 обеспечение экологичности продукции и действующих производств;

9 экологическая и промышленная безопасность производств и т.д.

Ниже приведены поточные схемы основных блоков современного НПЗ.

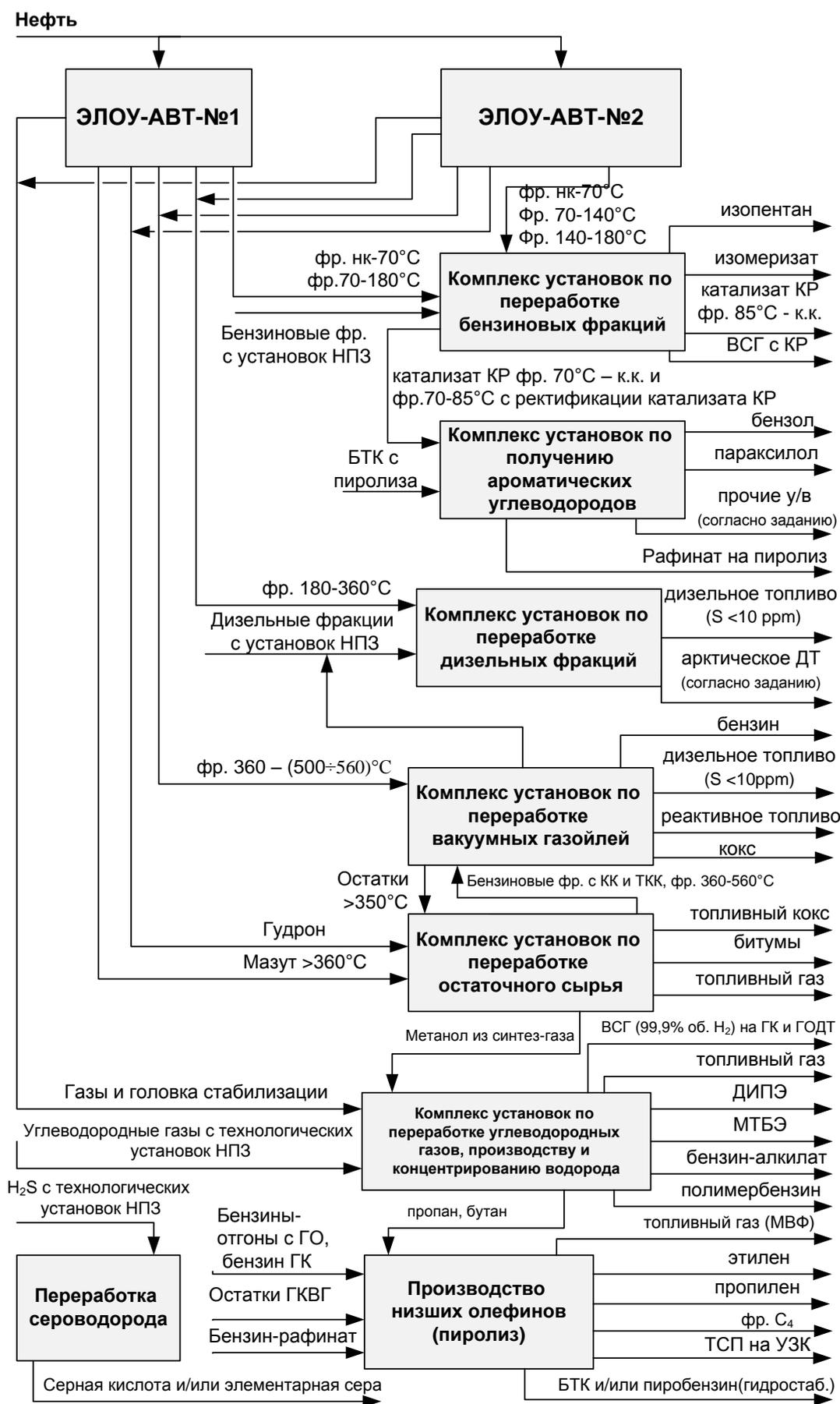


Рис. 1.1 – Принципиальная блок-схема НПЗ топливно-химического профиля

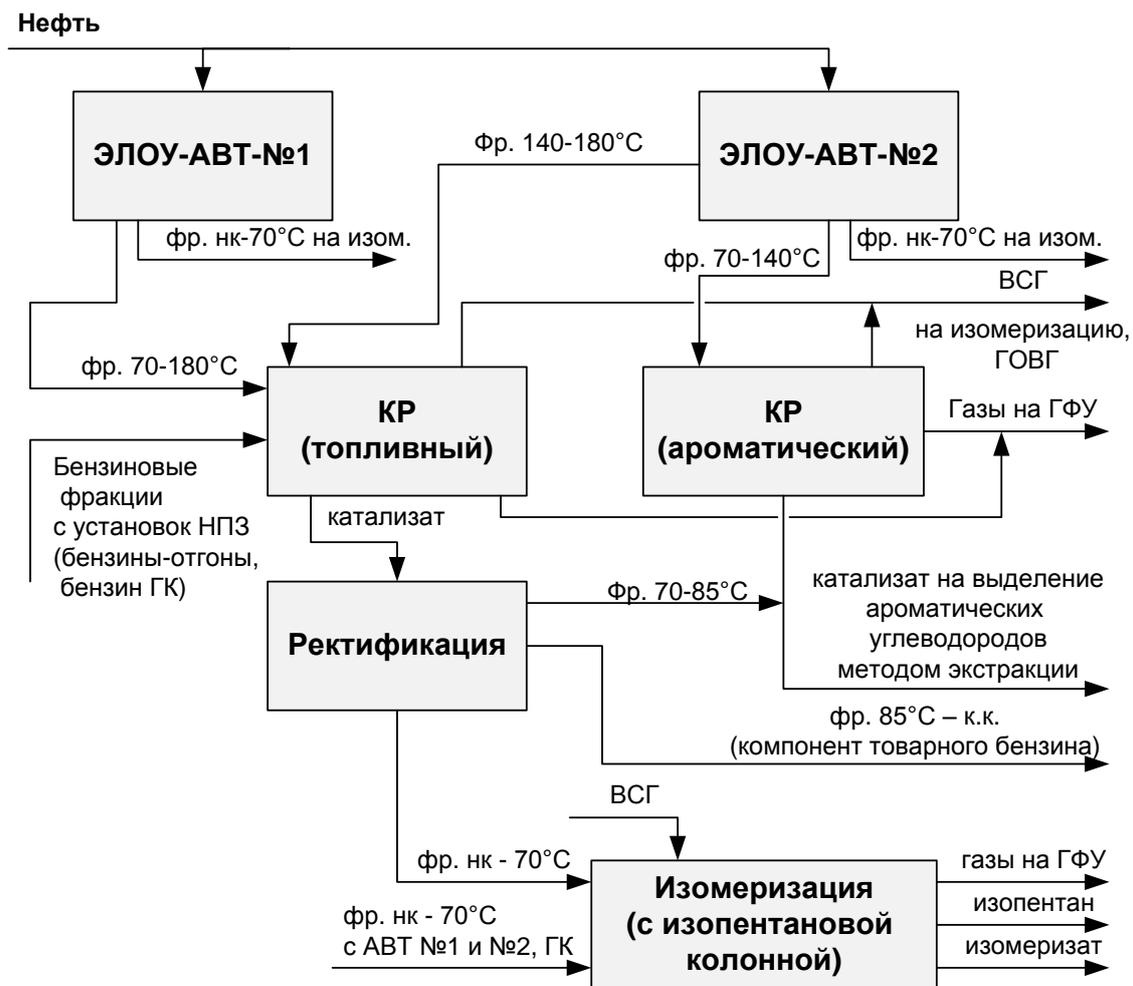


Рис. 1.2 – Комплекс установок первичной переработки нефти и переработки бензиновых фракций

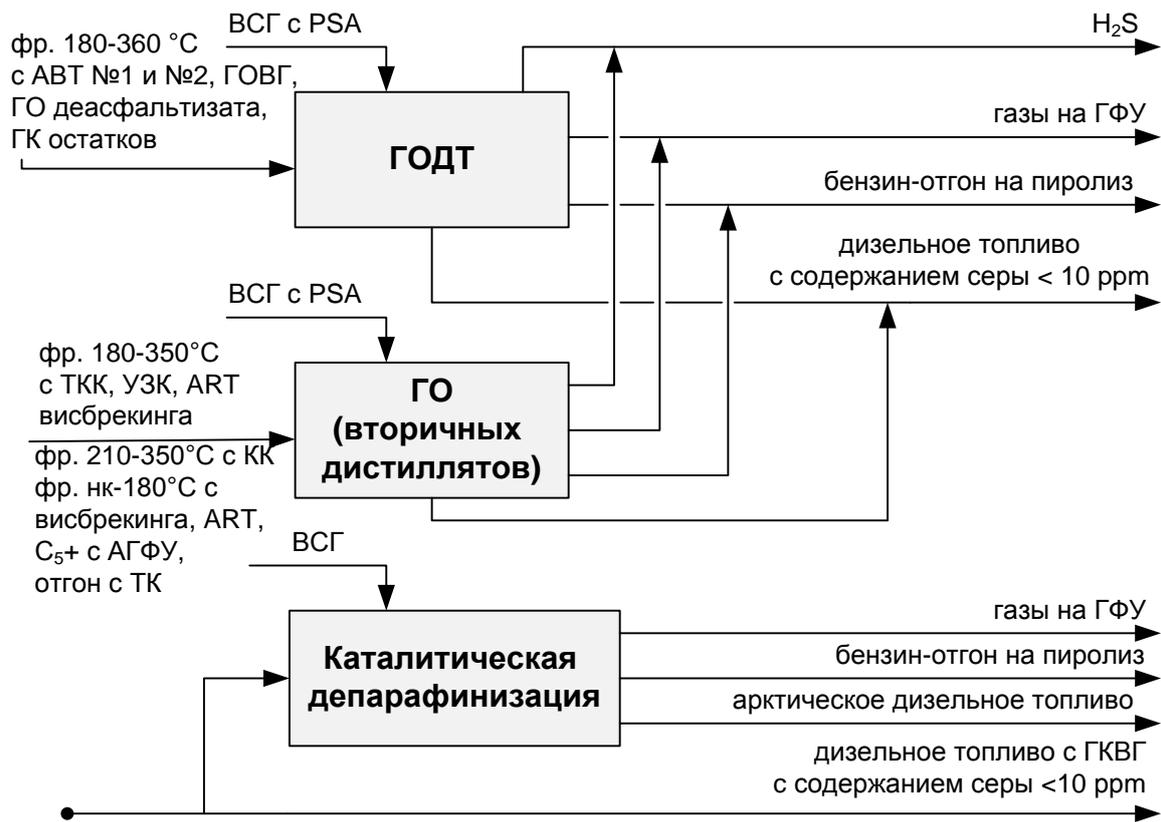


Рис. 1.3 – Комплекс установок по переработке дизельных фракций

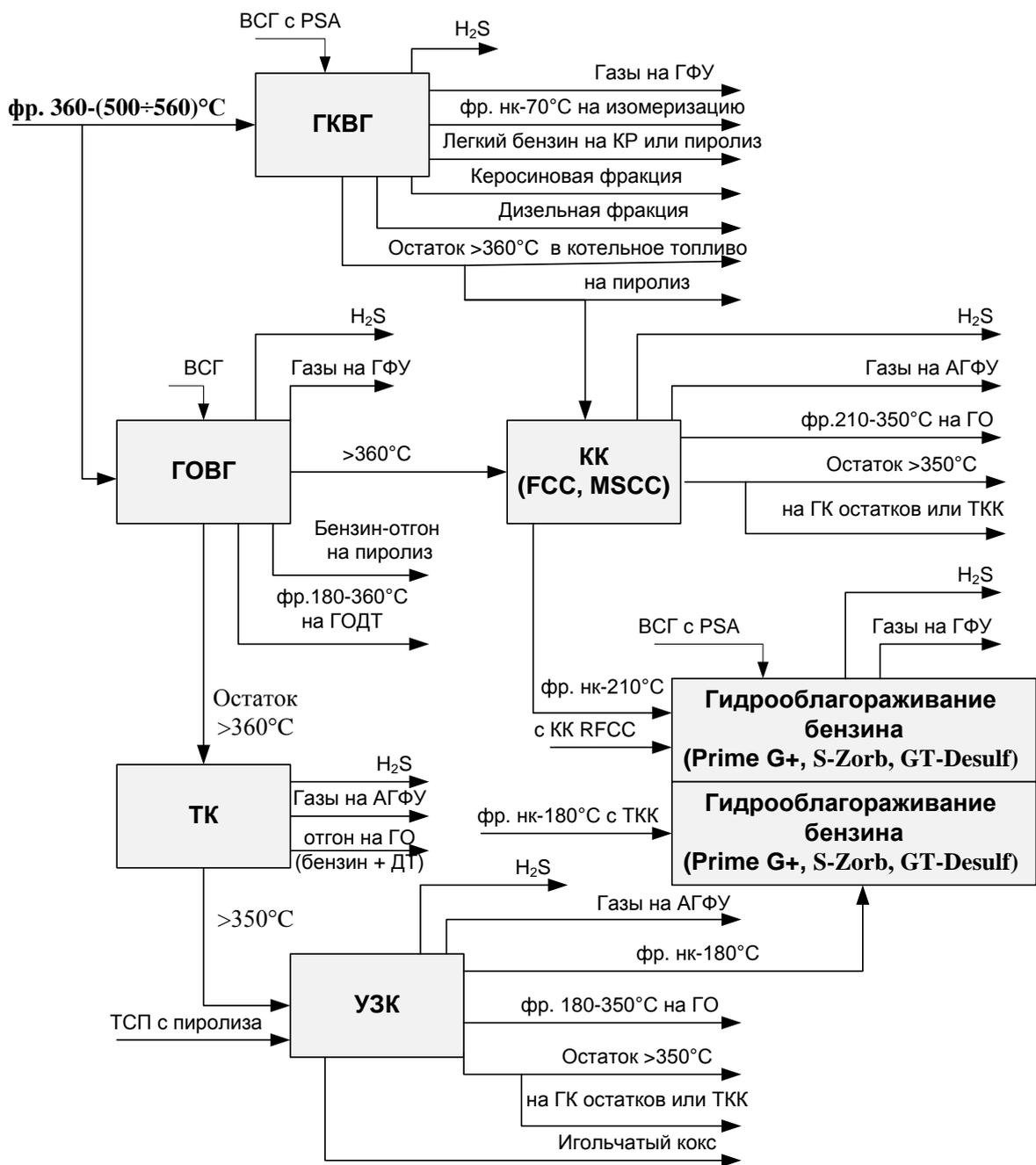


Рис. 1.4 – Комплекс установок по переработке вакуумного газойля (широкой масляной фракции).

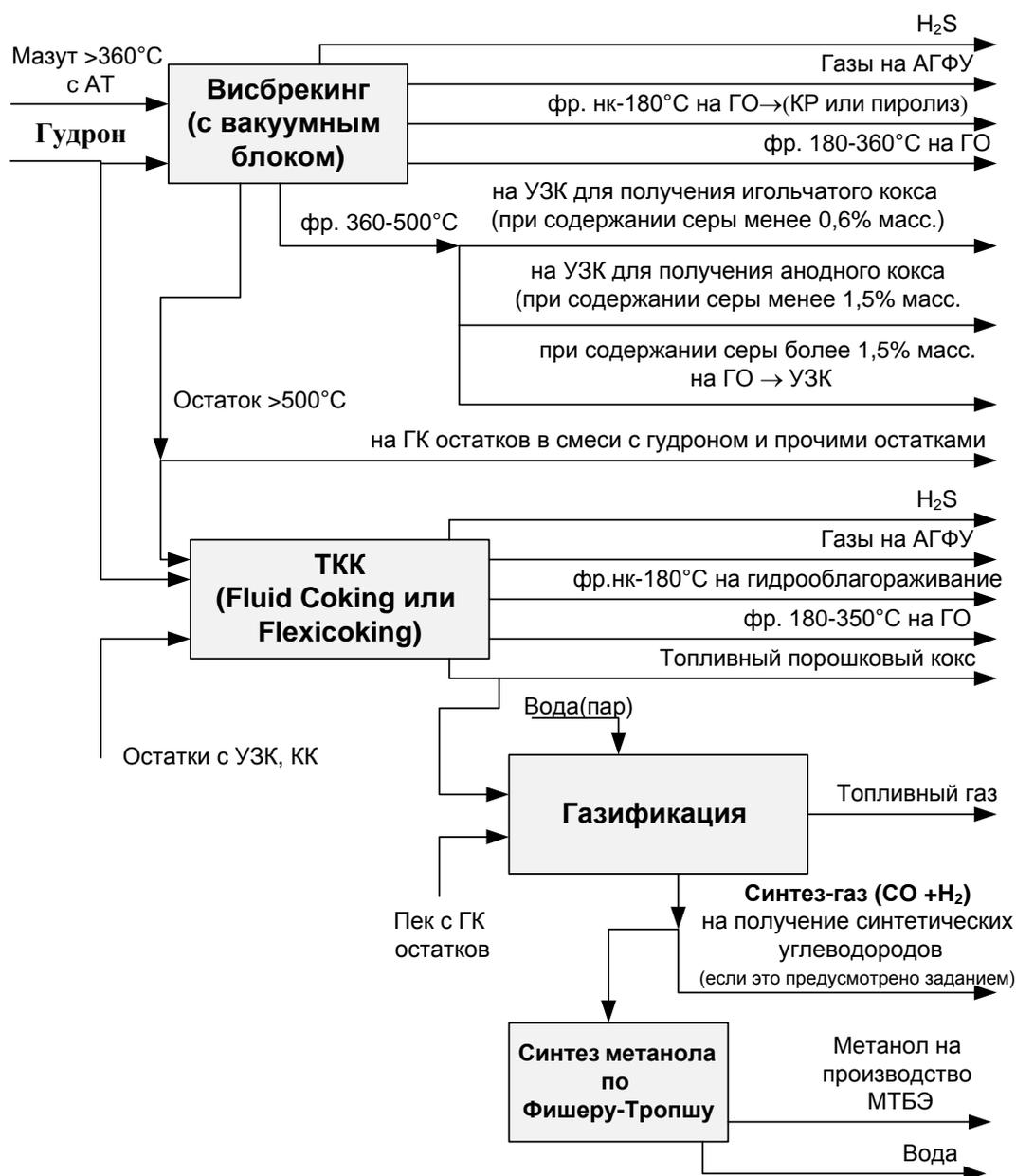


Рис. 1.5 – Комплекс установок по переработке остаточного сырья на НПЗ топливного профиля при использовании процесса висбрекинга и/или термодобавочного коксования (ТКК).

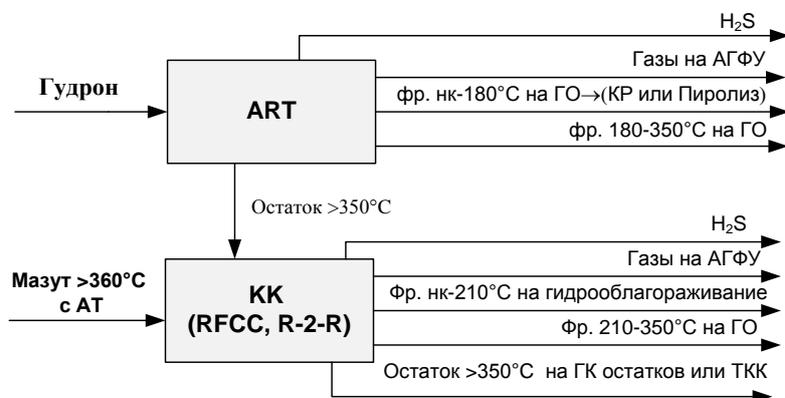


Рис. 1.6 – Комплекс установок по переработке остаточного сырья при использовании процесса термоадсорбционной деасфальтизации (ART – Asphalt Residual Treating) и/или каталитического крекинга мазута (RFCC – Residual Fluid Catalytic Cracking).

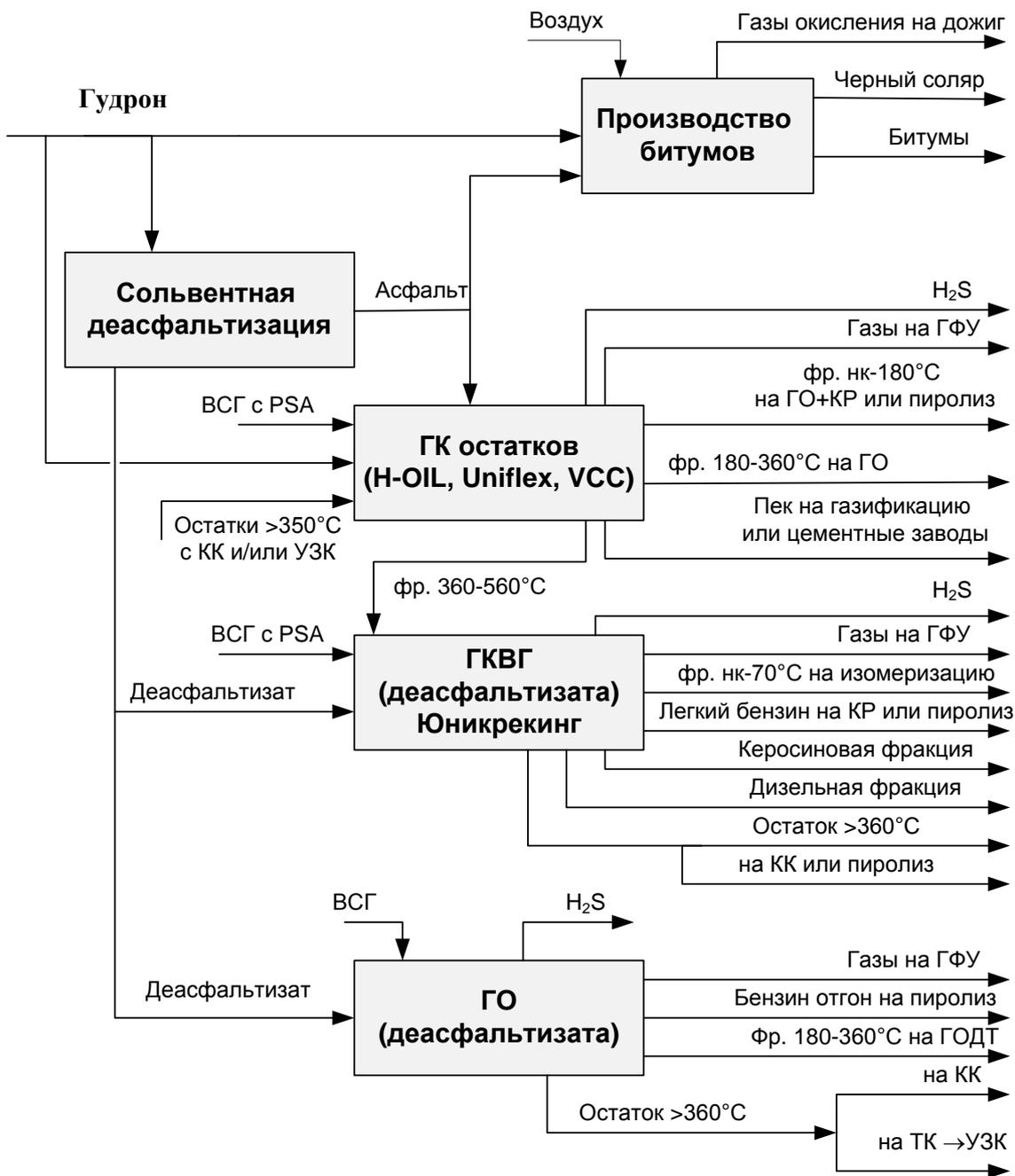


Рис. 1.7 – Комплекс установок по переработке остаточного сырья на НПЗ топливного профиля при использовании процесса сольвентной деасфальтизации и/или гидрокрекинга тяжелого остаточного сырья

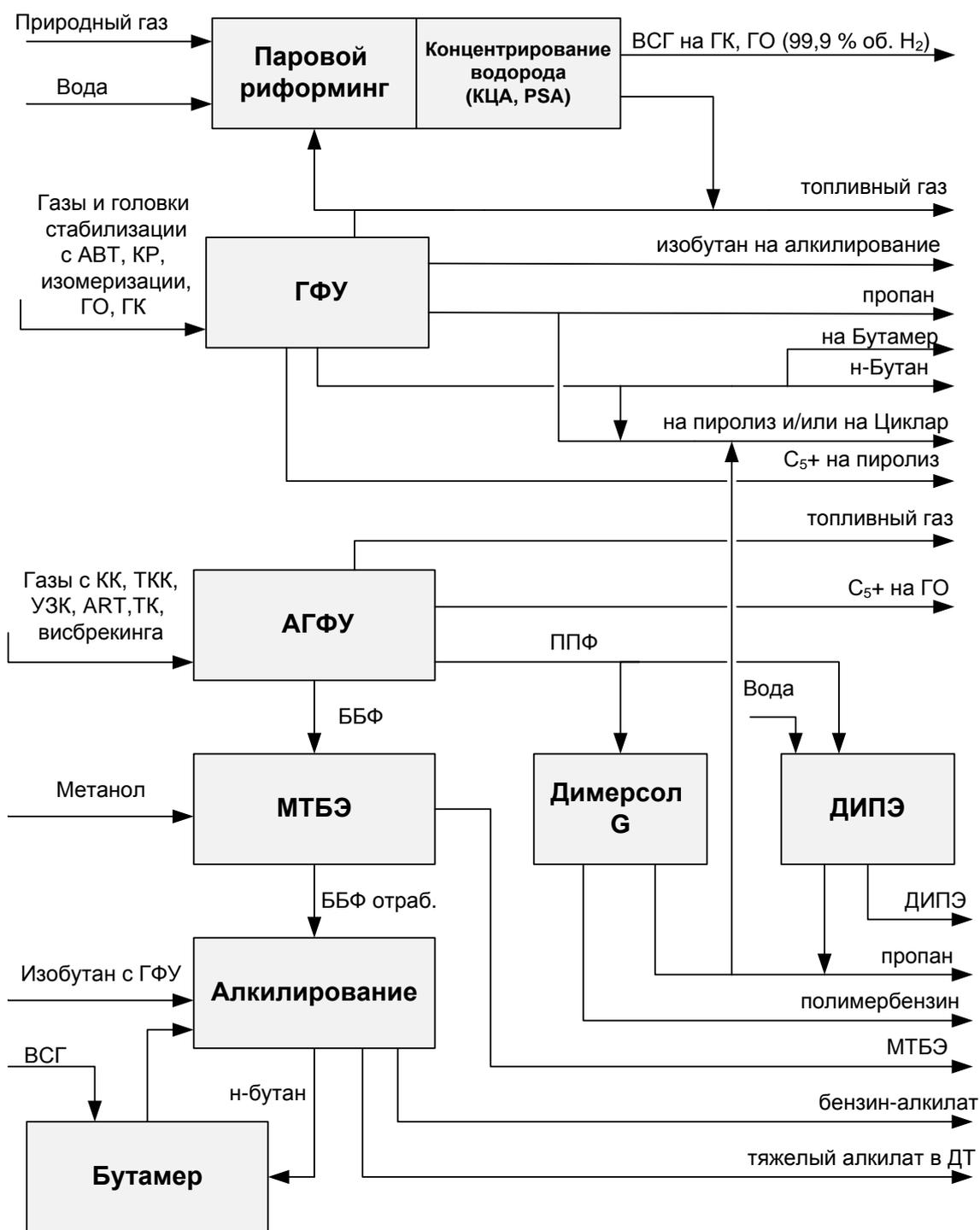


Рис. 1.8– Комплекс установок по переработке углеводородных газов, производству и концентрированию водорода

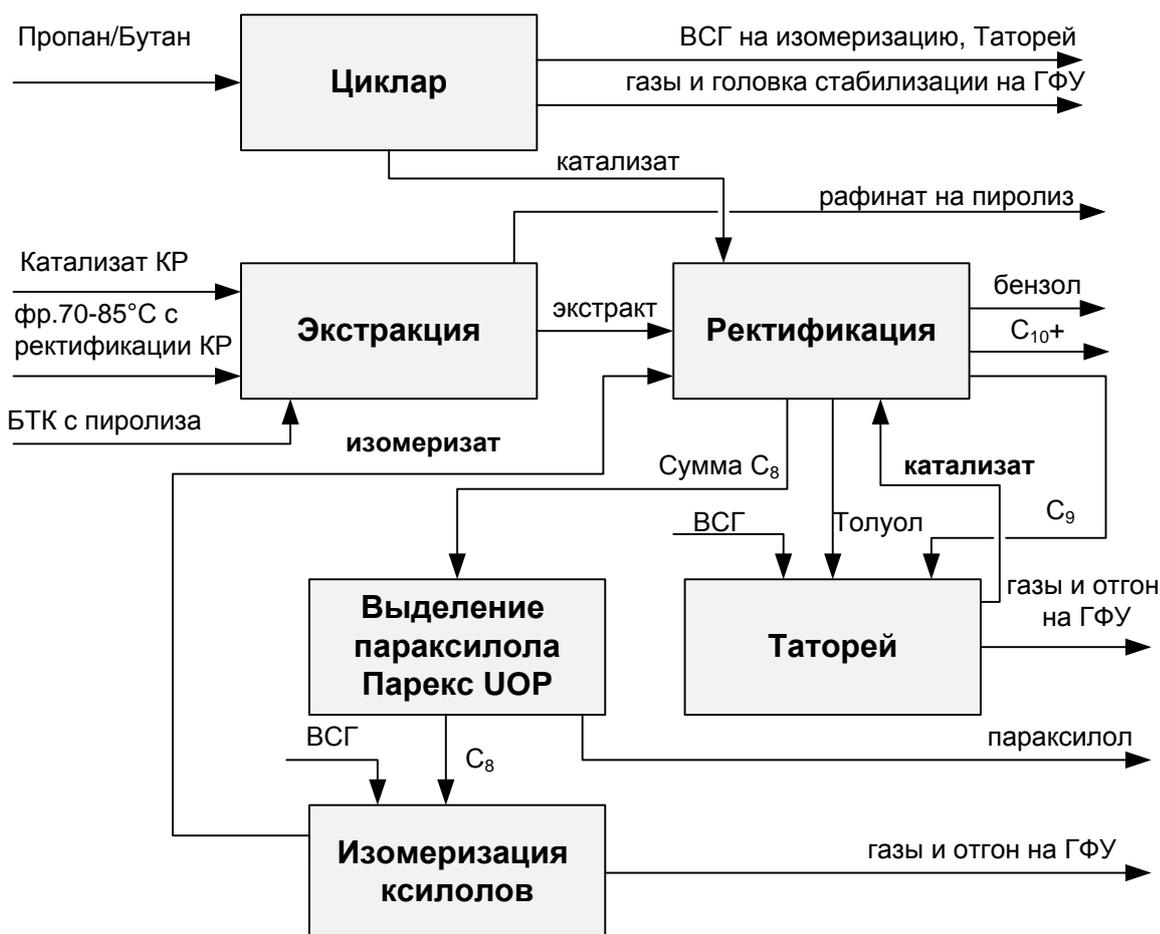


Рис. 1.9 – Комплекс установок по получению индивидуальных ароматических углеводородов

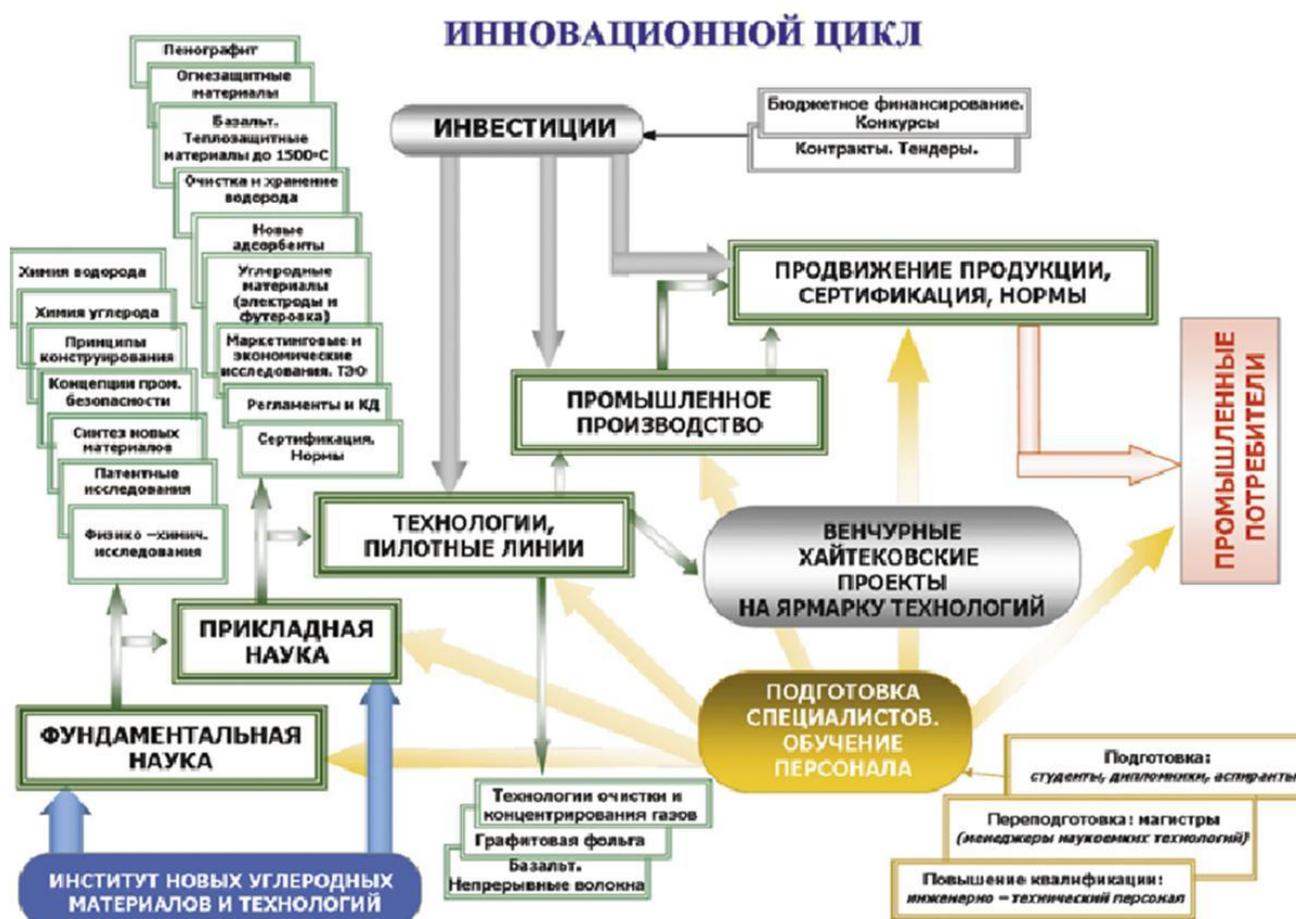
**Инновация** - конечный результат инновационной деятельности, получивший воплощение в виде нового или усовершенствованного продукта, внедренного на рынке, нового или усовершенствованного технологического процесса, используемого в практической деятельности, либо в новом подходе к социальным услугам.

Непременными свойствами инновации являются:

- 1 научно-техническая новизна;
- 2 производственная применимость
- 3 коммерческая реализуемость.

Классификация инноваций с учетом сфер деятельности предприятия:

- 1 технологические;
- 2 производственные;
- 3 экономические;
- 4 торговые;
- 5 социальные;
- 6 в области управления.



и прочие институты

Рис. 1.10 –Связь науки и производства. Структура инновационного цикла.

### Рекомендуемая литература к теме 1

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. –Уфа: Издательство «Гилем», 2002. – 672 с.
2. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработки нефти: технологический и экологический аспекты М.: Техника ООО»ТУМАГРУПП», 2001 – 384 с.
3. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник/ Под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
4. Радионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности / Основы энвайронменталистики. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
5. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем./ Под ред. М.Ю. Доломатова, Э.Г. Теляшева. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
6. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Том 2. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001 -415 с.
7. Мазлова Е.А., Шагарова Л.Б. Экологические решения в нефтегазовом комплексе. – М.: Техника. ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 112 с.

## **Тема 2. Современные и перспективные технологии нефтепереработки**

### **Содержание лекционных занятий по теме 2:**

Перспективы развития процессов нефтепереработки нефти. Современные требования к катализаторам. Технологии получения катализаторов. Использование нанотехнологий в каталитических процессах нефтепереработки.

Перспективы развития и совершенствования процессов прямой перегонки нефти. Современные тенденции развития термических, термокаталитических и гидрогенизационных процессов переработки нефти. Перспективные процессы переработки нефти.

Технологии переработки нефтяных остатков и тяжелых нефтей. Особенности термокаталитической и гидрогенизационной переработки остаточного сырья.

Использование современных энергосберегающих технологий в нефтепереработке. Перспективы развития катализа в области решения проблем защиты окружающей среды.

### **Содержание практических занятий по теме 2:**

Семинар на тему «Основные принципы углубления и комбинирования процессов нефтепереработки. Проблемы и технологии переработки нефтяных остатков и тяжелых нефтей».

Семинар на тему «Современные катализаторы и технологии их получения. Перспективные технологии получения катализаторов».

Семинар на тему «Современные инструментальные методы исследования нефти и нефтепродуктов».

## **Современные гидрогенизационные процессы переработки нефтяных остатков**

### **Новые гидротермические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков (гидровисбрекинг, гидропиролиз, дина-крекинг, донорно-сольвентный крекинг)**

Как основное достоинство термических процессов переработки тяжелых нефтяных остатков (ТНО) следует отметить меньшие по сравнению с каталитическими процессами капитальные вложения и эксплуатационные затраты. Главный недостаток, существенно ограничивающий масштабы их использования в нефтепереработке, – ограниченная глубина превращения ТНО и низкие качества дистиллятных продуктов. Значительно более высокие выходы и качество дистиллятных продуктов и газов характерны для процессов каталитического крекинга. Однако для них присущи значительные как капитальные, так и эксплуатационные затраты, связанные с большим расходом катализатора. Кроме того, процессы каталитического крекинга приспособлены к переработке лишь сравнительно благоприятного сырья – газойлей и остатков с содержанием тяжелых металлов до 30 мг/кг и коксуемостью ниже 10% (масс.). В отношении глубины переработки ТНО и качества получающихся продуктов более универсальны гидрогенизационные процессы, особенно гидрокрекинг. Но гидрокрекинг требует проведения процесса при чрезмерно высоких давлениях и повышенных температурах и, следовательно, наибольших капитальных и эксплуатационных затратах. Поэтому в последние годы наблюдается тенденция к разработке процессов промежуточного типа между термическим крекингом и каталитическим гидрокрекингом, так называемых гидротермических процессов. Они проводятся в среде водорода, но без применения катализаторов гидрокрекинга. Очевидно, что гидротермические процессы будут несколько ограничены глубиной гидропереработки, но лишены ограничений в отношении содержания металлов в ТНО. Для них характерны средние между термическим крекингом и гидрокрекингом показатели качества продуктов и капитальных и эксплуатационных затрат. Аналоги современных гидротермических процессов использовались еще перед второй мировой войной для ожижения углей, при этом содержащиеся в них металлы частично выполняли роль катализаторов гидрокрекинга. К гидротермическим процессам можно отнести гидровисбрекинг, гидропиролиз, дина-крекинг и донорно-сольвентный крекинг.

**Гидровисбрекинг** имеет сходство как с висбрекингом, так и с каталитическим гидрокрекингом, о чем свидетельствует название процесса. Процесс осуществляется без катализатора с рециркуляцией водорода при примерно тех же температурах и времени контакта, что и гидрокрекинг. Процесс проводится без значительного коксообразования только при высоком давлении, поскольку при этом увеличиваются растворимость водорода в нефтяных остатках и скорость реакций гидровисбрекинга. Так, процесс гидровисбрекинга фирмы «Лурги» осуществляется при температуре 380-420 °С и давлении 12-15 МПа. Степень превращения гудрона составляет 60-66% (масс.). Процесс испытан в масштабе пилотной установки. Данных по их материальному балансу и качеству продуктов не сообщается.

В настоящее время в БашНИИ НП разработан отечественный вариант гидровисбрекинга. В результате проведенных на пилотной установке исследований на гудроне западно-сибирской нефти установлено, что процесс целесообразно проводить при следующих оптимальных значениях технологических параметров: температура-500°С, давление- 5 МПа, кратность циркуляции водорода- 750 нм<sup>3</sup>/нм<sup>3</sup> сырья и объемная скорость сырья - 0,3 ч<sup>-1</sup>.

**Гидропиролиз** проводится, как и термический пиролиз, при повышенных температуре (> 500 °С) и давлении (> 10 МПа) и времени контакта от нескольких секунд до одной минуты, но в среде водорода. Одной из модификаций гидропиролиза является процесс дина-крекинг, разработанный фирмой «Хайдрокарбон рисерч».

**Дина-крекинг** позволяет перерабатывать разнообразное остаточное сырье с высокой коксуемостью и большим содержанием металлов, азота и серы. Процесс проводится в трехсекционном реакторе с псевдооживленным слоем и внутренней рециркуляцией инертного микросферического адсорбента. В верхней секции реактора при температуре примерно 540 °С и давлении около 2,8 МПа осуществляется собственно гидропиролиз тяжелого сырья. Носитель с осажденным коксом через зону отпаривания поступает в нижнюю секцию реактора, где проводится газификация кокса парокислородной смесью при температуре около 1000 °С с образованием водородсодержащего газа (смесь СО и Н<sub>2</sub>). Последний через отпарную секцию поступает в верхний слой теплоносителя, обеспечивая необходимую для протекания реакций гидропиролиза (гидрокрекинга) концентрацию водорода. Таким образом, в данном процессе гидротермолиз сырья осуществляется без подачи водорода извне. Регенерированный теплоноситель-адсорбент далее пневмотранспортом подается в верхнюю секцию реактора.

Процесс дина-крекинга характеризуется высоким выходом газов с малым содержанием олефинов и бензина, заметным гидрообессериванием дистиллятов и гидрированием диенов.

**Донорно-сольвентные процессы** основаны на использовании технологии, применявшейся ранее для ожижения углей, а в 50-х годах – в процессе Варга (ВНР). Это гидрокрекинг средних дистиллятов в присутствии донора водорода и катализатора одноразового пользования. В настоящее время различными фирмами США и Канады разработано несколько вариантов донорно-сольвентных процессов под разными названиями: донорно-сольвентный висбрекинг («Пурги»), донорной переработки битуминозных нефтей («Галф Канада»), донорно-сольвентный крекинг («Петро-Канада»), донорный висбрекинг («Экссон») и др. В этих процессах ТНО смешивается с растворителем (сольвентом)- донором водорода, в качестве которого чаще используют фракции нефтяных углеводородов, реже - чистые нафтены (например, тетралин), которые обладают способностью легко отдавать свой атомный водород в условиях крекинга, а затем легко подвергаться каталитическому гидрированию. Таким образом, смешиваемый компонент выполняет одновременно две функции: хорошего растворителя тяжелых нефтяных остатков и донора водорода.

В донорно-сольвентном процессе фирмы «Галф Канада» гудрон (>500 °С) тяжелой или битуминозной нефти смешивается с донором водорода при давлении 3,5-5,6 МПа и подается в трубчатую печь, где нагревается до температуры 410- 460 °С, и далее - в выносной реактор (кокинг-камера), где выдерживается в течение определенного времени. Продукты донорно-сольвентного крекинга затем подвергаются фракционированию в сепараторе и атмосферной колонне на газ, нефть и средние дистилляты.

## **Гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтяных остатков**

Одной из основных причин начала работ по получению малосернистых котельных топлив явилось требование к защите окружающей среды от загрязнения при сжигании сернистых нефтяных остатков, особенно в густонаселенных странах. Трудности, с которыми в самом начале столкнулись исследователи, заключались не в проведении самой реакции гидрообессеривания, а в двух совершенно неожиданных сопутствующих явлениях, вызывающих отравление катализаторов металлоорганическими и асфальто-смолистыми соединениями.

Содержащиеся в различных количествах в разных нефтях металлы (ванадий и никель) и асфальто-смолистые отравляющие катализаторы вещества концентрируются в остатках от перегонки нефти. Изучение металлоорганических соединений, асфальто-смолистых веществ, продолжительности пробегов промышленных установок и отработанных катализаторов позволило модифицировать катализатор и технологическое оформление процесса гидрообессеривания нефтяных остатков. Оказалось, что в случае содержания суммы металлов в исходном остатке менее  $25 \text{ млн}^{-1}$  процесс можно проводить с высокими технико-экономическими показателями в реакторе со стационарным слоем катализатора одного вида, характеризующегося высокой гидрообессеривающей активностью и небольшой металлоемкостью. При содержании металлов  $25\text{-}50 \text{ млн}^{-1}$  более эффективно использование системы из двух видов катализаторов, причем первый должен обладать высокой металлоемкостью и невысокой гидрообессеривающей активностью. Другой катализатор должен быть высокоактивным в реакции гидрообессеривания. Последние достижения в области катализаторов и технологического оформления процесса позволяют получать из тяжелых нефтяных остатков низкосернистые котельные топлива, вырабатывать сырье для каталитического крекинга и производства низкосернистого кокса, решать задачу безотходной, экологически чистой переработки самых тяжелых нефтей с высоким содержанием металлов и асфальтенов. Однако для этого требуется резко улучшить технико-экономические показатели по сравнению с каталитическим крекингом: понизить на целый порядок себестоимость производства водорода, в 3-4 раза уменьшить капитальные и эксплуатационные затраты на процесс облагораживания нефтяных остатков с к.к.  $600^\circ\text{C}$ . Сложность задачи и многообразие сырья определили большое число вариантов технологии гидрогенизационных процессов.

В последнее время за счет усовершенствования катализатора, а также оформления процесса в виде 3 ступеней гидрокрекингу на стационарном катализаторе под давлением 15 МПа стало возможным подвергнуть любой нефтяной остаток.

В промышленности широкое распространение получили три метода гидрообессеривания и гидрокрекинга нефтяных остатков: на стационарном катализаторе с периодической регенерацией, в подвижном слое шарикового катализатора, так называемой «бункерный» метод, в кипящем трехфазном слое с периодической заменой катализатора под давлением 15 МПа. Во всех случаях процесс проводят в 2 или 3 реакторах, причем в первом реакторе проводят гидродеметаллизацию и гидродеасфальтизацию на дешевом катализаторе с большим объемом пор, во втором - гидрооблагораживание, а в третьем (при необходимости) – гидрокрекинг.

### **Процессы со стационарным слоем катализатора**

Фирма «Шеврон» проводит гидродеметаллизацию и гидрообессеривание мазутов и гудронов по схеме со стационарным катализатором. Схема процесса однопроходная по сырью с очисткой ВСГ от сероводорода; катализатор устойчив к отложению металлов, длительность работы от 6 до 12 мес. Основной продукт - малосернистый остаток, используемый в качестве малосернистого котельного топлива.

В Саудовской Аравии построена такая установка производительностью 12000 т/сут. Она состоит из 3 отдельных ниток, каждая включает по два параллельных реактора. Каждый из 6 реакторов весит около 1000 т. Фирма доказывает, что в случае раздельного гидрообессеривания вакуумного дистиллята и гудрона экономится расход водорода. Этот вариант позволяет

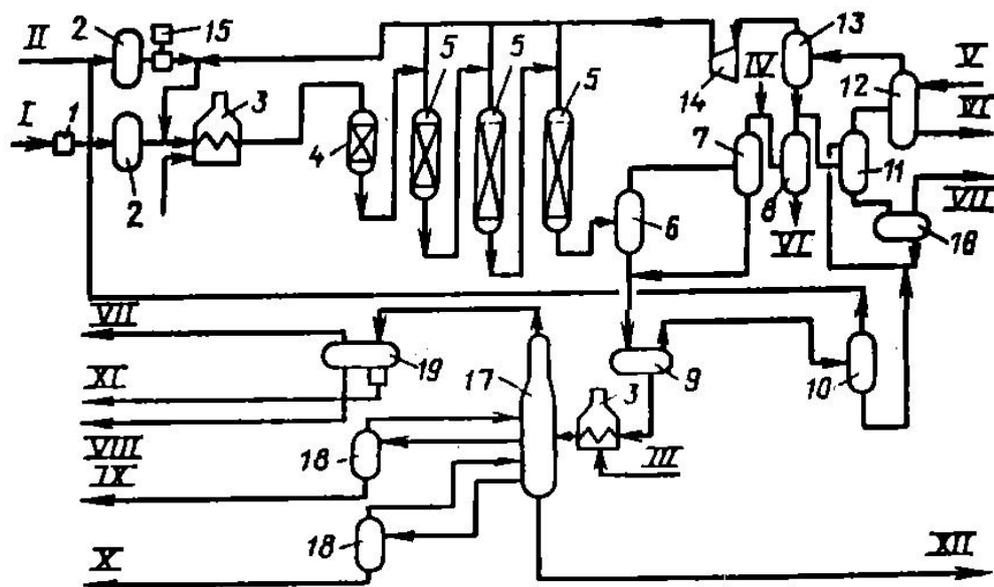


Рис. 2.1 Принципиальная схема установки фирмы «Galf»:

1 — фильтр; 2 — приемная емкость; 3 — печи; 4 — предварительный реактор; 5 — реакторы; 6, 7, 8, 9, 10 — горячие и холодные сепараторы низкого давления; 11, 12 — система очистки циркуляционного газа от сероводорода; 13 — каплеотбойник; 14 — компрессор циркуляционного газа; 15 — дожимной компрессор свежего водорода; 16 — сепаратор бензина; 17 — ректификационная колона; 18 — отпарные колонны; 19 — сепаратор; I—сырье (мазут); II-добавочный ВСГ; III — топливо; IV - вода; V — регенерированный раствор амина; VI — насыщенный раствор амина; VII — дистиллятный газ; VIII — бензин; IX— средние дистилляты; X — тяжелые дистилляты; XI — кислые стоки; XII — обессеренный остаток

сократить капитальные и эксплуатационные расходы по сравнению с прямыми гидродеметаллизацией и обессериванием мазута. На рис. 2.1 показана принципиальная установка «Galf» для обессеривания мазута производительностью 7500 т/сут.

Установка имеет две параллельные нитки из 4 реакторов, остальные аппараты в одной нитке. Высота первого предварительного реактора 4,9 м, второго - 10,7 м и двух последних — по 16,8 м. Последние два реактора имеют один слой катализатора, что обосновывается следующими соображениями: легче осуществляется операция загрузки и выгрузки катализатора, равномернее распределяется парожидкостная смесь по сечению слоя катализатора, вводом холодного ВСГ в линию лучше регулируется температура процесса. В первые по ходу реакторы загружается низкопористый катализатор с высокой деме­таллизирующей способностью, в последующие — катализаторы, характеризующиеся высокой гидрообессеривающей активностью.

Ниже представлена характеристика сырья и основного продукта процесса гидрообессеривания мазута фирмы «Galf»:

Таблица 2.1 Характеристика сырья и основного продукта процесса «Galf»

Показатель	Сырье	Продукт	Показатель	Сырье	Продукт
Объемный выход, %	100	94,3	Содержание:		
Температура н.к., °С	343	-	азот, %(мас.)	0,35	0,25
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,968	0,939	ванадий, млн <sup>-1</sup>	57	4
Коксуемость, %(мас.)	11,6	3,9	никель, млн <sup>-1</sup>	24	4
			сера, %(мас.)	3,47	0,3

Видно, что содержание суммы металлов и серы в гидрогенизате снизилось в 10 раз.

На рис. 2.2 приведена принципиальная схема гидрообессеривания нефтяных остатков по схеме фирмы «Shell». Поступающее на установку сырье проходит фильтр с автоматической обратной промывкой, смешивается с ВСГ, нагревается и поступает в предварительный реактор. Учитывая необходимость частой замены катализатора, была разработана система ускоренного выполнения этой операции. Загрузка катализатора осуществляется гидравлическим способом транспортированием его в реактор из специальной емкости (рис. 2.3). В реакторе катализатор осаждается, а транспортирующая жидкость возвращается вновь в емкости с катализатором. Реактор многополочный, причем нижняя часть полки ограничивается конусообразным днищем с множеством мелких отверстий. Такая конструкция реактора обеспечивает равномерное распределение газосырьевого потока по сечению реактора. Он также обеспечивает быструю и полную разгрузку катализатора.

Другой вариант конструкции – «бункер-реактор» предусматривает выгрузку отработанного и загрузку свежего катализатора без остановки процессов гидродеметаллизации, гидрообессеривания и гидрокрекинга. Обеспечивается это системой шлюзов и специальных кранов, позволяющих регулировать расход катализатора по аналогии с установкой непрерывного каталитического риформинга, с той только разницей, что отработанный катализатор гидродеметаллизации не подлежит регенерации или ее производят на стороне.

После предварительного реактора газосырьевая смесь поступает в основной реактор. Газопродуктовая смесь проходит систему сепараторов, ВСГ очищается от сероводорода и возвращается в процесс, газы реакции идут в топливную сеть, а жидкие продукты направляются на фракционирование.

#### Процессы с трехфазным кипящим и трехфазным взвешенным слоем катализатора

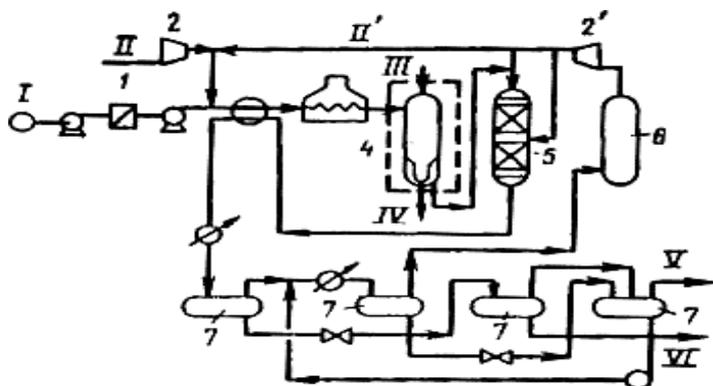


Рис. 2.2 Принципиальная схема гидрообессеривания нефтяных остатков фирмы «Shell»:

1 — фильтр; 2, 2' — компрессоры добавочного и циркулирующего ВСГ; 3 — печь; 1 — предварительный реактор; 5 — основной реактор; 6 — секция очистки циркулирующего газа; 7 — газожидкостные сепараторы; I — сырье, II, II' — добавочный и циркулирующий ВСГ; III, IV — свежий и отработанный катализатор; V — газ в топливную сеть; VI — очищенный продукт на фракционирование.

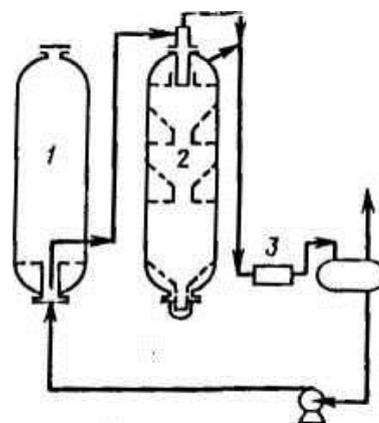


Рис. 2.3 Принципиальная схема гидравлической загрузки катализатора: 1 — емкость с катализатором; 2 — реактор; 3 — фильтр

Реакции гидрообессеривания и гидрокрекинга ТНО в процессах с реакторами с кипящим слоем катализатора осуществляются в трехфазном слое Т-Ж-Г, где твердая фаза представлена суспензированным дисперсным катализатором диаметром  $<0,8$  мм, жидкая фаза - смесь сырья и продуктов, а газовую фазу образует водород, пары углеводородов, сероводород и аммиак. Кипящий слой создается с помощью жидкой фазы, для обеспечения линейной скорости которой (0,2-0,3 м/с) ее подают на циркуляцию с помощью специальных насосов внутреннего или

внешнего монтажа. Работа с кипящим слоем катализатора позволяет обеспечить более интенсивное перемешивание контактирующих фаз, изотермический режим реагирования и поддержание степени конверсии сырья и равновесной активности катализатора на постоянном уровне за счет непрерывного вывода из реакторов части катализаторов и замены их свежими или регенерированными.

К дополнительным преимуществам трехфазного псевдооживленного слоя следует добавить и то, что в реакторе, заполненном жидкостью, скорость паровой фазы относительно жидкой намного выше, чем в процессе с неподвижным слоем и направлением потока сырья сверху вниз. Поэтому дистилляты удаляются быстрее, благодаря чему повышаются концентрация и время пребывания тяжелых продуктов в реакторе, способствуя их превращениям.

Кипящий слой имеет меньшую склонность к забивке и неравномерности прохождения газосырьевой смеси за счет каналаобразования. Это одна из причин углубления разложения остаточного сырья с получением больших выходов легких дистиллятов. Основная доля расщепления вызвана термическими реакциями (430 °С и выше), поэтому легкие дистилляты содержат непредельные соединения. Сочетание одновременно глубокого гидрокрекинга, обессеривания, гидрирования непредельных связей определяет большой тепловой эффект процесса, и поэтому несмотря на то, что температура подаваемого сырья и газа на 40-110 °С ниже температуры плавающего слоя, в аппарате быстро достигается изотермический режим за счет интенсивного перемешивания катализатора с поступающим сырьем. Это позволяет вести процесс при оптимальной температуре и эффективно использовать объем реактора (исключена потеря части объема из-за подачи сырья при пониженной температуре, как это имеет место на установках со стационарным слоем катализатора). Кроме того, использование выделяемого в процессе тепла на нагрев поступающего сырья и создание изотермического процесса при оптимальной температуре исключает необходимость охлаждения реактора. Непрореагировавшие остатки характеризуются большой вязкостью, и в них концентрируются металлоорганические соединения. По этой причине процессы с трехфазным кипящим слоем катализатора (ТФСК) предпочтительнее процессов с трехфазным стационарным слоем (ТФСС).

На рис. 2.4 представлена технологическая схема ГК с ТФСК фирмы «H-Oil».

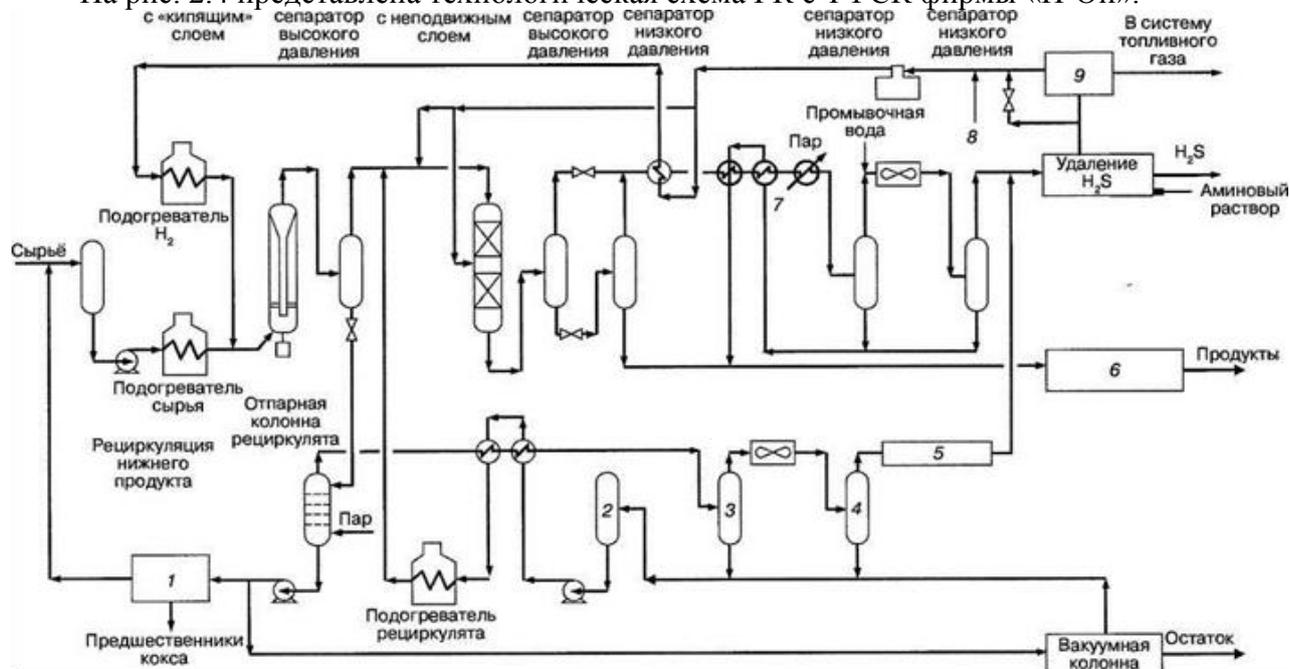


Рис. 2.4 Технологическая схема процесса H-Oil:

1 — удаление предшественников кокса; 2 — уравнильный резервуар рециркулирующего дистиллята; 3 — сепаратор низкого давления промежуточной температуры; 4 — холодный сепаратор низкого давления; 5 — компримирование; 6 — колонна фракционирования дистиллятов; 7 — питательная вода котла; 8 — добавочный водород; 9 — установка РЗА

Сырьё и водород подогреваются по отдельности, смешиваются, поступают в реактор гидрокрекинга и движутся вверх через слой катализатора. Под влиянием факторов времени, температуры и парциального давления водорода в присутствии катализатора сырьё крекируется и гидрируется с образованием более легких и качественных продуктов. Часть жидкости из сборника вверху реактора возвращается вниз через центральный стояк рециркуляционным насосом, установленным в основании реактора. Этот поток придает частицам катализатора скорость, необходимую для поддержания его в «кипящем» состоянии, и способствует поддержанию температуры в реакторе на постоянном уровне.

Реакции гидрокрекинга экзотермичны, что обуславливает разность температур на входе и выходе реактора. Однако вследствие эффекта перемешивания, создаваемого рециркулирующей жидкостью, реактор работает практически в изотермических условиях. Периодически осуществляется добавление и отбор катализатора, чтобы поддерживать его равновесную активность без прерывания работы установки.

Продукты реакции поступают в горячий сепаратор высокого давления. Прежде чем пар сепаратора поступит в теплообменник и ступени удаления конденсата и очистки, его давление снижают. Обработка циркулирующего газа при низком давлении дает значительную экономию капитальных затрат по сравнению с обычной системой очистки газа под высоким давлением.

Возвращаемая часть жидкости, после отделения от нее продукта в отгонной колонне, прокачивается через ступень удаления предшественников кокса, где от нее физическими методами, например центрифугированием, отделяются малые количества нерастворимых тяжелых углеводородов или углеродистых твердых частиц. Затем очищенная жидкость поступает во всасывающую емкость насоса подачи сырья. Чистый верхний продукт отгонной колонны направляется на фракционирование; чистый нижний продукт поступает в вакуумную колонну.

Газообразный поток реактора H-Oil вместе с дистиллятом, отобранном из верхнего продукта колонны отгонки тяжелого сырья, с переработанным газойлем, извлеченным в колонне предварительного фракционирования перед установкой H-Oil, а также с вакуумным газойлем, полученным в вакуумной колонне установки H-Oil поступает в интегрированный реактор гидроочистки и гидрокрекинга широких фракций в неподвижном слое, расположенный непосредственно за последним реактором «кипящего» слоя. Температура на входе в первый слой регулируется изменением количества теплоты, отбираемого от парообразного продукта реактора H-Oil, а температура жидкости — сочетанием водородного и жидкостного охлаждения. Поток из реакторов гидроочистки разделяется на пар и тяжелую жидкость, которая направляется в колонну фракционирования гидроочищенного дистиллята. Пар обрабатывается аминовым раствором, очищается на установке PSA или установке мембранного разделения, компримируется и возвращается в реакторы H-Oil.

Процесс H-Oil с высокой глубиной превращения (более 80%) отличается от базового рециркуляцией нижнего продукта. Рециркулирующая жидкость после снятия давления проходит через отгонную колонну, где от нее отделяется соответствующая фракция для возврата в реактор. Таким способом можно контролировать концентрацию остатков в реакторе, а значит и номенклатуру продуктов реакции.

Равновесную активность катализатора в псевдооживленном слое поддерживают постоянной, периодически или непрерывно выводя часть катализатора и восполняя ее свежим. Давление в реакционной зоне 15-20 МПа, температура 425-450°C, объемная скорость подачи сырья  $\approx 1 \text{ ч}^{-1}$ , кратность циркуляции водорода 1000-1200 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырьевой смеси.

Гидрокрекинг H – Oil, иногда именуемый процессом «гидроойл», разработан фирмами Hydrocarbon Research Inc и Cities Service Research and Development.

В этом процессе протекают два типа реакций. Один тип – это реакции гидрогенизации, которые обеспечивают обессеривание и насыщение полициклических ароматических и олефиновых углеводородов. Скорости этих реакций увеличиваются с ростом давления, температуры и активности катализатора и с уменьшением объемной скорости подачи сырья.

Другой тип – реакции крекинга, скорости которых увеличиваются с ростом температуры. Давление и активность катализатора имеют при этом меньшее значение.

Усовершенствование процесса гидрокрекинга H–Oil путем дополнения системы ступенью деме­таллизации, даёт возможность подвергать гидрокрекингу тяжёлое сырьё с высоким содержанием никеля и ванадия, было осуществлено в результате исследований фирмы Hydrocarbon Research совместно с фирмой Cities Service.

В дополнительном реакторе ступени деме­таллизации процесс ведётся в восходящем потоке (бурлящий трёхфазный слой) дешевого порошкообразного или гранулированного адсорбента, непрерывно добавляемого в систему; отработанный адсорбент также непрерывно выводится из системы. В результате деме­таллизации удаётся удалить основную массу органо-металлических соединений.

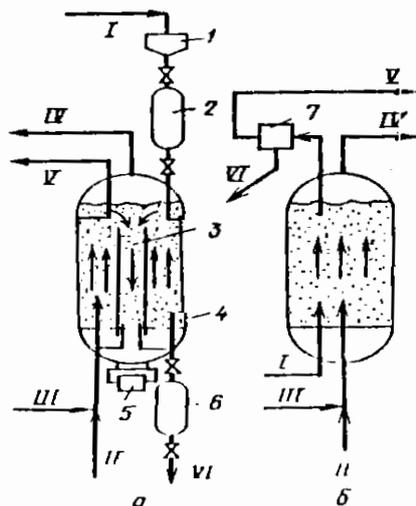


Рис. 2.5 Принципиальная схема реактора H–Oil; а — первая модификация (с грубо дисперсным катализатором), б — вторая модификация (с мелкодисперсным катализатором); 1 — бункер со свежим катализатором; 2 — илловая камера; 3 — внутренняя труба для циркуляции реакционной смеси; 4 — циркуляционный насос; 5 — гидравлический привод насоса; 6 — илловая камера; 7 — узел отделения катализатора от продуктов реакции; I — свежий катализатор; II — сырьё; III — водород; IV — газообразные продукты реакции; V — жидкие продукты реакции; VI — отработанный катализатор

В промышленных условиях отработаны три варианта конструкции реакторов (рис. 2.5).

Первый вариант был оборудован циркуляционным насосом (рис. 2.5 а), работающим внутри реакционного пространства при 400—450 °С и давлении 10—20 МПа. Создание надёжно работающего длительного время агрегата такого типа является задачей весьма сложной. Всякий ремонт требует остановки и открытия реактора. Как показал опыт, при аварийной остановке не удастся пустить реактор без выгрузки хотя бы части катализатора.

Позднее была разработана другая модификация реактора. Принципиальное отличие заключается в уменьшении размера гранул катализатора. Улучшение кинетических характеристик процесса позволило организовать его в кипящем слое катализатора меньшей высоты и отказаться от внутреннего циркуляционного насоса (рис. 2.5 б). Кроме того, изменен ввод свежего катализатора в реактор. Он вводится в смеси с сырьем. Конструкция реактора значительно упростилась.

Один из вариантов использования процесса H–Oil в поточной схеме нефтеперерабатывающего завода представлен на рис. 2.6.

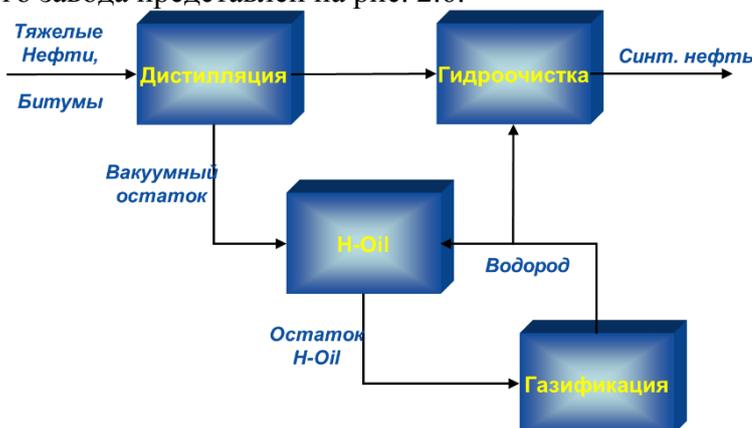


Рис. 2.6 Блок-схема внедрения процесса H–Oil в поточную схему предприятия

К преимуществам процесса H-Oil можно отнести следующие:

- Внутренний жидкий рецикл в реакторе
- Изотермический режим
- Низкий перепад давления
- Ежедневный ввод/вывод катализатора
- Высокая активность катализатора и качество продуктов

Гидрокрекинг остатков осуществляется при сравнительно высоких температурах и давлениях в присутствии водорода и катализатора, чтобы гидрировать продукты и исключить полимеризацию свободных радикалов по мере протекания реакций крекинга. Катализатор состоит из осажденной на алюмооксидной подложке комбинации металлов, промотирующих гидрирование (например, кобальта и молибдена или никеля и молибдена).

Важнейшими реакциями, происходящими при гидрокрекинге остатков, являются термический крекинг до более легких продуктов и каталитическое удаление примесей из сырья. Для этих реакций обычно необходимы рабочие температуры от 750 до 850 °F (400-454 °C), парциальное давление водорода от 1100 до 2200 фунт/дюйм<sup>2</sup> (77-154 кг/см<sup>2</sup>) и объемные скорости от 0,1 до 0,8 ч<sup>-1</sup>.

Углеводороды, присутствующие в сырье, относят к маслам, смолам и асфальтенам. Типичное остаточное сырьё может содержать около 20% масел, 65% смол и 15% асфальтенов. Асфальтены — высокомолекулярные компоненты остаточного сырья, содержащие большие количества серы, азота, углеродного остатка и высококонденсированных ПАУ.

Азот, как правило, удалить значительно труднее, чем серу. Некоторые азотсодержащие соединения в реакциях крекинга преобразуют просто в низкокипящие соединения азота, а не в NH<sub>3</sub>.

Больше всего металлов (V и Ni содержится в асфальтенах; некоторое их количество есть и в смолах. Масляная фракция практически не содержит металлов. Металлы удаляются в виде сульфидов. В отличие от серы и азота, которые превращаются и отводятся в виде H<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub>, удаляемые ванадий и никель адсорбируются катализатором. Они перекрывают поры катализатора, что приводит к его деактивации.

Если вакуумные остатки установки H-Oil подаются на установку коксования, то превращение углеродного остатка приобретает экономический интерес. Подача на коксование сырья с меньшим содержанием углеродного остатка означает меньший выход кокса, а значит больший выход жидких фракций, которые можно преобразовать в транспортные топлива. Другой вариант снижения выхода кокса на установке коксования — максимальное превращение нефтяного пека на установке гидрокрекинга H-Oil.

Факторы, ограничивающие глубину превращения остатков

Существует множество факторов, влияющих на скорость образования осадка и, следовательно, на работоспособность реактора и глубину превращения остатков. К ним, в частности, относятся:

- содержание асфальтенов в остатках;
- активность углеродного остатка;
- жесткость температурных условий;
- тип и активность катализатора;
- парциальное давление водорода;
- тип и объем разбавителей;
- содержание смолы в остатках;
- температура в реакторе.

Наибольшее влияние оказывают первые шесть факторов. Испытания на опытных установках показали, что скорость образования осадка прямо пропорциональна содержанию асфальтенов в остатках и обратно пропорциональна активности углеродного остатка.

Образование предшественников кокса — органических осадков

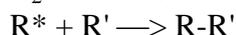
Точную природу и происхождение предшественников кокса часто не удается выяснить. Однако механизм образования осадка (предшественника кокса) в процессах гидрокрекинга и гидрирования с участием реакций термического крекинга, таких как H-Oil, обычно

обуславливается следующими реакциями:

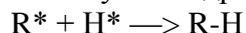
1. Термический крекинг — образование свободных радикалов:



2. Реакция свободных радикалов с образованием олефинов или асфальтенов:



3. Связывание свободных радикалов путем гидрирования:



Свободные радикалы образуются в реакциях термического крекинга при повышенных температурах благодаря разрыву углерод-углеродных связей. В присутствии катализатора они могут реагировать с водородом, образуя стабильные продукты. Эта реакция является преобладающей в процессе H-Oil, в котором всегда поддерживается высокое парциальное давление водорода. Если не поддерживать необходимые условия, свободные радикалы могут сочетаться друг с другом, образуя другие, более тяжелые виды. Цепная реакция может продолжаться до тех пор, пока не образуется нерастворимое вещество очень большой молекулярной массы (осадок). При повышении температуры в целях увеличения глубины превращения скорость образования свободных радикалов, а значит и предшественников кокса, может возрасти, что приведет к разделению фаз и потенциальной нестабильности в реакторе, если предел растворимости будет превышен.

#### **Методы ограничения концентрации предшественников кокса (органических осадков)**

Ограничить концентрацию предшественников кокса (органических осадков) можно тремя способами: 1) свести к минимуму или полностью исключить их образование, применяя очень активный катализатор или повысив до предела парциальное давление водорода; 2) поддерживать их в растворенном состоянии путем добавления ароматических растворителей и/или 3) удалять их из системы.

Катализатор, применяемый в процессе H-Oil, обладает отличной способностью ограничивать образование предшественников кокса. Применение ароматических растворителей в рамках данного процесса также признано успешным.

Непрерывное физическое удаление предшественников кокса (фильтрацией, центрифугированием и т. д.) из контура реактора можно осуществлять рециркуляцией нижнего продукта и улавливанием предшественников кокса из возвращаемого потока. Этот метод был испытан на опытной установке и запатентован для применения в процессе H-Oil при большой глубине превращения.

#### **Деактивизация катализатора**

Скорость, с которой катализатор теряет активность при гидрокрекинге остаточного сырья, является сложной функцией многих параметров, которые можно подразделить на три различных класса. Первый состоит из физических и химических свойств перерабатываемого сырья; второй имеет отношение к свойствам самого катализатора. Третий класс составляют рабочие условия, применяемые для достижения целевых глубин превращения и обессеривания (температура, объемная скорость, парциальное давление водорода и т. д.).

К важнейшей причине деактивизации катализатора относится отложение металлов и кокса. Параллельно реакции обессеривания (десульфуризации) остатков протекает и реакция их демееталлизации. Содержание никеля и ванадия в продуктах крекинга остатков заметно ниже, чем в сырье. Эти металлы накапливаются на поверхности катализатора, вызывая его деактивизацию. Было высказано предположение, что органометаллические соединения попросту блокируют внешнюю поверхность активного компонента катализатора.

На скорость отложения кокса на катализаторе влияют свойства сырья и глубина превращения. Скорость отложения кокса высока при всех режимах работы и изменяется от 10 %масс. при низкотемпературной гидродесульфуризации атмосферных остатков до более чем 40 %масс. при высокой глубине превращения вакуумных остатков.

Скорость реакции гидрокрекинга напрямую зависит от дисперсности катализатора. Установлено, что катализатор с диаметром частиц 1/32 дюйма работает лучше, чем тот, у которого этот показатель составляет 1/16 дюйма.

На рис. 2.7 приведена принципиальная схема установки фирмы «Луммус» с принудительным перемешиванием с помощью винтовых мешалок.

Так как катализатор находится в плавающем состоянии, его можно добавлять в реактор и выводить оттуда во время работы установки через специально смонтированные шлюзовые устройства. Катализатор вводится и выводится из реактора небольшими порциями: при гидродеметаллизации остатков — ежедневно, при гидрообессеривании — один раз в несколько суток. При такой системе не нужно останавливать реактор для регенерации катализатора. Для замера уровня плавающего катализатора на стенке реактора устанавливается радиоактивный уровнемер.

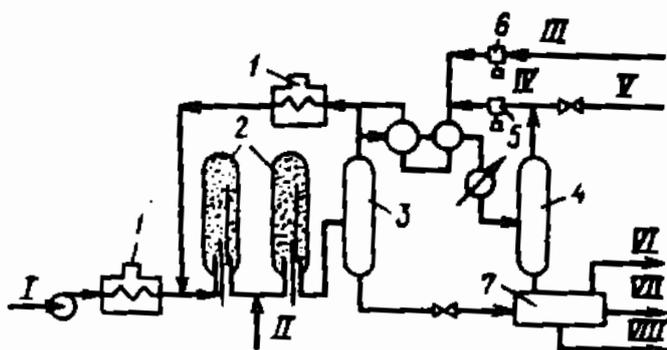


Рис. 2.7 Принципиальная схема установки с трехфазным кипящим слоем фирмы «Луммус»:

1 — печь; 2 — реактор; 3 — горячий сепаратор высокого давления; 4 — холодный сепаратор высокого давления; 5 — компрессор циркулирующего газа; 6 — компрессор добавочного ВСГ; 7 — узел фракционирования

Отличительными особенностями установок, работающих по схеме трехфазного слоя, является большая технологическая гибкость, способность перерабатывать любые виды остатков в режиме гидрообессеривания или гидрокрекинга с различной глубиной конверсии.

В связи с тем, что катализаторы гидрокрекинга остатков и тяжелых нефтей подвержены быстрой дезактивации, были разработаны процессы с катализаторами одноразового использования, которые часто называют также добавками, способствующими увеличению степени превращения углеводородов.

К таким процессам относятся:

- Феба - комби - крекинг и феба - LQ - крекинг (фирма "Феба-Ойл")
- Аурабон (фирма ЮОП);
- Кэнмет (министерство энергии Канады);
- HFC (национальный исследовательский институт ресурсов и охраны окружающей среды, Япония);
- М-коук (фирма «Экссон»);
- НДН (фирма "Интевеп", Венесуэла).

Процессы **феба - комби - крекинг (VCC)** к **феба - LQ - крекинг** были разработаны на основе накопленного в Германии опыта промышленного использования процессов ожигения угля. Технология VCC представляет собой процесс гидрокрекинга/гидроочистки сжиженной среды с целью переработки нефтяного кубового остатка в готовые для сбыта дистилляты при высокой степени переработки (> 95 %, 524 °C+) и высоком выходе по жидкости (выше 100 % об.).

В процессе изучения технологии оказалось, что это не новая технология, а «забытая» и значительно усовершенствованная старая технология, которая успешно работала в 1935 – 1945 годах в Германии, разработанной Бергиусом и Пиром. Но в качестве сырья в Германии использовался уголь, часто в смеси с остатками нефти, что очень значительно усложняло сам технологический процесс и делало его достаточно дорогим при сравнительно низких ценах на нефть в мире. Именно эта технология обеспечивала на 92% потребности всей авиации Германии в бензине в период второй мировой войны. Следует принимать во внимание, что с

начала периода интенсивного использования нефти в жизнедеятельности людей и до конца XX века в мире в основном использовалась легкая и малосернистая нефть, из которой получают всегда минимум гудрона или кокса хорошего качества.

Основная ступень - жидкофазное гидрирование сырья, которое смешивают с порошкообразным катализатором одноразового использования в количестве около 2 % масс. на сырье. В качестве добавки (катализатора) используют контакт Байера (железистый шлам - отход алюминиевой промышленности) или буроугольный кокс. Суспензию сырья и добавки смешивают с циркулирующим водородсодержащим газом и свежим водородом, нагревают до 380 °С подают в реактор колонного типа, где происходит превращение сырья при температуре 430-470 °С и давлении 12-30 МПа. В зависимости от свойств сырья и требуемой глубины его превращения процессы можно осуществлять и без катализатора.

Процесс феба - комби - крекинг характеризуется высокой гибкостью в отношении ассортимента и выхода продуктов. Изменяя параметры процесса, выход продуктов можно варьировать в широких пределах: бензина - 17-35 %, средних дистиллятов - 30-40 %, вакуумного газойля - 12-32 %, остаток около - 5 %. В процессе феба-LQ-крекинг получается примерно такой же выход продуктов, но качество их значительно ниже (многократное превышение содержания серы и, азота). Технология VCC является технологией гидрирования под высоким давлением, включающей жидкофазное гидрирование для первичной конверсии нефтяного остатка с последующим парофазным гидрированием для конверсии первичной синтетической нефти в высококачественные продукты. Представленная ниже упрощенная схема (рисунок 2.8) отображает основной процесс и может быть применена для переработки кубового остатка нефтеперерабатывающего производства, битума, угля или смеси угля и кубового остатка. Сырье разжижается с помощью патентованной добавки и закачивается в участок высокого давления.

Остаток вакуумной перегонки нефти с низа колонны 3 направляется в смеситель 4, куда подается катализатор (добавка). Суспензия смешивается с циркулирующим и свежим водородсодержащим газом, нагревается в печи до 470-520°С и восходящим потоком направляется в трехфазный реактор гидроподготовки, где конвертируется до 95 % при температуре 440-500°С и давлении 15-20 МПа. Реакционная масса сверху реактора подается в горячий сепаратор, где при температуре 400-450°С происходит отделение легких дистиллятов от не превращенного сырья. Оставшиеся в жидком продукте дистилляты отгоняются в вакуумной или отпарной колонне. Пары из сепаратора и колонны смешиваются и направляются в реактор гидрокрекинга. Реактор гидрокрекинга с неподвижным слоем катализатора работает под таким же давлением, как и реактор гидроподготовки, но при более низкой температуре. Газопродуктовая смесь после охлаждения в холодильнике направляется на блок разделения, включающий стабилизацию и фракционирование.

Водородсодержащий газ, обогащенный  $H_2S$ , направляется на очистку и после осушки подается снова на смешение с сырьем в качестве циркулирующего водородсодержащего газа.

Использование реактора взвешенного слоя для гидрогенизации нефтяных остатков позволяет:

- обеспечить изотермический режим в аппарате;
- устранить слеживаемость катализатора;
- обеспечить возможность поддержания постоянной активности катализатора путем его замены без остановки технологического процесса.

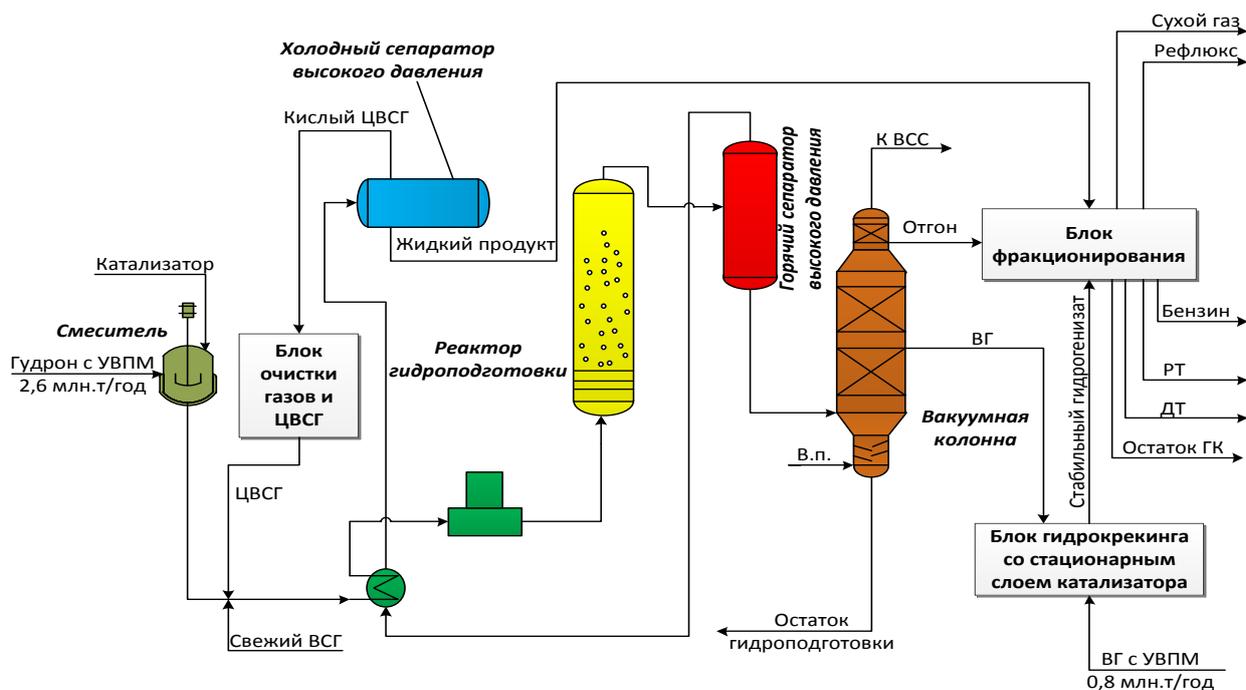


Рисунок 2.8 – Принципиальная схема процесса Veba Combi Cracker (VCC)

Процесс гидрокрекинга в реакторе взвешенного слоя – высокоэффективный способ снижения содержания серы в нефтяных остатках, характеризующихся высоким содержанием металлов. Одновременно с гидроочисткой интенсивно протекает гидрокрекинг с получением светлых продуктов.

Основное достоинство процесса - отсутствие ограничений относительно качества сырья. Гибкость процесса обеспечивается и тем, что газофазный реактор может работать как в режиме гидроочистки, так и в режиме гидрокрекинга.

Поскольку процесс осуществляется под высоким давлением водорода (парциальным и общим), можно получать продукты самого высокого качества (таблица 2.2). Технология VCC является до сих пор единственной, позволяющей осуществлять глубокую конверсию остаточного сырья 95 – 98 % .

Для переработки остатков используются реакторы трехфазного кипящего слоя (ТФКС). Схема реактора приведена на рис. 2.9. Сырье и водород поступают в низ реактора и через отверстия в распределительной решетке попадают в слой катализатора. Для создания кипящего слоя в низ реактора вводят рециркулят. Смесь паров и жидкости отводится с верха реактора, а большая часть жидкости рециркулирует.

Для устранения опасности каналообразования в аппаратах ТФКС и обеспечения более эффективного контакта сырья с катализатором применяют секционированные реакторы (рис. 2.10).

Способ введения водорода в молекулы, сочетающий жидкофазный термический гидрокрекинг с каталитическим «доводящим» гидрированием. В реакторах жидкофазного гидрирования остаточное сырье в суспензии при температуре 440-500°C превращается на 95%. В высокотемпературном сепараторе отделяются легкие дистилляты, а в вакуумном испарителе отгонка завершается. Отогнанные фракции, при необходимости соединенные с прямогонными дистиллятами, направляются в реакторы «доводящего» гидрирования с неподвижным катализатором, работающие практически при том же давлении, что и реакторы гидроподготовки. Это давление обычно достаточно для проведения «избирательного» гидрокрекинга, за счет чего увеличивается содержание легких фракций. Полученная синтетическая нефть отделяется от газовой фазы в низкотемпературном сепараторе, после чего направляется в стабилизационную колонну и на ректификацию. Газы после абсорбционной очистки возвращаются в реактор жидкофазного гидрирования.

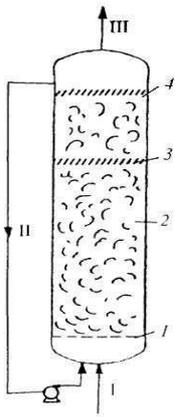


Рис. 2.9 Схема реактора с трехфазным кипящим слоем

1 – распределительная решетка; 2 – катализатор, находящийся в беспорядочном движении; 3 – уровень осевшего слоя катализатора; 4 – разреженный слой катализатора; I – сырье и водород; II – циркулирующая жидкость; III – смесь паров и жидкости

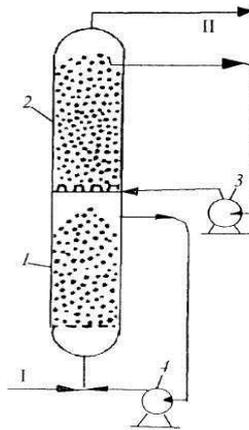


Рис. 2.10 Секционированный реактор с рециркуляцией жидкого продукта на обеих ступенях  
1 – первая ступень; 2 – вторая ступень; 3 – циркуляционный насос второй ступени; 4 – циркуляционный насос первой ступени; I – смесь нагретого сырья, циркулирующего и добавочного водорода, II – парогазовые продукты

Тот же принцип, что и в процессе VCC лежит в основе процесса КЭНМЕТ, в котором используется катализатор одноразового действия, позволяющий заметно снизить давление процесса. Катализатор суспендируется в сырье в количестве 0,5-0,7 %, температура не превышает 470°C, давление 5-7 МПа. Процесс одноступенчатый, твердые частицы непрерывно удаляются из реактора - мелочь уходит сверху вместе с продуктами, а более тяжелые частицы (пек) выводятся снизу и могут быть подвергнуты газификации или использоваться как топливо. Материальный баланс и качество продуктов процесса КЭНМЕТ приведены в таблице 2.3 .

Таблица 2.2 - Качество продуктов процессов фирмы «Феба»

Показатель	Гудрон венесуэльской нефти Тиа-Хуана	Отбензиненная лойминстерская нефть	Отбензиненная босканская нефть	
	VCC	VCC	VLK	VCC
<b>Бензин</b>				
Относительная плотность при 20°C	0,747	0,759	0,760	0,751
Соотношение Н/С	2,11	2,07	2,04	2,14
Содержание:				
серы, мг/кг	5	4	4520	4
азота, мг/кг	1	1	105	1
<b>Средние дистилляты</b>				
Относительная плотность при 20°C	0,830	0,836	0,851	0,822
Соотношение Н/С	1,98	1,95	1,78	1,98
Содержание:				
серы, мг/кг	12	13	19300	22
азота, мг/кг	3	1	450	1
Цетановый индекс	53	50	42	56
<b>Вакуумный газойль</b>				
Относ. плотность при 20°C	0,837	0,832	0,888	0,828
1	2	3	4	5
Соотношение Н/С	1,98	1,95	1,65	1,97
Содержание:				
серы, мг/кг	41	75	23500	116
азота, мг/кг	3	3	1650	1
металлов, мг/кг	<1	<1	<1	<1

Таблица 2.3 – Выход и качество продуктов процесса КЭНМЕТ

Показатели	Количество, % масс.	Содержание серы, % масс.
Взято:		
Сырья (н.к. - 404 °С)	99	6,12
Катализатора	1	
Водорода	1,97	
Получено:		
H <sub>2</sub> S	3,59	
Угледородные газы C <sub>2</sub>	3,69	
Фракция C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	3,10	
Фракция C <sub>5</sub> - 204 °С	19,10	0,57
Фракция 204 - 343 °С	37,21	2,06
Фракция 343 - 524 °С	27,02	2,30
Остаток выше 524 °С	7,98	3,59

**Процесс НДН** (фирма "Интевеп" Венесуэла) аналогичен, в принципе, процессам VCC и КЭНМЕТ и предназначен для производства высококачественной синтетической нефти из тяжелого углеводородного сырья. Это комбинированный метод переработки остатков, включающий следующие стадии:

- гидрокрекинг мазута в реакторе с дешевым суспендированным катализатором;
- гидроочистка фракции н.к. - 340 °С
- деасфальтизация пентаном остатка фракции н.к. - 510 °С с последующей гидроочисткой смеси деасфальтизата с вакуумным газойлем.

Постоянная подача свежего катализатора в реактор гидрокрекинга позволяет при неизменных параметрах процесса получать продукты стабильного качества. На стадии гидрокрекинга из сырья удаляется 85 % масс. ванадия и 70% асфальтенов. При переработке тяжелой нефти ( $d_4^{20} = 0,9861$ ; S=2,9 %, содержание асфальтенов - 8,7%, коксуемость по Конрадсону – 11,1%, выход гудрона (н.к. - 565 °С) - 56 % об., содержание ванадия 320 мг/кг) на стадии гидрокрекинга были получены продукты, показатели качества которых приведены в таблице 2.4.

Общий расход водорода в процессе - около 2% масс., из них 40 % потребляется на стадии гидрокрекинга. Синтетическая нефть, полученная смешением облагороженных дистиллятных фракций, имеет следующейю характеристику: плотность – 0,892 г/см<sup>3</sup>, содержание серы – 0,1 % масс. содержание ванадия 0,2 мг/кг, коксуемость по Конрадсону K = 0,7 % масс .

Таблица 2.4 - Выход и качество продуктов, полученных в процессе НДН на стадии ГК

Показатель	Фракции			
	н.к.-249°С	249-343°С	343-510°С	Ост.н.к.-510°С
Выход, % об.	12	25	47	16
Относительная плотность при 20°С	0,860	0,896	0,953	1,165
Содержание:				
серы, % мас.	0,88	1,49	1,88	2,77
азота, мг/кг	-	-	3400	-
ванадия, мг/кг	-	-	-	294
Бромное число, г Вг <sub>2</sub> /100 г	21	17	16	-
Цетановый индекс	-	24,5	-	-
Анилиновая точка, °С	-	53	63	-

Для переработки наиболее неблагоприятного по составу сырья фирмой ЮОП разработан процесс **аурабон**. В этом процессе используется рециркулирующий катализатор в количестве

3 % на сырье, содержащий сульфиды никеля и ванадия, который позволяет удалить из сырья до 95% асфальтенов и металлов. Схема процесса аурабон приведена на рисунке 2.11 .

Исходное сырье (типа тяжелой венесуэльской нефти), смешивается с водородом, рециркулятом, содержащим не превращенные асфальтены и суспендированные частицы катализатора, и разбавителем.

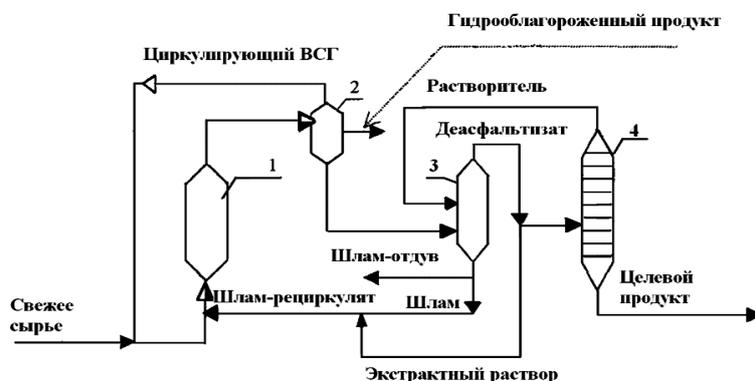


Рисунок 2.11 - Схема процесса аурабон

*1 - реактор, 2 - сепаратор, 3 - экстрактор, 4 - отгонная колонна*

В качестве разбавителя реакционной смеси используется часть раствора деасфальтизата, соотношение исходного сырья и разбавителя 1:2. Реакционная смесь конвертируется в реакторе 1 при температуре 420°C и давлении 20 МПа в течение 60 минут. Поток продуктов разделяется в сепараторе 2 на водородсодержащий газ, возвращаемый в реакционную зону, и гидрооблагороженный продукт, который поступает в экстрактор 3, где обрабатывается изопентаном или легким растворителем в соотношении 1:4 при температуре около 50°C. С верха экстрактора выводится раствор деасфальтизата, с низа шлам (асфальтит), основная часть которого вновь подается в реактор, а остаток выводится из процесса. После отделения растворителя в отгонной колонне 4 получают целевой продукт, содержащий сравнительно небольшое количество асфальтенов и металлов и являющийся хорошим сырьем для процессов гидрообессеривания и каталитического крекинга.

Оригинальный процесс гидрокрекинга остатков был разработан в Японии, в нем в качестве суспендированных катализаторов одноразового действия предложено использовать отработанные катализаторы гидрообессеривания остатков, содержащие отложения кокса и тяжелых металлов, образовавшиеся в процессе гидрообессеривания. В процессе гидрокрекинга, получившим название НРС, протекают как реакции термического крекинга, так и каталитические реакции, обусловленные действием отложений кокса, никеля и ванадия.

Сочетание термических и каталитических реакций лежит в основе процесса *М-Коук* (фирма "Эксон"). Катализаторы этого процесса образуются непосредственно в реакторе из соединений каталитически активных металлов, которые растворяются или хорошо диспергируются в сырье. Название процесса М-Коук означает, что катализатор образуется из каталитически активного металла (предпочтительно молибдена) и входящих в состав сырья соединений - предшественников кокса. В качестве соединений молибдена наряду с нафтенатами и карбонилами молибдена можно использовать более дешевые водные растворы фосформолибденовой кислоты.

### **Использование нанотехнологий в нефтепереработке**

В настоящее время постепенно получают широкое распространение катализаторы на базе наноматериалов, используемые в процессах нефтепереработки. Они позволяют существенно снизить энергоёмкость производства нефтепродуктов и значительно увеличивают глубину первичной переработки нефти, в т.ч. улучшают качественные характеристики выпускаемых продуктов. По оценке «ВСС Research», стоимостный объём глобального потребления наночастиц в производстве катализаторов для нефтепереработки в 2008 г. составил

примерно 162 млн долл. На сегодняшний день в этой области применяются преимущественно наночастицы железа, никеля и дисульфида молибдена.

Производство катализаторов на базе наноматериалов для нефтепереработки сконцентрировано главным образом в высокоразвитых странах. Неоспоримым мировым лидером в их производстве и экспорте выступают США, характеризующиеся самым высоким уровнем развития нефтеперерабатывающей промышленности в мире. Многие американские компании («Grace Davison», «Hypercatal ACP», «Catalytic Solutions», «Dow Chemical», «Axens», «UOP, LLC» и др.) являются очень крупными и располагают производственными мощностями не только в США, но и за их пределами, прежде всего, в высокоразвитых странах Западной Европы (Германии, Великобритании, Франции и др.) и Японии.

Флагманом российского производства высокотехнологичных катализаторов для нефтепереработки выступает «Институт катализа СО РАН им. Г. К. Борескова».

## Рекомендуемая литература к теме 2

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. –Уфа: Издательство «Гилем», 2002. – 672 с.
2. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – 556 с.
3. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработки нефти: технологический и экологический аспекты М.: Техника ООО»ТУМАГРУПП», 2001 – 384 с.
4. Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. – Баку: Изд-во «Баки Университети», 2009 – 660 с.
5. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник/ Под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
6. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д. Алиев Р.Р. Катализаторы процессов глубокой переработки нефти. – М.: Химия, 1992. – 272 с.
7. Радионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности / Основы энвайронменталистики. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
8. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов – М.: Химия, 1980 – 336 с
9. Справочник нефтехимика. В двух томах / Под ред. С.К. Огородникова. – Л.: Химия, 1987 – 496 с. (Т.1), 592 с. (Т.2).
10. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51, № 1. – С. 3–16.
11. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем./ Под ред. М.Ю. Доломатова, Э.Г. Теляшева. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
12. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Том 2. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001 -415 с.
13. Бигбулатова А.М. Этапы становления и развития производства нефтяного кокса методом замедленного коксования. Диссертация. – Уфа 2002, 98 с.
14. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов – Химия, 1985 – 192 с.
15. Калабин Г.А., Каницкий Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 408 с.
16. Мазлова Е.А., Шагарова Л.Б. Экологические решения в нефтегазовом комплексе. – М.: Техника. ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 112 с.
17. Отто М. Современные методы аналитической химии./ Под ред. А.В. Гармаша – М.: Техносфера, 2006. – 531 с.
18. Танатаров М.А. и др. Технологические расчеты установок переработки нефти. – М.: Химия, 1987. – 346 с.

### Тема 3. Актуальные проблемы и современные технологии нефтехимии

#### Содержание лекционных занятий по теме 2:

Ключевые направления развития мирового нефтехимического комплекса. Типы нефтехимических комплексов, их особенности. Состояние нефтехимической промышленности Республики Беларусь и подход к развитию ее производственной базы. Современные инициаторы и катализаторы нефтехимических процессов. Перспективы применения нанотехнологий, наноматериалов и нанокатализа в нефтехимических процессах.

Сырьевая база и технологии производства низших олефинов. Перспективные процессы и технологии получения полиолефинов. Производственные комплексы производства ароматических углеводородов. Тенденции развития технологий производства ароматических углеводородов. Крупнотоннажные продукты нефтехимии. Современные технологии их производства. Перспективные процессы и продукты малотоннажной нефтехимии.

Экологические проблемы нефтехимии. Новые катализаторы для создания экологически безопасных технологий нефтехимии. Факторы, влияющие на развитие нефтехимии и обуславливающие экономическую эффективность интеграции нефтепереработки и нефтехимии. Инновационная политика в освоении новых технологий нефтехимии.

#### Содержание практических занятий по теме 3:

Семинар на тему «Сырьевая база нефтехимии. Современные технологии нефтехимии»

Семинар на тему «Состояние и основные направления развития нефтехимического комплекса мира и Республики Беларусь».

Поточные схемы нефтехимических комплексов.



Рис. 3.1 – Стыки между нефтепереработкой и нефтехимией

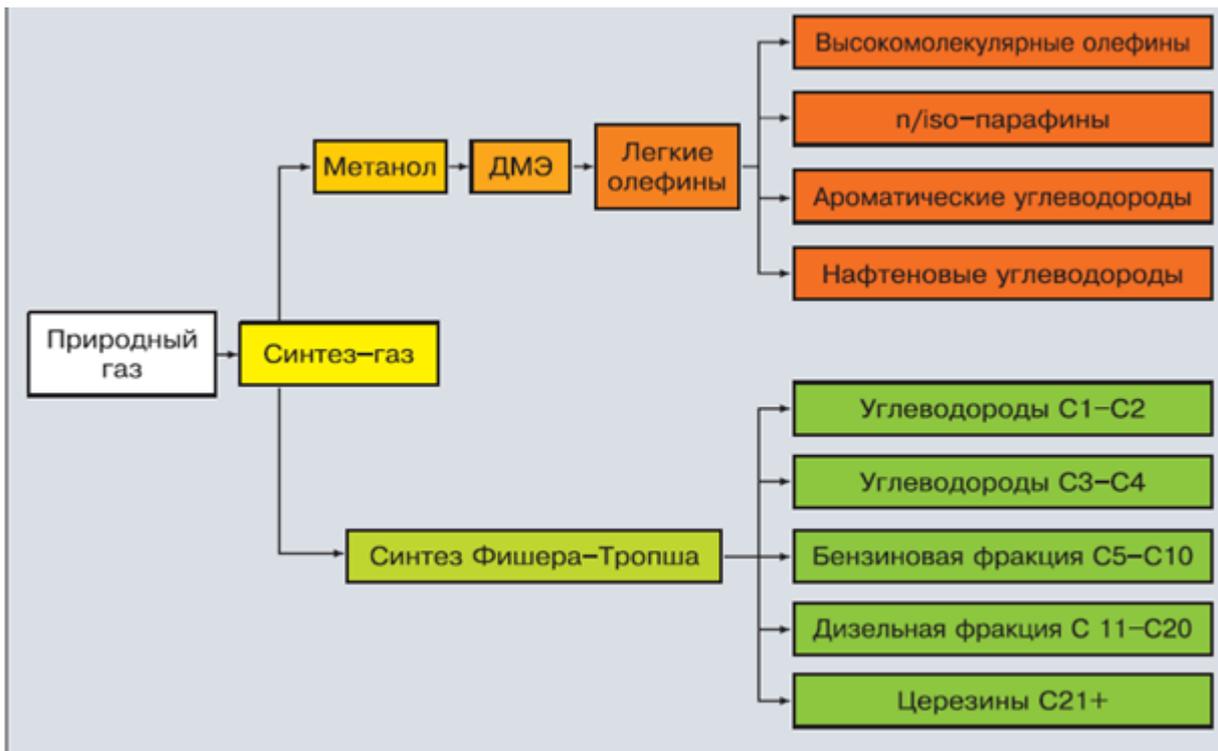


Рис.3.2 – Основные пути переработки природного газа

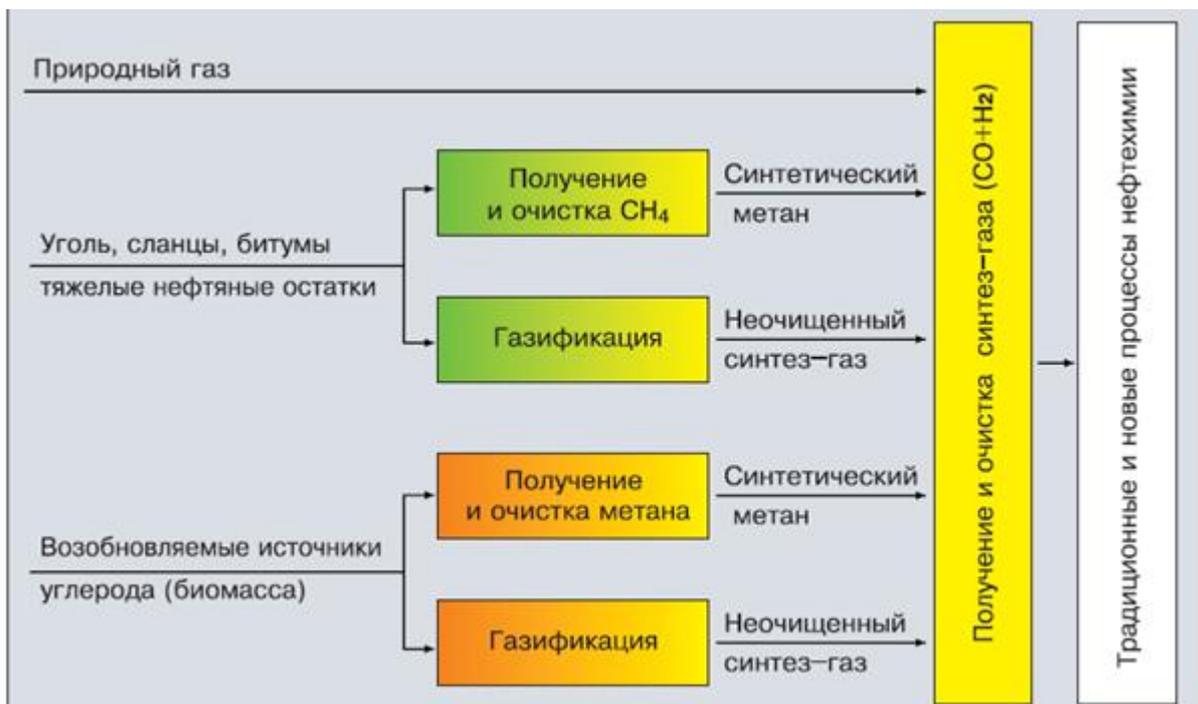


Рис.3.3 – Нефтехимический завод будущего

### Рекомендуемая литература к теме 3

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – 556 с.
2. Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. – Баку: Изд-во «Баку Университети», 2009 – 660 с.
3. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник/ Под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
4. Радионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности / Основы энвайронменталистики. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
5. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов – М.: Химия, 1980 – 336 с
6. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л. и др. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987, - 240 с.
7. Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии. –Уфа.: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 2000. – 204 с.
8. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров. – М.: Наука, МИАК «Наука/Интерпериодика», 2002. – 696 с.
9. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза./ А.В. Поляков, Д.И. Дунтов, А.Э. Софиев и др. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
10. Полиэтилен низкого давления: Научно-технические основы промышленного синтеза./ – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
11. Черный И.Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1973, – 264 с.

## ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

### Вопрос 1

1. Основные направления развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и Республики Беларусь.
2. Перспективные направления модернизации нефтеперерабатывающих заводов.
3. Основные принципы проектирования современных НПЗ.
4. Принципы углубления и комбинирования процессов нефтепереработки.
5. Проблемы и тенденции развития каталитических процессов нефтепереработки.
6. Современные тенденции и основные проблемы производства высококачественных моторных топлив.
7. Производство моторных топлив из альтернативного сырья.
8. Проблемы и приоритеты переработки попутных нефтяных газов.
9. Экономические проблемы современной нефтепереработки.
10. Современные требования к катализаторам и технологии их получения.
11. Перспективы развития и совершенствования процессов прямой перегонки нефти.
12. Современные тенденции развития термических, процессов переработки нефти.
13. Современные тенденции развития термокаталитических процессов переработки нефти.
14. Современные тенденции развития гидрогенизационных процессов переработки нефти.
15. Использование современных энергосберегающих технологий в нефтепереработке.
16. Ключевые направления развития мирового нефтехимического комплекса.
17. Состояние нефтехимической промышленности Республики Беларусь и перспективы её развития.
18. Производственные комплексы производства ароматических углеводородов. Тенденции развития технологий производства ароматических углеводородов.
19. Крупнотоннажные продукты нефтехимии. Современные технологии их производства.
20. Экологические проблемы нефтехимии.

### Вопрос 2

1. Принципиальные схемы и перспективы развития ОАО «Нафтан» и ОАО «Мозырский НПЗ».
2. Поточная схема НПЗ глубокой переработки нефти.
3. Поточная схема НПЗ безостаточной переработки нефти.
4. Комбинированные установки переработки нефти. Их достоинства и недостатки.
5. Современные технологии переработки нефтяных остатков.
6. Связь науки и производства. Структура инновационного цикла.
7. Информационные технологии в нефтепереработке.
8. Использование нанотехнологий в каталитических процессах нефтепереработки.
9. Перспективные процессы переработки нефти.
10. Технологии переработки нефтяных остатков и тяжелых нефтей.
11. Перспективы развития катализа в области решения проблем защиты окружающей среды.
12. Перспективные направления переработки природного газа.
13. Типы нефтехимических комплексов, их особенности.
14. Принципиальная схема и перспективы развития завода Полимир ОАО «Нафтан».
15. Блок-схема нефтехимического комплекса по переработке комбинированного сырья.
16. Технологии получения ароматических углеводородов из газов.
17. Перспективы применения нанотехнологий, наноматериалов и нанокатализа в нефтехимических процессах.
18. Сырьевая база и технологии производства низших олефинов.
19. Перспективные процессы и технологии получения полиолефинов.
20. Перспективные процессы и продукты малотоннажной нефтехимии.