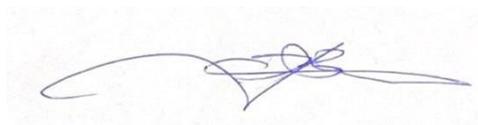


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ЗУБЕР ВИТАЛИЙ ИГОРЕВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Нигматуллин Ришат Гаязович

Уфа - 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Основные предпосылки для совершенствования и разработки технологий переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков с использованием комплексных соединений.....	9
1.2 Современное состояние нефтепереработки, будущее российской нефти	13
1.3 Экспорт российских нефтепродуктов.....	20
1.4 Состояние и перспективы развития НПЗ ПАО «НК «Роснефть».....	22
1.4.1 Производство отечественных катализаторов в ПАО «НК «Роснефть»	28
1.4.2 Научно-проектный комплекс ПАО «НК «Роснефть»	30
1.4.3 Зарубежные активы ПАО «НК «Роснефть».....	31
1.5 Состояние и перспективы развития НПЗ ПАО «ЛУКОЙЛ».....	33
1.6 Состояние и перспективы развития НПЗ ПАО «Газпром»	38
1.6.1 Производство катализаторов на предприятиях «Газпром нефть».....	43
1.6.2 Катализаторы гидропроцессов	44
1.6.3 Международные проекты.....	45
1.7 Состояние и перспективы развития независимых НПЗ.....	46
1.8 Развитие инновационных технологий переработки нефти	53
1.9 Сверхтяжелые нефти, методы переработки и облагораживания.....	66
1.10 Использование хлористого алюминия в промышленности	75
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	81
2.1 Характеристика объектов исследования	81
2.2 Методы анализа сырья и полученных нефтепродуктов	83
2.3 Методика проведения процесса озонирования.....	85
2.4 Методика приготовления катализаторного комплекса на основе хлоридов металлов	86
2.5 Методика определения группового углеводородного состава нефтепродуктов.....	88
2.6 Методика проведения депарафинизации нефтяной фракции	90
2.7 Методика проведения процесса окисления пероксидом водорода сераорганических соединений, содержащихся в нефти и нефтяных фракциях...	92
2.8 Методика проведения процесса озонирования и окисления гудрона	94

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ, НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ	95
3.1 Исследование кислот, растворителей, неорганических солей и комплексообразующих соединений в процессе очистки дизельной фракции и нефтяной фракции 420-500 °С от сераорганических соединений и ароматических углеводородов	95
3.2 Приготовление катализаторного комплекса	99
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ОЧИСТКИ НЕФТИ, ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА, БЕНЗИНА КОКСОВАНИЯ ОТ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И МЕТАЛЛОВ КАТАЛИЗАТОРНЫМ КОМПЛЕКСОМ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ.....	101
4.1 Исследование и разработка процесса переработки тяжёлых нефтяных остатков и регенерации отработанного МФК.....	118
4.2 Разработка технологии утилизации отработанного МФК после многократного использования.....	121
4.3 Исследования и разработка способа дезодорации нефтяных фракций	127
4.4 Разработка рациональной схемы переработки нефти и гудрона с применением МФК	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	138
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	140

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Функционирование мировой нефтеперерабатывающей промышленности происходит в постоянно меняющихся условиях. Повышаются требования к качеству продуктов нефтепереработки, уменьшается потребность в тяжелых топливах, снижается качество сырья. Все это сдерживает развитие мировой нефтепереработки, и особое значение приобретает глубокая переработка нефтяного сырья с использованием вторичных процессов. Ключевым фактором глобальной конкурентоспособности становится технологическая оснащенность, в то время как старые мощности сокращаются или переводятся на обслуживание внутренних рынков. Вместе с тем, увеличивающаяся конкуренция в области горюче-смазочных материалов и современные стандарты создают потребность в увеличении глубины нефтепереработки, повышении качества выпускаемых топлив, масел, пеков и кокса. Главные тренды в отечественной перерабатывающей промышленности: уменьшение объемов производства темных нефтепродуктов и мазута, сокращение невостребованных производственных мощностей; модернизация существующих и строительство новых установок с конверсионными и гидрооблагораживающими процессами. Перерабатывающие предприятия сохраняют планы по инвестициям. Если эти планы будут осуществлены, к 2025 году промышленность России в сфере переработки нефти будет иметь возможности для достижения передовых позиций в мире, а значит, увеличит конкурентный потенциал на мировых рынках нефтепродуктов. Тем не менее, для выполнения планов потребуются серьезные вложения денежных средств: более 50 млрд. долларов [59]. В обстоятельствах внешнеполитической и экономической напряженности в России и изменчивости мировых цен на нефтепродукты привлечение таких значительных инвестиций может быть довольно сложным. Одновременно увеличивается конкуренция на рынках углеводородов, что, в современных условиях, делает разработку новых технологий переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков с использованием комплексных соединений критически необходимой.

Данная диссертационная работа направлена на продолжение работ по совершенствованию процессов переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков в современных условиях рынка, что определяет ее актуальность.

Степень разработанности темы исследования

Большой вклад в изучение проблемы переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков внесли отечественные ученые Менделеев Д.И., Зелинский Н.Д., Гуревич Л.Г., Черножуков Н.И., Сюняев З.И., Гимаев Р.Н. и другие, а также многие зарубежные ученые. В их работах отражены результаты, позволяющие решать задачи того времени. Диссертационная работа направлена на продолжение работ по совершенствованию процессов переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков, что и обуславливает актуальность данной работы. **Цель диссертационной работы:** Разработка технологии очистки и переработки нефти, тяжёлых нефтяных остатков с использованием комплексных соединений.

Реализация цели диссертационной работы осуществляется путем постановки и решения следующих основных задач:

1. Разработать регенерируемый многофункциональный катализаторный комплекс (МФК) для очистки нефти, нефтяных фракций и переработки тяжёлых нефтяных остатков;
2. Провести сравнительный анализ действия МФК на результаты очистки нефти и нефтяных фракций;
3. Разработать способы очистки лёгких нефтяных фракций от сернистых соединений и непредельных углеводородов МФК;
4. Разработать способ дезодорации лёгких нефтяных фракций;
5. Подобрать оптимальные условия окисления трудноудаляемых сераорганических соединений нефтяных фракций пероксидом водорода и озонкислородной смесью;
6. Разработать технологию регенерации отработанного МФК экстракцией растворителем;
7. Разработать технологию переработки тяжёлых нефтяных остатков с применением МФК и получением лёгких углеводородных фракций, битума, пека;

8. Разработать рациональную схему переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков с применением МФК, включающую его регенерацию и утилизацию.

Научная новизна

1. Разработаны МФК с оптимальным содержанием хлоридов металлов, определены их преимущества перед существующими катализаторными комплексами и очистными реагентами при испытаниях;

2. Впервые показана возможность использования МФК в процессах: очистки нефти, вторичных бензинов от сераорганических, асфальто-смолистых соединений и непредельных углеводородов; очистки нефти и газойля каталитического крекинга от полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и тяжёлых металлов; переработки тяжёлых нефтяных остатков;

3. Разработана, с использованием МФК и процесса депарафинизации, технология получения из нефтяной фракции 420-500 °С базового масла с высокими показателями качества;

4. Разработана технология регенерации отработанного МФК путём экстракции смешанным растворителем, состоящим из 50 % нефрас 80/120 и 50 % толуола, с получением из полученного экстракта основы для смазочных материалов, обладающей высокотемпературными и противоизносными свойствами.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Подобраны параметры технологических режимов процессов: деасфальтизации и демеаллизации нефти; очистки лёгкого газойля каталитического крекинга от сераорганических соединений, непредельных углеводородов и ПАУ; переработки тяжёлых нефтяных остатков с применением МФК; депарафинизации масла из нефтяной фракции 420-500 °С; регенерации отработанного МФК смешанным растворителем с получением базового масла, основы для смазочных материалов; утилизации отработанного МФК;

2. Разработана технология дезодорации лёгких углеводородных нефтяных фракций озono-кислородной смесью и пероксидом водорода в присутствии МФК;

3. Предложена рациональная схема переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков на НПЗ с применением МФК.

Методология и методы исследований

Методология исследований: изучение состава и характеристик углеводородного сырья, способов его переработки, определение возможности получения качественных нефтепродуктов. Были использованы современные методы анализа, расчетов, оптимизации режимов переработки нефти и нефтепродуктов с использованием специализированного, поверенного лабораторного и стендового оборудования.

Положения, выносимые на защиту

1. Состав МФК на основе хлоридов металлов для: очистки нефти от сераорганических и асфальто-смолистых соединений, деметаллизации; очистки вторичных бензинов от сераорганических соединений и непредельных углеводородов; очистки лёгкого газойля каталитического крекинга от ПАУ; переработки тяжёлых нефтяных остатков;

2. Влияние температуры и времени окисления на показатели качества битума и пека при переработке тяжёлых нефтяных остатков;

3. Способы регенерации и утилизации отработанного МФК после очистки нефти и переработки тяжёлых нефтяных остатков;

4. Способ дезодорации лёгких нефтяных фракций озono-кислородной смесью и пероксидом водорода в присутствии МФК;

5. Рациональная схема переработки нефти и нефтяных остатков на НПЗ с применением МФК.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов достигается путем использования основных физических закономерностей, использования сырья с действующих установок нефтеперерабатывающих заводов, современного лабораторного оборудования и стендов. Полученные образцы нефтепродуктов анализировались по ГОСТ и ASTM.

Основные положения и результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на научно-практических конференциях и симпозиумах: I Международная научно-практическая конференция «Булатовские чтения» 31 марта 2017 г. (г. Краснодар); Научный симпозиум «Урбоэкология» 20 сентября 2017 г. (г. Самара)

Публикации

Результаты исследований, полученные в рамках выполнения работы, были представлены в 13 публикациях, включая 3 патента РФ и 8 научных статей в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ.

Структура и объем диссертации

Работа включает в себя введение, 4 главы, заключение, список литературы, включающий 137 наименований и приложения. Работа изложена на 154 стр., включает 22 рисунка и 40 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Основные предпосылки для совершенствования и разработки технологий переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков с использованием комплексных соединений

Мировая нефтеперерабатывающая промышленность совершенствуется и меняется. Основные мировые запасы углеводородов сосредоточены в тяжелой нефти. Россия находится на третьем месте в мире по разведанным запасам тяжелой нефти (после Канады и Венесуэлы). Увеличение доли высокосернистых, тяжёлых нефтей и тяжёлых нефтяных остатков при их переработке обуславливает особое значение глубокой конверсии углеводородного сырья. Владение современными процессами переработки нефти, их совершенствование и разработка новых технологий – это главные условия конкурентоспособности в области нефтепереработки, старые производства постепенно будут закрываться или продолжат обслуживать небольшие рынки. Современные экологические стандарты создают условия для уменьшения производства бензинов и увеличения производства дизельных топлив, керосина, маловязкого судового топлива [2, 4, 73].

Мировым лидером по производству нефтепродуктов являются США[71]. В 2021 г. США сохранили за собой статус крупнейшего нефтепереработчика в мире, занимая 20 % мирового рынка. Следом идёт Китай (17 %), имеющий опыт расширения своего влияния на мировую экономику [95].

Китай строит четыре новых нефтеперерабатывающих завода, и в 2022 году может сменить США в качестве лидера. Россия занимает третье место – 266 млн. тонн, Индия занимает четвёртое место – 232 млн. тонн, Южная Корея занимает пятое место – 146 млн. тонн. Далее Япония, Саудовская Аравия, Бразилия, Германия, Канада, Иран, Италия. Об этом сообщает агентство Bloomberg со ссылкой на Международное энергетическое агентство (МЭА).

В 2020 году общемировое производство нефтепродуктов, по данным Enerdata, снизилось на 9%. Производство нефтепродуктов в США сократилось на 14% из-за серьезного снижения потребления. Производство нефтепродуктов в Европе, где в этой области и раньше прослеживалась тенденция к уменьшению, сократилось на 13%. Особенно сильным спад оказался во Франции (–28%) и в Италии (–16%).

На Ближнем Востоке зафиксировано значительное падение (–12%), отражающее снижение добычи сырой нефти, включая сокращение производства в Саудовской Аравии (–12%) и Иране (–14%). В Индии в 2020 году нефтепереработка сократилась на 11%. В Латинской Америке производство нефтепродуктов уменьшилось на 4,5%, сильный спад зафиксирован в Венесуэле (–12%).

При этом в Мексике производство стабилизировалось (–0,9%), а в Китае увеличилось на 1,3% из-за существенного роста нефтеперерабатывающих мощностей. В Бразилии увеличилось на 2,8%. Росту объемов первичной переработки нефти в мире будет сопутствовать открытие новых производств с конверсионными процессами[44]. По мнению экспертов, индекс Нельсона для проектируемых и строящихся нефтеперерабатывающих заводов в Китае и на Ближнем Востоке будет высоким, то есть там будут активно использоваться процессы по глубокой переработке нефти

Значительно более высокие шансы на вхождение в сектор нефтепереработки в Азиатско-Тихоокеанский регион имеют компании Индии, Вьетнама, Индонезии.

В будущем темпы роста мировой экономики (3%) каждый год будут опережать на 1,2% темпы роста энергопотребления. В мировом топливно-энергетическом балансе ожидается рост доли потребления газа и неуглеродной энергии и уменьшение доли угля и нефти. Тем не менее, учитывая наличие предпосылок для снижения предложения нефтяного сырья в ближайшем будущем, могут потребоваться инвестиции в дорогостоящие проекты добычи нефти, такие как шельфовые, и может привести к увеличению спроса на топливо,

и, одновременно, к росту цен на них. В то же время новые нефтеперерабатывающие мощности в Китае и Индии будут способствовать росту конкуренции в этой области. Создание совместных предприятий по переработке нефти на территории стран-импортеров позволяет учесть интересы как импортеров, так и экспортеров нефти за счет эффективного распределения как рисков, так и прибыли в разные периоды хозяйственной деятельности. Примером может служить опыт ПАО «НК «Роснефть», которая в 2017 г. Первой среди иностранных компаний вошла в сектор нефтепереработки Индии, приобретя второй по величине в Индии нефтеперерабатывающий завод Vadinar, а также розничную сеть из 3,5 тыс. бензоколонок. Коэффициент Нельсона для завода Vadinar составляет 11,8, мощности завода по переработке нефти – 20 млн. тонн в год. В рамках программы в партнерстве с российским фондом UCP и глобальным сырьевым трейдером Trafigura в индийскую экономику планируется вложить 12,9 млрд. долл. [45, 63].

Все большую роль в настоящее время играет качество производимой продукции, не менее важное место занимает технологичность производства. Всё больше стран вводят стандарты для топлив с высокими требованиями к экологичности [125]. В то же время, высокие требования к эксплуатационным характеристикам топлив и масел предъявляет технологическое развитие автопарка. В условиях стабильного ухудшения качества добываемой в мире нефти, роста плотности сырья и содержания серы в сырье для переработки, вторичные процессы переработки нефти, а также конверсионные и облагораживающие процессы, приобретают все большее значение. Особенно характерно это для западных рынков. Переработка подобного сырья требует применения сложных технологических схем, дорогих материалов, имеет высокую себестоимость.

Значимость вторичных процессов переработки подчеркивается в исследовании ОПЕК World Oil Outlook 2017 [137]. Там же представлен среднесрочный прогноз ввода мощностей, основанный на официальных планах нефтеперерабатывающих компаний, по категориям: гидрооблагораживающие,

конверсионные (висбрекинг, крекинг, коксование, и др.), октаноповышающие (изомеризация, риформинг, алкилирование и т.д.). Данные приведены в Таблице 1.1.1.

Таблица 1.1.1 – Совокупный прирост вторичных процессов по регионам мира, 2017 – 2022 гг., млн. тонн

Регионы мира	Гидрооблагораживающие процессы	Конверсионные процессы	Октаноповышающие процессы
США и Канада	15	0	0
Латинская Америка	25	5	5
Африка	20	10	10
Европа	5	15	0
Россия и Прикаспийский регион	35	25	5
Ближний Восток	119	30	30
Китай	54	44	20
Прочие страны Азии	49	25	10
Всего	326	158	84

На первом месте гидрооблагораживающие процессы, которые направлены, прежде всего, на производство среднестиллятных низкосернистых топлив: низкосернистое судовое топливо, авиакеросин, дизельное топливо – виды нефтепродуктов, по которым существуют ожидания в части увеличения спроса. В то же время достаточно ограничены перспективы увеличения спроса на бензин [96]. Это приводит к тому, что конверсионных или гидрооблагораживающих процессов планируется ввести значительно больше, чем октаноповышающих. Значимость гидрооблагораживающих процессов особенно остро проявилась в 2020 году после введения Международной Морской Организацией (ИМО) стандарта MARPOL Annex VI [126], ограничивающего показателем сернистости в 0,5% всё используемое на морских судах топливо. Этот стандарт уже вступил в действие в ряде морских регионов. Конкретные эффекты от внедрения в мировом масштабе правил MARPOL Annex VI сложно оценить [137], однако, не вызывает

сомнений, что за счет сокращения использования высокосернистого судового топлива спрос на низкосернистое топливо неизбежно возрастет.

На нефтеперерабатывающих заводах США и Европы и в меньшей степени на НПЗ России постоянно внедряются новые технологии, оборудование, приборы, позволяющие рационально перерабатывать нефть, модернизировать технологические процессы и повышать производительность труда, эффективность управления, энергоэффективность, быстро реагировать на изменения конъюнктуры рынка. Одним из значимых показателей такого подхода является повышение производительности труда на предприятиях, позволяющее оптимизировать численность работников на НПЗ. Данные по мощности НПЗ и численности персонала приведены в Таблице 1.1.2.

Таблица 1.1.2 – Мощность НПЗ и численность персонала

Страна, НПЗ	Мощность НПЗ, млн. тонн в год	Численность персонала
Германия, РСК RaffinerieGmbH	11,6	1 100
США, GalvestonBay	23,0	1 790
США, MotivaEnterprises	47,0	2 700
Россия, ООО «ЛУКОЙЛ ПНОС»	12,7	2 556
Россия, ООО «Киришинефтеоргсинтез»	19,3	7 385

Сравнивая нефтеперерабатывающие заводы Германии и России, можно увидеть, что при сравнительно одинаковой мощности, численность сотрудников на Российских НПЗ выше, чем на НПЗ Германии и США [74].

1.2 Современное состояние нефтепереработки, будущее российской нефти

Добыча нефти в 2021 году увеличилась на 2,1% – до 523,6 млн. тонн (в декабре 2021 года эти показатели составили 8,4% и 46,1 млн. тонн), экспорт нефти сократился на 3,2% и составил 225,0 млн. тонн (в декабре 2021 – 7% и 19,9 млн. тонн). При этом с августа 2021 г. уровень добычи нефти в рамках сделки

ОПЕК+ продолжает ежемесячно увеличиваться на 400 тыс. баррелей в сутки, что должно было позволить и дальше наращивать добычу, но 5 октября, министры стран — участниц соглашения ОПЕК+ на совещании в Вене решили сократить с ноября добычу нефти на 2 млн барр. в сутки по сравнению с согласованными квотами на август 2022 г. Это решение принято «в свете неопределенности, связанной с перспективами мировой экономики и рынка нефти, а также необходимости улучшить долгосрочные прогнозы для рынка нефти» [42].

В целом нефтеперерабатывающая промышленность РФ в 2021 году справилась с задачей поставки народным хозяйствам страны необходимых объемов нефтепродуктов требуемого качества. В 2021 году суммарный объем добычи нефти и газоконденсата составил 522–524 млн. тонн, экспорт – более 230 млн. тонн, первичная переработка – на уровне 282,8 млн. тонн. В общем по вертикально интегрированным нефтяным компаниям РФ (ВИНК) ожидается около 1400 млрд. руб. инвестиций в секторе upstream, который включает в себя операции по поиску потенциальных мест залегания нефти, бурения разведочных, и, в случае успешных результатов поиска, добывающих скважин, что на 7,6% больше, чем годом ранее. В 2022 году объем добычи нефти и газоконденсата ожидается на уровне 540–560 млн. тонн, в 2023 году – 542–562 млн. тонн [78].

Министерство энергетики РФ подписало с рядом компаний соглашения о модернизации 14 НПЗ и вводе новых производственных мощностей по получению топлива. Соглашение предусматривает финансирование проектов на уровне 800 млрд. рублей до 2027 года. [70]. По условиям соглашения нефтепереработчики обязались построить, либо модернизировать 30 установок вторичной переработки нефти и сопутствующих технологических объектов. Это повысит объемы выпускаемого бензина на 3,6 млн. тонн в год, а дизельного топлива – на 25 млн. тонн в год. По данным Министерства энергетики, в 2020 году объемы выпуска бензина уменьшились на 4,5% по сравнению с предыдущим годом, и составили 38,4 млн. тонн, для дизельного топлива величина уменьшения составила 0,5%, объемы выпуска – 78 млн. тонн [70].

Компаниям, которые сами инвестируют в строительство установок для глубокой переработки нефти, предоставляются субсидии в виде инвестиционной надбавки к обратному акцизу.

«Инвестиционные соглашения на модернизацию НПЗ заключены с ПАО «НК «Роснефть»(они касаются ее четырех заводов – Новокуйбышевского, Сызранского, Туапсинского, Комсомольского НПЗ), ПАО «Газпром нефть» (Московский и Омский НПЗ), предприятием ЛУКОЙЛа («ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»), группой «Сафмар» Михаила Гуцериева (Афипский НПЗ и «Орскнефтеоргсинтез»), а также с «Газпром нефтехим Салават», «дочкой» «Татнефти» «Танеко», Антипинским НПЗ (его совладельцем является азербайджанская SOCAR), Новошахтинским заводом нефтепродуктов и Ильским НПЗ. Соглашения действуют до 1 января 2031 года» [94].

В настоящее время по России доля светлых продуктов нефтепереработки достигает лишь 60%, на темные приходится 35%. Благодаря программе поддержки российские нефтеперерабатывающие заводы могут показать существенный рост глубины переработки. Наибольшее влияние она окажет на сектор «независимых» нефтеперерабатывающих заводов [55].

В 2020 г. в России было переработано 270 из 512 млн. тонн добытой нефти. Однако невысокий уровень преобразования сырья в более ценные продукты говорит о значительном отставании по полноте использования нефти: в 2020 г. на нефтеперерабатывающих заводах России средняя глубина переработки нефти составила 84%. По данным Минэнерго России по состоянию на 1 января 2020 г. переработка нефтяного сырья осуществлялась на 76 нефтеперерабатывающих предприятиях суммарной мощностью по первичной переработке 327 млн. тонн. 26 из этих предприятий в составе ВИНК, 9 – независимые НПЗ, 41 – мини-НПЗ, НПЗ малой мощности.

Данные представлены в Таблице 1.2.1.

Таблица 1.2.1 – Объемы первичной нефтепереработки и выпуска продуктов

Категория	2020 год	2021 год
Первичная переработка, млн. тонн	270,0	280,7
Дизельное топливо, млн. тонн	78,0	-
Мазут топочный, млн. тонн	40,8	-
Бензин автомобильный, млн. тонн	38,4	-

В 2021 году на предприятиях России глубина переработки нефти составила 86,0% (против 84,1% в 2020 г.). Данные представлены в Таблице 1.2.2.

Таблица 1.2.2 – Глубина переработки нефти

Год	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Глубина переработки, %	74,2	79,2	81,3	83,4	83,1	84,1	86,0

Глубина переработки нефти в США – 97%, в Западной Европе – 95%.

В последние годы в российской нефтепереработке наблюдается сокращение невостребованных производственных мощностей, строятся новые конверсионные и гидрооблагораживающие установки, уменьшается производство мазута и темных нефтепродуктов. Принятая в 2011 году программа в рамках Четырехсторонних Соглашений дала нефтеперерабатывающей промышленности возможность развиваться, нефтепереработчики стремятся сохранить принятые инвестиционные планы. Для выполнения намеченных планов необходимо свыше 50 млрд. долларов до 2025 года. При их выполнении Россия может выйти на мировой уровень в области нефтепереработки и сохранить конкурентоспособность на мировых рынках нефтепродуктов.

Глубина переработки нефти на зарубежных нефтеперерабатывающих заводах достигает 85–95%. До начала модернизации для 11 отечественных компаний глубина переработки была менее 65%, и только для 6

нефтеперерабатывающих компаний превышала 80%. Такое отставание от развитых стран является следствием низкой доли вторичных процессов – 17%, в то время как для европейских НПЗ она составляет 45–50%, для предприятий США – 55 %. Средний Индекс Нельсона, показатель, дающий оценку технологическому уровню нефтепереработки на предприятиях [127], для отечественной промышленности в 2017 году был всего 5,5 пунктов. В то же время, по данным журнала «Oil&Gas Journal» [136], среднее по миру значение Индекса Нельсона – 6 пунктов, а для современных предприятий США – 11 [135]. Для сокращения разрыва в уровне технологий, обеспечения стабильного снабжения внутреннего рынка, расширения экспорта, отрасли требуется разработка новых и усовершенствование действующих технологий, наряду с модернизацией установок.

Одной из причин низкой реализации планов стала смена стратегических приоритетов развития. В частности, предполагаемые объемы ввода в эксплуатацию установок с процессами гидрокрекинга и гидроочистки были в значительной степени сокращены. Вместе с тем, существует необходимость сокращения объемов производства темных нефтепродуктов и углубления переработки. Это обуславливает повышенный интерес к процессам висбрекинга [7] и коксования, которые не фигурируют в Четырехсторонних Соглашениях, что, в свою очередь, несмотря на зафиксированные в нормативных документах договоренности, влияет на планы компаний-владельцев НПЗ (Таблица 1.2.3).

Таблица 1.2.3 – Планы компаний по вводу мощностей до 2025 года

Процессы	Планы компаний	Четырехсторонние соглашения
Гидроочистка, млн. тонн	42,9	44,8
Гидрокрекинг вакуумного газойля, млн. тонн	32,2	40,4
Замедленное коксование, млн. тонн	25,7	нет данных
Каталитический крекинг, млн. тонн	14,3	11,5
Висбрекинг, млн. тонн	9,5	нет данных
Риформинг, млн. тонн	8,1	7,2
Изомеризация, млн. тонн	4,2	7,1
Алкилирование, млн. тонн	0,9	1,9
Производство МТБЭ, млн. тонн	0,8	0,5

Тем не менее, несмотря на указанные трудности, НПЗ сохраняют намеченные планы. К 2025 году планируется построить десятки современных установок первичной и вторичной переработки общей производительностью более 100 млн. тонн/год. Прежде всего будут увеличиваться мощности установок гидрокрекинга и коксохимических производств – ключевых технологий переработки тяжелых нефтяных остатков [106, 118], что соответствует мировым тенденциям. Планируется ввод значительных новых мощностей по гидроочистке и производству оксигенатных добавок к бензинам для последующего улучшения качества моторных топлив (Рисунок 1.2.1).

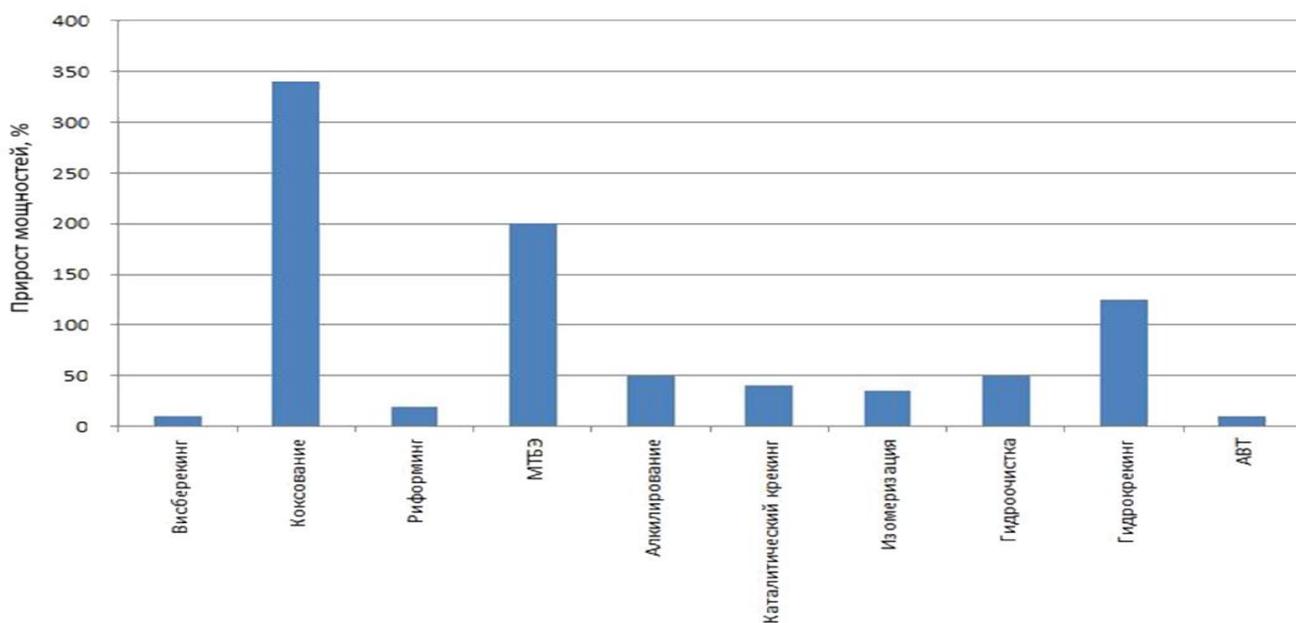


Рисунок 1.2.1 – Увеличение мощностей вторичных процессов нефтепереработки за 2015 – 2025 годы

Предполагается, что к 2025 году индекс Нельсона по НПЗ увеличится до 7,0 пунктов (с текущих 5,5), вплотную приблизившись к европейскому уровню.

Необходимые для реализации планов капиталовложения, которые состоят из инвестиций в строительство новых мощностей, а также инвестиций в глубокую реконструкцию и совершенствование действующих процессов, приведены на Рисунке 1.2.2.

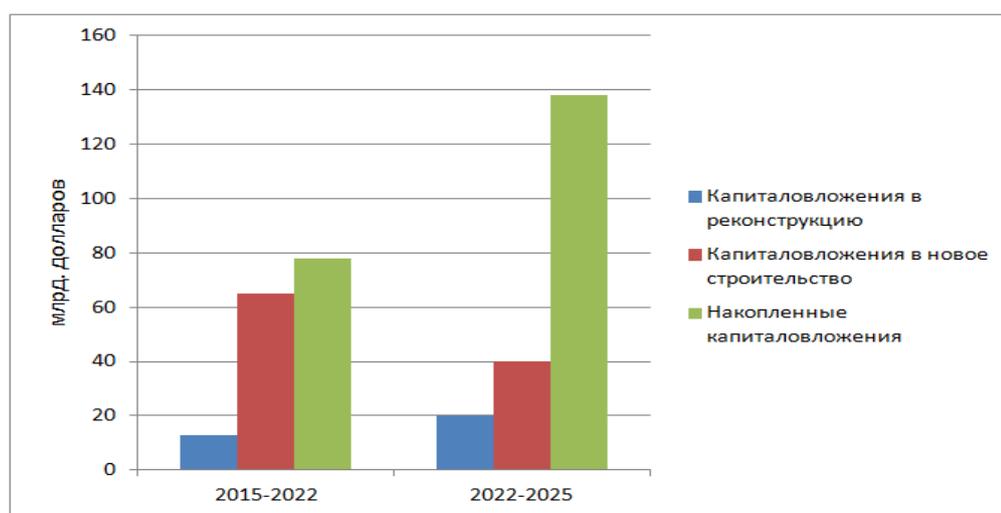


Рисунок 1.2.2 – Капиталовложения и накопленные капиталовложения в нефтепереработку в России

В то же время, несмотря на уменьшение объемов первичной переработки, соответствующего снижения производства нефтепродуктов и моторных топлив до 2025 года не произойдет. Это достигается, прежде всего, за счет увеличения эффективности нефтепереработки на современных заводах и оптимизации производства – снижения нагрузки на низкомаржинальные НПЗ, прежде всего мини-НПЗ, а также перераспределения сырья в пользу более технологичных конкурентов. Дизельное топливо с низким содержанием серы приобретает доминирующую роль в экспортной корзине, но существуют также экспортные возможности для других продуктов, пользующихся спросом на мировых рынках: бензина и нефти.

1.3 Экспорт российских нефтепродуктов.

Существенную часть рынка нефтепродуктов составляет экспорт российских нефтепродуктов. Страны Европы более 50% нефтепродуктов закупают у России. Иначе дела обстоят в Азиатско-Тихоокеанском регионе (АТР). Объемы экспорта России на эти рынки невелики, несмотря на большой потенциал, хотя и начались поставки сырой нефти в Китай и другие страны региона[107] (Рисунок 1.3.1).

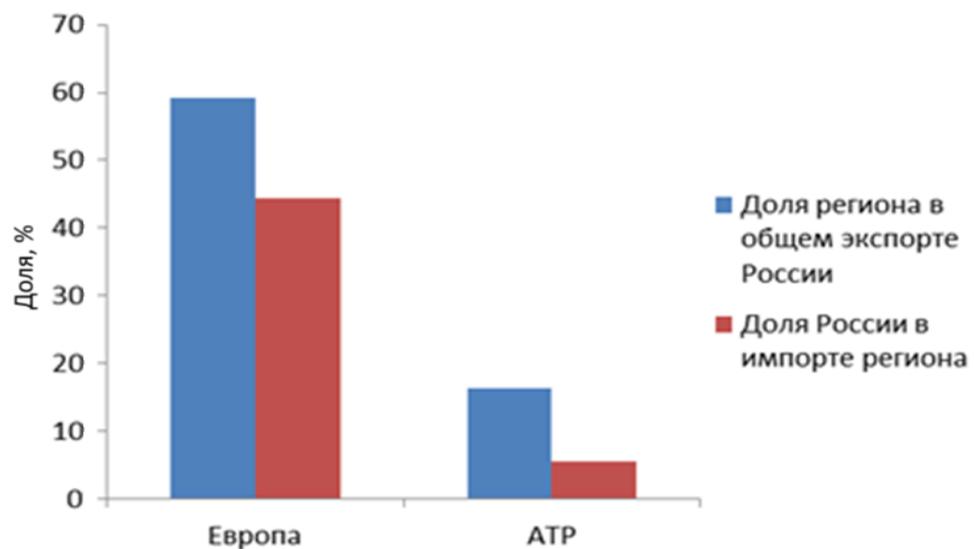


Рисунок 1.3.1 – Ключевые направления экспорта российских нефтепродуктов в 2016 г.

Основные направления поставок российских нефтепродуктов в 2021 году – Нидерланды с объемом импорта 29,5 млн. тонн, США (12,3 млн. тонн), Германия (4,6 млн. тонн) и Мальта (6,1 млн. тонн). В наибольшей степени зависят от импорта российских нефтепродуктов Финляндия (по данным за 2020 год, доля российского ресурса в структуре импорта составляет 39%), Италия (38%), Турция.

Важность европейского рынка нефтепродуктов в прогнозном периоде сохранится высокой. Географическая близость, развитая инфраструктура, выпадение собственной низкомаржинальной переработки – факторы, способствующие российскому экспорту нефтепродуктов высокого качества, прежде всего – дизельных топлив, даже с учетом слабой динамики спроса в регионе. Россия экспортирует нефть и нефтепродукты. Объем экспорта нефти в 2021 г. составил 229,99 млн. тонн.

Россия сохраняет сырьевой вектор развития, тогда как ранее экспорт нефти был 25%, а внутреннее потребление 75%. Это затрудняет решение важных проблем реального сектора экономики России.

Используя данные по запуску новых мощностей эксперты сделали оценку потенциала производства и экспорта российских нефтепродуктов до 2025 года (Рисунок 1.3.2).

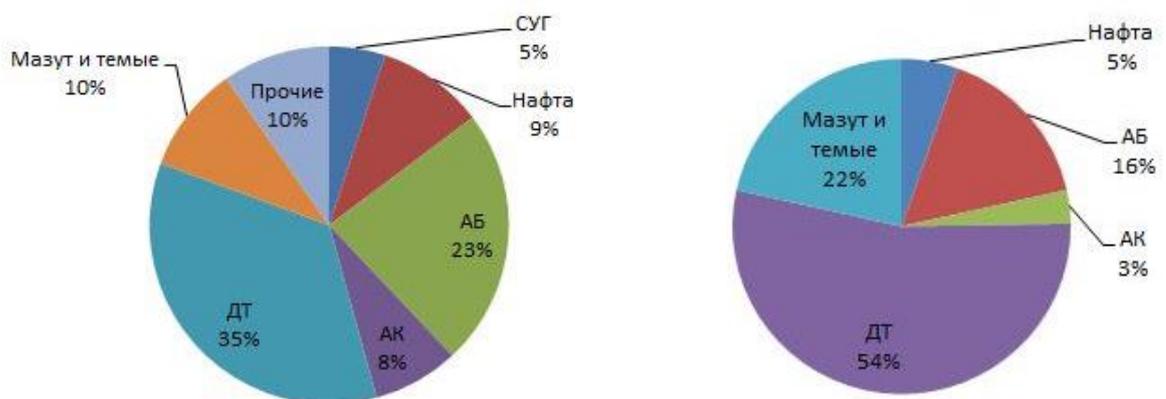


Рисунок 1.3.2 – Структура производственного (слева) и экспортного потенциала (справа) нефтеперерабатывающей отрасли России на 2025 г.

В результате выполнения планов в прогнозном периоде производственная структура отечественной переработки значительно изменится. Выход светлых нефтепродуктов превысит 74%, глубина переработки – 89%. Выпуск и экспорт темных нефтепродуктов сократится почти в три раза. По оценкам экспертов компании VYGON Consulting, за период с 2015 по 2025 гг. ожидается снижение объемов первичной переработки с 291 млн. тонн до 256 млн. тонн. Причиной такого снижения является, прежде всего, изменение налоговой системы, которая длительное время способствовала росту загрузки первичных мощностей, без обеспечения их вторичными процессами [41]. Переход на новую систему налогообложения с отличающимися экспортными пошлинами для разных классов нефтепродуктов делает нерентабельным производство темных нефтепродуктов и мазута. Это заставляет переработчиков отказываться от неэффективной первичной переработки и вкладываться в углубляющие процессы.

1.4 Состояние и перспективы развития НПЗ ПАО «НК «Роснефть»

ПАО «НК «Роснефть» – крупнейший переработчик нефти в России. Компания контролирует нефтеперерабатывающие заводы в ключевых регионах страны. Объем переработки нефти на этих заводах в 2020 году составил 93,0 млн. тонн. Для российских НПЗ ПАО «НК «Роснефть» среднее значение индекса Нельсона составляет 8,1.

У компании есть доли в нескольких мини-НПЗ, расположенных на территории России (ООО «Пурнефтепереработка», Нижневартовское НПО, Красноленинский НПЗ, Стрежевской НПЗ – 50%). В 2020 году объем нефтепереработки на этих объектах составил 1,9 млн. тонн. На мощностях Нижневартовского нефтеперерабатывающего объединения, крупнейшего из этих объектов, объем переработки достиг 1,5 млн. тонн [75].

Основные нефтеперерабатывающие предприятия Компании ПАО «НК «Роснефть» на территории России обладают суммарной проектной мощностью в 118,4 млн. тонн нефти в год.

Всего в переработке нефти в России доля компании достигает более 35 %. В 2020 г. объём переработки нефти на российских НПЗ ПАО «НК «Роснефть» составил 93 млн. тонн, с выходом светлых нефтепродуктов 57,1% и глубиной переработки 74,5%. В планах ПАО «НК «Роснефть» до 2023 года завершить основную часть проектов, включающих модернизацию и строительство на своих заводах новых нефтеперерабатывающих мощностей. Оценка совокупных инвестиции в программу модернизации находится на уровне 1,5 трлн. рублей, причем более 60% этого объема уже профинансировано.

Утвержденная ранее стратегия «Роснефть-2022» предполагает, что основные проекты по строительству новых производств и модернизации существующих должны завершиться в 2022-2023 гг. Согласно докладу И. Сечина на отчётном собрании, к 2023 году на российских НПЗ компании выход светлых нефтепродуктов увеличится до 70%. ПАО «НК «Роснефть» реализует масштабную программу по модернизации своих собственных заводов, ориентированную на увеличение глубины переработки, доли светлых нефтепродуктов, а также объемов производства моторных топлив.

По итогам 2020 г. объем переработки нефти на НПЗ ПАО «НК «Роснефть» снизился на 5,7%, и составил 104 млн. тонн, на российских НПЗ снижение составило 7,1%, до объема в 93 млн. тонн. Глубина переработки на НПЗ ПАО «НК «Роснефть» в 2020 г. при этом выросла на 0,1 п.п., до 74,5%, выпуск светлых составил 57,1% [109].

Продолжается реализация проектов поддержания существующих мощностей и модернизации НПЗ. В отчетном году по МСФО общий объем финансирования в программы поддержания и развития составил 34,4 млрд. руб. Также приоритетные направления деятельности включали проработку и реализацию высокоэффективных проектов по увеличению производственных и технических возможностей путем устранения узких мест, сокращения эксплуатационных затрат и повышения операционной эффективности, развития битумных производств.

В 2020 году потребности рынка способствовали расширению ассортимента продукции, выпускаемой на российских НПЗ.

Активно занимается внедрением инновационных технологий, цифровизации и импортозамещения, развитием технического потенциала Рязанская нефтеперерабатывающая компания. В Рязанской НПК установка каталитического риформинга бензинов была переведена на катализатор, производимый Ангарским заводом катализаторов (АЗК) и органического синтеза. Используемый в процессе каталитического риформинга катализатор производства АЗК – ключевой элемент процесса производства бензинов класса Евро-5, а также АИ-100 и Евро-6 – инновационных бензинов ПАО «НК «Роснефть». Также компанией введен в эксплуатацию, в промышленных масштабах, первый отечественный катализатор гидроочистки дизельного топлива, который является полноценной заменой иностранных аналогов для получения низкосернистого дизельного топлива Евро-5. Помимо этого, Рязанская НПК в настоящее время ведет масштабную программу «цифровой завод», а также выполняет мероприятия по повышению экологичности производства.

Одним из ключевых «зеленых» проектов в этой сфере является реконструкция установки первичной переработки нефти АВТ-2 под процесс висбрекинга. Данный объект позволит увеличить глубину нефтепереработки, а также снизить выход тяжелого нефтяного остатка [36].

В рамках XIV Евразийского экономического форума с ПАО «НК «Роснефть» подписано Соглашение, предусматривающее инвестиции в строительство на производственной площадке Рязанской НПК комплекса гидрокрекинга ВГО, в состав которого войдут установки гидрокрекинга, производства элементарной серы и водорода. Благодаря введению комплекса в эксплуатацию Рязанская НПК сможет увеличить глубину конверсии темных нефтепродуктов в бензин, дизельное топливо, керосин – светлые нефтепродукты экологического стандарта Евро-5.

В 2020 году очередная установка каталитического риформинга была переведена на катализатор Ангарского завода катализаторов и органического

синтеза с высокими эксплуатационными характеристиками. В октябре 2020 года на установке гидроочистки дизельного топлива Рязанской НПК была испытана промышленная партия катализатора гидроочистки собственного производства.

Повышение глубины переработки – одна из целей программы модернизации Ачинского НПЗ ПАО «НК «Роснефть», крупнейшего нефтеперерабатывающего предприятия в Красноярском крае. Комплекс гидрокрекинга с интегрированной гидроочисткой – главный объект программы. Ввод комплекса в эксплуатацию позволит удвоить производство моторных топлив для внутреннего рынка. Еще одним пунктом программы модернизации является строительство комплекса производства нефтяного кокса с вакуумным блоком и рядом объектов ОЗХ. Уже введена в эксплуатацию на Ачинском НПЗ станция смешения бензинов, была реконструирована установка ЛК-6УС, где присутствуют процессы депарафинизации и гидроочистки дизельного топлива.

Завершается строительство комплекса гидрокрекинга (проектной мощностью 3,65 млн. тонн в год) на Комсомольском нефтеперерабатывающем заводе. Комплекс также будет включать процесс гидроочистки дизельного топлива. На этом объекте планируется производить дополнительные объёмы авиационного керосина и низкосернистого дизельного топлива стандарта Евро-5. С запуском комплекса глубина переработки нефти превысит 92%. При этом средний по России показатель глубины переработки нефти за 2020 год – 84,4 % [116]. Завершена модернизация установки первичной переработки нефти ЭЛОУАВТ-2. В результате был увеличен выход светлых нефтепродуктов, производства экологичного низкосернистого судового топлива RMLS 40, начато промышленное производство высокооктанового автомобильного бензина АИ-100 экологического класса 5[48].

Установка по производству реактивного топлива проектной мощностью более 1 млн. тонн в год была введена в опытно-промышленную эксплуатацию на Новокуйбышевском НПЗ в 2019 году. Основной проект Новокуйбышевского нефтеперерабатывающего завода – это строящийся комплекс гидрокрекинга, который состоит из: блоков гидроочистки (2,8 млн. тонн в год) и гидрокрекинга (2

млн. тонн в год), производства водорода (135 тыс. тонн в год), установки получения серы (128 тыс. тонн в год). Уже построен и запущен блок подготовки керосина производительностью 1 млн. тонн в год. На нем осуществляется гидроочистка керосиновых фракций с АВТ-9, АВТ-11 для производства товарного авиатоплива РТ. Кроме того, намечено строительство еще одной установки АВТ-2 производительностью 2 млн. тонн в год. После завершения программы глубина переработки нефти достигнет 97% [80].

За последние несколько лет значительно повысил глубину переработки нефти и выработку светлых нефтепродуктов Куйбышевский НПЗ, где были запущены три крупных промышленных комплекса: комплекс каталитического крекинга FCC, пришедший на замену 3 установкам предыдущего поколения; установка получения МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир); установка изомеризации. На Куйбышевском нефтеперерабатывающем заводе ПАО «НК «Роснефть» внедрили новую технологию каталитической депарафинизации дизельных фракций. По оценкам специалистов, экономический эффект в результате внедрения данной технологии составляет более 300 млн. рублей в год. Технологический процесс депарафинизации предполагает каталитическую конверсию тяжелой дизельной фракции, печного топлива, легкого мазута – любых углеводородов с температурой кипения 140–360 °С. В результате депарафинизации получают качественные светлые продукты с высокими значениями выхода. Новый продукт соответствует всем требованиям ГОСТ 32511-2013. Продолжается строительство установок: гидроочистка вакуумного газойля ГОВГ (2,26 млн. тонн в год), установка производства водорода (~40 тыс. тонн в год), установка сернокислотного алкилирования СКА (120,35 тыс. тонн в год по сырью), установка регенерации серной кислоты РОСК, установка производства серы (87,6 тыс. тонн в год).

На Сызранском НПЗ глубина переработки нефти по итогам 2021 г. достигла 80,39%, выход светлых нефтепродуктов составил 56,27%. В промышленную эксплуатацию введен новый отечественный катализатор гидроочистки вакуумного газойля с превосходящими зарубежные аналоги характеристики и

позволяющего отказаться от импорта. Благодаря применению в производстве отечественного катализатора гидроочистки вакуумного газойля в первой половине 2021 г. завод произвёл 67 тыс. тонн судового топлива RMLS 40, также была оптимизирована схема отгрузки судового топлива водным транспортом. На Сызранском НПЗ планируется комплекс каталитического крекинга на 1,15 млн. тонн.

На ООО «РН-Туапсинский НПЗ» запланирован ввод в эксплуатацию ряда установок суммарной мощностью более 16 млн. тонн в год, благодаря чему можно достичь значений индекса Нельсона уровня 8-9 и глубины переработки нефти около 98%. Планируется строительство следующих установок: гидрокрекинга вакуумного газойля (4 млн. тонн в год), гидроочистки дизтоплива (4,3 млн. тонн в год) и бензиновых фракций (3,6 млн. тонн в год), флексикокинга, риформинга, изомеризации, производства водорода, производства серы.

Выпуск дизельного топлива Евро-5 с новой присадкой производства Ангарского завода катализаторов, разработанной специалистами ПАО «НК «Роснефть» в рамках программы импортозамещения, начат на Саратовском НПЗ.

Уфимский НПЗ, Ново-Уфимский НПЗ и НПЗ Уфанефтехим в 2021 году переработали 16093,2 млн. тонн нефти, что на 3,9 % больше чем в 2020 г. Крупнейший в Евразии комплекс биологических очистных сооружений с применением технологии мембранного биореактора был успешно введен в строй на НПЗ Уфанефтехим. Его мощность составила 84 тыс. кубических метров в сутки. Использование технологии мембранного биореактора позволило сократить забор свежей воды из водных объектов в 2,5 раза.

Ангарская нефтехимическая компания – один из крупнейших производителей нефтепродуктов. Она выпускает более 260 наименований продукции. На мощностях Ангарской нефтехимической компании планируется строительство установок гидроочистки бензина (0,5 млн. тонн в год) и дизтоплива (4 млн. тонн в год). В 2021 г. компания приступила к выпуску технического жидкого кислорода.

1.4.1 Производство отечественных катализаторов в ПАО «НК «Роснефть»

Для ПАО «НК «Роснефть» является приоритетным создание и производство отечественных катализаторов на трёх катализаторных заводах: АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», ООО «РН-кат», ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов».

Ангарский завод катализаторов и органического синтеза

На АЗКиОС производятся различные катализаторы, используемые в процессах нефтепереработки и нефтехимии, в том числе в процессе риформинга бензина, катализаторы для производства водорода, метанола, топлив специального назначения, ряд осушителей и сорбентов – всего более 50 наименований. С целью обеспечить потребности нефтеперерабатывающих предприятий России в современных катализаторах на АЗКиОС строится установка, где планируется производить современные платиносодержащие катализаторы риформинга и изомеризации бензина. Запуск установки запланирован на 2022 год. Планируемая мощность – 600 тонн в год. Новая установка будет обеспечивать повышенную надежность и безопасность производства, высокое качество производимых катализаторов, позволит сократить потери платины.

Новокуйбышевский завод катализаторов

В 2016 году на НЗК введена в эксплуатацию установка по регенерации катализаторов, используемых в гидрогенизационных процессах [110] нефтепереработки. Мощность установки составила 4000 тонн в год. В 2019 году введено в эксплуатацию «Опытно-промышленное производство катализаторов гидропроцессов» – высокотехнологичный, не имеющий аналогов в России объект. Данное опытно-промышленное производство (ОПП) создано с целью отработки и последующего внедрения в крупнотоннажное производство технологий синтеза новых катализаторов, которые были разработаны научно-исследовательскими организациями Российской Федерации, включая исследовательские организации ПАО «НК «Роснефть». На оборудовании ОПП возможна отработка как полного

цикла изготовления катализаторов на основе Al_2O_3 , так и отдельных его стадий. В 2020 году на опытно-промышленном производстве наработана первая промышленная партия катализаторов разработки ООО «РН-ЦИР». Данный катализатор предназначен для Куйбышевского НПЗ, для использования в процессе изодепарафинизации зимнего и арктического дизельных топлив, в которых не используются депрессорные присадки.

РН-КАТ

«РН-КАТ» – специализированное предприятие по производству катализаторов, созданное в 2019 году в Стерлитамаке. Предприятие производит 4000 тонн катализаторов гидроочистки в год. По результатам эксплуатационных испытаний было установлено, что катализаторы имеют высокую эффективность и превосходят по характеристикам зарубежные аналоги, используемые ранее на НПЗ Компании. Плановая замена импортных аналогов катализаторов гидроочистки, используемые в данный момент на НПЗ, на производимые «РН-КАТ», позволит ПАО «НК «Роснефть» повысить экономическую эффективность нефтеперерабатывающего сегмента Компании, обеспечить его технологическую устойчивость и независимость. Роснефть запустила промышленное производство нового катализатора гидроочистки дизельных фракций Ht-100RN в январе 2020 г. 1 октября 2020 г. на базе уфимской группы нефтеперерабатывающих заводов компании катализатор производства «РН-КАТ» успешно прошел опытно-промышленные испытания.

Катализатор Ht-100RN позволяет получать дизтопливо, которое соответствует самым современным техническим требованиям и обеспечивает высокое качество готовой продукции. Катализаторы стерлитамакского производства позволили ПАО «НК «Роснефть» отказаться от использования импортных аналогов и усовершенствовать технологию производства моторных топлив класса Евро-5. Также была разработана технология производства катализатора гидрокрекинга, которая позволит отказаться от импортных аналогов.

Настоящие и будущие потребности ПАО «НК «Роснефть» в регенерации катализаторов полностью покрываются рассмотренными мощностями, даже

учитывая перспективные проектов по углублению переработки. Работы по катализу и катализаторам проводятся в трех научно-исследовательских институтах Компании. Программа инновационного развития ПАО «НК «Роснефть» ориентирована на развитие производства высококачественных нефтепродуктов путем замещения используемых в нем импортных технологий. В этом направлении Роснефть проводит последовательную работу [100].

Перспективой применения новых технологических возможностей является снижение зависимости России от импортных катализаторов для процессов нефтепереработки. Опытно-промышленный комплекс в Новокуйбышевске создаст базу для промышленного производства новых поколений катализаторов различных процессов нефтепереработки, включая гидроочистку вакуумного газойля и дизельного топлива.

1.4.2 Научно-проектный комплекс ПАО «НК «Роснефть»

Научно-проектный комплекс Компании является крупнейшим в Европе технологическим кластером. ПАО «НК «Роснефть», благодаря развитой научной базе, создало крупнейшую в Европе и единственную в мировой практике корпоративную систему, решающую фундаментальные и прикладные задачи как нефтегазовой отрасли в целом, так и свои собственные. На сегодняшний день ПАО «НК «Роснефть» разработано более 800 технологий – защищенных объектов интеллектуальной собственности.

В текущий момент более 20 тыс. высококвалифицированных сотрудников работает в 34 научно-технологических центрах ПАО «НК «Роснефть». Также 44 центра компетенций по наукоемким тематикам функционирует на базе технологического кластера Компании. Программа инновационного развития на 2020–2024 годы, ориентированная на достижение стратегических целей и утвержденная Советом директоров Компании, регламентирует инновационную деятельность ПАО «НК «Роснефть». Программа учитывает стратегические

приоритеты Компании: устойчивый рост, социальная ответственность, инновации, прозрачность и эффективность.

1.4.3 Зарубежные активы ПАО «НК «Роснефть»

Компании «Роснефть» принадлежат доли в ряде перерабатывающих активов Германии, Индии, Белоруссии.

В Белоруссии это 21% акций ОАО «Мозырский НПЗ», в Германии – долив трех НПЗ – MiRO, Bayernoil и PCK (от 24 до 54%), в Индии – доля 49% в НПЗ Вадиар, одном из крупнейших НПЗ в стране. На долю ПАО «НК «Роснефть» на заводах Германии в 2020 году пришлось 11,82 млн. тонн нефти, мощность первичной переработки НПЗ Вадиар составляет 20 млн. тонн в год. [75]

Китайско-российская Восточная нефтехимическая компания

Компании «Роснефть» принадлежит 49% Компании с ограниченной ответственностью «Китайско-российская Восточная нефтехимическая компания» («Petro China-Rosneft Orient Petrochemical Company Ltd.»). 51% владеет Китайская Национальная Нефтегазовая Корпорация. Проект реализуется в промышленной зоне Наньгань г. Тяньцзинь и представляет собой нефтеперерабатывающий и нефтехимический комплекс, мощность которого по первичной переработке достигнет 16 млн. тонн в год с глубиной нефтепереработки свыше 95%.

Проект строительства нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса в г. Тубан, Индонезия

В 2017 году было создано совместное предприятие «PT Pertamina Rosneft Pengolahan Petrokimia». Доля ПАО «НК «Роснефть» составила 45%, Pertamina – 55%. Цель предприятия – проектирование и, в дальнейшем, строительство нового нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса в г. Тубан, который находится в провинции Индонезии Восточная Ява. Планируемые объемы

первичной переработки нефти – 15 млн. тонн в год. Комплекс будет производить продукты нефтехимии для внутреннего рынка Индонезии и обеспечивать моторными топливами рынки востока о. Ява и региона Нуса Тенгара. Разработка ТЭО проекта была завершена в 2018 году, изучены возможности проектного финансирования. В 2019 г. началось базовое и расширенное базовое проектирование (этапы BED/FEED). Результаты проектных работ станут основой для принятия партнерами инвестиционного решения о начале строительства в 2022 г. [16]

Нефтеперерабатывающие активы в Германии

ПАО «НК «Роснефть» владеет частями трех НПЗ Германии: РСК Schwedt – 54,17%, Bayernoil – 25%, MiRO – 24%. Общий объем переработки составляет 12,5 млн. тонн в год. Таким образом, компания владеет более чем 12% нефтеперерабатывающих производственных ресурсов страны. Глубина переработки 91%, выход светлых нефтепродуктов – 81,8%. Индекс Нельсона – 9,0. Существенно усилить позиции ПАО «НК «Роснефть» на рынке нефтепродуктов позволила реорганизация компании RuhrOelGmbH (ROG).

ОАО «Мозырский НПЗ»

В Беларуси 21% акций Мозырского нефтеперерабатывающего завода принадлежит ПАО «НК «Роснефть» (через ПАО «НГК «Славнефть»). В 2017 году мощности переработки нефтяного сырья, приходящиеся на Компанию, составили 2,1 млн. тонн, включая 0,25 млн. тонн в рамках давальческой схемы. На 2022 год запланирован ввод в эксплуатацию строящейся установки гидрокрекинга тяжелого нефтяного остатка.

Нефтеперерабатывающие активы в Индии

В 2017 году «Роснефть» совершила покупку 49,13% доли компании Essar Oil Limited (EOL) в г. Вадиар, Индия. EOL является современным НПЗ, перерабатывающим как тяжелые, так и сверхтяжелые сорта нефти (пропорции таких сортов в переработке сырой нефти – более 90% при общих объемах переработки 20 млн. тонн в год). Индекс сложности Нельсона составляет 11,8. [105]

1.5 Состояние и перспективы развития НПЗ ПАО «ЛУКОЙЛ»

«ЛУКОЙЛ» в полной мере выполнил задачу, поставленную в рамках соглашений, заключенных с государством, заключающуюся в модернизации объектов нефтепереработки [64].

В составе ПАО «ЛУКОЙЛ» в России четыре НПЗ, и два мини-НПЗ. Суммарный объем переработки нефти в 2020 году составил 40,1 млн. тонн в год. Сокращение объема переработки по сравнению с предыдущим годом составило 9,2%. Обобщенные средние показатели по НПЗ: глубина переработки – 91,4%, выход светлых нефтепродуктов – 70,3%, индекс Нельсона – 9,1.

Показатели эффективности и технологический уровень мощностей заводов ПАО «ЛУКОЙЛ» превосходят среднероссийский уровень и не уступают европейским конкурентам. Современные конверсионные и облагораживающие мощности позволяют производить широкий ассортимент качественных нефтепродуктов.

На предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» планируется строительство новых производственных мощностей глубокой переработки. В рамках заключенного с Министерством энергетики РФ соглашения ПАО «ЛУКОЙЛ» до 1 января 2031 года получает господдержку в виде инвестиционной надбавки к возвратному акцизу на нефтяное сырье. По итогам соглашения на Нижегородском НПЗ будет построен Комплекс переработки нефтяных остатков, в состав которого будут входить:

- комбинированная установка гидроочистки бензина и дизтоплива мощностью 1 500 тыс. тонн в год;
- установка замедленного коксования с объемом производства 2,1 млн. тонн в год;
- установка получения элементарной серы (81 тыс. тонн в год) и серной кислоты;
- газофракционирующая установка мощностью 425 тыс. тонн в год;

- блок производства водорода мощностью 50 000 нм³/ч.

В настоящее время уже установлено основное оборудование длительного цикла изготовления, осуществляются техническая обвязка оборудования, монтаж внутриплощадочных трубопроводов. Комплекс планируется ввести в эксплуатацию в 2022 г. Его запуск позволит уменьшить объем производства топочного мазута на Нижегородском НПЗ на 2,6 млн. тонн в год, повысить объемы производства дизельного топлива Евро-5 на 0,7 млн. тонн в год. Благодаря увеличению мощности вторичной переработки и оптимизации загрузки завода глубина переработки нефти составит 97%, средний уровень выхода светлых нефтепродуктов увеличится более чем на 10% и составит 74%. В целом по ПАО «ЛУКОЙЛ» в результате реализации проекта ожидается сокращение выпуска мазута до 4% и рост среднего выхода светлых нефтепродуктов до 75%. На реализацию проекта Компания до 2031 года получит более 70 млрд. руб. субсидий по программе стимулирования инвестиций в заводы с потенциалом увеличения глубины переработки, что компенсирует большую часть затрат. Основными видами продукции комплекса замедленного коксования станут прямогонный бензин, дизельное топливо, газовые фракции, вакуумный газойль и кокс. Сырьем послужат тяжелые остатки нефтепереработки.

В 2021 году была запущена установка изомеризации ПЕНЕКС расчетной мощностью по сырью 800 тыс. тонн в год. На ней с использованием технологии низкотемпературной изомеризации получают высокооктановый компонент товарного бензина путем переработки легкой бензиновой фракции. Следующий этап модернизации нижегородского НПЗ предполагает ввод установки глубокой переработки нефти. Объем инвестиций в этот проект составляет 100 млрд. руб. В июле введена в строй установка по производству битумов. Подготовлены площадки под создание производств полиэтилена и полипропилена мощностью 500 тыс. тонн в год. Эта продукция будет производиться из полуфабрикатов, производимых на этом же НПЗ.

ПАО «Лукойл» в 2021 г. начато строительство комплекса по производству полипропилена (который станет крупнейшим интегрированным в

нефтеперерабатывающий завод на территории России) в городе Кстово на территории Нижегородского НПЗ. В качестве сырья будет использоваться пропилен с двух установок каталитического крекинга, находящихся в процессе модернизации, суммарная производительность установок – 4 млн. тонн в год. Запуск комплекса в эксплуатацию позволит получать суммарно около 500 тыс. тонн различных марок полипропилена. Вложенные в нефтехимию средства дают не менее чем четырехкратный мультипликативный эффект в смежных отраслях экономики. Продукция нового комплекса будет пользоваться спросом как внутри страны, так и за рубежом. Введение комплекса в эксплуатацию вносит значительный вклад в российскую промышленность, позволяет сделать шаг в сторону импортозамещения гомополимерных марок полипропилена.

Также строительство комплекса станет стимулом для производителей готовой пластиковой продукции, которые традиционно сконцентрированы в европейской части страны.

«Лукойл» – один из крупнейших в России производителей полиэтилена высокой плотности и полипропилена. Производственные мощности расположены в Ставропольском крае на заводе «Ставролен» г. Буденновск.

Волгоградский НПЗ

Основные конверсионные процессы Волгоградского НПЗ – это гидрокрекинг (67 тыс. баррелей в сутки) и коксование (две установки мощностью 24 тыс. баррелей в сутки). В 2019 году начато производство соответствующего правилам МАРПОЛ судового топлива (мазута) с низким содержанием серы. В 2020 году на базе комплекса производства высокоиндексных масел введены в эксплуатацию установки деасфальтизации и фракционирования остатка гидрокрекинга.

Пермский НПЗ

К числу основных конверсионных процессов на Пермском НПЗ относятся установки гидрокрекинга T-Star мощностью 65,2 тыс. баррелей в сутки, коксования (56,0 тыс. баррелей в сутки) и каталитического крекинга (9,3 тыс. баррелей в сутки). В 2015 году был осуществлен переход на безмазутную схему с

одновременным увеличением выхода светлых нефтепродуктов, ставший возможным благодаря вводу в эксплуатацию Комплекса переработки нефтяных остатков.

В конце 2023 года на площадке «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» планируется начать строительство комплекса глубокой переработки углеводородов (FCC). Завершение строительства и ввод в эксплуатацию запланированы на 2026 год. На реализацию проекта выделены инвестиции в размере 115 млрд. рублей. Планируется, что в состав комплекса войдут установки производства МТБЭ, алкилирования, каталитического крекинга, гидроочистки бензина каталитического крекинга. Среди целей строительства комплекса – расширение производства высокооктановых автомобильных бензинов и обеспечение нефтехимических производств «Лукойла» пропиленом полимеризационной чистоты. Планируемая производительность комплекса FCC по гидроочищенному вакуумному газойлю составит 1,9 млн. тонн в год.

ПАО «Лукойл» в рамках соглашения с Минэнерго начало строительство на Пермском НПЗ комплекса каталитического крекинга пропилена. Компания до 2030 включительно года получает господдержку в виде инвестиционной надбавки к возвратному акцизу на нефтяное сырье. Проектная производительность комплекса будет на уровне 1,8 млн. тонн пропилена в год. Особенностью производства будет высокий регулируемый выход пропилена. Комплекс будет содержать установки каталитического крекинга пропилена и производства компонентов бензина с высоким октановым числом[65].

Ухтинский НПЗ

Конверсионные процессы на Ухтинском НПЗ представлены установкой висбрекинга мощностью 14,1 тыс. баррелей в сутки. В 2012 году на установке гидроочистки дизтоплива ГДС-850 проведено техническое перевооружение реакторного блока. В 2013 году, после реконструкции, увеличившей мощность вакуумного блока до 2 млн. тонн в год, введена в эксплуатацию установка АВТ. Построен узла слива газового конденсата. Техническое перевооружение Ухтинского НПЗ также продолжалось в 2014–2015 гг.

В производстве масел в ПАО «ЛУКОЙЛ» участвует 8 собственных производственных площадок, 25 привлеченных заводов, 2 совместных предприятия. На Волгоградском и Пермском НПЗ организовано производство масел полного цикла, на заводе в г. Тюмень – смешение масел. Волгоградское предприятие ИНТЕСМО (совместное с ОАО «РЖД») занимается производством смазок. Кроме того, у ПАО «ЛУКОЙЛ» есть мини-НПЗ в Урале и Когалыме.

НПЗ ПАО «Лукойл» за рубежом

НПЗ в Плоешти, Румыния

Нефтеперерабатывающий завод топливного профиля, мощность 2,7 млн. тонн/год. Конверсионные процессы представлены установками коксования (10,5 тыс. баррелей в сутки) и каталитического крекинга (18,5 тыс. баррелей в сутки).

НПЗ в Бургасе, Болгария

Нефтеперерабатывающий завод топливно-нефтехимического профиля, мощность 7 млн. тонн/год. Основные конверсионные процессы реализуются на установках: гидрокрекинга гудрона мощностью 39,0 тыс. баррелей в сутки, висбрекинга (мощностью 26,4 тыс. баррелей в сутки), каталитического крекинга (37,1 тыс. баррелей в сутки).

Компания Lummus Technology (США) объявила о подписании с компанией Lukoil Burgas («Лукойл Бургас», входит в ГК ЛУКОЙЛ) контракта на строительство нефтехимического предприятия по выпуску полипропилена по технологии Novolen® мощностью 280 тыс. тонн в год.

НПК ISAB, Италия

Перерабатывает нефть различных сортов, а также прямогонный мазут, мощность 14 млн. тонн/год. Конверсионные процессы – висбрекинг и термокрекинг (99 тыс. баррелей в сутки), гидрокрекинг (90 тыс. баррелей в сутки), каталитический крекинг (38 тыс. баррелей в сутки).

НПЗ ZEELAND, Голландия

Мощность по нефти 3,6 млн. тонн/год. Доля ЛУКОЙЛа в СП по управлению НПЗ – 45%. Основные конверсионные процессы – установка гидрокрекинга (74 тыс. баррелей в сутки).

1.6 Состояние и перспективы развития НПЗ ПАО «Газпром»

Третье место по объему переработки нефти и газового конденсата занимает ПАО «Газпром нефть». Компании принадлежат Московский и Омский нефтеперерабатывающие заводы. Глубина переработки нефти на заводах ПАО «Газпром нефть» составляет 86,4%, выход светлых нефтепродуктов – 66,8% (по данным на 2020 год). Объем нефтепереработки на предприятиях, принадлежащих компании, достигает 34 млн. тонн в год.

В марте 2021 г. ПАО «Газпром нефть» заключило с Минэнерго РФ инвестиционные соглашения по строительству комплексов глубокой переработки нефти (КГПН) на Омском и Московском НПЗ с совокупным объемом инвестиций 700 млрд. руб. до 2025 г. КГПН на Омском НПЗ готовится к запуску, на Московском НПЗ проект КГПН вступил в активную фазу строительства в сентябре 2021 г. По итогам года ПАО «Газпром нефть» показывает комплексный рост, демонстрирует высокие показатели роста финансовых показателей и уровня возврата на вложенный капитал среди компаний отрасли, вносит значительный вклад в развитие новых технологий. В 2022 году финансирование инвестиционной программы составит более 500 млрд. руб., объем инвестиций вырастет на 10%.

Перерабатывающий комплекс Группы «Газпром» состоит из мощностей по нефтепереработке ПАО «Газпром нефть», заводов по переработке газа и газового конденсата, относящихся к ПАО «Газпром». В составе Группы также находится один из крупнейших в стране комплекс нефтепереработки и нефтехимии – ООО «Газпром нефтехим Салават». Принадлежащие «Газпром нефть» нефтеперерабатывающие заводы также проходят модернизацию, с упором на увеличение объема выпуска качественных топлив для отечественного рынка: бензина, дизельного топлива, керосина.

В 2011 году начата масштабная модернизация Московского НПЗ с целью внедрения лучших стандартов производства и экологической безопасности. На

МНПЗ завершено строительство и произведен запуск двух установок: установки изомеризации легкой нефти с предварительной гидроочисткой сырья, которая выпускает компонент бензинов с высоким октановым числом и низким содержанием серы; а также установки гидроочистки бензина каталитического крекинга, на которой, почти без потерь в октановых характеристиках, из бензина каталитического крекинга удаляется сера. С целью снижения содержания серы в гидроочищенном продукте была проведена реконструкция установки ЛЧ-24-2000 (гидроочистка дизельного топлива).

В 2015 году запущен новый объект – газодифракционирующая установка (ГФУ-2), на установке проводится ректификация побочных углеводородных газов, образующихся на других установках завода. На МНПЗ стал возможным выпуск бутана, изобутана, пропана – востребованных топливных газов. В 2013 году, с двухлетним опережением нормативных требований, был реализован полный переход на выпуск экологичного топлива класса Евро-5. Полный запрет на оборот всех видов топлива ниже класса Евро-5 в России был введен в 2016 году: для дизельного топлива – 1 января, для бензина – 1 июля. Готовность Московского НПЗ снабжать топливом класса Евро-5 рынок столичного региона сделала возможным переход Москвы на бензин Евро-5 уже 1 января 2016 года. В 2020 году в рамках модернизации был запущен высокотехнологичный комплекс нефтепереработки «Евро+», взамен 5 установок предыдущего поколения. Производительность объекта составляет более половины от общей производительности завода: мощность комплекса по нефти – 6 млн. тонн в год. Комплекс позволил увеличить объемы производства и уменьшить негативное влияние на окружающую среду на 11%. Это современный комплекс с повторным использованием тепла и жесткой интеграцией технологических потоков. Запуск комплекса позволил повысить объемы выпуска авиакеросина на 100%, дизельного топлива – на 40%, бензина – на 15%. На Московском нефтеперерабатывающем заводе организован выпуск судового топлива с низким содержанием серы (менее 0,5%), которое может использоваться как внутри страны, так и на международных транспортных маршрутах[97].

В рамках модернизации на Московском нефтеперерабатывающем заводе с целью увеличения глубины переработки намечено построить комплекс глубокой переработки нефти (КГПН), в состав которого будет входить установка замедленного коксования (производительностью 2,4 млн. тонн в год), а также установка гидрокрекинга вакуумного газойля (2 млн. тонн в год). КГПН будет строиться по технологии Shell, а не Chevron, в отличие от Омского НПЗ. Таким образом, для реализации одного и того же процесса могут быть использованы разные проекты если конфигурации НПЗ или задачи производства отличаются. Увеличенный выход керосина и возможность выработки зимнего дизельного топлива стали главными критериями выбора технологии вследствие того, что основным продуктом Московского НПЗ является реактивное топливо. Ведутся строительные работы на площадке секции замедленного коксования на блоке производства водорода и секции гидрокрекинга комплекса глубокой переработки нефти Московского НПЗ «Газпром нефти». В реализации масштабного проекта глубокой переработки нефти стоимостью более 20 млрд. рублей участвуют ведущие компании из России, Соединенных Штатов Америки, Китая, Южной Кореи, Испании, Италии, Турции. Завершение проекта запланировано на 2025 год [6].

Московский НПЗ «Газпром нефти» получит современное крупногабаритное оборудование для строящейся секции гидрокрекинга от Ижорских заводов в Санкт-Петербурге. Общий вес конструкций – 1,7 тыс. тонн, высота – более 50 м.

На Омском НПЗ планируют построить новую установку ЭЛОУ-АВТ, которая в перспективе станет одной из самых крупных в России. Проектная мощность по нефти – 8,4 млн. тонн в год, 1,2 млн. тонн в год по стабильному газовому конденсату. Помимо этого, строятся комплекс глубокой переработки нефти и установка замедленного коксования.

Новый комплекс ЭЛОУ-АВТ будет состоять из шести секций, и включать блок переработки стабильного газового конденсата. После увеличения объема переработки стабильного газового конденсата (СГК) и направления дополнительных объемов СГК на выпуск авиакеросина, дизельного топлива и

бензина экологического стандарта Евро-5, шесть старых установок первичной переработки нефти будут выведены из технологической цепочки Омского НПЗ.

Второй этап модернизации Омского НПЗ – это строительство комплекса глубокой переработки нефти (КГПН). КГПН Омского НПЗ включает процессы гидрокрекинга, получения серы и водорода. Образующей является установка гидрокрекинга производительностью 2 млн. тонн в год, построенная по лицензии Chevron. Установка может работать в топливном режиме с конверсией не менее 99%, а также в масляном режиме, в котором конверсия составляет 87,5%. Это дает ОНПЗ гибкость, что полезно в текущей экономической ситуации. Экономическая эффективность комплекса основана на высоком выходе (не менее 75%) дизельного топлива и керосина, удовлетворяющих современным экологическим требованиям. Комплекс гидроизодепарафинизации (ГИДП) на Омском заводе смазочных материалов может использовать продукцию КГПН для производства базовых масел второй и третьей групп.

Будет построена водородная секция мощностью 100 тыс. м³ в час, которая будет снабжать сверхчистым водородом (чистота 99,9%) гидрокрекинг и ГИДП.

На Омском НПЗ вступили в строй установки гидроочистки и депарафинизации, по производству дизельного топлива с низкотемпературными свойствами, соответствующего стандартам Евро-5. При возведении технологического объекта были использованы передовые технологии и оборудование российских поставщиков из Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Волгограда. Инвестиции ПАО «Газпром нефть» в проекты модернизации превышают 400 млрд. рублей. Была проведена модернизация установки замедленного коксования, расположенной на территории Омского НПЗ, в результате чего запущено первое в России производство игольчатого кокса. Игольчатый кокс – стратегически важное сырье, используемое в различных отраслях промышленности – атомной, космической, металлургической, химической.

«Газпром нефть» – первая отечественная компания, организовавшая производство безопасных экологичных пластификаторов на территории России.

Пластификаторы не уступают по качеству европейским аналогам, производятся с использованием отечественных технологий и из российских компонентов. В проект по модернизации установки для выпуска пластификатора на Омском заводе смазочных материалов «Газпромнефть – СМ» мощностью 17 тыс. тонн в год «Газпром нефть» инвестировала более 400 млн. рублей.

В 2019 году объем переработки на совместном предприятии «Газпром нефти» и Роснефти «Славнефть-ЯНОС» снизился на 0,6 млн. тонн по сравнению с предыдущим годом и составил 15,1 млн. тонн, что на 100 тыс. тонн больше установленной годовой мощности завода.

В рамках соглашения о строительстве комплекса глубокой переработки между «Газпром нефтью» и Роснефтью на 2024 год запланировано завершение строительства установки гидроочистки дизельного топлива (производительностью 2,1 млн. тонн в год), а также установки замедленного коксования (3,4 млн. тонн в год). Также будут представлены процессы получения водорода и серы.

На 2022 год с целью повышения производительности на 29% намечена реконструкция ВТ-6 – установки вакуумной перегонки мазута, планируется повышение уровня производительности до 6,2 млн. тонн в год.

Строительство новых мощностей совместно с модернизацией действующих установок позволит увеличить выход светлых нефтепродуктов с 54,5% до 73%, глубину переработки – с 65,4% до 97%. В 2021 г. в ООО «Газпром нефтехим Салават» пустили комплекс каталитического крекинга мощностью 1 095 тыс. тонн/год по сырью [108].

На территории России строятся заводы по переработке газов, потенциально одни из самых мощных в мире. Строящийся на Дальнем Востоке Амурский газоперерабатывающий завод будет лидером по производству гелия. Комплекс по переработке этансодержащего газа и производству сжиженного природного газа в порту Усть-Луга Ленинградской области станет крупнейшим в Северо-Западной Европе комплексом по производству СПГ [108].

1.6.1 Производство катализаторов на предприятиях «Газпром нефть»

Одним из важнейших направлений стратегического развития наукоемких отраслей в России является разработка технологий производства катализаторов нефтепереработки. Современные катализаторные производства необходимы для производства на территории России востребованных на внутренних и внешних рынках продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Опыт производства катализаторов на собственных мощностях позволяет «Газпром нефть» создать современную исследовательскую и производственную базу. Также компания имеет возможности по финансированию крупных инвестиционных проектов, получению референций на своих собственных НПЗ.

В 2019 году в Омске в рамках национального проекта началось создание современного комплекса, на котором будут разрабатываться и производиться катализаторы новейшего поколения. В проект инвестировано свыше 30 млрд. рублей. 90% необходимого технологического оборудования уже закуплено, возводятся основные производственные объекты, завершено строительство объектов инженерной и научной инфраструктуры, включая уникальный отраслевой центр развития катализаторных технологий. Запланированных объемов производства (15 000 тонн в год катализатора крекинга, 2 000 тонн в год катализатора гидрокрекинга, 4 000 тонн в год катализатора гидроочистки) достаточно, чтобы не только удовлетворить потребности отечественного рынка, но и направить часть продукции на экспорт. В области разработки технологий производства катализаторов «Газпром нефть» сотрудничает с ведущими отечественными научными институтами. На собственные технологии компании, которые планируется использовать на строящемся производстве, получено более 70 патентов. Катализаторы будут производиться из легкодоступного отечественного сырья, что обеспечит ресурсную и технологическую независимость производства.

На Омской производственной площадке «Газпром нефть» организован выпуск катализаторов крекинга, разработанных совместно с Центром новых

химических технологий Института катализа СО РАН. Катализаторы уже эксплуатирует ряд российских нефтеперерабатывающих заводов, причем отмечено повышение экономической эффективности НПЗ после перехода с зарубежных аналогов: катализаторы крекинга «Газпром нефть» обеспечивают повышенный выход нефтепродуктов, демонстрируя стабильную работу в процессе.

Идет непрерывный процесс совершенствования технологий: за последние годы найдено новое связующее для состава композиции, усовершенствован процесс подготовки алюминий содержащего компонента, в процесс синтеза ключевого компонента катализатора – цеолита – добавлена стадия ионного обмена. Новое поколение катализаторов крекинга обладает оптимизированными физико-химическими характеристиками и повышенной термической стабильностью. Сравнительные испытания в независимом центре CPERI в Греции (на пилотной установке крекинга), в которых участвовал катализатор одного из ведущих импортных поставщиков, подтвердили эффективность катализатора крекинга производства «Газпром нефть».

Благодаря использованию новых марок катализаторов крекинга на производствах увеличился выход ценных углеводородов C_3 - C_4 , бензина (у которого также повысилось октановое число), вырос показатель конверсии сырья.

1.6.2 Катализаторы гидропроцессов

В состав основного производства будущего завода «Газпром нефти» входят катализаторы гидроочистки и гидрокрекинга. Омское производство катализаторов призвано удовлетворить растущую потребность отечественной отрасли в катализаторах гидрокрекинга.

Спрос на катализаторы гидрокрекинга быстро растет как в России, так и за рубежом. К 2025 году в России ожидается более чем двукратный рост производственных мощностей гидрокрекинга – с 19,8 до 45,4 млн. тонн в год – за счет запуска 12 новых установок.

В России восстановление активности катализаторов гидроочистки впервые было осуществлено компанией «Газпром нефть», что позволило снизить затраты НПЗ на покупку свежего катализатора. В зависимости от типа очищаемого сырья восстановленный катализатор показывает эффективность работы от 95% до 100% [60].

«Газпромнефть – Каталитические системы» – специализированное предприятие компании – ведет строительство катализаторного производства, куда войдет Омский «Селектум» – первый в России и СНГ научно-исследовательский центр испытания катализаторов. Сам центр уже начал работу.

1.6.3 Международные проекты

Компания «Газпром нефть» ведет свою деятельность не только в России, но и на международных рынках.

«Газпром нефть» владеет 56,15% акций энергетической компании «Нефтяная индустрия Сербии» (НИС), это крупнейший актив ПАО «Газпром нефть» за рубежом. «Нефтяная индустрия Сербии» – один из самых крупных работодателей в стране и крупнейший налогоплательщик Сербии, ежегодно пополняющий бюджет страны более чем на 1 млрд. евро, тем самым формируя 13-15% бюджета. В 2020 году НИС стала одним из самых эффективных предприятий Европы вследствие успешного завершения второго этапа модернизации, в ходе которого был построен новый технологический комплекс «Глубокая переработка». Ядро комплекса – установка замедленного коксования, на реализацию проекта строительства которой, с необходимой инфраструктурой, вложено более 300 млн. евро [10].

На период до 2023 года запланировано завершение еще двух крупных проектов, результатом реализации которых станет существенное расширение ассортимента выпускаемой на предприятии продукции. В результате реконструкции установки каталитического крекинга ожидается рост объемов производства пропилена с 8 до 18%. Второй перспективный проект – освоение

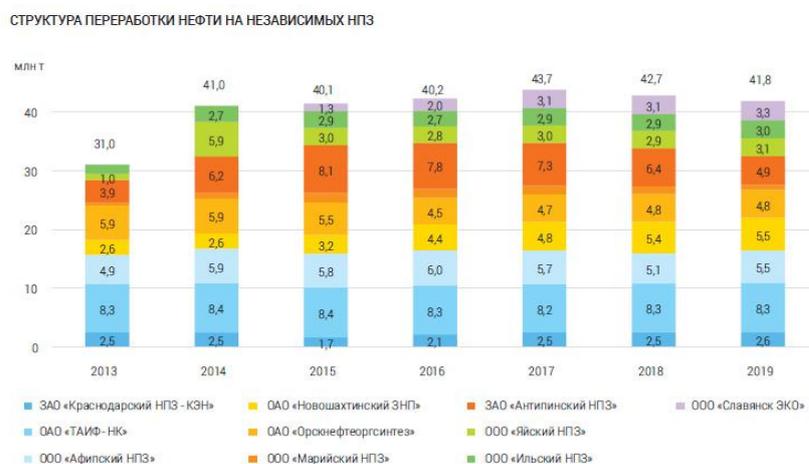
производства компонента биотоплива по примеру западноевропейских соседей, использующих биокомпоненты в моторном топливе.

Еще один крупный проект «Газпром нефти» – разработка месторождения Бадра в провинции Вассит на востоке Ирака. В Италии «Газпром нефть» владеет одним из крупнейших в Европе заводом по производству масел и смазок Gazpromneft Lubricants S.P.A. (г. Бари) производительностью 30 тыс. тонн масел в год, на котором производят премиальные смазочные материалы под брендом G-Energy.

1.7 Состояние и перспективы развития независимых НПЗ

Наиболее крупные НПЗ в этой группе – Антипинский ТАИФ-НК (8,4 млн. тонн), Афипский (6,3 млн. тонн), Ильский (6,3 млн. тонн), Яйский, «Славянск ЭКО». Средний выход светлых нефтепродуктов по независимым НПЗ – 54%.

Несмотря на то, что на большей части заводов за последние годы переработка либо возрасала, либо находилась на постоянном уровне, (Рисунок 1.7.1) в целом переработка независимыми НПЗ сокращается. При этом основной вклад в сокращение внесли два завода, ранее принадлежавшие группе NewStream: Антипинский НПЗ и Марийский НПЗ. С 2017 по 2019 годы переработка нефти сократилась на 1,9 млн. тонн, с 43,7 до 41,8 млн. тонн.



Источник: ИНГГ им. А.А. Трофимука СО РАН

Рисунок 1.7.1 – Структура переработки нефти на независимых НПЗ

В 2019 году наибольшее увеличение объемов переработки (0,4 млн. тонн) показал Афицкий НПЗ. По итогам года переработка составила 5,5 млн. тонн. В 2022 году, в рамках модернизации по соглашению, заключенному с Правительством РФ, запланирован запуск комплекса гидрокрекинга, что добавит к объемам переработки еще 2,5 млн. тонн в год.

Ряд независимых НПЗ (Афицкий, Новошахтинский, Антипинский, Марийский, Ильский, «Славянск ЭКО» и «Орскнефтеоргсинтез») в 2018 году заключил соглашение с Минэнерго. По условиям соглашения заводы получают инвестиционную надбавку к возвратному акцизу на нефтяное сырьё, в обмен на обязательства по строительству дополнительных мощностей по вторичной переработке нефти. К 2026 году планируется запустить в эксплуатацию 13 новых установок, что повысит средний выход светлых нефтепродуктов на независимых НПЗ с 54% до 75–80%. До 2030 года запланирован к реализации ряд других проектов.

Афицкий НПЗ за 2021 г. переработал 6688,6 тыс. тонн нефти, что на 39,8% больше, чем в 2020 г. В соответствии с инвестсоглашением с Минэнерго РФ планирует инвестировать в модернизацию нефтеперерабатывающего завода 50,4 млрд. рублей. Также инвестсоглашение предусматривает повышенный инвестиционный коэффициент (1,3) к обратному акцизу на нефтяное сырьё, что позволяет значительно сократить сумму уплачиваемых налогов. Власти Краснодарского края также подключились к проекту, подписав на Петербургском международном экономическом форуме меморандум с Афицким НПЗ. Проект модернизации нефтеперерабатывающего завода предполагает строительство двух крупных объектов вторичной переработки нефти. В 2022 году ожидается запуск установки гидрокрекинга производительностью 3 млн. тонн в год. В 2023 году будет завершено строительство установки замедленного коксования с гидроочисткой производительностью 1,6 млн. тонн год. Реализация проекта позволит повысить глубину переработки сырья с 77% до 98%, доля светлых нефтепродуктов (включая бензин Евро-5) составит 88%. Вакуумный газойль и мазут будут полностью исключены из структуры производства. Суммарные

мощности завода вырастут до 9 млн. тонн в год. ООО «Ойл Технолоджис» (входит в «Сафмар») приобрел завод в мае 2019 года. В этом же году к Афипскому НПЗ присоединился «Краснодарский НПЗ – Краснодарэконефть».

ПАО «Орскнефтеоргсинтез» – нефтеперерабатывающий завод, который выпускает более 30 различных видов различной продукции. Объемы переработки нефти – более 6 млн. тонн в год. Технологические процессы НПЗ позволяют производить более 30 видов продукции. В 2021 г. объем переработки нефти составил 4 млн. 472,5 тыс. тонн, что на 14,3% больше, чем в 2020 г. В настоящее время на Орском НПЗ реализуются проекты модернизации, призванные обеспечить повышение прибыльности и конкурентоспособности предприятия, в частности, ведется строительство комплекса замедленного коксования. Комплекс будет включать установки гидроочистки дизельного топлива и замедленного коксования. Проект находится в активной стадии: идут процессы по контрактации оборудования, начаты строительные-монтажные работы.

В 2020 г. в рамках 5-го пускового комплекса началось строительство Комплекса замедленного коксования (КЗК), в который планируется проинвестировать более 40 млрд. рублей.

Модернизация Ильского НПЗ. Ильский НПЗ – это шесть технологических установок первичной переработки нефти общей мощностью 6,6 млн. тонн. В 2021г. объем переработки нефти составил 4 млн. 817,7 тыс. тонн, что на 65,1% больше, чем в 2020 г. В настоящее время на Ильском НПЗ строится комплекс по производству автобензинов и ароматических углеводородов, который позволит выпускать востребованные на Кубани высокооктановые бензины. На следующем этапе будет возведен комплекс депарафинизации и гидроочистки дизельного топлива, на котором будет производиться летнее и зимнее дизельное топливо класса Евро-5. Глубина переработки сырья составит более 95%, а индекс сложности Нельсона – 8,81. Общая сумма инвестиций достигнет 57 млрд. руб.

Антипинский НПЗ. Нефтеперерабатывающий завод в Антипино (с установленной мощностью 9 млн. тонн). Антипинский нефтеперерабатывающий завод был выкуплен компанией «Русинвест» за 110,8 млрд. руб. Антипинский

НПЗ несколько месяцев (до июля 2019 года) не работал вследствие отсутствия финансирования, но компания «Сокар Энергоресурс» возобновила работу НПЗ по давальческой схеме.

Яйский НПЗ. Яйский НПЗ – нефтеперерабатывающий завод топливного профиля с глубиной переработки нефти 76%, функционирующий с 2013 г. Установка ЭЛОУ АТ на Яйском НПЗ работает с 2013 года, блок вакуумной перегонки мазута – с 2018 года. Расчетная мощность блока вакуумной перегонки мазута – 1,6 млн. тонн в год.

В 2021 г. объемы нефтепереработки составили 2 млн. 881 тыс. тонн, что на 5,2% больше, чем в 2020 г. В 2021 году введена в эксплуатацию установка УК-1, задачей которой является переработка прямогонных бензиновых фракций, проектная мощность по бензину стандарта Евро-5 – до 700 тыс. тонн в год.

Объем инвестиций в модернизацию Яйского НПЗ к 2021 г. составил 54 млрд. руб. (из них на 2-ю очередь строительства – 30 млрд. руб.). В планах третья очередь, реализация которой позволит увеличить объемы переработки с 3,3 до 4,5 млн. тонн в год. В дальнейших планах – увеличение глубины переработки до 93% и мощности по нефтепереработке до 6 млн. тонн в год.

Компания АО «Нефтехимсервис» приняла решение построить третью очередь производства на Яйском нефтеперерабатывающем заводе, благодаря которой объем переработки на заводе вырастит с 3,3 до 4,5 млн. тонн. А ещё здесь начнут производить дизельное топливо для работы в условиях низких температур. Всё это планируют сделать к 2026 году. На реализацию этого проекта потребуется порядка 70 млрд. рублей инвестиций. В рамках третьей очереди на Яйском НПЗ будет создан комплекс депарафинизации мощностью 2,6 млн. тонн в год, а также установки замедленного коксования производительностью 1,3 млн. тонн в год. Это позволит увеличить мощность предприятия и глубину переработки нефти с 76% до 93%.

ООО «Производственное объединение Киришинефтеоргсинтез» (ООО «КИНЕФ») – одна из самых крупных нефтеперерабатывающих экспортно-ориентированных компаний топливно-нефтехимического направления.

Производительность по сырью 21 млн. тонн в год. В 2018 г. введен комплекс производства высокооктановых бензинов ЛК-2Б [81].

ОАО «ТАНЕКО». Мощности компании «ТАНЕКО» по переработке нефтяного сырья в 2021 году достигли 12,5 млн. тонн (рост на 10% по сравнению с предыдущим годом), производство нефтепродуктов –12,9 млн. тонн (рост на 14%). 5,8 млн. тонн составляет доля дизельного топлива, 1,5 млн. тонн – автобензина. На протяжении последних лет ОАО «ТАНЕКО» постоянно увеличивает долю переработки нефти в своих процессах. За четыре года отношение объема переработки к общему объему добываемой нефти выросло с 27% до 45%. Этот рост связан с повышающимся спросом на нефтепродукты на внутреннем рынке страны, а также с увеличением производственных мощностей компании в рамках воплощения инвестиционной программы. В 2021 году на ОАО «ТАНЕКО» пущены установки газодифракционирования (при ее строительстве использовано только российское оборудование), каталитической изодепарафинизации дизельного топлива, а также вторая установка замедленного коксования (УЗК-2). Общий объем инвестиций, выделенных на установки – 29,5 млрд. рублей.

Установка замедленного коксования позволит получать из тяжелых остатков переработки нефти дополнительные объемы нефтяного кокса и дистиллятных фракций. В результате запуска в эксплуатацию УЗК-2 производительность комплекса по перерабатываемому сырью повысилась до 15,96 млн. тонн в год, глубина переработки составила 99%. Установка построена в короткие сроки – за 2 года.

На установке изодепарафинизации дизельного топлива планируется получать экологичное арктическое дизельное топливо для эффективного использования в условиях низких температур.

Возведение новых установок, 95% оборудования на которых произведено в России, осуществлялось отечественными машиностроительными предприятиями.

В 2021 году пущены производства на ОАО «ТАНЕКО». ПАО «Татнефть» инвестировала только 2021 году в развитие завода 39 млрд. рублей.

В 2021 году пущено 7 установок. Теперь на предприятии 28 установок и порядка 30 видов востребованных нефтепродуктов.

Хотя в тендере участвуют иностранные компании с мировым именем, изготовление реакторов гидрокрекинга ПАО «Татнефть» заказала у российских машиностроителей – ПАО «Ижорские заводы», что позволило им приобрести уникальный опыт изготовления крупногабаритного оборудования по новейшей технологии. Реакторы изготавливаются из хром-молибден-ванадиевой стали, их диаметр – 5,18 метра, высота – 37,5 метра, толщина стенки – 290 мм, вес – 1 250 тонн. В России реакторы с подобными параметрами ранее никогда не производились. Одно из преимуществ комплекса «ТАНЕКО» перед площадками других компаний – это совмещение установки гидрокрекинга и производства базовых масел. Установку пустили за десять дней.

ПАО «Татнефть» и казахстанская национальная компания «КазМунайГаз» анонсировали совместное предприятие по производству бутадиеновых каучуков стоимостью \$1 млрд. Из сообщения пресс-службы «Татнефти», планируемая мощность предприятия – до 180 тысяч тонн бутадиена и бутадиеновых каучуков в год. Доля «КазМунайГаз» составляет 25%, а «Татнефти» – 75%. Пустить предприятие в работу планируют в 2026 году [27].

ПАО «СИБУР Холдинг» и АО «ТАИФ» заключили соглашение о создании «СИБУР Холдинг» крупнейшей нефтегазохимической компании России (и одной из наиболее крупных в мире). Планируется, что реализация инвестиционных проектов поможет объединенной компании войти в пятерку глобальных лидеров производства каучуков и полиолефинов. По итогам реализации инвестиционной программы ожидается создание условий для устойчивого развития отрасли, рост химического не сырьевого экспорта, увеличение объемов импортозамещения, открытие новых возможностей для решения вопросов экологии. Создание объединенной компании ПАО «СИБУР Холдинг» и АО «ТАИФ» усилит положение России на мировых химическом, нефтегазохимическом и нефтегазовом рынках за счет повышения производственной эффективности и эффекта масштаба повысит конкурентоспособность российской продукции, будет

способствовать повышению уровня обслуживания клиентов до мирового и совершенствованию процесса продаж [13].

Оценка суммарных мощностей объединенной компании: по восьми базовым полимерам мощности составят 70,7% от действующих в России или 5,7 млн. тонн в абсолютном выражении. Мощности СИБУР по базовым полимерам на текущий момент вдвое превосходят мощности ТАИФ: 3,9 млн. тонн в год на восьми производственных площадках мощностью против 2,2 млн. тонн в год на двух заводах («Казаньоргсинтез» и «Нижекамскнефтехим»). Слияние позволит достичь новой группе доли в 59,3% мощностей по выпуску полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), 80,8% по выпуску полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), 87,4% по выпуску полипропилена (ПП), 100% по выпуску линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП).

В ходе Петербургского международного экономического форума было объявлено о сотрудничестве между Группой ТАИФ и компанией Linde AG (Германия). ПАО «Нижекамскнефтехим» и Linde AG подписали контракт на строительство современного этиленового комплекса, использующего новейшие экологичные технологии. Плановая производительность комплекса – 600 тыс. тонн этилена в год. Строительные работы на площадке стартовали в марте 2020 года. ЭП-600 с годовым объемом переработки свыше 1,8 млн. тонн прямогонного бензина – первый и пока единственный в новейшей истории России, самый крупный комплекс жидкого пиролиза. В год, помимо 600 тыс. тонн этилена, здесь планируется производить: бензола – 250 тыс. тонн, пропилена – 273 тыс. тонн, бутадиена – 88 тыс. тонн, бутилен-изобутиленовой фракции – 64 тыс. тонн, фракции С-9 – 17 тыс. тонн, фракции С-5 – 65 тыс. тонн, метанводородной фракции – 350 тыс. тонн, смолы пиролиза – 93 тыс. тонн. После реализации программы «Нижекамскнефтехим» станет одной из крупнейших нефтехимических компаний в мире, где на одном комплексе будет производиться более 3,5 млн. тонн полимеров 331 наименований.

В октябре 2021 г. на нефтеперерабатывающем комплексе ОАО «ТАНЕКО» достигнут максимальный объем переработки нефти и выработки дизельного

топлива. В Татнефти планируют в ближайшем будущем отказаться от продажи сырой нефти и перейти на полную переработку всей добычи.

В 2021 г. Главгосэкспертиза РФ одобрила проект установки замедленного коксования (УЗК) на нефтеперерабатывающем комплексе ТАНЕКО мощностью 2млн. тонн/год по сырьевой смеси.

1.8 Развитие инновационных технологий переработки нефти

Состояние отечественной нефтеперерабатывающей отрасли требует дальнейшего развития технологий нефтепереработки.

Современные технологии увеличения интенсивности процессов прямой перегонки нефти были разработаны в ОАО «ВНИПИнефть». В частности, это достигается путем увеличения эффективности работы различного технологического оборудования, такого как теплообменников, колонн фракционирования, совершенствованием систем управления технологическими процессами. Появилась возможность получать вакуумные газойли с пониженным содержанием металлов и высокой температурой конца кипения.

Также к эффективным технологиям относится изменение размеров частиц, образующихся в процессе, а также структуры дисперсных систем: активация нефтяного сырья осуществляется при нахождении нужных способов и уровня воздействия на систему. Данный способ применим к использующим катализаторы, включая наноразмерные, процессам нефтепереработки[112]. Эти технологии предоставляют возможность увеличить выход и повысить качество производимого нефтепродукта, достичь значительного экономического эффекта при минимальных затратах. В настоящее время многими исследователями, включая Уфимский государственный нефтяной технический университет, Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, ведутся исследования в области технологии нефтяных дисперсных систем и фазовых переходов.

Основным процессом, позволяющим получить высококачественный компонент высокооктанового автомобильного бензина, одновременно обеспечивающим глубокую переработку нефтяного сырья, является процесс каталитического крекинга. В общем объеме переработки нефти доля каталитического крекинга составляет: для России – 10%, для стран ЕС – 15%, для Китая – 27%, для США – 35%. В процессе каткрекинга получается газ, из которого в дальнейшем можно получать алкилбензин, эфиры с высоким октановым числом, используемые в составе топлив, полипропилен.

В России был разработан современный процесс каталитического крекинга с использованием цеолитсодержащего катализатора, который прошел проверку на практике в ходе эксплуатации установок каталитического крекинга на нефтеперерабатывающих заводах России и Восточной Европы, среди которых Московский, Омский, Павлодарский и другие заводы. По данной технологии производятся высококачественные моторные топлива, при значительной глубине переработки нефти [113].

Группа проектных и научных организаций, включающая ОАО «ВНИПИнефть», Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти и Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, внедрила усовершенствованную технологию на установке производительностью 880 тыс. тонн в год, принадлежащей ОАО «ТАИФ-НК». Технология заключалась в переработке тяжелой нефтяного сырья и последующей очистке бензина каталитического крекинга от серы. Очистка бензина от серы проводилась отдельно для легкой и тяжелой фракций путем удаления меркаптанов и гидроочистки соответственно. Усилия ОАО «Газпромнефть» и Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН привели к масштабным применениям в гидропроцессах российских катализаторов крекинга: в настоящее время они составляют примерно половину рынка.

При положительной динамике разработки и внедрения отечественных технологий сохраняется зависимость нефтеперерабатывающей отрасли от импортных катализаторов. Доля иностранных катализаторов гидроочистки,

крекинга и гидрокрекинга за 2015–2021 годы составила более 80% в денежном выражении. Российские НПЗ нуждаются в импортных катализаторах на сумму около 9 млрд. руб. ежегодно.

В Таблице 1.8.1 приведен список ведущих зарубежных и российских компаний, которые разрабатывают и лицензируют современные технологии, направленные на переработку нефтяных остатков: гидрокрекинг, каталитический крекинг, производство битума, коксование.

Таблица 1.8.1 – Лицензиары технологий переработки нефти

Процесс	Лицензиары	
	Российские	Зарубежные
Каталитический крекинг вакуумного газойля	Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, ОАО «ВНИИ НП», Институт нефтехимического синтеза РАН,	Axens, CBI Lummus, KBR, Exxon Mobil, Shell, Stone & Webster, UOP, HaldorTopsoe
Каталитический крекинг нефтяных остатков	ОАО «ВНИПИнефть», Институт нефтехимического синтеза РАН	Shevron Lummus, IFP, KBR, UOP
Гидрокрекинг вакуумного газойля	-	ShevronLummus, Axens, UOP
Гидрокрекинг нефтяных остатков	Институт нефтехимического синтеза РАН	UOP, Axens, KBR, Shevron Lummus
Замедленное коксование	ГУП «Институт Нефтехимпереработки РБ»	CBILummus, Foster Wheeler, Conoco Philips
Непрерывное коксование	-	ExxonMobil
Производство смазочных масел III группы	-	ShevronLummus, ExxonMobil

В настоящее время потенциальное совершенствование технологии каталитического крекинга лежит в области совмещения нефтехимического и топливного процессов, переработки утяжеленной нефти и остатков.

Многообещающими разработками являются процесс Millisecond компании UOP и процесс Maxofin компании KBR. Также перспективными являются следующие отечественные разработки:

- технология производства добавок для катализаторов крекинга, включая оксиды редкоземельных элементов; добавки позволяют повысить октановое число, увеличить выход олефинов, избавиться от оксидов азота и серы;
- технология производства промоторов дожига оксида углерода;
- технология получения микросферических катализаторов крекинга; позволяет сократить использование редкоземельных элементов.

Присутствующие на рынке технологии гидропереработки с использованием стандартных катализаторов связаны с рядом негативных факторов: быстрая утрата работоспособности катализатора и активности его поверхности вследствие задерживания металлов, а также реакций коксования, низкий выход продукта, необходимость поддержания высокого давления водорода. Данные проблемы особенно характерны при переработке сырья с высоким содержанием металлов, асфальтенов, смолистых веществ.

В настоящее время для процессов гидрокрекинга наблюдается движение в сторону осуществления в движущемся трехфазном слое катализатора, что позволяет повысить выход жидких нефтепродуктов. Для гидропереработки гудрона и подобных видов сырья предлагается заменить обычные гетерогенные катализаторы подготовленными особым образом дисперсными системами наноразмерных катализаторов с осуществлением реакции в сларри-режиме. Уже разработаны инновационные каталитические системы, активный компонент в которых находится в виде дисперсий наночастиц [14, 57, 128]. Получение наноразмерных частиц катализатора происходит непосредственно в реакционной среде. Смолы и асфальтены, присутствующие в тяжелых фракциях нефти, становятся своеобразными стабилизаторами частиц катализатора. В атмосфере водорода в реакционной среде катализатор сохраняет стабильность длительное время.

Важным эффектом использования катализатора с наноразмерными частицами является повышение конверсии и снижение требуемого давления водорода при процессинге тяжелого нефтяного сырья – до 10 МПа. Также, помимо низкого давления, достоинствами наноразмерных катализаторов являются большая по сравнению с аналогами активность катализаторов при малых концентрациях (оптимальная концентрация – 0,05% масс.) и их долговременная стабильность.

Это дает преимущество перед созданными зарубежными организациями KBR, UOP, Eni процессами в сларри-режиме. До трех раз уменьшается содержание серы, в конечных продуктах почти нет металлов, изначально содержащихся в сырье (Таблица 1.8.2). Более 70% продуктов процесса имеют температуру кипения менее 350 °С. При отводе появляющихся в ходе реакции низкокипящих фракций коллоидная система, получаемая в процессе, сохраняет агрегационную устойчивость, что дает возможность направить ее на рецикл. Подход с использованием наноразмерных катализаторов может быть использован, помимо переработки гудрона, для переработки битума и тяжелой нефти с высокой вязкостью. Технология была отработана в ОАО «ЭЛИНП».

Таблица 1.8.2 – Показатели качества исходного сырья и продуктов гидроконверсии

Исходное сырье			Продукты гидроконверсии (НК–520 °С)		
Содержание металлов V/Ni, ppm	Плотность, кг/м ³	Содержание серы, % масс.	Содержание металлов V/Ni, ppm	Плотность, кг/м ³	Содержание серы, % масс.
216 / 56	1012,0	2,50	отс.	857,5	1,20
522 / 82	998,0	3,20	отс.	868,9	1,50
225 / 46	1013,0	4,08	отс.	856,2	1,60
170 / 52	933,0	5,30	отс.	878,0	2,20
400 / 100	1089,0	7,00	отс.	892,0	2,80

В углубляющих процессах особое место занимают технологии производства битумов, коксов и пеков – термические технологии конверсии тяжелого

нефтяного сырья[103]. Для получения долговечных, устойчивых к повышенным нагрузкам и жестким погодным условиям битумов разработаны новые процессы, в соответствии с которыми производимые битумы и их производные подвергаются модификации серой или полимерами. Наиболее высококачественные битумы по таким технологиям получены в ИНХП РБ и в РГУ нефти и газа.

В России важную роль играет производство экологичных автомобильных бензинов с высоким октановым числом. В текущее время ведется разработка технологии применения добавки ТАМЭ (трет-бутилэтиловый эфир) для повышения октанового числа, которая будет экологически более экологически безопасной, чем метил-трет-бутиловый эфир. Проект осуществляется ЗАО «САНОРС» при участии ПАО «НК «Роснефть», совместно с ПАО «ВНИИ НП», Российским государственным университетом нефти и газа и другими научно-исследовательскими институтами. По результатам проведенных исследований выяснилось, что, хотя для достижения необходимого октанового числа требуется значительное количество ТАМЭ по сравнению с МТБЭ (на 2–3% об.), использование ТАМЭ дает возможность получать больший объем высокооктанового топлива с низким давлением насыщенных паров.

На текущий момент топлива с МТБЭ в странах ЕС используются с ограничениями, в США полностью запрещены. Этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) является менее токсичным аналогом МТБЭ, и способен заменить его без потери экономической эффективности и снижения объемов производства, а также с сохранением прежнего уровня качества топлив. Регламентированный объем добавки в топлива этил-трет-бутилового эфира – до 15%. Получение этил-трет-бутилового эфира происходит в ходе реакции с участием изобутилена и этанола [46]. Организация производства ЭТБЭ может быть осуществлена в том числе путем модернизации существующих мощностей по производству МТБЭ. Достоинства этил-трет-бутилового эфира по сравнению с МТБЭ: хорошая биоразлагаемость в природе, большие безопасность и доступность биоэтанола в сравнении с метанолом.

В настоящее время в России отсутствует производство ЭТБЭ, однако присутствуют значительные мощности по производству МТБЭ. Поэтому актуальной является задача переориентирования производственных мощностей МТБЭ на этил-трет-бутиловый эфир, для решения которой требуются эффективные катализаторы, которые будут обеспечивать высокие технологические показатели процесса [12].

В научно-исследовательских организациях России ведутся работы по производству компонентов автомобильных топлив. В Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН предложен процесс алкилирования на твердом катализаторе с участием изобутана и бутенов. Процесс готов к опытно-промышленному внедрению. НПО «Нефтехим» был предложен уже применяемая на российских предприятиях технология изомеризации легких бензиновых фракций. Отечественные НПЗ используют стандартные процессы, основанные на применении серной кислоты или фтороводорода в качестве катализатора, что с экологической точки зрения является мало приемлемым. Институтом нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН предложен вариант использования в этом процессе гетерогенного катализатора (Таблица 1.8.3) [43, 111].

Таблица 1.8.3 – Сравнение процессов алкилирования

Показатель	Катализатор	
	H ₂ SO ₄	Гетерогенный
Расход катализатора, кг/т	30–50	0,2–0,3
Состав алкилата:		
фракция C5, % масс.	8,0	1,9
фракция C6, % масс.	6,5	2,4
фракция C7, % масс.	5,2	3,9
фракция C8, % масс.	72,9	87,9
фракции C9+, % масс.	7,4	3,9
Степень очистки, %	96	98
Негативное воздействие на окружающую среду	Высокое	Низкое

Качество продуктов алкилирования, получаемых в соответствии с предложенным процессом, превосходит традиционные аналоги. В технологии

используется реактор особой конструкции, обеспечивающий подачу сырья в пленочном режиме, в результате чего реализуется трехфазный режим процесса с пленочной фазой в пределах 50–1000 нм. Также в технологии используется гетерогенный цеолитсодержащий катализатор.

Катализатор может работать без деактивации не менее 48 часов, что было подтверждено испытаниями. Благодаря этому возможна многократная реактивация катализатора, что способствует успешному проведению процесса алкилирования.

Получаемый в процессе продукт с малым содержанием серы – идеальный компонент автомобильных бензинов, имеющий высокую стабильность и детонационную стойкость, обладающий значительными преимуществами перед изомеризатом. Он может производиться из газов пиролиза и каткрекинга, в нем отсутствуют арены и олефины.

В России проводятся исследования в области гидропроцессов производства керосинов, идет работа над развитием технологий производства дизельного топлива для использования в условиях низких температур. Путем гидропереработки были получены керосины, обладающие хорошими низкотемпературными характеристиками, в то же время имеющие высокие значения теплоты сгорания и плотности[115]. Эта технология переработки газойлей каткрекинга была внедрена в Ангарской нефтехимической компании, что позволило производить как компоненты дизельных топлив с низкой температурой застывания, так и керосины с высокой плотностью.

В настоящее время в нефтехимической области России наблюдаются относительно небольшие объемы производства, невысокий технический уровень, существенные ресурсоемкость и энергоемкость. Нефтехимия в отечественной промышленности занимает около 2%, для сравнения, в США она находится на уровне 25%, в Китае – 30%.

По этой причине Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, ОАО «НИПИгазопереработка», ОАО «ВНИПИнефть» и другие научно-исследовательские институты, большое внимание уделяют разработке новых

нефтехимических технологий. Одной из таких технологий стала технология производства из попутных газов аренов.

Институтом проблем химической физики РАН совместно с Институтом химической физики РАН был предложен процесс преобразования нефтезаводских, попутных и природных газов в формальдегид, метанол и другие оксигенаты. Кроме того, вместе с Институтом нефтехимического синтеза РАН разработана технология производства из природного газа этиленовых углеводородов [3, 5].

В Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН ведется разработка двух перспективных вариантов получения жидких нефтепродуктов из попутного газа. Один является альтернативной версией процесса Фишера-Тропша в сларри-режиме [67]. В этом процессе, аналогично процессу гидроконверсии тяжелых остатков, каталитически активные частицы катализаторов на основе железа или кобальта, размер которых составляет от десятков до сотен нм, образуются в процессе реакции. Наноразмерный эффект позволяет варьировать состав производимых продуктов и значительно увеличить производительность катализатора и всего процесса. Второй вариант позволяет получить бензин или легкий газовый конденсат из попутного газа и заключается в преобразовании синтез-газа в метиловый эфир и метиловый спирт, и производстве из них легких фракций, до 140 °С. Получение метилового эфира и метилового спирта происходит при давлении 5 МПа и температуре 220–280 °С. Применяемые катализаторы, изготавливаются из алюмосиликатного цеолита типа Zeolite Socony Mobil–5. Процесс обладает высокой гибкостью: можно получать продукты с различными характеристиками путем замены катализатора [61]. Из 1 млн. м³ газового сырья получается 40–50 тыс. тонн бензина. Возможно производство бензина с высоким октановым числом, содержанием аренов на уровне 30% и почти с полным отсутствием серы. Также существует вариант производства аналога легкого газового конденсата с долей аренов не выше 10%, что может быть полезно для удаленных месторождений без логистического

обеспечения. Продукт может перекачиваться по трубопроводам путем смешения с проходящей нефтью, ухудшения свойств нефти при этом не происходит.

Также существует процесс синтеза этилена и пропилена из природного газа, включающий на одном из этапов получение метилового эфира. По отношению к углероду сырья выход продукта может составлять до 80%. В данной технологии также используются катализаторы на основе цеолита[115]. Есть еще один процесс производства олефинов, где применяются катализаторы на базе силикоалюмофосфатов. В процессе используется подобная реактору каткрекинга реакторная система с кипящим слоем. Катализатор при этом по завершении реакции восстанавливается воздухом и подается назад в систему. Для приведенных процессов Институтом нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН предложены технологии производства катализаторов, получены партии всех катализаторов в достаточных объемах, осуществлены испытания, по результатам которых подтверждено долгосрочное поддержание высокого уровня активности и селективности катализаторов.

Разработана технология производства метилметакрилата путем переработки метилацетилен-алленовых фракций с конверсией исходного сырья 75-80% при селективности образования метилметакрилата 96-97% (лаборатория каталитического синтеза на основе оксидов углерода и углеводородов, Е.В. Сливинский).

Разработан процесс синтеза углеводородов бензиновой и дизельной фракций из «бедного» синтез-газа в реакторе с неподвижным слоем гетерогенного бинарного катализатора. Конверсия оксида углерода за один проход 94-98%, возможна переработка синтез-газа с высоким содержанием инертных газов (до 50%), производительность по жидким углеводородам 75-85 л/ч при давлении 30 атм. и температурах до 300 °С. Соотношение между бензиновой и дизельной фракциями углеводородов можно варьировать от 6:1 до 3:2. Октановое число синтетического бензина без добавок равно 76 единиц[99].

Разработана двухстадийная технология получения высокоэнергоемкого горючего ЖРД «Боктан» мощностью 20 тонн/год на базе реакции

метатезисаметиленциклобутана – побочного продукта промышленного производства изопрена [99].

Разработана технология производства ацетилена и технического водорода плазмохимическим пиролизом природного газа и технология производства технического углерода и водорода плазмохимическим пиролизом углеводородов [99].

Важной стратегией помимо увеличения глубины нефтепереработки является объединение процессов нефтепереработки и нефтехимии, что будет реализовано в Комплексе «ТАНЕКО», строительство которого ведется в Нижнекамске [114].

Технологии конверсии тяжелого нефтяного сырья со временем приобретают все большее значение [66]. В Институте нефтехимического синтеза имени Топчиева РАН был разработан процесс гидроконверсии тяжелых углеводородов с использованием наноразмерных суспендированных катализаторов. Из отличительных особенностей технологии можно отметить высокую глубину переработки – до 92%, относительно низкое рабочее давление – 7–8 МПа, гибкость процесса по выходу продуктов.

На сегодняшний день подобные технологии используются крупнейшими нефтяными компаниями: Eni, KBR, Axens, UOP (процесс «Uniflex»).

Объединение опыта и научно-технического потенциала института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН и Chevron Lummus Global (CLG) позволило реализовать инновационный процесс «Russian Slurry Hydroconversion» (RSH), увеличивающий степень переработки остаточного сырья до 95%, что существенно больше значений характеристик традиционных процессов переработки остатков. На установке возможна переработка гудрона с температурой кипения выше 580 °С, самой тяжелой части нефти, которая обычно превращается в кокс или другие продукты с малой ценностью. Вместо этого по новой технологии из тяжелых нефтяных остатков можно получать топливо, тем самым повысив глубину переработки нефти до уровня выше 95%. Одним из важнейших преимуществ технологии является более низкое минимальное

давление процесса – 70–90 атмосфер против 150–200 атмосфер в конкурирующих технологиях. Она применяется на сегодняшний день на нефтеперерабатывающем заводе АО «ТАНЕКО» на опытно-промышленной установке производительностью 50 тыс. тонн в год. Важнейшая особенность нового подхода заключается в том, что при синтезе катализатора не применяется носитель. Это дает возможность существенно повлиять на процессы конверсии тяжелого нефтяного сырья. По инициативе технологической платформы «Глубокая переработка углеводородных ресурсов» и при поддержке Минэнерго РФ технология гидроконверсии получила статус национального проекта. В случае успешного завершения проекта возможно строительство промышленной установку гидроконверсии мощностью 2,5 млн. тонн в год на базе ПАО «Татнефть» [37].

Первая отечественная технология гетерогенного алкилирования бензола диэтилбензолом была внедрена в 2013 году на заводе «Газпром нефтехим Салават». В рамках совместного с компанией «Газпром нефть» проекта в Электрогорском институте нефтепереработки работает еще одна опытная установка.

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН совместно с Электрогорским институтом нефтепереработки им. Саламбека Хаджиева испытал способ производства из синтез-газа бензинов и олефинов. Подобные технологии активно применяются на нефтеперерабатывающих заводах Китая и планируются к использованию на строящихся заводах стран Средней Азии [37].

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН планирует строительство пилотной установки окислительной десульфуризации, задачами которой будут ультратонкая очистка нефтепродуктов от серы и снижение класса сернистости нефти. Технология успешно прошла испытания на образцах нефти из разных регионов России и Казахстана, в том числе сланцевой нефти, а также газового конденсата и других нефтепродуктов. Двухстадийный процесс снижает содержание серы до ультранизких значений, протекает в мягких условиях и требует меньше капитальных затрат по сравнению с аналогами.

Также планируется создание пилотной установки и недорогой системы окисления для первой стадии процесса, проведение комплексного исследования физико-химических свойств и состава нефти и нефтепродуктов, полученных в результате окислительной десульфуризации. Ученые из Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН разработали продукт «гребень» из полисилоксанов, который выступает в качестве мембраны для разделения газов. Открытие имеет большое значение для нефтегазовой промышленности. Благодаря «гребню» из полисилоксанов эффективность добычи, переработки и использования нефтепродуктов существенно возрастет. Ценные компоненты не будут сжигаться, а послужат сырьем для производства необходимых товаров [120].

ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ» предлагает интересную технологию, увеличивающую глубину переработки нефти, – технологию замедленного коксования, которая уже успешно внедрена на четырех нефтеперерабатывающих заводах. Предлагаемая технология позволяет на 25–30% уменьшить затраты на энергоносители по сравнению с действующими установками, сократить выбросы и удвоить межремонтный пробег установки [68].

Ассоциацией Нефтепереработчиков и Нефтехимиков (АНН) выдвинута стратегическая инициатива, в соответствии с которой предложено создание инновационного консорциума, который будет заниматься развитием и коммерциализацией отечественных биотехнологий производства низкоуглеродных компонентов авиатоплив и дизельного топлива, так как мировые изменения в области внедрения низкоуглеродной экономики коснутся серьезных ограничений экспорта российского дизельного топлива и авиакеросина в Европу.

Потенциально в предстоящем десятилетии это ограничение приведет к финансовому ущербу в размере 100 млрд. долларов для Российских компаний-экспортеров дизельного топлива и около 2–3 триллионов рублей для бюджета РФ.

На Европейском рынке, как и на глобальном, меняется структура потребления дизельных биокomпонентов: на смену биопродуктам переработки

растительных масел с метанолом типа FAME идут низкоуглеродные биоконпоненты, например, изопарафины HVO. Такие биоконпоненты дизельных топлив одобрены Европейской комиссией по энергоносителям как более эффективные и экологичные. Организация отечественного производства дизельных биоконпонентов, предложенного АНН, послужит дополнением к традиционному Российскому производству дизельного топлива и позволит сохранить экспортные дизельные поставки в Европу (их размер – 20 млрд. долларов в год), а также создать условия для их увеличения еще на 7–8 млрд. долларов в год.

Так как общий импорт Европой дизельного топлива составляет 60 млн. тонн в год и на долю России приходится 25–26 млн. тонн, то потенциал наращивания экспорта еще существует.

Возможно наращивание экспорта в Европу на 10–12 млн. тонн дизельного топлива в год в течение 5–6 лет, при условии организации в России производства низкоуглеродных биоконпонентов и завершения строительства 7 установок гидрокрекинга, что также поможет нивелировать негативное воздействие западных экологических нормативно-правовых ограничений Российского экспорта, которое в противном случае для бюджета РФ и нефтяных компаний может проявиться в 2–3 триллионах рублей убытков [98].

1.9 Сверхтяжелые нефти, методы переработки и облагораживания

Запасы тяжелой и сверхтяжелой нефти огромны. По оценкам международного энергетического агентства (International Energy Agency) IEA суммарные запасы такой нефти и битумов равны 6 трлн. баррелей (930 млрд. тонн) [104]. IEA показывает, что мировая добыча нефти вырастет к 2035 г. на 31% до 112,2 млн. баррелей/сут. К 2035 г. нетрадиционной нефти, в том числе битуминозных песков, сверхтяжелой нефти, горючих сланцев, производство биотоплива, жидких топлив из газа и угля и технология «газ в жидкость»

обеспечит 12% совокупной добычи или 13,1 млн. баррелей/сут. Поэтому в перспективе они станут источником энергии [117].

К сверхвязким нефтям (СВН) относят все нефти, когда вязкость нефти в пластовых условиях превышает 200 МПа·с. Закон о льготах при добыче таких нефтей предусматривает дифференциацию ставок налога вплоть до освобождения от него на год, на четыре года. Налоговые преференции для нефтей с вязкостью 1000 и более МПа·с должны быть еще более существенными и включать в себя добычу, подготовку и переработку.

Существующие цены на нефть и принятое Правительством России распоряжение «О стимулировании разработки запасов трудноизвлекаемой нефти» даст толчок к ускорению разработки месторождений СВН. Однако добыча, подготовка и переработка СВН весьма затруднительны, энергоемки и, как следствие, низкорентабельны [77, 104, 117].

В связи с предстоящим переходом к добыче и переработке тяжелых и сверхтяжелых нефтей необходимо внедрять процессы деасфальтизации и экстракции нефти. Деасфальтизация нефти с высокой вязкостью даёт возможность повысить её физико-химические характеристики [101]. При проведении деасфальтизации (Рисунок 1.9.1) получается облегчённая нефть, а также асфальтены, которые в дальнейшем можно будет использовать для производства битума. Облегчённая нефть после удаления серы разделяется на два потока, главный из которых транспортируется на НПЗ по трубопроводу. Второй поток с целью получения бензиновой фракции направляется на ЭЛОУ-АТ [8].

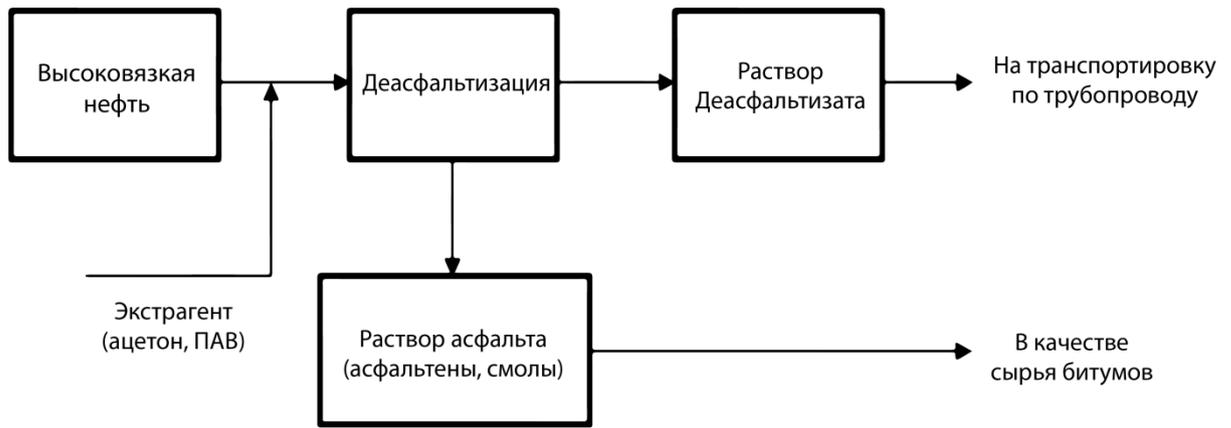


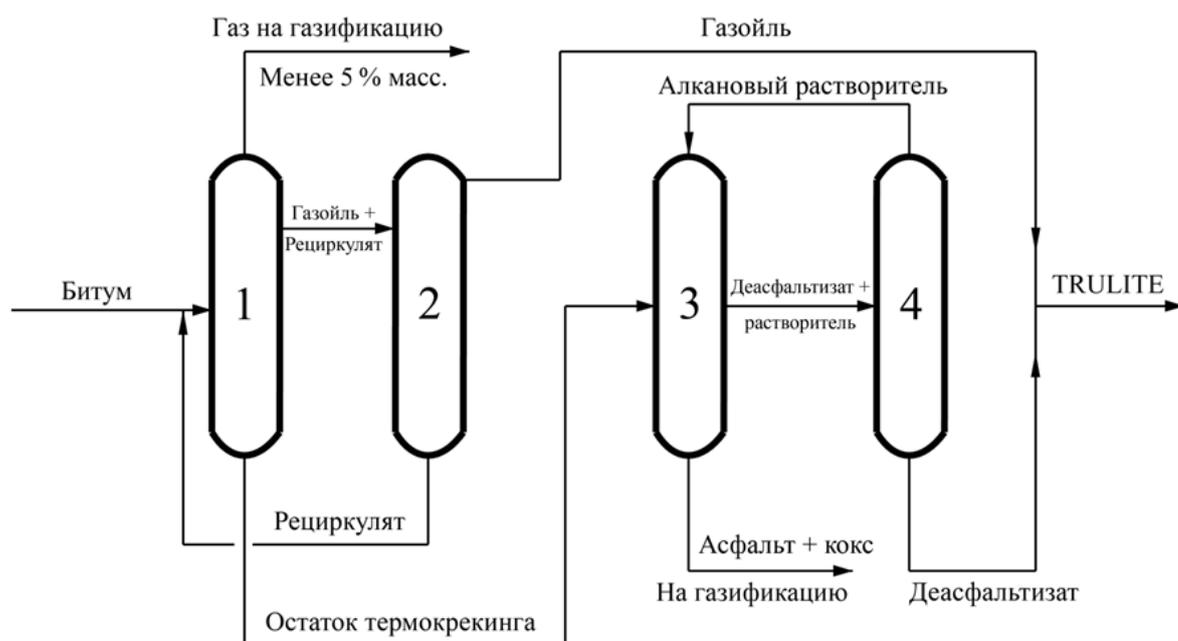
Рисунок 1.9.1 – Схема деасфальтизации высоковязкой нефти

Схема переработки сверхвысоковязкой нефти путем экстракции предложена в работе [1]. Некоторые растворители способны запускать коагуляцию асфальтенов, седиментировать тяжелые соединения и растворять нафтеновые, алкановые и ароматические соединения (деасфальтизация) [62]. Экстрагент, его соотношение к сырью, химический и фракционный состав сырья процесса деасфальтизации, температура процесса – все это влияет, наряду с другими факторами, на качество полученного деасфальтизата и пропорции потерь ценных компонентов. В предложенном процессе деасфальтизации в качестве сырья были использованы сверхвязкая нефть (СВН), добываемая на месторождении Новруз в Центральной Азии, а также сверхвысоковязкие нефти (СВВН) Ярегского и Ашальчинского месторождений (предварительно отбензиненные). Деасфальтизация осуществлялась с использованием комплексного экстрагента на основе не диссоциирующего на ионы поверхностно-активного вещества и ацетона. Эффективное разделение при малых затратах растворителя в процессе деасфальтизации СВН и СВВН достигается при концентрации ПАВ в экстрагенте в количестве 0,005–0,5% [58].

Новая технология переработки экстра тяжелой нефти и битума разработана и запатентована Компанией TRU OiltechInc. [79]. В качестве сырья процесса под названием TRU может использоваться битум из битуминозных песков Атабаски (Канада), а также экстра тяжелые нефти. Полученный продукт носит название

TRULITE. Особенностью этой технологии является возврат рециркулята в стадию термического крекинга. Схема процесса приведена на Рисунке 1.9.2.

Реализован проект облагораживания тяжелой нефти из битуминозного песка (Opti Canada Upgrader Project). Первый этап проекта Long Lake заключается в добыче 72 тыс. баррелей/сут. тяжелой нефти посредством самотечного стока с паровой поддержкой (Steam-assisted gravity drainage – SAGD) и в её облагораживании на месте с помощью комбинированного процесса дистилляции, селективной деасфальтизации и термического крекинга. Этот процесс превращает сырой битум в сернистую «синтетическую нефть» без остатка и в поток тяжелых жидких асфальтенов[47].



1 – термический крекинг и отгонка газойля с рециркулятом; 2 – отпарка газойля от рециркулята; 3 – деасфальтизация остатка термкрекинга; 4 – отгонка растворителя от деасфальтизата

Рисунок 1.9.2 – Схема переработки битума в «синтетическую нефть»

Сернистую «синтетическую нефть» подают на установку гидрокрекинга, где ее подвергают обессериванию с получением малосернистой синтетической нефти, обладающей премиальными свойствами. Асфальтены с установки в жидком виде поступают в систему газификации.

В проекте Long Lake используются четыре установки газификации, производительностью каждая 1033 тонн/сут. со специальными устройствами для охлаждения синтез-газа, генерирующих пар с давлением 77 атм. (Рисунок 1.9.3).

Заслуживает серьезного внимания Канадская промышленная программа по интегрированию в единый комплекс нефтехимического и нефтеперерабатывающего производств, а также производства облагораживания тяжёлой нефти.

Было проведено детальное концептуальное исследование, в котором давалась оценка экономической целесообразности внедрения процессов комплексной переработки тяжёлой нефти в дизельное топливо, бензин и нефтехимические продукты. Исследование проводилось с участием НИИ по энергетике и двух департаментов правительства провинции Альберта (Канада), а также 19 энергетических компаний [131].



Рисунок 1.9.3 – Схема облагораживания тяжелой нефти из битуминозного песка

По предложенному проекту мощность комплекса по тяжёлой нефти составляет 300 тыс. баррелей (47700 м³) в сутки, планируемые затраты—10 млрд. долларов. Комплекс рассчитан на получение бензина, дизельного и реактивного топлив, и сопутствующих продуктов (Рисунок 1.9.4). Объекты и процессы в составе комплекса:

- замедленного коксования;

- атмосферной и вакуумной перегонки;
- каталитического крекинга;
- гидрокрекинга;
- гидроочистки дизельного топлива;
- реформинга и алкилирования;
- производство олефинов.

Секции в составе комплекса:

- секции облагораживания сырья и переработки;
- установки для синтеза водорода;
- установки разделения воздуха;
- установки паровой конверсии.

62,4% тяжёлой нефти преобразуется в топлива, 11,3% – в продукты нефтехимии, 4,7% – в элементарную серу, на долю нефтяного кокса приходится 21,6%.

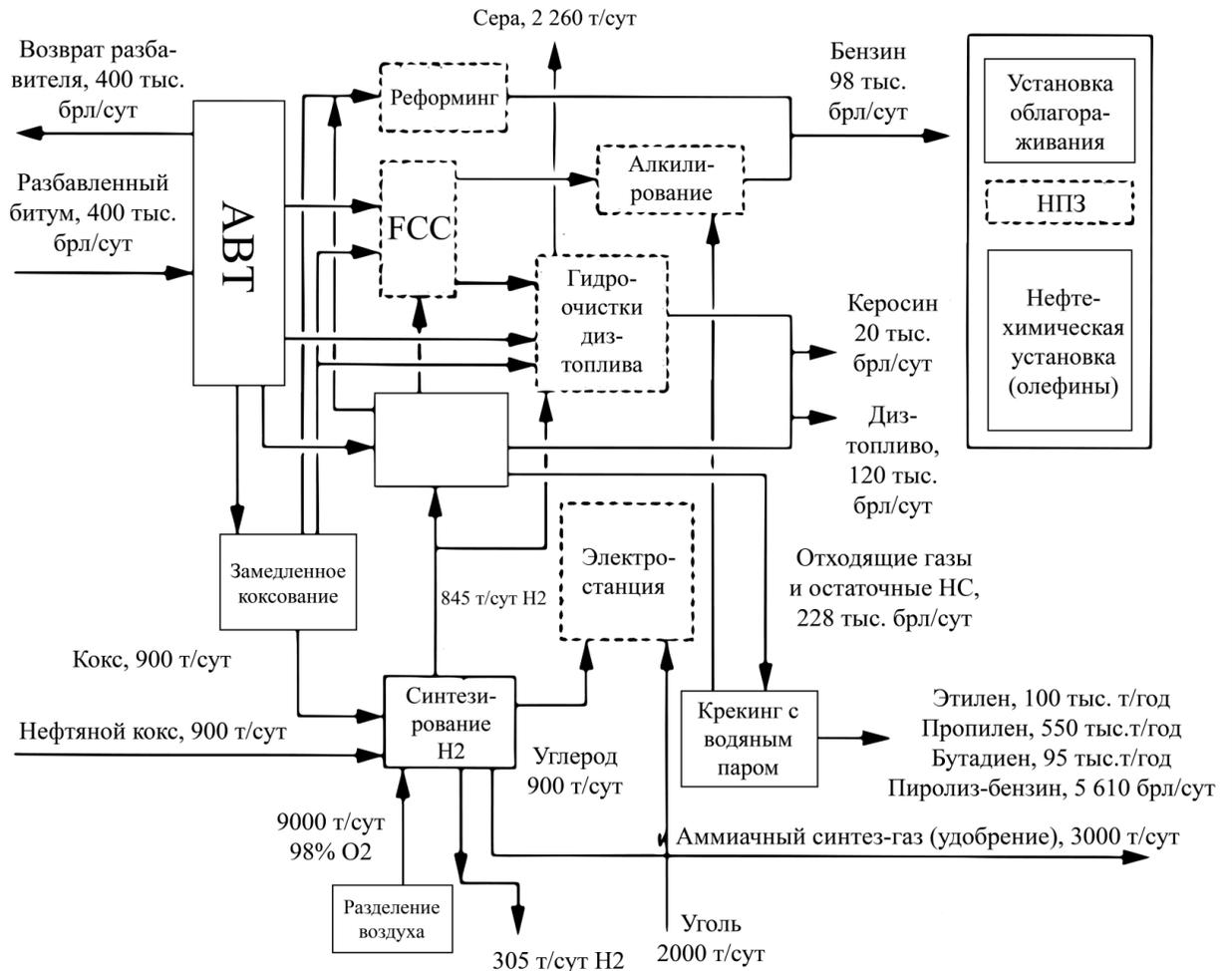


Рисунок 1.9.4 – Схема переработки тяжелой нефти

Материальный баланс комплекса по переработке тяжелой нефти представлен в Таблице 1.9.1.

Таблица 1.9.1 – Материальный баланс комплекса по переработке тяжёлой нефти

Сырье, продукты	Расход / производство за сутки
Сырье	
Битум	300000 баррелей
Разбавитель тяжёлой нефти	100000 баррелей
Изобутан	6230 баррелей
Пропан	2351 баррелей
Этан	4366 баррелей
Полубитуминозный уголь	2000 тонн
Нефтяной кокс	900 тонн
Низкосортное котельное топливо	700 баррелей
Вода	88800 тонн
Нефтепродукты	
Дизельное топливо	118570 баррелей
Реформулированный бензин	98525 баррелей
Керосин (реактивное топливо)	20750 баррелей
Водород	124 млн. фут ³ (3,511 млн. м ³)
Нефтехимические продукты	
Этилен	24000 тонн
Пропилен	1515 тонн
Бутадиен	260 тонн
Гидроочищенный пиробензин	720 тонн
Удобрения	
Аммиачный синтез-газ	3000 тонн
Сульфат аммония, 41% масс. водный раствор	550 тонн
Элементарная сера	2260 тонн
Зола	250 тонн

Интегрированный комплекс в сравнении с автономными установками имеет следующие потенциальные преимущества:

- благодаря превращению тяжёлой нефти в ряд ценных продуктов повышается общая экономическая эффективность производства;
- вредное воздействие на окружающую среду значительно снижается, в том числе за счет управления сточными водами и выбросами;
- вследствие синергизма между отдельными технологическими ступенями наблюдается значительное снижение эксплуатационных и капитальных затрат.

Хотя интегрированный комплекс облагораживания тяжёлой нефти требует на 50–60% больше первоначальных затрат, чем автономная установка такой же производительности, стоимость топлива и продуктов нефтехимии, производимых на комплексе, выше на те же 60%. Так как объем сырья одинаков, то итоговые эксплуатационные расходы по сравнению с автономной установкой увеличиваются всего на 25% [131].

В связи с этим, большой интерес для нефтепереработки и исследователей могут представлять катализаторные комплексы на основе хлоридов металлов, которые нашли применение в качестве катализатора в различных технологиях органического синтеза. История каталитического крекинга началась в 1881 году. Первые исследования в этом направлении проводились в России Густавсоном и Зелинским. В промышленности каталитический крекинг был впервые применен в США: в 1915 году Мак-Афи провел каталитический крекинг нефти с использованием хлорида алюминия [92, 131]. При нагревании в присутствии хлорида алюминия нефть разлагается на газообразные и легкие углеводороды. Таким образом, возможно использование безводного хлористого алюминия в процессе разложения нефти на фракции в качестве деструктивного катализатора. Особенность получаемого в таком процессе бензина заключается в том, что он не содержит непредельных углеводородов: не взаимодействует с перманганатом калия и бромом. Этим он отличается от бензина, полученного по классической схеме. Главным образом в состав бензина, полученного в процессе

каталитического крекинга хлористым алюминием, входят низшие ароматические и парафиновые углеводороды, нафтены [122].

Комплексообразование хлористого алюминия с углеводородами различных классов мало изучено. Известны публикации по комплексообразованию хлористого алюминия с непредельными углеводородами, которые подвержены каталитическим превращениям: полимеризации, алкилированию и т.д. В 30-ые годы в СССР хлористый алюминий был использован для очистки авиационного масла [11]. В ходе предварительных исследований для очистки нефти и нефтяных фракций были использованы галогениды металлов: хлористый цинк; хлорное железо и хлористый алюминий, вступающие во взаимодействие с кислородсодержащими и сераорганическими соединениями, что связано с реакциями комплексообразования. Реакция проходит по донорно-акцепторному механизму, где сераорганические соединения выступают в качестве лиганда (донора электронов). Исследования показали, что при использовании в качестве очистных реagensов хлористого цинка и хлористого железа, они плохо отделяются от очищенной дизельной фракции, которая после очистки имеет коричневый цвет. При очистке дизельной фракции хлористым алюминием очищенная фракция светлая и легко отделяется от комплекса. Так в процессе очистки нефти комплексом за счёт каталитических превращений жидкий носитель хлористого алюминия уплотняется и повышается вязкость очистного реагента и его активность.

1.10 Использование хлористого алюминия в промышленности

Описание первого крекинг-процесса с хлористым алюминием было предложено в 1878 году Фриделем и Крафтсом, после этого был запатентован способ получения легких углеводородов путем нагревания более тяжелых углеводородов до 100–160°C в присутствии хлористого алюминия. Были получены легкие и тяжелые масла с низким содержанием серы, в качестве сырья использовалась низкосортная нефть. Подобный процесс, но не включающий

обессеривание, описал Хойслер [133]. Густавсон показал, что бромистый алюминий реагирует аналогично хлористому алюминию.

Вследствие высокой стоимости хлористого алюминия, выгоды от его применения в промышленности для получения бензина, относительно дешевого товара, не было, и изучение процессов с использованием хлористого алюминия было отложено на много лет, несмотря на интересные перспективы.

Раскрытие возможностей крекинга нефтепродуктов с использованием хлористого алюминия ожидало времени, когда получение хлористого алюминия станет более привлекательным с экономической точки зрения.

Выдающимся достижением стало решение этой проблемы, которое предложил Мак-Афи [124, 130, 132], после которого стали предлагаться различные модификации процесса крекинга нефти, часть из которых была закреплена в патентах.

Процесс получения бензина Мак-Афи заключается в следующем. Для удаления воды и получения бензина прямой гонки осуществляют перегонку нефтяного сырья. К остатку добавляют хлорид алюминия в количестве от 3 до 10% и, постоянно перемешивая, подвергают нагреву до 268–288 °С в течение 24 часов, отгоняя образующиеся низкокипящие углеводороды и возвращая в реактор улетающий хлористый алюминий и его соединения. В результате отгонки получается смесь бензина и керосина, в зависимости от исходного сырья выход продукта составляет от 15% до 70%. Продолжение процесса возможно вплоть до превращения кубового остатка в кокс, из которого может быть регенерирован хлористый алюминий.

Хлористый алюминий был использован в качестве катализатора в непрерывном крекинг-процессе, разработанном компанией «Стандарт ойл» в Калифорнии [134].

Хлористый алюминий имеет склонность к образованию комплексных соединений, что делает возможным приготовление специальных катализаторов. Примером такого катализатора может служить полученное из хлористого алюминия, бензола и хлористого этила промежуточное соединение с формулой

$\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_8\text{H}_{16}\cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$. Этот вид катализатора применяется при парофазном крекинге [129].

Цилиндровые и веретенные масла, а также керосин в присутствии хлористого алюминия и при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ разлагаются с переходом нафтенов в ароматику, парафины и остаточные асфальтены [121]. Происхождение и состав нефти влияют на механизм реакции между керосином и хлористым алюминием. Ациклические предельные углеводороды разлагаются на легкие парафины, жидкие или газообразные. Ароматические углеводороды могут разлагаться или же в присутствии олефинов подвергаться алкилированию. Непредельные углеводороды могут полимеризоваться с образованием циклических соединений. Наиболее устойчивы нафтены, хотя они могут трансформироваться в предельные углеводороды при достижении $150\text{ }^\circ\text{C}$ и вступать в реакцию с образованием непредельных углеводородов и аренов при температурах выше $370\text{ }^\circ\text{C}$ [123]. В Таблице 1.10.1 показаны результаты очистки нефтепродуктов с применением хлористого алюминия.

Таблица 1.10.1 – Очистка с применением хлористого алюминия

Продукт, подвергнутый очистке	Условия очистки	Результаты очистки
Бензин	При $30\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$ с комплексом, AlCl_3 -олефин, AlCl_3 или комплекс AlCl_3 -этилен; предварительная или последующая обработка тихим электрическим разрядом	Удаление смол
Крекинг-бензин	Обработка раствором $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и перегонка в присутствии AlCl_3	Очистка масла для дальнейшего его улучшения
Крекинг-дестиллаты	Медленная перегонка в присутствии AlCl_3 , можно применять растворитель	Очистка
Низкокипящие углеводороды	$5\% \text{ AlCl}_3$, температура ниже $35\text{ }^\circ\text{C}$	Удаление запаха и смол
Нефть	$260\text{-}315\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 24 час.	Обессеривание и удаление смол как результат крекинга с AlCl_3

В работе [84] исследователи разработали способ получения алюминиево-галоидного комплекса, используемого в качестве катализатора алкилирования и изомеризации, путем контактирования алюминия, галоид водорода и алкилбензола.

В работе [83] предложен способ каталитического гидрирования нефтепродуктов для их очистки от смолисто-асфальтовых и азотистых соединений. В соответствии с этим способом для удаления указанных соединений используется тетрахлорид титана в виде комплексных соединений, нерастворимых в углеродной среде.

В работе [87] исследован способ получения безводного хлористого алюминия в безводном диэтиловом эфире.

Авторами работы [82] был изобретен способ получения катализаторного комплекса на основе хлорида алюминия, который используется для алкилирования галоидными алкилами и олефинами ароматических углеводородов. Катализатор получают путем взаимодействия металлического алюминия с газообразным хлористым водородом и ароматическими углеводородами. Хлористый алюминий при этом заменяют на более дешевое и доступное сырье.

В работе [86] был предложен способ очистки нефти и нефтепродуктов от гетероатомных соединений. Очистка осуществляется с использованием явления комплексообразования гетероатомных соединений с тетрахлоридом титана, при дальнейшем отделении рафината, причем рафинат дополнительно обрабатывают триэтиламино с целью увеличения степени очистки. Соотношение его с тетрахлоридом титана 1:(0,5–2,0) (моль).

В работе [85] исследователи разработали способ восстановления комплекса на базе хлорида алюминия, используемого в процессе алкилирования бензола. Суть его заключается в том, что продукты процесса, в составе которых находится отработанный комплекс, гидролизуют водным раствором $AlCl_3$.

Авторами работы [102] разработаны эффективные способы получения комплексов хлорида цинка с хлоридами металлов I и IIА групп. Методом

рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) установлено, что новые комплексные соединения (КС) характеризуются индивидуальными наборами рефлексов отражения и отличных от исходных компонентов M^nCl_n и $mZnCl_2 \cdot pEt_2O$ (где Et_2O – диэтиловый эфир), что служит подтверждением индивидуальности синтезированных комплексных соединений.

Авторы работы «Очистка топливных фракций нефти путем комплексообразования с галогенидами металлов: хлористым и бромистым алюминием, безводным хлоридом цинка и его кристаллогидратом» [76] подобрали наилучшие условия, в которых проходит процесс комплексообразования галогенидов алюминия и цинка с электроно донорными соединениями реактивного и дизельного топлив. Эффективность очистки от органических соединений серы комплексообразованием с хлористым алюминием составляет для дизельного топлива 79,6%, а для реактивного топлива – 10 %. В полученных концентратах содержится большое количество алканов нормального и слаборазветвленного строения, образующих соединения включения с донорно-акцепторным комплексом. Механизм взаимодействия алканов с донорно-акцепторным комплексом включает образование водородных связей с атомами кислорода, галогенов и серы.

Авторами работ [55, 90, 91, 92] разработаны катализаторные комплексы на основе хлорида алюминия и дихлорида цинка для очистки нефти и нефтяных фракций от сераорганических, асфальто-смолистых соединений, полициклических и непредельных углеводородов с получением бензинов, нефтяных пластификаторов. Авторами работы [89] ведутся исследования по переработке тяжёлых нефтяных остатков в битумы и пеки. По предварительным результатам лабораторных испытаний разработан способ получения пеков с высокой температурой размягчения (КИШ), до 200 °С, которые могут использоваться для получения углеволоконных нитей, которые широко применяются для изготовления продукции массового потребления, в автомобилестроении, авиапромышленности, а также ракетно-космической

отрасли. В настоящее время наблюдается устойчивый рост мирового рынка, как углеродных волокон, так и материалов на их основе.

Выводы к главе 1

Проведен обзор научно-технической литературы по современному состоянию нефтепереработки в России и за рубежом. На сегодня основными методами переработки нефти в мире являются технологии гидрокрекинга и каталитического крекинга. Использование этих технологий позволяет современным нефтеперерабатывающим предприятиям за рубежом обеспечивать глубину переработки нефти до 98%. Масштабное внедрение современных технологий переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков на Российских нефтеперерабатывающих заводах тормозятся введёнными в отношении России санкциями. Анализируя существующие технологические процессы переработки нефти и тяжелого нефтяного сырья, следует отметить, что их основными недостатками являются:

- сравнительно низкая глубина переработки нефти;
- отсутствие в достаточном количестве современного отечественного технологического оборудования, реагентов и катализаторов.

Наибольший интерес для решения задачи углубления переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков, на наш взгляд, является продолжение модернизации НПЗ, совершенствование и разработка новых отечественных технологий, с использованием комплексных соединений на основе хлоридов металлов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристика объектов исследования

В качестве объектов исследования использовали западно- сибирскую нефть, лёгкие нефтяные фракции АО «Новокуйбышевский НПЗ» и тяжёлые нефтяные остатки АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ». Анализ сырья и полученных нефтепродуктов проводили в соответствии со стандартными методиками. Физико-химические характеристики исследованного сырья приведены в Таблицах 2.1.1 и 2.1.2.

Очистку, окисление и термообработку сырья проводили в ректоре с мешалкой и термостатом. Регенерацию и термообработку отработанного катализаторного комплексного проводили в трёхгорлой колбе с мешалкой, термостатом и холодильником.

Регенерацию растворителя проводили в колбе с холодильником. Фракционирование нефти проводили на установке АРН-2. Анализы по определению физико-химических характеристик исследуемых образцов выполнены в соответствии с методиками по ГОСТ и ASTM.

Таблица 2.1.1 – Характеристика образцов нефти и лёгких нефтяных фракций, взятых для выполнения исследования

Наименование продуктов	Западно-сибирская нефть	Бензин коксования	Керосиновая фракция	Дизельная фракция	Лёгкий газойль каталитического крекинга
Плотность при 20°С, кг/м ³	850,1	719,0	774,0	865,0	961,4
Содержание серы, % масс.	1,58	0,55	0,20	1,02	0,66
Содержание металлов, мг/кг					
Fe	2,37				
Zn	1,10				
V	19,80				
Ni	10,40				
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	8,48	-	1,30	4,70	
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с					3,28
Показатель преломления при 50 °С	1,4827				
Содержание углеводородов, % масс.					
Ароматические		8,5			
Непредельные		32,8			
Парафиновые		42,3			
Нафтеновые		16,3			
НК, °С		40	145	184	268
КК, °С		180	280	358	458

Таблица 2.1.2 – Характеристика образцов тяжёлых нефтяных фракций, взятых для проведения исследований

Характеристика сырья	Сырьё		
	Фракция 420–500°С из западно-сибирской нефти	Остаток висбрекинга	Тяжёлый газойль каталитического крекинга
Плотность, кг/м ³	901,2	997,2	1029,1
Коксуемость, %	-	-	9,26
Показатель преломления при 50°С	1,5114	-	-
Содержание серы, масс. %	2,10	2,83	0,72
Вязкость кинематическая, при 100 °С, мм ² /с	7,05	75,85	10,10
Вязкость кинематическая, при 40°С, мм ² /с	59,30	-	-
Начало кипения, °С	-	189	268

2.2 Методы анализа сырья и полученных нефтепродуктов

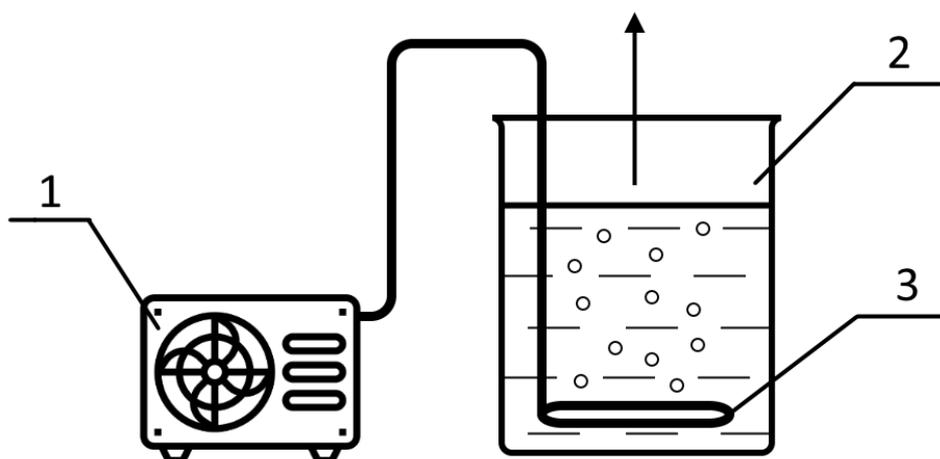
Анализ сырья и полученных нефтепродуктов проводили с использованием стандартных методов (Таблица 2.2.1).

Таблица 2.2.1 – Методы проведения анализа сырья и нефтепродуктов

Наименование показателя качества	Стандарт
Вязкость кинематическая, мм ² /с	ГОСТ 33-2016 [18]
Условная вязкость, сек	ГОСТ11503-74[28]
Индекс вязкости	ГОСТ 25371[34]
Плотность, кг/м ³	ГОСТ 3900-85[22]
Показатель преломления	ГОСТ 18995.2-73[31]
Температура вспышки, °С	ГОСТ 6356-75[23]
Температура каплепадения, °С	ГОСТ6793-74[24]
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287-91[32]
Фракционный состав, °С	ГОСТ 2177-99[20]
Температура хрупкости, °С	ГОСТ 33143-2014 [38]
Глубина проникания иглы при 25°С, 0,1 мм	ГОСТ 33136-2014 [39]
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	ГОСТ 33142-2014 [40]
Содержание сульфидирующихся соединений, %	ГОСТ 2706.6-74[21]
Содержание серы (рентгено-флуоресцентный анализ), %	ГОСТ Р 50442-92[15]
Содержание металлов, %	ASTM D 7414-10[119]
Групповой химический состав углеводородов, %	Метод ВНИИ НП[69]
Анилиновая точка, °С	ГОСТ 12329-77[29]
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов	ГОСТ12916-2008[30]
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (а-фракция), %	ГОСТ 7847-2020 [25]
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине (а ₁ -фракция), %	ГОСТ 28572-90 [35]
Зольность, %	ГОСТ 1461-75[19]
Выход летучих веществ, %	ГОСТ 9951-73 [26]
Руководство по применению ГОСТ Р ИСО/МЭК в лабораториях, применяющих органолептический анализ	ГОСТ Р 53701-2009[17]

2.3 Методика проведения процесса озонирования

Озонирование осуществляли следующим способом. Дизельную фракцию обрабатывали озono-кислородной смесью при температуре 24–27 °С. В реактор 2 высотой 300 мм и внутренним диаметром 50 мм подавали озono-кислородную смесь с содержанием озона 1,0 г/л, где ее барботировали сквозь слой сырья. Фильтр 3, через который подавали озон, создавал поток мелких пузырьков, что способствовало увеличению поверхности контакта жидкой и газовой фаз (Рисунок 2.3.1).



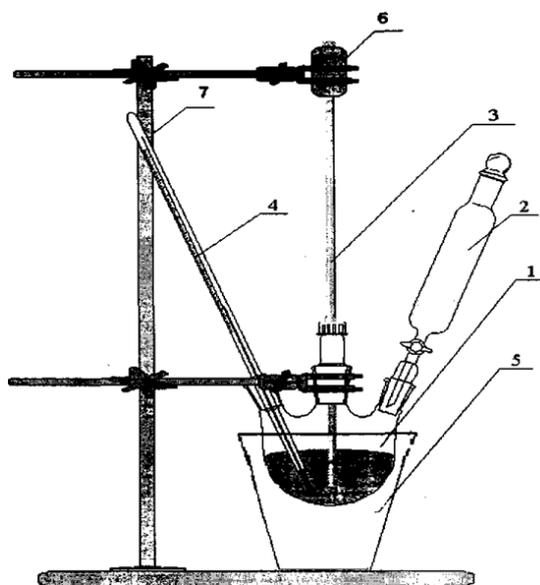
1 – генератор озона или компрессор для подачи воздуха, 2 – ёмкость с сырьём, 3 – фильтр

Рисунок 2.3.1 – Лабораторная установка для окисления нефти в барботажном реакторе

Требуемый уровень поглощения озона достигался путем регулировки времени окисления.

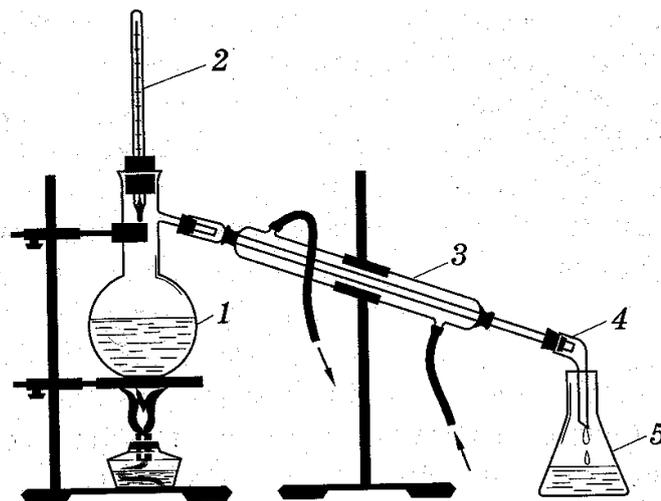
2.4 Методика приготовления каталитического комплекса на основе хлоридов металлов

Комплекс получают путем изготовления насыщенного раствора хлористого алюминия в оксиде очищенного дизельного топлива (Рисунок 2.4.1). Полученный комплекс сохраняет стабильность и эффективность при многократной экстракции. Предусмотрена регенерация растворителя (Рисунок 2.4.2). Комплекс при 20 °С имеет плотность 1250кг/м³ и представляет собой светло-коричневую жидкость. Очистку нефти и газойлей каталитическим комплексом проводили при 75-85 °С в зависимости от требуемого качества продукта (Рисунок 2.4.3).



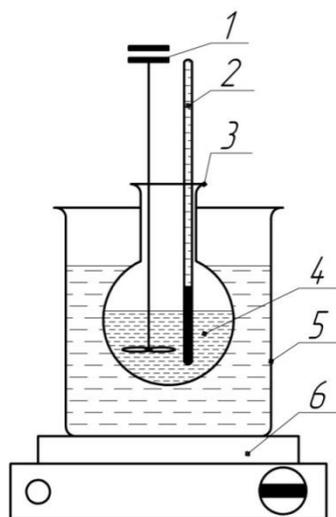
1 – колба; 2 – воронка; 3 – мешалка; 4 – термометр; 5 – баня с охлаждающей смесью; 6 – электромотор; 7 – штатив

Рисунок 2.4.1 – Лабораторная установка для приготовления каталитического комплекса



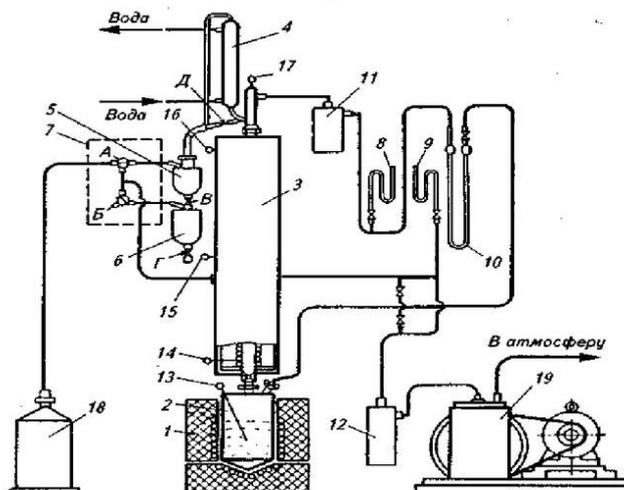
1 – круглодонная колба; 2 – термометр; 3 – холодильник Либиха; 4 – аллонж; 5 – приемник

Рисунок 2.4.2 – Лабораторная установка для регенерации растворителя



1 – электромешалка, 2 – термометр, 3 – колба, 4 – реакционная смесь, 5 – баня, 6 – электрическая плита

Рисунок 2.4.3 – Лабораторная установка для очистки сырья катализаторным комплексом, регенерации отработанного комплекса и получения углеродного каркаса

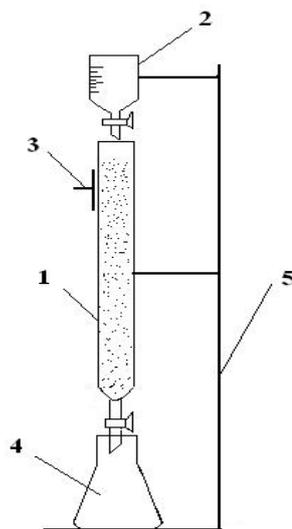


1 – электронагревательная печь; 2 – куб; 3 – ректификационная колонна; 4 – конденсатор-холодильник; 5, 6 – приемники дистиллята; 7 – манифольд; 8, 9 – вакуумметры; 10 – дифманометр; 11, 12 – ловушки; 13-17 – терморпары; 18 – буферная емкость; 19 – вакуум-насос; А, Б – трехходовые краны; В, Г, Д – двухходовые краны

Рисунок 2.4.4 – Лабораторная ректификационная установка

2.5 Методика определения группового углеводородного состава нефтепродуктов

Адсорбционный метод определения группового углеводородного состава нефтепродуктов позволяет установить содержание парафино-нафтеновых, четырех групп ароматических углеводородов и смолистых веществ. Навеска исследуемого дистиллята пропускается через столб сорбента лабораторной установки (Рисунок 2.5.1).



1 – колонка, 2 – мерник, 3 – датчик температуры, 4 – приемник, 5 – штатив

Рисунок 2.5.1 – Лабораторная установка адсорбционной очистки светлых нефтепродуктов

Десорбция адсорбированных углеводородов проводится жидкостями, обладающими различной диэлектрической постоянной (петролейный эфир с пределами температур кипения 70–100 °С, бензол и их смеси).

Из сорбента сначала выделяются парафино-нафтеновые углеводороды, затем ароматические углеводороды с повышающимся числом циклов и смолистые вещества. Адсорбционный метод определения группового углеводородного состава применяется для установления содержания отдельных углеводородных групп в керосино-газойлевых, масляных дистиллятах, а также в тяжелых дистиллятах (350–540 °С и выше) и деасфальтенированных остатках различной глубины отбора.

К парафино-нафтеновым углеводородам относятся фракции с показателем преломления не более 1,4900.

Ароматические углеводороды (смесь ароматических углеводородов и гетероароматических соединений) разбивают на четыре группы по условно принятым значениям показателя преломления. К I группе относят фракции, полученные после отбора парафино-нафтеновых углеводородов с показателем преломления от 1,49 до 1,53; II – от 1,53 до 1,55; III – от 1,55 до 1,59; IV – свыше 1,59.

Для отдельных дистиллятов после отбора фракций с показателем преломления свыше 1,59 наблюдается понижение значения последнего за счет увеличения сернистых соединений. Такие фракции относят к IV группе ароматических углеводородов.

К смолистым веществам относят фракции, у которых из-за тёмного цвета невозможно определить показатель преломления.

На основании полученных данных подводят баланс адсорбционного разделения. Расхождение между двумя параллельными определениями группового углеводородного состава адсорбционным методом не должно превышать 2%.

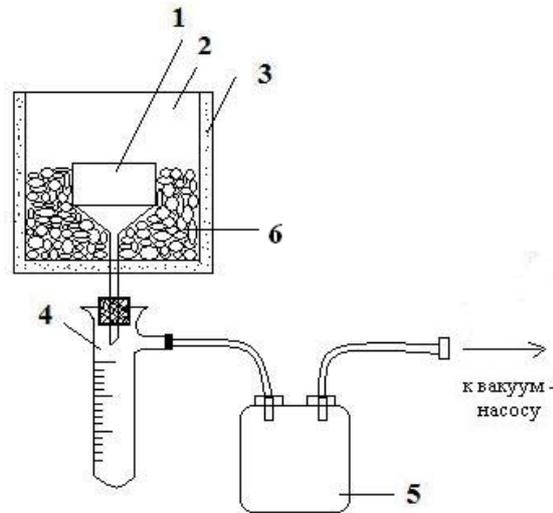
2.6 Методика проведения депарафинизации нефтяной фракции

Методика депарафинизации включает в себя четыре этапа: на первом этапе осуществляются растворение исходного сырья и выдерживание раствора при высокой температуре; на втором – снижение температуры для выделения твердых компонентов; на третьем – фильтрация жидкой части; на четвертом – отделение растворителя от полученного продукта и от осадка.

Характеристики сырья (вязкость, содержание парафинов и др.) и требуемая степень депарафинизации оказывают влияние на выбор параметров процесса.

Основные характеристики процесса депарафинизации это: вид растворителя, пропорции и порядок ввода растворителя (по частям или всего объема), температура процесса, скорость охлаждения раствора. На выбор температуры процесса влияют, во-первых, целевая температура застывания масла T_z , и во-вторых, температурный эффект депарафинизации (ТЭД) растворителя. ТЭД показывает разность температур фильтрования и застывания конечного продукта. Таким образом, путем сложения этих двух показателей рассчитывают температуру фильтрования T_f . Процесс депарафинизации проводят на установке, состоящей из: конической колбы объемом 0,5–1 литр (определяется объемом

сырья), бани-кристаллизатора, охлаждающей бани 2 со встроенной воронкой 1, градуированной емкости-приемника 4, ловушки 5 и манометра (Рисунок 2.6.1).



1 – воронка; 2 – баня; 3 – изоляция; 4 – приемник; 5 – ловушка; 6 – охлаждающая смесь

Рисунок 2.6.1 –Схема установки депарафинизации

Для приготовления растворителя смешивают (в объемных долях) 30 частей ацетона и 70 частей толуола, либо 40 частей МЭК и 60 частей толуола. Затем установку готовят к осуществлению депарафинизации: в баню 2 и баню-кристаллизатор заливают технический спирт, обеспечивают контроль температуры, устанавливают бумажный фильтр на воронку 1.

Нагревают сырье до перехода в жидкую фазу, помещают 50–100±0,1 г в коническую колбу, добавляют требуемый объем растворителя (на основании установленных пропорций). Добавляют к сырью растворитель –единовременно или по частям, на основании выбранного варианта процесса. После этого выдерживают 10 минут при температуре 50–60 °С. Затем, постоянно перемешивая, раствор охлаждают: сначала на воздухе до 30 °С, потом водой до 15 °С. После достижения данной температуры колбу ставят в баню-кристаллизатор с техническим спиртом, где поддерживают скорость охлаждения 2 °С в минуту. Туда же помещают емкость с промывочным растворителем для следующих этапов.

Параллельно с охлаждением смеси и растворителя в бане-кристаллизаторе производится охлаждение воронки 1. В бане 2 поддерживается температура на 4–5 °С меньше целевой температуры охлаждения сырья.

Появившиеся на стенках воронки 1 вследствие конденсации капли росы убирают при помощи ваты. При помощи вакуум-насоса в приемнике 4 снижают давление до 600–560 мм рт. ст., смачивают фильтр подготовленным растворителем так, чтобы он под действием разрежения плотно прилегал к воронке 1. При достижении требуемой температуры депарафинируемую смесь помещают на фильтр и отфильтровывают до момента образования сухого остатка из твердых компонентов. После этого твердый остаток разбавляют растворителем при температуре фильтрации, масса растворителя при этом принимается равной массе сырья, затем повторно фильтруют. Для учета полного итогового времени фильтрации суммируют время фильтрации смеси, высыхания остатка и промывки.

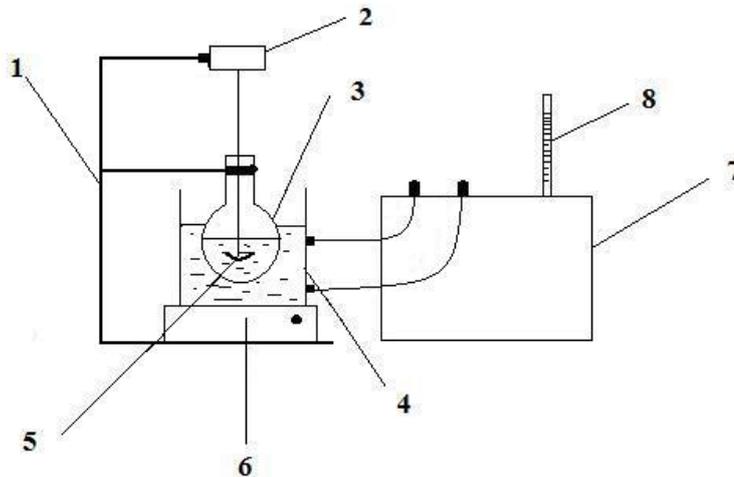
Отфильтрованную часть смеси и остаток с фильтра помещают в емкости, измеряют массу, затем удаляют растворитель. Из растворов гача и масла для исключения перегрева отгонку производят с использованием инертного газа и при температуре, не превышающей 120 °С. Затем процесс отгонки завершают под вакуумом, заново измеряют массу, на основании этого рассчитывают материальный баланс.

Для сырья, парафинов и депарафинированной нефтяной фракции определяют температуру застывания, температуру плавления гача, плотность, вязкость при 40 °С и 100 °С, показатель преломления.

2.7 Методика проведения процесса окисления пероксидом водорода сераорганических соединений, содержащихся в нефти и нефтяных фракциях

Сераорганические соединения, содержащиеся в нефтяных фракциях, окисляли пероксидом водорода (27% масс.). В качестве катализаторов окисления использовали ацетон, муравьиную кислоту и рапсовое масло. Окисление

проводили при температуре 60 °С в течение 40 минут в снабженном мешалкой реакторе, с перемешиванием со скоростью 2100 оборотов в минуту. Количество катализатора – 1% масс, пероксида водорода – 4%. Смесь растворов катализатора и пероксида водорода с нефтяной фракцией образует гетерогенную систему. Скорость и полнота окисления сераорганических соединений по большей части зависит от степени гомогенизации этой системы. Эффективная гомогенизация обеспечивалась активным перемешиванием в реакторе. Исходную нефтяную фракцию смешивали с окислителем и помещали в термостатируемый реактор 3. С помощью водяной бани 4, подключенной к термостату 7, в реакторе поддерживали необходимую температуру (Рисунок 2.7.1).

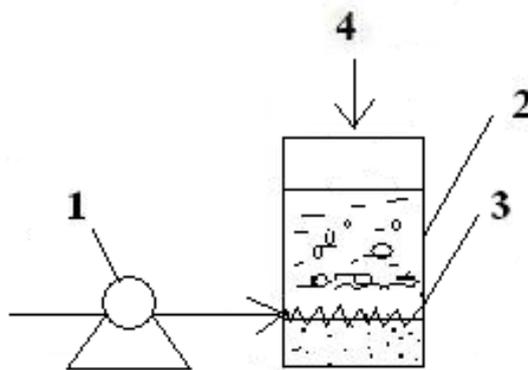


1 – штатив, 2 – мешалка механическая, 3 – реактор, 4 – водяная баня, 5 – мешалка, 6 – плитка, 7 – термостат, 8 – термометр

Рисунок 2.7.1 – Схема установки окисления сераорганических соединений сырья перекисью водорода в термостатируемом реакторе

2.8 Методика проведения процесса озонирования и окисления гудрона

Исходную нефтяную фракцию обрабатывали озono-кислородной смесью на лабораторной установке. Озоно-кислородную смесь, содержащую 1,0 г/л озона, подавали в реактор 2, где барботировали сквозь слой сырья. Высота реактора составляла 300 мм, внутренний диаметр –50 мм. Озон подавался через фильтр, который создавал поток мелких пузырьков для увеличения контакта газовой фазы с жидкой и способствовал их интенсивному барботажу через слой жидкости. (Рисунок 2.8.1).



1 – генератор озона, 2 – реактор, 3 – фильтр, 4 – подача дизельной фракции

Рисунок 2.8.1 – Принципиальная схема установки озонирования в барботажном реакторе

Для достижения требуемого количества поглощенного озона варьировалось время окисления озono-кислородной смесью.

Для окисления гудрона при температурах 200–230 °С на установку компрессором подавался воздух с расходом 8 литров в минуту.

Выводы к главе2

Приведены характеристика объектов исследования, показатели качества сырья, методы анализа сырья и полученных нефтепродуктов, методики проведения экспериментов.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ, НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

3.1 Исследование кислот, растворителей, неорганических солей и комплексообразующих соединений в процессе очистки дизельной фракции и нефтяной фракции 420-500 °С от сераорганических соединений и ароматических углеводородов

С целью получения эффективного многофункционального катализаторного комплекса для очистки нефти, нефтяных фракций от сераорганических соединений, непредельных и ароматических углеводородов, а также рациональной переработки тяжёлых нефтяных остатков исследовали и провели сопоставительную оценку эффективности очистки дизельной фракции и нефтяной фракции 420-500 °С алюминатом натрия, пентакарбонилжелезом, хлористым цинком, хлорным железом и хлористым алюминием. Исследования проводили в экстракторе с мешалкой при температуре 65–70 °С с подачей комплексообразующих реагентов в количестве 10%. Время перемешивания – 30 минут. Очищенные продукты отстаивали 20 минут и фильтровали.

Результаты очистки дизельной фракции серной кислотой, N-метилпирролидоном и комплексообразующими реагентами приведены в Таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1 – Результаты очистки дизельной фракции серной кислотой, N-метилпирролидоном и комплексообразующими реагентами

Наименование показателей	10% серная кислота	100% N-метилпирролидон	Хлорное железо	Хлористый цинк	Хлористый алюминий
Выход очищенного продукта, %	86	72,6	74	73	75
Содержание серы, %	0,81	0,34	0,92	0,83	0,74
Цвет (визуально)	темно-желтый	желтый	желтый	желтый	светло-желтый

Результаты очистки фракции 420–500 °С комплексообразующими реагентами представлены в Таблице 3.1.2.

Таблица 3.1.2 – Результаты очистки фракции 420–500 °С комплексообразующими реагентами

Наименование показателей	Алюминат натрия	Пентакарбонилжелезо	Хлорное железо	Хлористый цинк	Хлористый алюминий
Выход очищенного продукта, %	84	80,2	71	69,3	74,2
Плотность при 20°С, кг/м ³	905,5	889,4	884,6	873,9	871,1
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	8,423	8,253	8,105	6,814	6,593
Показатель преломления при 50°С	1,4990	1,4950	1,4925	1,4880	1,4870
Содержание серы, %	1,45	1,21	1,17	0,98	0,93

Как показали исследования, серная кислота, алюминат натрия и пентакарбонилжелезо обладают низкой очистной активностью и плохо фильтруются. Более 30 минут требуется для отделения очищенных углеводородов от комплекса после обработки дизельной фракции и фракции 420–500 °С

хлорным железом. Незначительно улучшается цвет очищенных продуктов. Наиболее технологичной является очистка N-метилпирролидоном, но его необходимо 100% масс. к сырью, чтобы снизить содержание сераорганических соединений в дизельной фракции в три раза.

При обработке фракции 420–500 °С хлористым цинком и хлористым алюминием очищенная фракция легко отделяется от катализаторного комплекса, легко фильтруется и имеет светло-жёлтый цвет.

Групповой химический состав полученных углеводородов определялся адсорбционным методом ВНИИ НП, на силикагеле марки АСК. Перед разделением фракции депарафинировались в смешанном растворителе метилэтилкетон-толуол (МЭК-толуол) при температуре минус 20 °С.

Результаты адсорбционного разделения полученных продуктов представлены в Таблице 3.1.3.

Таблица 3.1.3 – Углеводородный состав продуктов, полученных очисткой фракции 420–500 °С хлористым алюминием

Фракция	Углеводороды, %				Смолы, %	Цвет фракций
	Парафи- но-наф- теновые	Ароматические				
		Легкие	Средние	Тяжелые		
Неочищен- ная	44,4	14,7	14,3	24,1	4,3	корич- невый
Очищенная хлористым цинком	54,6	17,2	11,5	13,3	3,4	светло- жёлтый
Очищенная хлористым алюминием	62,3	17,8	12,9	4,7	2,3	светло- жёлтый

Как видно из приведенных данных, групповой углеводородный состав очищенной фракции меняется в зависимости от активности комплексообразующего реагента, преимущественно удаляются тяжёлые ароматические углеводороды и смолы. Поэтому для получения катализаторного комплекса были выбраны хлористый цинк и хлористый алюминий.

Из литературных источников известно, что в органических растворителях галогениды металлов растворяются за счет эффекта координации. Приготовленные с использованием органических растворителей катализаторные комплексы более эффективны, чем галогениды металлов. Сольватацию малополярных органических молекул обуславливают диполь-дипольные и дисперсионные взаимодействия, а галогенидов металлов – водородные связи и донорно-акцепторные взаимодействия. Галогениды металлов образуют с растворителями достаточно прочную связь. Отсюда возникает требование к возможности вытеснения растворителя из координационной сферы другими лигандами. Как показали наши предварительные исследования, при очистке дизельной фракции и фракции 420-500 °С неорганические вещества акцепторного типа вступают во взаимодействие с кислородсодержащими и сераорганическими соединениями. Для большинства из них это взаимодействие связано с реакцией комплексообразования. В этой связи нами проведены исследования по влиянию на очистную активность катализаторного комплекса растворителя (лиганда), вводимого в комплекс.

В катализаторный комплекс в качестве лиганда при температурах 40-80 °С вводили бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, окисленные пероксидом водорода или озоном, диэтиловый эфир, этиловый спирт, толуол, пропионовую кислоту. Исследования показали, что различные кислородсодержащие лиганды, диэтиловый эфир и этиловый спирт снижают очистные свойства хлористого цинка и хлористого алюминия. В ходе исследований получены и испытаны катализаторные комплексы следующих составов: хлористый алюминий – этиловый эфир; хлористый алюминий – бензин «Калоша»; хлористый цинк – бензин – пропионовая кислота; хлористый алюминий – окисленная дизельная фракция – гидроксид натрия; хлористый алюминий – толуол – присадка ДФ-11 и хлористый цинк – окисленная керосиновая фракция – диалкилдитиофосфат цинка. Авторы работы [9] для введения в комплекс парафиновых углеводородов: изооктана, гексана, гептана, бензина «Калоша», разработали метод приготовления катализаторного комплекса, с замещением лиганда. Первоначально хлористый

алюминий связывали в комплекс с диэтиловым эфиром, который предварительно растворяли в низкомолекулярном парафиновом растворителе. Затем при постепенном нагреве до 100 °С и постоянном перемешивании реакционной смеси термически разрушали координационные связи и диэтиловый эфир, испаряясь, замещался в комплексе на парафиновый лиганд.

Полученный комплекс обладает достаточной химической стабильностью, агрегативно устойчив, но в ходе экспериментов после шести регенераций растворителем загустевает. Это связано прежде всего с тем, что хлористый алюминий непосредственно не вступает в комплекс с парафиновыми углеводородами. Замещение лиганда в комплексе не проходит достаточно избирательно. Часть диэтилового эфира связывается с хлористым алюминием прочными связями и в реакции замещения не принимает участия. Полученный комплекс недостаточно активен, а, самое главное, труднорегенерируем. В процессе регенерации часть компонентов с повышенной полярностью не экстрагируется из комплекса.

3.2 Приготовление катализаторного комплекса

В экспериментах для деасфальтизации и обессеривания нефти и нефтяных фракций использовали жидкий регенерируемый катализаторный комплекс, который получен реакцией комплексообразования хлоридов металлов диалкилдитиофосфатом цинка в окисленной керосиновой фракции. Катализаторный реагент содержит 70% масс. хлористого цинка (либо хлористого алюминия), 28% масс. окисленной керосиновой фракции и 2% масс. диалкилдитиофосфата цинка.

Для изготовления диалкилдитиофосфата цинка в колбу с мешалкой и обратным холодильником прилили 1 моль $C_7H_{15}OH$. Далее, подняв температуру до 50 °С и выдерживая 1 час, частями присыпали 0,239 моль (53 г) пентасульфида фосфора. После этого выдерживали в течение 3,5 часов при температуре 80 °С. Затем 30 минут продували азотом для избавления от растворенного сероводорода,

произвели отгонку лишнего спирта в вакууме. Далее уменьшили температуру до 40 °С, прилили 5% масс. 2-этилгексановой кислоты, обеспечивали перемешивание при 40 °С на протяжении 30 мин., прилили 20 г окисленной керосиновой фракции. При температуре 50 °С, в течение 1 часа частями добавили 0,296 моль (24 г) оксида цинка. Затем, поддерживая температуру 75 °С, перемешивали в течение 3 часов. Прилили 250 мл толуола, на центрифуге отделили избыток окиси цинка, произвели отгонку толуола в вакууме. Добавили 3% масс. трифенилфосфита на полученный продукт и перемешали. Диалкилдитиофосфат цинка легко вступает в комплекс с хлористым алюминием, т.к. электроотрицательность молекулы высокая.

Возрастание активности катализаторного комплекса с диалкилдитиофосфатом цинка можно объяснить образованием дополнительных электрофильных центров и увеличением в результате этого ненасыщенности комплексного соединения.

Введение в реакционную смесь диалкилдитиофосфата цинка способствует образованию связей между молекулами хлористого алюминия и молекулами углеводородов, при этом устойчивость катализаторного комплекса в реакционной смеси повышается.

Полученный многофункциональный катализаторный комплекс (МФК) представляет собой светло-коричневую жидкость с плотностью 1250 кг/м³ при 20 °С и сохраняет работоспособность при многократной очистке нефти и нефтяных фракций.

Выводы к главе 3

Исследованы кислоты, растворители, неорганические соли и комплексообразующие соединения в процессе очистки дизельной фракции и нефтяной фракции 420-500 °С от сераорганических соединений и ароматических углеводородов, по результатам исследований разработан многофункциональный катализаторный комплекс (МФК).

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ОЧИСТКИ НЕФТИ, ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА, БЕНЗИНА КОКСОВАНИЯ ОТ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И МЕТАЛЛОВ КАТАЛИЗАТОРНЫМ КОМПЛЕКСОМ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Чтобы оценить экстрагирующие, или очистные, свойства катализаторного комплекса, в системе *n*-тридекан – α -метилнафталин – комплекс определяли взаимную растворимость компонентов, коэффициенты разделения и распределения. Индивидуальные углеводороды *n*-тридекан – α -метилнафталин использованы для моделирования нефтяной фракции. После проведения одноступенчатой экстракции по полученному материальному балансу с использованием составленного графика зависимости показателя преломления от состава смеси *n*-тридекан – α -метилнафталин определяли составы разделившихся фаз после перемешивания и отстоя в виде рафинатного и экстрактного растворов. В ходе исследований установили, что парафиновый углеводород при 60 °С практически не растворяется в комплексе.

Для оценки избирательности комплекса по отношению к различным органическим соединениям серы осуществили экстракцию смеси изооктана (90% масс.) и *n*-гептана (10% масс.). Содержание серосодержащих примесей – тиофена и дибутилсульфида – по 0,2% масс.

Экстракцию осуществляли в пропорции комплекс:сырье 1,5:1 в течение 20 минут при температуре 40 °С. Результативность процесса определяли по доле экстрагированных веществ в % масс. Полученные результаты представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Эффективность экстракции сераорганических соединений катализаторным комплексом

Вещество	Степень извлечения вещества комплексом, % масс.	Выход рафината, % масс. от сырья
Тиофен	94,5	82,0
Дибутилсульфид	97,0	74,0

Катализаторный комплекс показывает значительную эффективность: степень экстракции тиофена 94,5%, дибутилсульфида – 97%. После успешного завершения испытаний по экстракции для модельных смесей, в качестве сырья для очистки использовали западно-сибирскую нефть, нефть в которой сераорганические соединения окисляли пероксидом водорода, фракцию 420–500 °С, полученную из исходной фракции нефти, фракцию 420–500 °С, полученную из окисленной нефти, лёгкий, тяжёлый газойли каталитического крекинга, остаток висбрекинга.

Сераорганические соединения фракции 420–500 °С из исходной нефти перед очисткой катализаторным комплексом окисляли озоно-кислородной смесью с целью улучшения качества получаемых нефтяных фракций. Исходя из результатов предварительных очисток нефти и нефтяных фракций, для очистки брали 2,5% масс. катализаторного комплекса на сырьё.

После перемешивания сырья с катализаторным комплексом за счет донорно-акцепторного взаимодействия на дно колбы вместе с комплексом коагулировали асфальтены, смолы и сераорганические соединения, содержащиеся в нефти и нефтяных фракциях. При проведении экспериментов установили, что для перемешивания нефти и нефтяных фракций с катализаторным комплексом при температуре 40 °С, достаточно 15–30-минутного контактирования исходного сырья с комплексом, в зависимости от их вязкости. Для равновесного, четкого разделения очищенного сырья и асфальта, достаточно 25–30 минут. При этом очищенное сырьё с помощью декантации отделялось от катализаторного комплекса, после промывки аммиачной водой в количестве 5% масс. на очищенное сырьё и отстаивания до чёткого разделения, фильтровали очищенное

сырьё от продуктов окисления и остатков катализаторного комплекса, через бумагу «синяя лента» при температуре 60 °С.

После предварительной осушки исходную нефть, очищенную катализаторным комплексом, нефть, очищенную катализаторным комплексом окисленную нефть и фракцию 340–540 °С + гудрон, окисленную, очищенную катализаторным комплексом в количестве 2,5% масс. на смесь, фракционировали на аппарате АРН-2. Результаты фракционирования представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты фракционирования исходной нефти, нефти очищенной катализаторным комплексом и очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти

Фракция	Нефть, % масс.	Нефть, очищенная катализа- торным комплексом, % масс.	Нефть окисленная, очищенная катализа- торным комплексом, % масс.	Фракция 340–540 °С + гудрон, окисленная, очищенная катализаторным комплексом, % масс.
Бензиновая фракция	18,5	20,7	19,2	1,2
Керосиновая фракция	9,7	14,0	15,5	2,3
Дизельная фракция	20,4	22,8	22,1	3,4
Фракция 340–420 °С	7,3**	9,0	8,9	8,3
Фракция 420–500 °С	18,4**	16,9	16,7	11,6
Фракция 500–540 °С	5,8**	7,4	7,6	6,3
Гудрон (остаток)	18,6**	0,8	0,9	10,5
Асфальт		6,8	7,2	4,8
Потери	1,4	1,6	1,9	1,7
	100,0	100,0	100,0	50,1*

*Количество фракции 340-540 °С + гудрон от исходной нефти в соотношении** 1,7:1,0.

Из Таблицы 4.2 видно, что после фракционирования очищенной катализаторным комплексом нефти, выход бензиновых, керосиновых и дизельных фракций повышается, при этом снижается выход гудрона по сравнению с количеством гудрона из исходной нефти[54].

Важным преимуществом очищенной катализаторным комплексом нефти перед неочищенной исходной нефтью является пониженное содержание в ней металлов, отравляющих катализаторы гидрогенизационных процессов[50]. Результаты очистки нефти от металлов представлены в Таблице 4.3 и Таблице 4.4.

Таблица 4.3 – Показатели содержания металлов в нефти

Содержание металлов в нефти, мг/кг	До очистки	После очистки окисленной нефти
Fe	2,37	0,81
Zn	1,10	0,46
V	19,80	12,40
Ni	10,40	6,30

Таблица 4.4 – Показатели содержания серы в нефти

Показатели качества	До очистки	После очистки нефти	После очистки окисленной нефти
Содержание серы в нефти, %	1,58	0,94	0,70

После очистки катализаторным комплексом заметно улучшается цвет нефти (деасфальтизата) от темно-коричневого до светло-коричневого. Все это свидетельствует о том, что асфальто-смолистые соединения и металлы избирательно переходят в асфальтовую фазу. Показатели качества бензиновой, керосиновой и дизельной фракций из нефти приведены в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Показатели качества бензиновой, керосиновой и дизельной фракций из исходной нефти

Показатели качества	Бензиновая фракция	Керосиновая фракция	Дизельная фракция
Плотность при 20 °С, кг/ м ³	738	820	858
Вязкость кинематическая, мм ² /с			
при 20 °С	0,82	3,17	-
при 40 °С	-	-	4,27
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	-	-	32
Фракционный состав:			
НК, °С	45	159	208
10%, °С	102	193	223
50%, °С	125	245	324
90%, °С	167	299	352
КК, °С	185	317	359
Содержание серы, % масс.	0,06	0,49	1,02
Показатель преломления			
при 20 °С	1,4182	1,4612	-
при 50 °С	-	-	1,4864

Показатели качества бензиновых фракций из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и из очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти приведены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Показатели качества бензиновых фракций из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и из очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти

Показатели качества	Бензиновая фракция		
	Из нефти	Из нефти, очищенной катализаторным комплексом	Из окисленной нефти, очищенной катализаторным комплексом
Плотность при 20 °С, кг/м ³	738	730	734
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 20 °С	0,82	0,75	0,78
Фракционный состав:			
НК, °С	45	45	46
10%, °С	102	83	78
50%, °С	125	115	123
90%, °С	167	162	168
КК, °С	185	188	192
Содержание серы, % масс.	0,052	0,028	0,015
Показатель преломления при 20 °С	1,4182	1,4168	1,4180

Показатели качества, керосиновых фракций из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и из очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти приведены в Таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Показатели качества керосиновых фракций из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и из очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти

Показатели качества	Керосиновая фракция		
	Из нефти	Из нефти, очищенной катализаторным комплексом	Из окисленной нефти, очищенной катализаторным комплексом
Плотность при 20 °С, кг/м ³	820	817	823
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 20 °С	3,17	3,80	4,00
Фракционный состав:			
НК, °С	159	179	182
10%, °С	193	203	214
50%, °С	245	247	252
90%, °С	299	302	314
КК, °С	317	328	333
Содержание серы, % масс.	0,47	0,35	0,23
Показатель преломления при 20 °С	1,4612	1,4604	1,4602

Показатели качества дизельных фракций из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и из очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти приведены в Таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Показатели качества дизельных фракций из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и из очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти

Показатели качества	Дизельная фракция		
	Из нефти	Из нефти, очищенной катализаторным комплексом	Из окисленной нефти, очищенной катализаторным комплексом
Плотность при 20 °С, кг/ м ³	858	863	860
Вязкость кинематическая, мм ² /с при 40 °С	4,27	4,58	4,26
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	32	34	33
Фракционный состав:			
НК, °С	208	214	211
10%, °С	223	230	242
50%, °С	324	320	322
95%, °С	354	358	352
КК, °С	359	361	356
Содержание серы, % масс.	1,02	0,78	0,40
Показатель преломления при 50 °С	1,4864	1,4842	1,4832

Показатели качества фракции 340-420 °С из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и из очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти в Таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Физико-химические свойства фракции 340–420 °С из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти

Показатели качества	Фракция 340–420°С		
	Из нефти	Из нефти, очищенной катализаторным комплексом	Из окисленной нефти, очищенной катализаторным комплексом
Плотность при 20°С, кг/м ³	896,3	901,2	908,0
Вязкость кинематическая, мм ² /с при 40°С	27,2	25,1	24,6
	при 100°С	4,60	4,41
Температура плавления, °С	23	25	26
Содержание серы, %	1,63	0,81	0,56
Показатель преломления при 50 °С	1,4985	1,4890	1,4886

Показатели качества фракций 420–500 °С из нефти, очищенной катализаторным комплексом (МФК) нефти и очищенной МФК окисленной нефти в Таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Физико-химические свойства фракций 420–500 °С из нефти, очищенной МФК нефти и очищенной МФК окисленной нефти

Показатели качества	Фракция 420–500°С		
	Из нефти	Из нефти, очищенной катализаторным комплексом	Из окисленной нефти, очищенной катализаторным комплексом
Плотность при 20°С, кг/м ³	901,2	901,2	908,0
Вязкость кинематическая, мм ² /с при 40°С	59,3	76,1	74,1
	при 100°С	7,05	8,00
Температура плавления, °С	34	36	35
Содержание серы, %	2,10	1,60	0,98
Показатель преломления при 50°С	1,5114	1,5012	1,5008

Показатели качества фракции 500–540 °С из исходной нефти, очищенной МФК нефти и очищенной МФК окисленной нефти приведены в Таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Физико-химические свойства фракций 500–540 °С из исходной нефти, очищенной МФК нефти и очищенной МФК окисленной нефти

Показатели качества	Фракция 500–540°С		
	Из нефти	Из нефти, очищенной катализаторным комплексом	Из окисленной нефти, очищенной катализаторным комплексом
Плотность при 20 °С, кг/м ³	908,0	901,2	908,0
Вязкость кинематическая, мм ² /с при 40°С при 100°С	248,1	248,4	235,3
	18,3	18,1	17,8
Температура плавления, °С	38	42	44
Содержание серы, %	2,2	1,7	1,4
Показатель преломления при 50°С	1,5142	1,5054	1,5047

Из таблиц видно, что в процессе очистки нефти показатели качества фракций зависят от очистки МФК и степени окисления сераорганических соединений, содержащихся в нефти. Обращает на себя внимание увеличение температуры плавления и улучшение вязкостно-температурных свойств фракций при снижении содержания сераорганических соединений.

Получив положительные результаты, увеличение выхода светлых фракций при фракционировании окисленной нефти очищенной МФК, с целью снижения расхода МФК, фракцию 340–540 °С + гудрон от исходной нефти при температуре 70 °С обрабатывали озono-кислородной смесью на лабораторной установке. Озono-кислородную смесь с содержанием озона 1 г/дм³ барботировали в реакторе через слой сырья. Озон подавался через фильтр, с целью создания потока мелких пузырьков для увеличения поверхности контакта жидкой и газовой фаз.

Фракцию 340–540 °С + гудрон с окисленными сераорганическими соединениями смешали с МФК в количестве 2,5 % масс. на фракцию.

Экспериментальным путём была выбрана температура очистки 70 °С. За счет донорно-акцепторного взаимодействия на дно колбы вместе с МФК коагулировали асфальтены, смолы и сераорганические соединения, содержащиеся во фракции 340–540 °С + гудрон. Очищенную фракцию промыли аммиачной водой в количестве 5% масс. на сырьё. При этом выход очищенной фракции составил всего 83 %, из-за высокой вязкости и широкой углеводородной фракции 340–540 °С + гудрон. Из-за низкого выхода целевых фракций их анализ не проводился. Исследовали регенерируемость отработанного МФК растворителем с целью повторного использования. Для этого провели очистку узкой фракции 420–500 °С, входящей в состав фракции 340–540 °С + гудрон.

Перед очисткой фракцию 420–500 °С окислили озоно-кислородной смесью по указанной выше методике. Очистку проводили в экстракторе при температуре 70 °С при соотношении сырьё : катализаторный комплекс 1 : 1. Полученная после очистки МФК фракция соответствует требованиям на рафинат масляной фракции, проведена её депарафинизация смешанным растворителем метилэтилкетон-толуол при температуре -20 °С. Получено депарафинированное масло с низким содержанием серы 0,5 % и высоким индексом вязкости 88, что выше на 4-5 пунктов по сравнению с индексами вязкости депарафинированного масла, полученного из рафината 4-й масляной фракции западно-сибирской нефти.

Образующиеся в процессах термического крекинга и замедленного коксования вторичные бензины из-за высокого содержания сернистых и азотистых соединений (до 2%), а также непредельных углеводородов (до 60%), не могут использоваться как компонент моторного топлива[53]. Проведены исследования по очистке вторичного бензина от непредельных углеводородов и сернистых соединений катализаторным комплексом. Вторичный бензин при атмосферном давлении и температуре 25–56 °С обработали 25–30%-ным водным раствором пероксида водорода в присутствии ацетона (в качестве катализатора), в качестве очистного реагента выступает жидкий катализаторный комплекс на основе хлористого цинка или хлористого алюминия. Пероксид водорода берется в количестве 1–3 г на 1000 г сырья, ацетон – 0,5–1,5 г на 1000 г сырья, комплекс –

1:3 к сырью по массе. После катализирующего воздействия на окисление сернистых соединений ацетон остаётся в составе вторичного бензина, при этом свойства бензина не ухудшаются [88]. Если процесс окисления проводится при температуре, близкой к 56 °С, температуре кипения ацетона, происходит конденсация паров ацетона, которые в дальнейшем могут быть повторно использованы в процессе. В трехгорлой колбе, термостатированной, оборудованной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, проводили окисление сероводорода и меркаптанов.

Пример 1. Бензин коксования с содержанием общей серы 0,55%, метил- и этилмеркаптанов – 0,04% в количестве 1000 г поместили в колбу, затем, после установления температуры 25 °С, при интенсивном перемешивании по каплям начали вводить 27%-ный водный раствор пероксида водорода (0,3% масс. к сырью) с растворенными в нем ацетоном (0,15% масс. к сырью). Длительность окисления составляла 10 минут, давление – 0,1 МПа. Хроматографическим методом по ГОСТ Р 50802-99 [16] определили содержание метил- и этилмеркаптанов в оксидате: степень очистки составила 100%. Запах меркаптанов также не был зафиксирован.

Пример 2. Бензин коксования с содержанием общей серы 0,55%, метил- и этилмеркаптанов – 0,04% в количестве 1000 г поместили в колбу, затем, после установления температуры 50 °С, при интенсивном перемешивании по каплям начали вводить 27%-ный водный раствор пероксида водорода (0,1% масс. к сырью) с растворенными в нем ацетоном (0,1% масс. к сырью). Длительность окисления составляла 5 минут, давление – 0,1 МПа. Хроматографическим методом по ГОСТ Р 50802-99 [16] определили содержание метил- и этилмеркаптанов в оксидате: степень очистки составила 100%. Запах меркаптанов также не был зафиксирован. Повышение температуры до 56 °С и более приводит к значительному росту потерь ацетона и бензина.

В работе [72] предложен способ очистки крекинг-бензина от непредельных углеводородов и сернистых соединений с применением твёрдого хлористого цинка. По этому способу непредельные углеводороды удаляются из бензина

вследствие реакций полимеризации при воздействии хлористого цинка. Процесс очистки проводится с помощью слоя насадки с осажденным хлористым цинком, через который пропускают пары бензина. Они подаются с верха колонны и поступают на ректификацию с отделением полимеров, которые удаляются через низ колонны. Пары бензина затем конденсируются в холодильнике. Сконденсированный бензин промывается раствором щелочи. Метод характеризуется не высокой степенью очистки от сернистых соединений, а также низкими скоростью реакции и уровнем конверсии непредельных углеводородов (устраняются главным образом диены). Катализаторный комплекс изготавливается на основе хлористого цинка или хлористого алюминия с использованием лёгких парафиновых углеводородов и пропионовой кислоты.

Состав комплекса:

хлористый цинк (хлористый алюминий)	60–70% масс.
лёгкие парафиновые углеводороды C ₅ -C ₆	20–30% масс.
пропионовая кислота	10–20% масс.

Получение жидкого катализаторного комплекса происходит путем комплексообразования смеси пропионовой кислоты и парафиновых углеводородов C₅-C₆ с хлористым алюминием или хлористым цинком. Образующиеся в ходе полимеризации непредельных углеводородов сырья полимерные соединения не растворяются в комплексе. Жидкий катализаторный комплекс обладает повышенной активностью. После завершения процесса полимеризации вторичного бензина, при помощи декантации от катализаторного комплекса отделяется полимерная часть, из которой путём вакуумной разгонки получают бензиновую и керосиновую фракции, а также дизельную (при применении комплекса на основе хлористого цинка), либо лёгкую масляную (при применении комплекса на основе хлористого алюминия) фракцию.

Процессы получения комплекса и его испытаний при очистке вторичных бензинов проводились в термостатированной трёхгорлой колбе, снабженной мешалкой. В примерах 3 и 4 показаны процессы получения жидкого

катализаторного комплекса, обессеривания и полимеризации окисленных вторичных бензинов и неокисленного остатка бензина каталитического крекинга.

Пример 3. Взяли лёгкие парафиновые углеводороды C_5 - C_6 в количестве 200 г, добавили пропионовую кислоту в количестве 200 г, затем при температуре 30 °С порциями вводили технический безводный хлористый цинк в количестве 600 г при постоянном перемешивании. Однородный комплекс был получен после 3 часов перемешивания.

В термостатированную колбу, оборудованную мешалкой, поместили сырьё – окисленную бензиновую фракцию установки замедленного коксования в количестве 300 г, добавили 100 г полученного на предыдущей стадии жидкого катализаторного комплекса, затем при температуре 40 °С в течение 40 минут проводили полимеризацию, после этого полимеризат отстаивался в колбе в течение 20 минут. Провели вакуумную разгонку полимеризата с получением дизельной, керосиновой и бензиновой фракций. После этого комплекс регенерировался путем нагревания до 215 °С, в процессе чего из комплекса отогнали бензиновую фракцию в количестве 9,5% масс., качество которой не уступает качеству бензиновой фракции, полученной в процессе полимеризации и обессеривания сырья. В лабораторных условиях комплекс регенерировали 15 раз, с восполнением потерь комплекса после каждой регенерации хлористым цинком в количестве 0,2% от массы сырья.

Регенерация и утилизация отработанного катализаторного комплекса с точки зрения химии заключается в удалении образовавшихся в процессе очистки сырья смолистых веществ, а также превращении образовавшихся хлорокси и гидроксицинка, сернистого цинка и других производных хлористого цинка обратно в хлористый цинк. С этой целью проводили промывку отработанного комплекса горячей водой, подкисленной соляной кислотой, в результате смола отделялась от водного раствора и всплывала на поверхность. Осадок подвергали термообработке, в результате чего получали хлористый цинк черного цвета. В случае сильного загрязнения после многократной регенерации с помощью обжига

получают окись цинка, из которой воздействием соляной кислотой получают хлористый цинк.

Характеристики продуктов, полученных в результате полимеризации окисленной бензиновой фракции, приведены в Таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Характеристики продуктов полимеризации окисленной бензиновой фракции

Наименование продуктов	Бензин коксования (сырьё)	Бензиновая фракция	Керосиновая фракция	Дизельная фракция	Бензиновая фракция из комплекса
Плотность при 20 °С, кг/м ³	719,0	711,0	770,3	861,0	713,0
Содержание серы, масс. %	0,55	0,01	0,68	1,66	0,007
Содержание углеводородов, масс. %					
Ароматические	8,5	9,6	8,2	-	8,4
Непредельные	32,8	1,4	2,3	-	отс.
Парафиновые	42,3	60,7	71,5	-	75,6
Нафтеновые	16,3	28,3	18,0	-	16,0
НК, °С	40	60	155	270	65
КК, °С	180	185	285	370	190
Выход, масс. %	100	55,6	23,4	11,5	9,5

Пример 4. Взяли лёгкие парафиновые углеводороды C₅-C₆ в количестве 150 г, добавили пропионовую кислоту в количестве 150 г, затем при температуре 30 °С порциями вводили технический безводный хлористый цинк в количестве 700 г при постоянном перемешивании. Однородный комплекс был получен после 3 часов перемешивания.

В термостатированную колбу, оборудованную мешалкой, поместили сырьё – окисленную бензиновую фракцию установки замедленного коксования в количестве 300 г, добавили 100 г полученного на предыдущей стадии жидкого каталитического комплекса, затем при температуре 40 °С в течение 40 минут проводили полимеризацию, после этого полимеризат отстаивался в колбе в

течение 20 минут. Провели вакуумную разгонку полимеризата с получением дизельной, керосиновой и бензиновой фракций. После этого комплекс регенерировался путем нагревания до 215 °С с восполнением потерь комплекса хлористым цинком в количестве 0,2% от веса сырья, в процессе из комплекса отогнали бензиновую фракцию в количестве 10% масс. Характеристики продуктов, полученных в результате полимеризации и обессеривания окисленной бензиновой фракции установки замедленного коксования, приведены в Таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Характеристики продуктов полимеризации и обессеривания окисленной бензиновой фракции

Наименование продуктов	Бензин коксования (сырьё)	Бензиновая фракция	Керосиновая фракция	Дизельная фракция	Бензиновая фракция из комплекса
Плотность при 20°С, кг/м ³	719,0	710,0	770,0	861,0	712,0
Содержание серы, масс. %	0,55	0,008	0,7	1,5	0,007
Содержание углеводородов, масс. %					
Ароматические	8,5	9,7	8,4	-	8,5
Непредельные	32,8	0,8	1,4	-	отс.
Парафиновые	42,3	64,5	74,0	-	76,0
Нафтеновые	16,3	25,7	15,4	-	15,2
НК, °С	40	62	155	272	65
КК, °С	180	180	270	380	196
Выход, масс. %	100	58,5	23,2	8,3	10,0

Повышение доли хлористого цинка в катализаторном комплексе с 60 до 70% масс. увеличивает выход целевых продуктов, а также повышает их качество.

Для исследования очистки нефтяных фракций МФК от полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), непредельных углеводородов и трудноудаляемых сераорганических соединений, взяли лёгкий газойль каталитического крекинга. В нём содержится 38,2 % ПАУ, 11,4 % непредельных

углеводородов и 0,66 % серы. С целью повышения избирательности очистки предварительно содержащиеся в нём сераорганические соединения окислили озono-кислородной смесью по вышеизложенной методике.

Очистку лёгкого газойля каталитического крекинга проводили в трёхгорлой колбе с мешалкой. Для поддержания постоянной температуры в процессе очистки использовали термостаты. Соотношение МФК и сырья поддерживали на уровне 1 : 1. Температуру в трёхгорлой колбе поддерживали около 80 °С. Время перемешивания – 30 мин, отстой – 20 мин. Верхнюю фазу, образовавшуюся в колбе, отделили от комплекса декантацией и отфильтровывали через фильтровальную бумагу остатки продуктов окисления при 70 °С.

Материальный баланс и качественная характеристика исходного и очищенного лёгкого газойля приведены в Таблице 4.14, из которой видно, что МФК избирательно очищает окисленный лёгкий газойль от полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), непредельных углеводородов и сераорганических соединений.

Таблица 4.14 – Качественная характеристика лёгкого газойля каталитического крекинга исходного и очищенного МФК

Показатели качества	Лёгкий газойль каталитического крекинга	Очищенный лёгкий газойль каталитического крекинга
Выходотсырья, %масс.	-	93
Вязкостькинематическаяпри100 °С, мм ² /с	3,28	2,5
Анилиноваяточка, °С	-	68
Содержание углеводородов, % масс.:		
Парафино- нафтеновых	16,3	19
Лёгких ароматических	0,2	12
Средних ароматических	45,3	66,3
Тяжёлых ароматических (ПАУ)	38,2	2,7
В том числе непредельные углеводороды	11,4	3,5
Содержание серы, %	0,66	0,4
Показательпреломленияпри20 °С	1,56	1,525

4.1 Исследование и разработка процесса переработки тяжёлых нефтяных остатков и регенерации отработанного МФК

Получив положительные результаты, провели очистку МФК окисленной смеси лёгкого и тяжёлого газойлей каталитического крекинга и остатка висбрекинга, в соотношении 7 : 2 : 1 масс. Предварительно смесь перемешали при температуре 90 °С в трёхгорлой колбе с мешалкой. Для поддержания постоянной температуры в процессе очистки использовали термостаты.

Учитывая высокую вязкость смеси, соотношение катализаторного комплекса и сырья увеличили до 2 : 1. Температуру в колбе в процессе очистки поддерживали около 80 °С. Время перемешивания катализаторного комплекса с сырьём – 30 мин, отстой до чёткого разделения фаз – 20 мин. Очищенную фазу отделяли от катализаторного комплекса декантацией. В освобождённой от нежелательных компонентов фазе в виде взвеси оставались продукты окисления, которые отфильтровали через фильтровальную бумагу при 70 °С [55]. Результаты представлены в Таблице 4.1.1.

Предлагаемая технология позволяет получить экологически чистый нефтяной пластификатор для шин и синтетических каучуков из газойлей каталитического крекинга и остатка висбрекинга.

Анализ полученных результатов очистки свидетельствует о том, что катализаторный комплекс обладает хорошими очистными свойствами и после регенерации может использоваться многократно. После каждой очистки отработанный комплекс экстрагировали полуторным объемом смешанного растворителя (50 % нефрас и 50 % толуола) при температуре 60 °С, отделяли катализаторный комплекс от экстрактного раствора и повторно использовали для очистки масла. Катализаторный комплекс после регенерации растворителем использовали повторно до 11 раз.

Таблица 4.1.1 – Качественная характеристика продуктов очистки

Показатель	Очищенный лёгкий газойль каталитического крекинга	Очищенная смесь газойлей каталитического крекинга и остатка висбрекинга
Содержание ароматических, % масс.:		
поли-	2,7	2,9
би-	66,3	52,1
моно-	12	2
Содержание парафино-нафтеновых, %масс.	19	21
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	2,5	19,7
Выход от сырья, % масс.	93	88
Показатель преломления при 20 °С	1,5250	1,5370
Анилиновая точка, °С	68	72

Для улучшения регенерации каталитического комплекса (МФК) исследовали различные растворители. Осуществляли регенерацию отработанного МФК растворителями нефрас 80/120, толуолом и смесью нефраса 80/120 с толуолом при соотношении 50:50 (об.). Степень регенерации отработанного МФК оценивали по выходу рафината после очистки фракции 420-500 °С регенерированным комплексом (соотношение 1:1 об.) и содержанию серы в полученном рафинате. По результатам проведённых предварительных регенераций отработанных МФК для регенерации брали соотношение растворитель : отработанный комплекс 1,5 : 1 (об.). Результаты экспериментов приведены в Таблице 4.1.2.

Таблица 4.1.2 – Влияние соотношения МФК к объёму регенерируемой смеси.

Соотношение комплекс: регенерируемая смесь (по объёму)	Содержание серы в рафинате, % масс.
1 : 0,5	0,046
1 : 1	0,040
1 : 1,5	0,030

Таким образом, наилучшие результаты достигаются при соотношении катализаторный комплекс: регенерируемая смесь растворителей 1:1.5 (об.). Результаты исследования эффективности растворителей для регенерации отработанного комплекса приведены в Таблице 4.1.3.

Таблица 4.1.3 – Результаты исследования эффективности растворителей для регенерации отработанного МФК

Растворитель	Выход рафината, % масс.	Содержание серы в рафинате, % масс.
Нефрас 80/120	48	0,08
Толуол	52	0,06
Нефрас : Толуол (50 : 50)	54	0,03

Из таблицы видно, что для регенерации МФК предпочтительно использовать смесь растворителей Нефрас 80/120 и толуол при соотношении 1:1 по объёму. В ходе экспериментов использовали один и тот же МФК, регенерируя его смесью растворителей после каждой очистки нефтяных фракций. В ходе регенерации отработанного МФК получается нефтепродукт –рафинат, показатели качества рафината приведены в Таблице 4.1.4.

Таблица 4.1.4 – Показатели качества рафината

Показатель	Значение
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	82
Содержание серы, % масс.	10,4
Плотность, кг/м ³	920
Температуры кипения, °С	500-540

Полученный рафинат может использоваться в качестве базовой основы для приготовления смазочных материалов. Учитывая высокое содержание сераорганических соединений в рафинате, представляющих собой сульфиды и тиофены, их окислили при температуре 90 °С до сульфоксидов и сульфонов пероксидом водорода, 3% масс., с использованием в качестве катализатора окисления рапсового масла, 1% масс. У оксида рафината, представляющего собой

концентрат сульфоксидов и сульфонов, определили трибологические характеристики на четырёхшариковой машине трения ЧМТ-1. Результаты испытания представлены в Таблице 4.1.5.

Таблица 4.1.5 – Трибологические характеристики рафината и оксидата рафината

Показатели качества	Рафинат	Оксидат рафината
Трибологические характеристики: индекс задира, Н	320	458
показатель износа при осевой нагрузке 392 Н при температуре 100 °С, мм	0,6	0,52
нагрузка сваривания при температуре 150°С, Н	1980	2460

Высокие показатели индекса задира и нагрузки сваривания при температуре 150 °С полученные при испытании на ЧМТ-1 свидетельствуют, что сульфоксиды и сульфоны, содержащиеся в оксида рафината придают ему высокотемпературные и противоизносные свойства.

4.2 Разработка технологии утилизации отработанного МФК после многократного использования

С целью разработки способа эффективной утилизации отработанного катализаторного комплекса проведены исследования по: интенсификации окисления гудрона и получении из него битума с использованием отработанного комплекса после очистки нефти, в качестве катализатора окисления; применению регенерированного катализаторного комплекса при переработке тяжёлых нефтяных остатков; производству из отработанного катализаторного комплекса объёмного углекаркаса [52]. Окисление образцов воздухом в количестве 8 литров в минуту на килограмм гудрона проводили при температурах 200–230 °С от 10800 до 118800 секунд.

Результаты окисления образцов гудрона и качество полученных из них битумов приведены в Таблицах 4.2.1 и 4.2.2.

Таблица 4.2.1 – Результаты окисления гудрона и качество полученных из них битумов

Показатели	Окисление гудрона до температуры размягчения 45 °С	Окисление гудрона до температуры размягчения 90 °С
Время окисления без добавок, секунд	48600	118800
Время окисления в присутствии 3% отработанного МФК, секунд	24200	82800
Время окисления в присутствии 6% отработанного МФК, секунд	10800	32100

Показатели качества битумов полученных после окисления гудрона с отработанным МФК в количестве 3 и 6% масс. к гудрону приведены в Таблице 4.2.2.

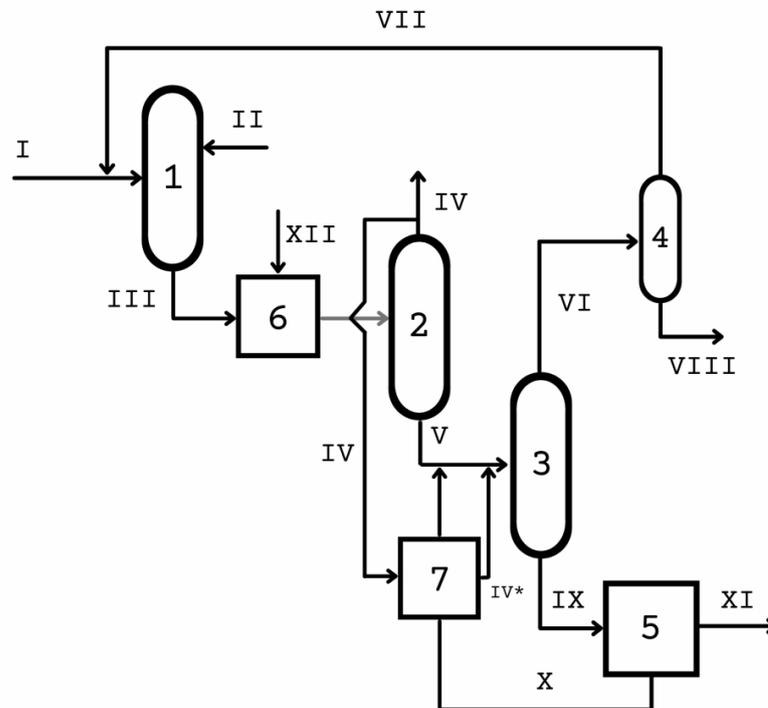
Таблица 4.2.2 –Показатели качества битумов полученных после окисления гудрона с отработанным комплексом добавленных в количестве 3 и 6% масс. к гудрону

Показатели качества	Битум из западно-сибирской нефти		БН-60/90 по ГОСТ 22245-90
	3% отработанного МФК	6% отработанного МФК	
Температура, °С:			
размягчения, не ниже	45	45,5	45
хрупкости, не выше	-7	-6	-6
вспышки, не ниже	240	243	240
Дуктильность, см, не менее при температуре:			
25°С	74	78	70
0°С	-	-	-
Пенетрация, мм,			
при 25°С	78	90	60-90
при 0°С	-	-	10

Из Таблиц 4.2.1 и 4.2.2 видно, что добавление отработанного МФК в гудрон позволяет уменьшить время окисления гудрона до температур размягчения битума 45 и 90 °С по методу «Кольца и Шара», в 2 и 3 раза соответственно. С увеличением содержания отработанного МФК в гудроне с 3 до 6% время окисления уменьшается более чем в 2 раза. Полученный образец битума

соответствует по качеству вязкому дорожному битуму БН-60/90 по ГОСТ 22245-90 [33]. Положительные результаты испытаний объясняются тем, что отработанный МФК как комплексобразователь катализирует процесс окисления гудрона и улучшает коллоидную структуру битума.

Катализирующие свойства отработанного МФК проверили в процессах переработки тяжёлых нефтяных остатков: остатка висбрекинга, тяжёлого газойля каталитического крекинга, включая асфальт, полученный при очистке западно-сибирской нефти каталитическим комплексом[56]. Опытные пробеги по регенерации и утилизации МФК проведены на пилотной установке, Рисунок 4.2.1.



I – сырье; II – МФК; III – сырье с МФК; IV – легкие углеводородные фракции; IV – легкие углеводородные фракции с растворёнными продуктами с поверхности МФК; V – утяжеленное сырье с резинотехническими и многополимерными отходами; VI – пары газойля с МФК; VII – регенерированный МФК; VIII – газойль; IX – пек с МФК; X – работающий МФК; XI – пек; XII – отходы; 1 – емкость; 2 – испаритель; 3 – реактор; 4 – испаритель; 5 – разделительная емкость; 6 – смеситель; 7 – блок регенерации МФК*

Рисунок 4.2.1 – Пилотная установка

Пример 1. Проводится переработка остатка висбрекинга 5% масс. отработанного МФК (к остатку висбрекинга) после очистки западно-сибирской нефти.

Остаток висбрекинга, после удаления влаги и воздуха, с температурой 70–80 °С направляется в ёмкость 1 для смешения с отработанным МФК, затем в испаритель 2, в котором при температурах 175–185 °С испаряются и отделяются лёгкие углеводороды. После испарителя сырьё направляется в реактор 3, где при температуре 180–300 °С и давлении 100–200 мм рт. ст. испаряются углеводородные фракции и часть МФК, который возвращается в ёмкость 1. Образующийся в реакторе 3 пек направляется в разделительную ёмкость 5, от него отделяется отработанный МФК. Отработанный МФК регенерируется в регенераторе 7 лёгкой углеводородной фракцией из испарителя 2. Лёгкая углеводородная фракция с тяжёлыми углеводородами, смытыми с поверхности отработанного МФК, направляется в реактор 3. После использования отработанный МФК термообрабатывается в блоке получения углекислоты 8. Полученный объёмный углекислотный газ обладает высокой огнестойкостью и может использоваться для изготовления декоративной плитки внутренней и внешней отделки зданий и помещений, а также в качестве наполнителя в смазочных материалах [48,49].

Пример 2. Проводится по примеру 1, в качестве сырья используются тяжёлый газойль каталитического крекинга с 3% масс. свежего каталитического комплекса (МФК).

Тяжёлый газойль каталитического крекинга, после нагрева обезвоживается с удалением воздуха и направляется в ёмкость 1 для смешения со свежим каталитическим комплексом в количестве 3% масс. на сырьё, затем в смеситель 6 для смешения с резинотехническими и многокомпонентными полимерными отходами. Далее сырьё направляется в испаритель 2. Конечная температура жидкой фазы при испарении лёгких фракций в испарителе не должна превышать 185 °С и предпочтительной является температура жидкой фазы в интервале 175–180 °С. Проведение испарения при более высокой температуре уменьшает

активность МФК. Из испарителя жидкую фазу подают в реакционную камеру, где при температуре 180–300 °С и остаточном давлении 100–200 мм рт. ст. осуществляют удаление паровой фазы с МФК. После отделения от лёгких углеводородов до 20% масс. регенерированного МФК возвращается в рабочий цикл. В реакционной камере в зависимости от сырья и температуры получают дорожный битум, нефтяной пек или углекаркас, с заданными показателями качества. Из разделительной ёмкости 5 отработанный МФК направляется в блок регенерации 7 лёгкой углеводородной фракцией. Регенерированный МФК и лёгкая углеводородная фракция с тяжёлыми углеводородами, смытыми с поверхности отработанного МФК, из регенератора 7 возвращается в реактор 3. После регенерации активность МФК восстанавливается. В течение 4-х циклов катализаторный комплекс восстанавливается практически полностью. Экспериментально установлено, что оптимальным количеством является 3% МФК, для поддержания его работоспособности его регенерируют и потери восполняются добавлением свежего 0,1–0,2 % масс. на работающий МФК. Отработанный МФК после потери активности регенерируется и направляется в блок получения углекаркаса 8. В лабораторных условиях отработанный МФК регенерировался 4 раза, его потери в процессе переработки сырья восполнялись добавлением 0,2–0,5% масс. свежего МФК к сырью. При использовании обезвоженного, с удалением воздуха сырья, потери МФК уменьшаются до 0,1% масс. на сырьё.

Пример 3. С целью утилизации резинотехнических и многокомпонентных полимерных отходов проведена переработка остатка висбрекинга с резинотехническими отходами в количестве 3% масс. на сырьё и многокомпонентными полимерными отходами в количестве 3% масс. на сырьё. В сырьё с отходами ввели 5% масс. к сырью отработанный катализаторный комплекс (МФК) после очистки западно-сибирской нефти.

Сырьё – остаток висбрекинга после удаления влаги и воздуха, с температурой 70–80 °С, направляется в ёмкость 1 для смешения с отработанным МФК после очистки западно-сибирской нефти, 5% масс. к сырью с отходами,

затем в смеситель 6 для смешения с измельченными резинотехническими и многокомпонентными полимерными отходами в количестве 6% масс. на сырьё. В испарителе 2 при температурах 175–185 °С лёгкие углеводородные фракции испаряются и отделяются. После испарителя сырьё направляется в реактор 3, где при температуре 180–300 °С и давлении 100–200 мм рт. ст. испаряются углеводородные фракции и часть МФК, который возвращается в ёмкость 1. Образующийся в ректоре 3 пек направляется в разделительную ёмкость 5, от которого отделяется МФК. МФК регенерируется в регенераторе 7 лёгкой углеводородной фракцией из испарителя 2. Лёгкая углеводородная фракция с тяжёлыми углеводородами, смытыми с поверхности отработанного МФК, направляется в реактор 3. После использования отработанный МФК термообрабатывается в блоке получения углекаркаса 8. Полученный объёмный углекаркас обладает высокой огнестойкостью и может использоваться для изготовления декоративной плитки внутренней и внешней отделки зданий и помещений, а также в качестве наполнителя в смазочных материалах [51, 56].

Характеристики продуктов из примеров 1–3 приведены в Таблице 4.2.3.

Как видно из Таблицы 4.2.3, предлагаемый способ позволяет перерабатывать нефтяные остатки с получением лёгких нефтяных фракций, битумов, пеков и объёмного углекаркаса и эффективно утилизировать отработанные катализаторные комплексы. Полученный объёмный углекаркас после термообработки обладает высокой огнестойкостью, выдерживает испытания на горючесть (745–755 °С) согласно ГОСТ 30244-94 [36] и может использоваться для изготовления декоративной плитки внутренней и внешней отделки зданий и помещений.

Таблица 4.2.3 – Показатели качества полученных продуктов с материальным балансом

Характеристика битума, пека, углекаркаса	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Плотность, кг/м ³	1204	-	-
Коксуемость, %	42	-	-
Содержание S, масс. %	2,6	-	-
Выход летучих веществ, масс. %	34	-	-
Содержание α -фракций	3,4	-	-
Температура, °С размягчения хрупкости	130	41 -18	39 -12
Температура вспышки, °С		221	230
Пенетрация, 0,1 мм, при температуре 25 °С 0 °С		117 24	142 23
Дуктильность, см, при температуре 25 °С		67	84
Температуры размягчения после нагрева, °С		5	6
Индекс пенетрации		-1	-1,5
Горючесть углекаркаса (745-755°С) согласно ГОСТ 30244-94.	выдерживает	выдерживает	
Выход, % масс. -газы; -лёгкие углеводородные фракции; -битум; -пек; -углекаркас -кокс	3 63 31 3	4 48 47 4	5 66 23 - 6

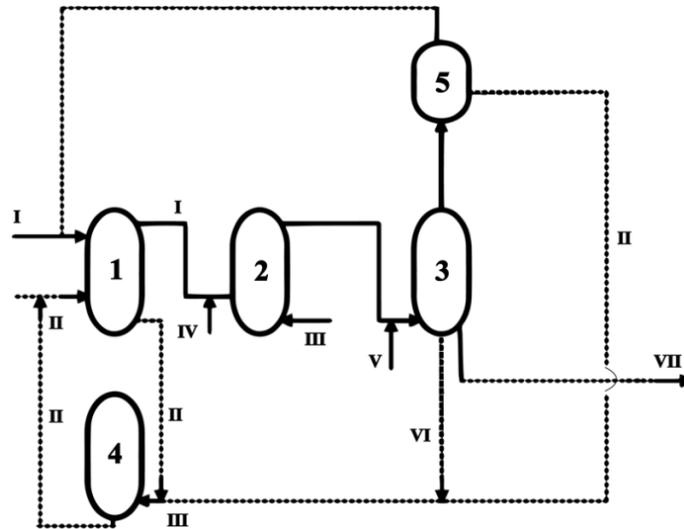
4.3 Исследования и разработка способа дезодорации нефтяных фракций

С целью расширения ассортимента экологически чистых нефтепродуктов без запаха (преимущественно светлых) в ходе проводимых исследований разработан способ дезодорации нефтяных фракций[93].

По предложенному способу нефтепродукты промывают горячей водой с ионообразующими добавками, затем окисляют, используя окислители с катализаторами, и продувают воздухом. Порядок проведения процесса заключается в том, что дезодорируемый нефтепродукт последовательно проходит через три ёмкости (1, 2, 3), где происходит его очистка. В ёмкость 1 через маточник, который установлен над отстойной зоной, подаётся горячая химочищенная вода с ионообразующими добавками. Количество подаваемой воды составляет 0,25–1 масс. долей на 1 долю нефтепродукта. С верха ёмкости 1 промытый нефтепродукт, смешиваясь с пероксидом водорода, через маточник поступает в нижнюю часть ёмкости 2. Вода после промывки выводится в ёмкость 4 для обработки озоном, после чего используется повторно для подпитки химочищенной воды. Потери химочищенной воды с ионообразующими добавками в процессе дезодорации составляют до 10% масс. Повторное использование позволяет на 90% уменьшить расход химочищенной воды и ионообразующих добавок. В ёмкости 2 промытый нефтепродукт подвергается окислению. Образовавшаяся при окислении вода также выводится со дна ёмкости 2 в ёмкость 4. При использовании в качестве окислителя озона, который в этом случае подается через маточник, установленный на дне ёмкости 2, вода не образуется. Окисленный нефтепродукт с верха ёмкости 2 поступает в ёмкость 3, в которой происходит его продувка воздухом. Пары воды, отделяющиеся от продукта, с воздухом поступают в охлаждаемый водой холодильник 5, конденсат из холодильника отводится в ёмкость 4 для обработки озоном и повторного использования. Ионообразующие добавки осаждаются на дне ёмкости 3 и также направляются на повторное использование с очищенной водой. В ёмкости 1 дезодорируемый нефтепродукт отмывается от водорастворимых соединений, имеющих специфический запах: сероводорода, меркаптанов и др. В ёмкости 2 происходит незначительное окисление сераорганических соединений нефтепродукта, в котором участвуют гидроксиды меди и свинца, оставшиеся после промывки. Также эти гидроксиды нейтрализуют образующиеся кислоты. В ёмкости 3 происходит удаление из нефтепродукта остатков воды. После

дезодорации нефтепродукт приобретает светлый оттенок, запах практически исчезает, за исключением случая, когда дезодорации подвергаются сильнопахнущие нефтепродукты, например, бензин коксования.

На Рисунке 4.3.1 приведена принципиальная схема установки дезодорации.



1 – первая ёмкость, 2 – вторая ёмкость, 3 – третья ёмкость, 4 – четвертая ёмкость, 5 – ёмкость с холодильником, I – нефтепродукт, II – вода с ионообразующей добавкой, III – озон, IV – пероксид водорода, V – воздух, VI – ионообразующая добавка, VII – дезодорированный нефтепродукт

Рисунок 4.3.1 – Принципиальная схема установки дезодорации нефтепродуктов

Пример 1. В качестве сырья для дезодорации взяли образец керосина ТС-1 по ГОСТ 10227-86, имеющий резкий запах и раздражающе действующий на дыхательные органы, кожу и глаза.

Смешали 100 кг керосина с 50 кг химочищенной воды, содержащей 1,0% масс. ионообразующей добавки. Смесь подавали в ёмкость 1 с обогреваемой рубашкой через находящийся в середине емкости маточник при температуре 90–95 °С. С использованием поплавкового уровнемера поддерживался раздел фаз. Из верхней части ёмкости 1 отмытый керосин отбирался, смешивался с 4 кг пероксида водорода и подавался в ёмкость 2 через маточник, расположенный в нижней части над отстойной зоной. Воду, образовавшуюся при окислении, дренировали в ёмкость 4. Из верхней части ёмкости 2 керосин поступал в ёмкость

3, где при температуре 90–95 °С продувался воздухом в объеме 1,0 литр воздуха на один килограмм нефтепродукта. Продувание воздухом осуществлялось 1 час, до исчезновения специфического запаха. Отработанная химочищенная вода с ионообразующими добавками с низа ёмкости 1и сконденсированные пары воды из холодильника 5также поступали в ёмкость 4, сконденсированные пары керосина направлялись в ёмкость1. Потери воды с ионообразующими добавками восполнялись химочищенной водой с ионообразующими добавками, осаждающимися в ёмкости 3. Ионообразующие добавки, используемые при промывке, отсутствуют в конечном продукте. Полученный после дезодорации керосин не имеет запаха, тем самым показывая преимущество перед растворителем повышенной степени очистки Varsol 40, производства компании Exxon Mobil Chemical, который обладает слабым специфическим запахом.

Пример 2. В качестве сырья для дезодорации взяли образец растворителя Нефрас 80/120 (ТУ 38.401-67-108-92), имеющий специфический запах, слабо раздражающий органы дыхания.

Смешали 100 кг растворителя Нефрас 80/120 с 20 кг химочищенной воды (в том числе 70% отработанной воды после озонирования). Смесь подавали в ёмкость 1 с обогреваемой рубашкой через находящийся в середине емкости маточник при температуре 60–75 °С. С использованием поплавкового уровнемера поддерживался раздел фаз. Из верхней части ёмкости 1 отмытый Нефрас 80/120 отбирался, смешивался с озоном (1 г на 1 кг нефраса) и подавался в ёмкость 2 через маточник, расположенный в нижней части над отстойной зоной. Из верхней части ёмкости 2 Нефрас 80/120поступал в ёмкость 3, где при температуре 60–75 °С продувался воздухом в объеме 0,5 литра воздуха на один килограмм нефраса. Продувание воздухом осуществлялось 0,5 часа, до исчезновения специфического запаха. Воздух, содержащий пары воды и Нефраса 80/120, поступал в охлаждаемый водой холодильник 5, сконденсированные пары воды поступали в ёмкость 4, сконденсированные пары Нефраса 80/120 направлялись в ёмкость 1 на смешение с водой. Ионообразующие добавки, используемые при промывке, отсутствуют в конечном продукте. Полученный после дезодорации Нефрас 80/120

не имеет запаха, в то время как оригинальный бензин Zippo, позиционируемый в качестве продукта с высокой степенью очистки, обладает специфическим запахом. Одновременно, дезодорированный Нефрас обладает характеристиками, не уступающими бензину Zippo: отличным воспламенением, хорошим горением, умеренным испарением.

Пример 3. В качестве сырья для дезодорации взяли образец бензина коксования, содержащий 24% олефинов и 0,8% сернистых соединений, имеющий резкий запах и раздражающе действующий на дыхательные органы, кожу и глаза.

Перегнали в колбе Бунзена 100 кг бензина коксования, смешали его с 50 кг химочищенной воды, содержащей 0,8% масс. ионообразующей добавки (в том числе 70% отработанной воды после озонирования). Смесь подавали в ёмкость 1 с обогреваемой рубашкой через находящийся в середине емкости маточник при температуре 90–95 °С. С использованием поплавкового уровнемера поддерживался раздел фаз. Из верхней части ёмкости 1 отмытый бензин отбирался, смешивался с 4 кг пероксида водорода и подавался в ёмкость 2 через маточник, расположенный в нижней части над отстойной зоной. Воду, образовавшуюся при окислении, дренировали в ёмкость 4. Из верхней части ёмкости 2 бензин коксования поступал в ёмкость 3, где при температуре 90–95 °С продувался воздухом в объеме 1,0 литр воздуха на один килограмм бензина коксования. Продувание воздухом осуществлялось 1 час. Воздух, содержащий пары воды и следы бензина коксования, поступал в охлаждаемый водой холодильник 5, сконденсированные пары воды поступали в ёмкость 4, сконденсированный бензин направлялся в ёмкость 1. Ионообразующие добавки, используемые при промывке, отсутствуют в конечном продукте. Полученный после дезодорации бензин коксования обладает слабым специфическим запахом нефтепродукта. Чтобы полностью удалить запах, после обезвоживания в бензин коксования добавили 0,5% МФК и в течение 30 минут при температуре 150 °С выдерживали в колбе с обратным холодильником. Затем бензин отделили от отработанного МФК, после этого промыли водой в соотношении 5:1. В результате был получен бензин коксования без запаха.

Запах образцов до и после очистки во всех примерах определяли органолептическим методом по ГОСТ Р 53701-2009 «Руководство по применению ГОСТ Р ИСО/МЭК в лабораториях, применяющих органолептический анализ» [17].

Из приведенных примеров можно заключить, что предлагаемый способ дезодорации позволяет практически полностью удалить запах из товарных светлых нефтепродуктов, прошедших соответствующую очистку на нефтеперерабатывающих заводах: керосина, нефраса, автомобильного бензина, дизельного топлива. В примере 3 показано, что для дезодорации вторичного продукта – бензина коксования, который содержит 24% непредельных углеводородов и 0,8% серы, необходима предварительная ректификация, обработка МФК, а также промывка химочищенной водой.

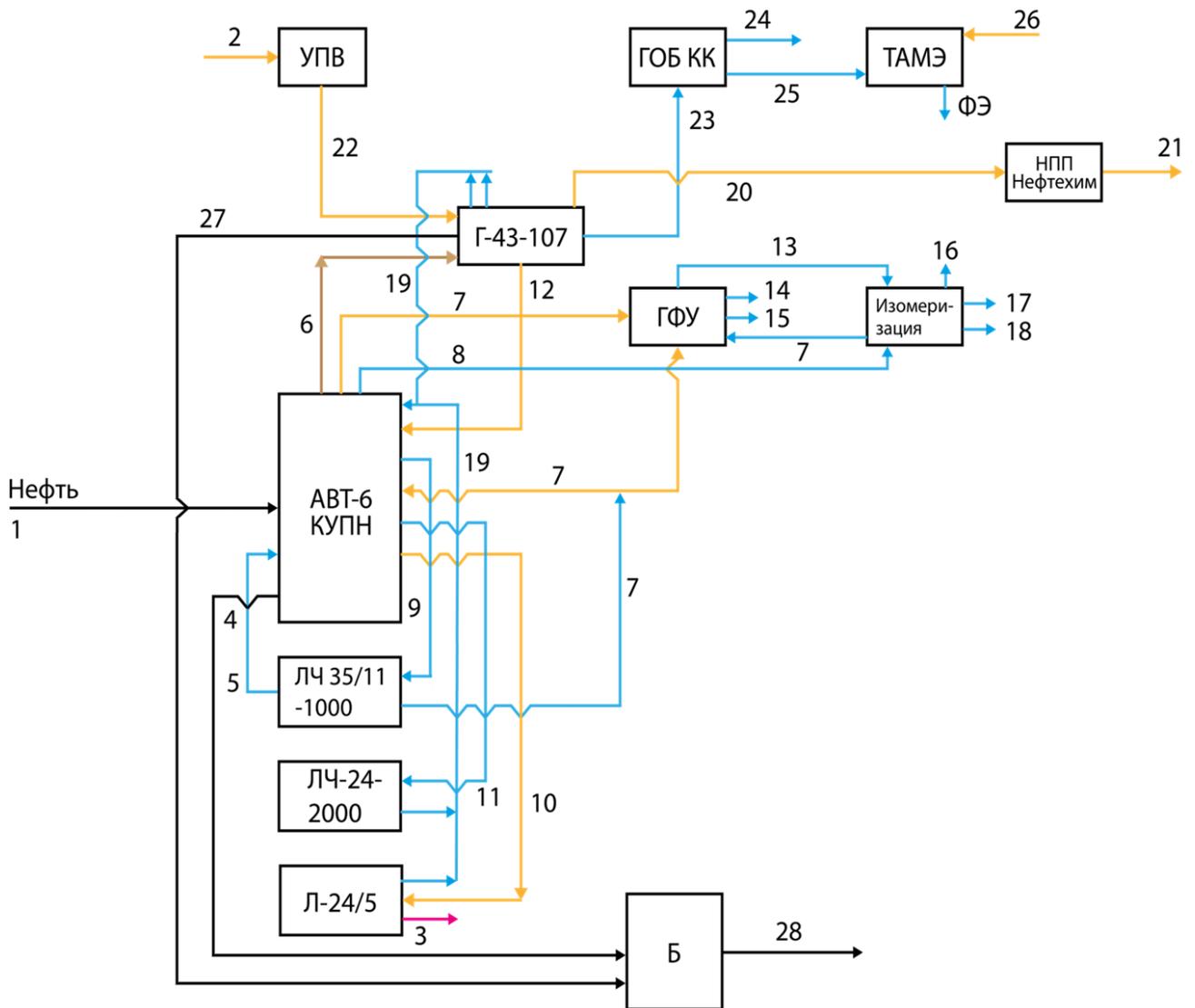
Предлагаемый способ дезодорации имеет следующие преимущества по сравнению с аналогами:

1. В отличие от известных аналогов, не требует использования дорогостоящих или токсичных реагентов, подлежащих утилизации.
2. Предполагает повторное использование до 90% воды с ионообразующими добавками, подаваемой на промывку нефтепродуктов.
3. Технологические операции проводятся при атмосферном давлении и температурах до 95 °С, отсутствуют требующие очистки промывные воды.
4. Возможно удаление запаха из лёгких нефтепродуктов, содержащих сераорганические соединения и непредельные углеводороды (с предварительной перегонкой, дальнейшими обработкой МФК и промывкой), отработанный МФК при этом может быть использован в качестве добавки в мастики и битумы.
5. Дезодорированные по предлагаемому способу продукты могут быть внедрены: на малых предприятиях, производящих бензин для зажигалок и горелок, на лакокрасочных предприятиях, на нефтеперерабатывающих заводах и нефтебазах для производства экологически чистых светлых нефтепродуктов, способных заменить импортные аналоги, такие как бензин Zippo или растворитель Varsol.

4.4 Разработка рациональной схемы переработки нефти и гудрона с применением МФК

После получения положительных результатов при очистке нефти от сераорганических соединений, непредельных углеводородов, ПАУ и тяжёлых металлов, а также при переработке тяжёлых нефтяных остатков, проведены исследования по разработке новой рациональной схемы переработки нефти с использованием отработанного катализаторного комплекса-МФК, после очистки нефти для переработки гудрона. После двойного использования (очистки нефти и переработки гудрона) катализаторный комплекс-МФК регенерируется, к нему добавляется свежий катализаторный комплекс в количестве 0,2–0,5% масс. на нефть, и он снова возвращается в рабочий цикл. При этом асфальт, полученный после очистки нефти, смешивается с гудроном для получения битумов и пеков. В предлагаемой схеме предусмотрена стадия отделения отработанного катализаторного комплекса от битума (или пека). Отработанный катализаторный комплекс регенерируется и используется повторно до 12 раз. После потери активности из отработанного катализаторного комплекса получали объёмный углекаркас.

На Рисунках 4.4.1 и 4.4.2 показаны схема действующего НПЗ и схема рациональной переработки нефти на НПЗ с применением МФК, разработанная в ходе исследований.



1. Нефть; 2. Природный газ; 3. Керосин гидроочищенный; 4. Гудрон; 5. Фр 80-180 °С; 6. Фр 350-500 °С; 7. Головная фр.; 8. Нк-85 °С; 9. Фр 80-120 °С; 120-180 °С; 10. Фр 150-250 °С; 11. Фр 240-290 °С; 290-350 °С; 12. Бензин отгон; 13. Бензин ГФУ, 14. Пропан; 15. Изобутан; 16. Изомеризат; 17. Куб ДИГ; 18. ГО НК-80 °С; 19. Линия прямого питания; 20. ППФ; 21. Полипропилен; 22. ВСГ; 23. ФР НК-210 °С; 24. ГОБКК; 25. ФР НК-70 °С; 26. Метанол; 27. Газойль каталитического крекинга фр 270-420 °С; 28. Битум.

ТАМЭ – установка получения ФЭ; ФЭ – высокооктановая добавка к бензинам; ГОБКК – установка гидроочистки бензина каталитического крекинга; УПВ – установка получения водород-содержащего газа; КУПН – комплексная установка переработки нефти (ЕВРО+); Б – битумная

Рисунок 4.4.1 – Схема переработки нефти на Московском НПЗ

Материальный баланс предлагаемой схемы переработки нефти представлен в Таблице 4.4.1.

Таблица 4.4.1 – Расход МФК при переработке нефти на НПЗ производительностью 1 млн. тонн в год по предлагаемой схеме

Сырье и реагенты	Единица измерения	Значение
Нефть	м ³ в час	116
Катализаторный комплекс (МФК)	м ³ в час	3
Восполнение потерь МФК свежим в процессе работы (при очистке нефти, регенерации и переработке гудрона)	м ³ в час	до 0,015
Полная замена МФК через 12 циклов (при этом подача свежего катализаторного комплекса прекращается)	м ³ в сутки	6
	м ³ в час	0,25
С учётом восполнения МФК и полной замены его через 12 циклов расход составит	м ³ в час	0,265

В Таблице 4.4.2 представлен материальный баланс переработки нефти на НПЗ по действующей схеме, вариант I и по предлагаемой рациональной схеме, вариант II с применением МФК.

Таблица 4.4.2 – Материальный баланс переработки нефти на НПЗ по действующей схеме (вариант I) и по предлагаемой рациональной схеме с применением МФК (вариант II)

Наименование сырья и продуктов	Выход, %	
	Вариант I	Вариант II
Нефть	100,0	100,0
Газ	2,6	2,8
Бензин	27,0	33,8
Керосин	6,0	8,0
Дизельное топливо	28,0	35,6
Судовое топливо	1,3	1,8
Битум	18,1	битум + пек+ углекаркас 14,3
Мазут	16,3	3,0
Потери безвозвратные	0,7	0,7
Глубина переработки	83,0	96,3

Предлагаемая схема обладает следующими преимуществами:

– значительное снижение как капитальных, так и эксплуатационных затрат по сравнению с классической схемой переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков;

– повышение общей экономической эффективности благодаря получению из гудрона до 50% светлых нефтепродуктов, битума, пека и объёмного углекаркаса.

По сравнению с классической схемой переработки нефти в предлагаемой схеме по переработке нефти и тяжёлых нефтяных остатков равной мощности значительно сокращаются затраты на тонну перерабатываемой нефти благодаря увеличению выхода светлых нефтепродуктов.

Выводы к главе 4

Разработан многофункциональный катализаторный комплекс для очистки нефти и нефтепродуктов. Показана эффективность использования МФК при очистке нефти от сераорганических соединений, непредельных углеводородов, ПАУ и тяжёлых металлов, а также при переработке тяжёлых нефтяных остатков.

Установлено, что в процессе очистки нефти качество фракций зависят от очистки МФК и степени окисления сераорганических соединений, содержащихся в нефти. Повышение доли хлористого цинка в катализаторном комплексе с 60 до 70 % масс. увеличивает выход целевых продуктов, а также повышает их качество.

Предложена схема рациональной переработки нефти на НПЗ с применением МФК и способ регенерации отработанного катализаторного комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан многофункциональный катализаторный комплекс (МФК) для использования в процессах: деасфальтизации нефти, очистки вторичных бензинов от сераорганических, асфальто-смолистых соединений и непредельных углеводородов; очистки газойлей каталитического крекинга от полициклических ароматических углеводородов и тяжёлых металлов; переработки тяжёлых нефтяных остатков. Получен патент №2595899 С1, 27.08.2016 «Способ очистки вторичного бензина от сернистых соединений и непредельных углеводородов жидким катализаторным комплексом».

2. Предложена технология очистки МФК нефтяной фракции 420-500 °С из окисленной нефти с получением базового масла.

3. Разработан способ дезодорации лёгких нефтяных фракций. Получен патент на изобретение RU 2678995 С2, 05.02.2019. «Способ дезодорации углеводородов нефти».

4. Научно обоснована возможность регенерации катализаторного комплекса и способ утилизации после многократного использования. Получен патент на изобретение RU 2656336 С1, 05.06.2018. «Способ утилизации отработанного комплекса на основе хлористого алюминия».

5. Разработана технология получения масляной основы для смазочных материалов в процессе регенерации отработанного МФК.

6. Впервые предложена рациональная схема переработки нефти и нефтяных остатков на НПЗ с применением МФК.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

МФК – многофункциональный катализаторный комплекс;

ППФ – пропан-пропиленовая фракция;

ГФУ – газофракционирующая установка;

ГО – гидроочистка;

ТАМЭ – установка получения ФЭ;

ФЭ – высокооктановая добавка к бензинам;

ГОБКК – установка гидроочистки бензина каталитического крекинга;

УПВ – установка получения водородсодержащего газа;

КУПН – комплексная установка переработки нефти (ЕВРО+);

Б – битумная установка;

ЭК – экстракционная колонна;

ПГ – установка переработки гудрона;

РК – установка регенерации МФК;

УОУ – установка получения объемного углекислого газа;

ПП – производство полипропилена;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

СВН – сверхвязкая нефть;

СВВН – сверхвысоковязкая нефть;

SAGD (от англ. Steam Assisted Gravity Drainage) – технология термогравитационного дренирования нефтяного пласта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахманов Р.А. Экстракционная деасфальтизация как метод улучшения свойств высоковязких нефтей. / Р.А. Абдрахманов, А.Ю. Копылов, И.И. Салахов, И.Р. Сафина, Л.Ю. Мосунова // Журнал Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17 – №10 – С. 190-194
2. Агафонов И.А. Тенденции развития предприятий нефтепереработки / И.А. Агафонов // Теоретические и прикладные аспекты современной науки: сборник научных трудов по материалам VII Международной научно-практической конференции 31 января 2015 г. – Белгород: ИП Петрова М.Г.–2015. – Часть VI. – С.81-84.
3. Аджиев А.Ю. Подготовка и переработка попутного нефтяного газа в России: в 2 ч. / А.Ю. Аджиев, П.А. Пуртов. – Краснодар: ЭДВИ, 2014. С. 47-52.
4. Адушев М.Н. Современные проблемы нефтеперерабатывающей промышленности России / М.Н. Адушев // Вестник пермского университета.– 2015.– №1. – С.55-68.
5. Анализ способов переработки попутного нефтяного газа / Р.Ф. Ахметов, Г.М. Сидоров, М.Н. Рахимов, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Э.Г. Теляшев, А.Р. Каримова // Наука и техника в газовой промышленности. - 2015. - №1. - С. 38–44.
6. АО «Газпромнефть – Московский НПЗ» // PRONПЗ. [Электронный ресурс]. – URL:<https://pronpz.ru/neftepererabatyvayushchie-zavody/mnpz.html> (дата обращения: 22.01.2022).
7. Ахмадова Х.Х. Роль висбрекинга в углублении переработки нефти / Х.Х. Ахмадова, А.М. Сыркин, А.С. Садулаева // Инновации в науке: сб. ст. по матер. VIII междунар. науч.-практ. конф. – Новосибирск. –2012. – С.78.
8. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пос. Уфа: Гилем. –2002. –627 с.
9. А. с. SU 730 797 A1 СССР, МПКС10М11/00. Способ регенерации отработанных масел / П. А. Золотарев. Заявитель и патентообладатель Уфимский нефтяной институт. – № 2393952/23–04; заявл. 01.08.76; опубл. 30.04.80.

10. Введена в эксплуатацию установка глубокой переработки на НПЗ Панчево // nis.rs. 2020. 21 ноября. [Электронный ресурс]. – URL:<https://ir.nis.rs/ru/novosti/single-news/vvedena-v-ehkspluataciju-ustanovka-glubokoi-pererabotki-na-nprz-panchevo/> (дата обращения: 22.01.2022).

11. Векслер М.Я. Очистка нефтепродуктов / М.Я. Векслер, А.А. Семёнова // Тр. ЦИЛТИМ. – 1947, – вып.3, – С. 87–96.

12. Вильданов Ф.Ш. Производство этилтретбутилового эфира – перспективное направление использования биоэтанола в России. / Ф.Ш. Вильданов, Ф.Н. Латыпова, Р.Р. Чанышев, Р.Р. Дамниев // Башкирский химический журнал, том 20, № 3, (2019), -С.145–149.

13. Газманова С.В. Развитие отечественного и мирового нефтегазохимического комплекса /С.В. Газманова, И.А. Мачула // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – №1. – С. 25-33.

14. Герзелиев И.М. Новые пути получения изопарафинов – высокооктановых экологически безопасных компонентов автобензинов/ И.М. Герзелиев, М.В. Цодиков, С.Н.Хаджиев // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49, № 1. – С. 3–8.

15. ГОСТ Р 50442-92. Нефть и нефтепродукты. Рентгено-флуоресцентный метод определения серы – Введ. 1994-01-01 – М.: Стандартинформ, 2006.

16. ГОСТ Р 50802-99. Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов – Введ. 1996-01-01 – М.: Стандартинформ, 2006.

17. ГОСТ Р 53701-2009. Руководство по применению ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 в лабораториях, применяющих органолептический анализ. – Введ. 2011-01-01 – М.: Стандартинформ, 2020.

18. ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости – Введ. 2018-07-01 – АО «Кодекс», 2018.

19. ГОСТ 1461-75. Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности – Введ. 1976-07-01 – М.: Стандартинформ, 2006.

20. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава – Введ. 2001-01-01 – М.: ФГБУ «РСТ», 2021.

21. ГОСТ 2706.6-74. Углеводороды ароматические бензольного ряда. Метод определения сульфируемых веществ – Введ. 1975-07-01 – М.: Издательство стандартов, 1982.

22. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности – Введ. 1987-01-01 – М.: Стандартиформ, 2006.

23. ГОСТ 6356-75. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле – Введ. 1977-01-01 – М.: Стандартиформ, 2006.

24. ГОСТ 6793-74. Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения. – Введ. 2006-01-03 – М.: Стандартиформ, 2021.

25. ГОСТ 7847-2020. Пек каменноугольный. Метод определения массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле – Введ. 2021-03-01 – М.: Стандартиформ, 2020.

26. ГОСТ 9951-73. Пек каменноугольный. Метод определения выхода летучих веществ – Введ. 1975-01-01 – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999.

27. ГОСТ 10227-86. Топлива для реактивных двигателей. Технические условия – Введ. 1987-01-01 – АО «Кодекс», 2020.

28. ГОСТ 11503-74 Битумы нефтяные. Метод определения условной вязкости. – Введ. 2007-01-11 – М.: Стандартиформ, 2021.

29. ГОСТ 12329-77. Метод определения анилиновой точки и ароматических углеводородов. – Введ. 1978-01-07 – М.: Стандартиформ, 2022.

30. ГОСТ 12916-77. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. Введ. 2008-23-10 – М.: Стандартиформ, 2021.

31. ГОСТ 18995.2-73. Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления – Введ. 1974-07-01 – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998.

32. ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания – Введ. 1992-01-01 – М.: Стандартиформ, 2006.

33. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия. – Введ. 1991-01-01 – М.: ИПК Издательство стандартов, 2005.
34. ГОСТ 25371-18 Нефтепродукты. Расчет индекса вязкости по кинематической вязкости. – Введ. 2018-25-09 – М.: Стандартинформ, 2022.
35. ГОСТ 28572-90. Пек каменноугольный. Диэлектрический метод определения массовой доли веществ, нерастворимых в хинолине – Введ. 1991-01-07 – М.: Стандартинформ, 2005.
36. ГОСТ 30244-94. Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть – Введ. 1996-01-01 – М.: Стандартинформ, 2008.
37. ГОСТ 32511-2013. Топливо дизельное евро. Технические условия – Введ. 2015-01-01 – АО «Кодекс», 2020.
38. ГОСТ 33143-2014. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу – Введ. 2015-10-01 – М.: Стандартинформ, 2019.
39. ГОСТ 33136-2014. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения глубины проникания иглы. Название – Введ. 2015-12-01 – М.: Стандартинформ, 2019.
40. ГОСТ 33142-2014. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температуры размягчения. Метод «Кольцо и Шар» – Введ. 2015-10-01 – АО «Кодекс», 2015.
41. Грушевенко Д.А. Russiarefineson/ Д.А. Грушевенко, Н.О.Капустин// EnergyFocus. 2016. № 26, -С. 89-94.
42. Дзядко Т.И. Картель распечатал стратегический запас / Т.И. Дзядко, М.Ф. Добрунов //Газета РБК – 2022-№118,-С.1.
43. Елшин А.Н. Разработка и внедрение современных технологий производства и применения высокоэнергетических термостабильных топлив для ракетной и авиационной техники / А.Н. Елшин, Ф.И. Сердюк, В.П. Томин и др. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 10. – С. 11–15.

44. Жданеев О.В. О приоритетах и развитии технологий переработки нефти в России / О.В. Жданеев, В.В. Коренев, А.С. Рубцов // Журнал прикладной химии – 2020 - № 9, -С. 1263-1274.

45. Жуков С. Индия – новый игрок на мировом рынке нефти / С. Жуков, О. Резникова // Год планеты: ежегодник. Вып. 2017 г.: экономика, политика, безопасность / Под ред. В.Г. Барановского, Э.Г. Соловьева. М.: Идея-Пресс, 2017. -С. 33–41.

46. Зайцева О.В. Исследование структурных превращений молекул асфальтенов в процессе гидроконверсии гудрона при различных температурах в присутствии наноразмерных частиц дисульфида молибдена / О.В. Зайцева, Э.Э. Магомадов, Х.М. Кадиев и др. // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53, № 5. – С. 349–356.

47. Зейдевелд П. Новые методы облагораживания нефтезаводских остатков с получением светлых нефтепродуктов. / П. Зейдевелд, Дж. Вольф // Нефтегазовые технологии. – 2006. – №6 – С. 98-103.

48. Зубер В.И. Влияние модифицирования смазочных материалов углеродным каркасом на их трибологические характеристики / И.И. Емаев, В.И. Зубер, Н.К. Криони, Р.Г. Нигматуллин, Л.Ш. Шустер // Журнал «Трение и смазка в машинах и механизмах.» – 2015. – № 9. – С. 25-27.

49. Зубер В.И. Вопросы модификации пластичных смазочных материалов углеродным каркасом. / И.И. Емаев, Н.К. Криони, В.И. Зубер, Р.Г. Нигматуллин, // Журнал «Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением» – 2016. – № 4. – С. 39-42.

50. Зубер В.И. Деасфальтизация и обессеривание нефти регенерируемым комплексом. / В.И. Зубер, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин, Р.Г. Нигматуллин // Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия». Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2017. – № 10. – С. 26-29.

51. Зубер В.И. Импортозамещающая углеродная на нокомпозиция для смазочных материалов. / В.И. Зубер, Р.Г. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин // Сборник «Булатовские чтения.» – 2017. – Т. 4. – С. 149-152.

52. Зубер В.И. Инновационная технология утилизации отработанного комплекса на основе хлористого алюминия. / В.И. Зубер, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин // Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия». Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2019. – № 5. – С. 33-36.

53. Зубер В.И. Катализаторный комплекс для переработки вторичных бензинов / В.И. Зубер, Р.Г. Нигматуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 5. – С. 17–19.

54. Зубер В.И. Многофункциональный катализаторный комплекс для очистки нефтяного сырья / В.И. Зубер, И.Р. Нигматуллин, Р.Г. Нигматуллин / Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия» – 2022 – № 2 – С. 16-19.

55. Зубер В.И. Технология получения экологически чистого нефтяного пластификатора из газойлей каталитического крекинга и остатка висбрекинга. / В.И. Зубер, И.Р. Нигматуллин // Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия» – Москва – 2021. – № 8, – С. 17–20.

56. Зубер В.И. Технология рациональной переработки нефтяных остатков и резинотехнических многокомпонентных полимерных отходов с получением легких нефтяных фракций, дорожных битумов, пеков и объемного углекаркаса. / В.И. Зубер, И.Р. Нигматуллин, А.А. Мунирова, Р.Г. Нигматуллин, Г.Р. Муфтиева // Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия» – 2022 – № 3, – С. 13-17.

57. Кадиев Х.М. Будущее глубокой переработки нефти: сделано в России / Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев // The Chemical J. – 2009. – № 9, – С. 34–37.

58. Казакова Л.П., Физико-химические основы производства нефтяных масел, Химия, Москва, 1978, 320с.

59. Капустин Н.О. Отечественная переработка: в ногу с мировыми трендами / Н.О. Капустин, Д.А. Грушевенко // Neftegaz.RU – 2018 – №2, – С. 28-34.

60. Катализаторы для будущего российской нефтепереработки // Журнал «Нефть и Газ Сибири». 2020. №4 (41).

61. Колесниченко Н.В. Конверсия диметилового эфира в олефины C₂-C₄ на цеолитных катализаторах / Н.В. Колесниченко, О.В. Яшина, Н.А. Маркова и др. // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49, № 1. – С. 45–49.

62. Копылов А.Ю., дисс. докт. техн. наук, Казанский гос. тех. ун-т, Казань, 2010, 396 с.

63. Копытин И.А. Перспективы российских нефтяных компаний в АТР в условиях декарбонизации // Журнал ЭКО. 2021. № 9. - С.38–52. DOI: 10.30680/ЕСО0131-7652-2021-9-38-52.

64. Лукойл и Минэнерго заключили соглашение о предоставлении мер поддержки для строительства мощностей глубокой переработки нефти. Пресс-релиз // lukoil.ru. 2021. 24 марта. [Электронный ресурс]. – URL:<https://lukoil.ru/PressCenter/Pressreleases/Pressrelease?rid=535902>(дата обращения: 22.01.2022).

65. Лукойл построит комплекс каталитического крекинга на Пермском НПЗ. Пресс-релиз // lukoil.ru. 2021. 20 августа. [Электронный ресурс]. – URL:<https://lukoil.ru/PressCenter/Pressreleases/Pressrelease?rid=557155>(дата обращения: 22.01.2022).

66. Макаревич В.Н. Ресурсный потенциал тяжелых нефтей Российской Федерации: перспективы освоения / В.Н. Макаревич, Н.И. Искрицкая, С.А. Богословский // Нефтегазовая технология. Теория и практика. – 2010.– Т.5.– №2.– С. 1-13.

67. Маркова Н.А. Переработка попутных нефтяных газов в моторные топлива / Н.А. Маркова, Н.В. Колесниченко, Д.А. Ионин и др. // Экологический вестник России. – 2012. – № 1. – С. 28–30.

68. Марюхина С. В. Перспективные направления совершенствования управления инновационной деятельностью предприятий нефтегазовой сферы в России // Управление экономическими системами: электронный научный журнал. 2014. №4. -С. 11

69. Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов. Тр. ВНИИ НП (Нестандартные методы) / М.А. Мхчян, З.В. Дриацкой, Н.М. Жмыховой, Л.П. Аренбристер, В.И. Помяловой // М., – 1984, – С. 111-115.

70. Минэнерго России заключило с НПЗ соглашения о модернизации и строительстве новых мощностей по производству топлива // Министерство

энергетики РФ. 2021. 13 апреля. [Электронный ресурс]. – URL:[https://minenergo.gov.ru /node/20517](https://minenergo.gov.ru/node/20517)(дата обращения: 22.01.2022).

71. Мировая статистика по производству нефтепродуктов // Enerdata [Электронный ресурс]. – URL: <https://yearbook.enerdata.ru/oil-products/world-refined-production-statistics.html> (дата обращения: 22.01.2022).

72. Намёткин С.С. «Химия нефти», издательство Академии Наук СССР, 1955, 629с.

73. Нефтегазовый комплекс России и Мира. Состояние и перспективы развития / С.А. Ахметов, И.А. Мустафин, К.Е. Станкевич, А.Р. Ханов, А.В. Ганцев // *Neftegaz* - 2020 № 6, - С. 64-70.

74. Нефтеперерабатывающий завод будущего // Центральное диспетчерское управление топливно-энергетического комплекса – филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России (ЦДУ ТЭК) [Электронный ресурс]. – URL:https://www.cdu.ru/tek_russia/articles/8/897/ (дата обращения: 22.01.2022).

75. Нефтепереработка. // Роснефть. [Электронный ресурс]. – URL:<https://www.rosneft.ru/business/Downstream/refining/> (дата обращения: 22.01.2022).

76. Нехорошев В.П. Состав концентратов, выделенных комплексобразованием с галогенидами алюминия и цинка из топливных фракций нефти при их обессеривании. / В.П. Нехорошев, С.В. Нехорошев, Ю.П. Туров, В.Э. Харитонова, А.Д. Халяпова // Журнал «Нефтехимия». – 2018. – Т. 58 – №3 – С. 295-302

77. Николин И.В. Наука – фундамент решения технологических проблем развития России, 2, – 2007, –С.54-55.

78. Новак А. Будущее российской нефти в эпоху энергоперехода // Журнал «Энергетическая политика». 2021. № 12. С. 4–13. DOI: 10.46920/2409-5516_2021_12166_4

79. Новая технология переработки битума (тяжелой нефти). Инновации. // Нефтегазовые технологии. – 2008. – №1, – С. 108.

80. Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод (АО «НК НПЗ») // ПРОНПЗ. [Электронный ресурс]. – URL:<https://pronpz.ru/neftepererabatyvayushchie-zavody/nk-npz.html> (дата обращения: 22.01.2022).

81. ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» // ПРОНПЗ. [Электронный ресурс]. – URL: <https://pronpz.ru/neftepererabatyvayushchie-zavody/kirishinefteorgsintez.html> (дата обращения: 22.01.2022).

82. Пат. SU 136717A1 СССР, МПКВ01J37/24 В01J27/10. Способ получения катализатора на основе хлористого алюминия для алкилирования ароматических углеводородов олефинами и галоидными алкилами / Е.С. Балакирев, А.И. Гершенович, Г.Е. Сулейманова; заявитель и патентообладатель - авторы. - №673493/23; заявл. 15.07.60; опубл. 1961.Бюл. №6.

83. Пат. SU 597709A1 СССР, МПКС10G 29/12. Способ очистки нефтепродуктов от азотистых и смолисто-асфальтовых соединений / Г.А. Сафонов, Л.Ф. Овсянников, А.Н. Плюснин, Ю.Г. Кряжев, Д.Б. Оречкин, Ю.Н. Зеленцов, В.М. Бембель, заявитель и патентообладатель Институт химии нефти Сибирского отделения АН СССР и Ангарский ордена Трудового Красного знамени нефтехимический комбинат. - № 2157878/23-04; заявл. 16.07.75; опубл. 05.04.78. Бюл. №10.

84. Пат. 953985A3 СССР, МПКС07F5/06 В01J31/22. Способ получения алюминиево-галоидного комплекса / Х. Ёситаки, К. Танимото, Н. Котера; заявитель и патентообладатель Сумитомо Кемикал Компани Лимитед. - № 1934652/23-04; заявл. 25.05.1973; опубл. 23.08.1982 Бюл. № 31.

85. Пат. SU992083 A1 СССР, МПК В01J31/40. Способ разложения каталитического комплекса на основе хлористого алюминия для алкилирования бензола / А.П. Шутько, О.И. Минералов, Е.П. Бабин, Г.В. Есипов, И.Н. Новиков, В.Х. Халиуллин, В.П. Зуев, Г.В. Сахапов, А.Г. Лиакумович; заявитель и патентообладатель предприятие п/я Г-464, Киевский политехнический институт, Нижнекамский нефтехимический комбинат- № 3356902/23-04; заявл. 07.12.81; опубл. 30.01.83. Бюл. №4.

86. Пат. SU 1089105 A1 СССР, МПКС10G29/12. Способ очистки нефти и нефтепродуктов от гетероатомных соединений путем комплексообразования / О.А. Бейко, Г.Ф. Большаков, В.И. Карпицкий, Т.В. Майкова, Т.А. Сагаченко, Л.А. Цой; заявитель и патентообладатель Институт химии и нефти СО АН СССР. - №3472103/23-04; заявл. 15.07.82; опубл. 30.04.1984. Бюл. №16.

87. Пат. SU 1799358A3 СССР, МПКС01F7/56. Способ получения безводного хлористого алюминия в безводном диэтиловом эфире / А.И. Булавченко, Т.Л. Попова, Г.В. Тюленев, А.Д. Афанасьев, Р.С. Сафин; заявитель и патентообладатель Институт геологии и геофизики СО РАН СССР. - №4931816/26; заявл. 29.04.91; опубл. 28.02.93. Бюл. №8.

88. Пат. 2365617 Российская Федерация, МПК С10L1/02 С10L1/18 С10L10/10 Октаноповышающая добавка к бензину / Варфоломеев С.Д., Вольева В.Б., Макаров Г.Г., Никифоров Г.А., Трусов Л.И.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН) (RU). - № 2008121078/04; заявл. 28.05.2008; опубл. 27.08.2009 Бюл. № 24.

89. Пат. 2537306 Российская Федерация, МПК С04В38/00 С04В35/524 С10С3/02. Способ организации переработки тяжелых углеводородных соединений с получением объемного углеродного каркаса (варианты) / Дашут Е.С.; заявитель и патентообладатель Дашут Е.С - № 2013101134/03; заявл. 14.01.2013; опубл. 20.07.2014 Бюл. № 20.

90. Пат. 2595899 Российская Федерация, МПК С10G29/06 С10G27/12. Способ очистки вторичного бензина от сернистых соединений и непредельных углеводородов жидким катализаторным комплексом / Зубер В.И., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р.; заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог». -№ 2015113418/04; заявл.10.04.2015; опубл. 27.08.2016 Бюл. № 24.

91. Пат. 2602237 Российская федерация, МПК С10М161/00 С10М125/02 С10N30/06 С10N40/02. Смазочный материал на основе композиции технического углерода для тяжело нагруженных узлов трения / Галиев Р. Ф., Емаев И. И., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р.; заявитель и

патентообладатель ООО «Химмотолог». - №2015113419; заявл. 10.04.2015; опубл. 10.11.2016. Бюл. № 31.

92. Пат. 2656336 С1 Российская Федерация, МПК С10М 125/02 (2006.01), С10N 20/06 (2006.01), С10N 30/06 (2006.01), В01J 31/22 (2006.01). Способ утилизации отработанного комплекса на основе хлористого алюминия / Зубер В.И., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Пелецкий С.С.; заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог». - № 2017109632; заявл. 22.03.2017; опубл. 05.06.2018 Бюл. № 16.

93. Пат. RU 2678995 С2, МПК С10G 99/00, С10G 27/04, С10G 29/00, С10G 29/06 Способ дезодорации углеводородов нефти / Зубер В.И., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Мурзина Л.А., Шамратова В.И.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Химмотолог" (RU) - № 2017122110, заявл. 22.06.2017; опубл. 05.02.2019, Бюл. №4.

94. Подобедова Л. Минэнерго договорилось о модернизации НПЗ за \$800 млрд. // РБК. 2021. 13 апреля. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.rbc.ru/business/13/04/2021/6075638b9a7947728e5f017d> (дата обращения: 22.01.2022).

95. Присекин А.А. Противостояние «Вашингтонского» и «Пекинского» консенсусов как попытка расширения зоны влияния на мировой арене / А.А. Присекин // Журнал Социально-гуманитарные знания – 2022 - №1, - С. 273-276.

96. Прогноз развития энергетики мира и России 2016 / под ред. А.А. Макарова, Л.М. Григорьева, Т.А. Митровой; ИНЭИ РАН–АЦ при Правительстве РФ – Москва, 2016. – 200 с. - ISBN 978-5-91438-023-3.

97. Программа модернизации НПЗ // Газпром нефть. [Электронный ресурс]. – URL: <https://web.archive.org/web/20210426152813/https://www.gazpromneft.ru/company/major-projects/refinery-modernization/> (дата обращения: 22.01.2022).

98. Протокол заседания АНН. ПРОТОКОЛ № 156 Правления Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков– г. Москва – 2021.24 февраля.

99. Разработки Института, готовые к практическому использованию. // ИНХС РАН. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.ips.ac.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=22 (дата обращения: 22.01.2022).

100. Савосин Д. Национальный продукт: Отечественные катализаторы. / Д. Савосин, О. Бахтина // Neftegaz.RU. [Электронный ресурс]. – URL: <https://catalysts.neftegaz.ru> / (дата обращения: 22.01.2022).

101. Самедова Ф.И. Новый способ выделения асфальтенов из нефти и её тяжёлых остатков. / Ф.И. Самедова, А.М. Косумова, С.Ю. Рашидова, В.М. Алиева // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – №6. – С. 432-434.

102. Синтез, физико-химические свойства комплексных соединений общей формулой $M^nCl_n \cdot mZnCl_2 \cdot pEt_2O$ в среде диэтилового эфира (где $M=Li, Mg, Ca, Sr, Ba$; $n=1-2$; $m=1,2$; $p=2-6$; Et_2O – диэтиловый эфир) / Ю.М. Михайлов, Р.Ф. Гатина, З.К. Омарови, О.Н. Шакурская // Журнал «Бутлеровские сообщения» – 2012. – Т. 32 – №10 – С. 30-36.

103. Современное состояние и перспективы развития термических процессов переработки нефтяного сырья / И.Р. Хайрудинов, А.А. Тихонов, В.В. Таушев, Э.Г. Теляшев. – Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2015. – 328с.

104. Тахаутдинов Ш.Ф. Геологические и технологические особенности разработки залежи сверхвязкой нефти ашальчинского месторождения / Ш.Ф. Тахаутдинов, Р.С. Хисамов, Р.Р. Ибатуллин, А.Т. Зарипов, И.Ф. Гадельшина // Нефтяное хозяйство. – 2009. – №7, – С. 34-37.

105. Территории открытий. Годовой отчёт 2020. // Роснефть. 2021. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.akm.ru/upload/akmrating/Rosneft_annual_report_2020.pdf (дата обращения: 22.01.2022).

106. Туманян Б.П. Варианты совершенствования схем переработки остатков на современных НПЗ / Б.П. Туманян, Н.Н. Петрухина // Технологии нефти и газа. – 2010. – № 6. – С.24-29.

107. Филимонова И. Приоритеты нефтяного экспорта России // Инфотэк. 2022. 19 мая. [Электронный ресурс]. – URL: <https://itek.ru/reviews/priority-neftyanogo-eksporta-rossii/> (дата обращения: 26.05.2022).

108. Филимонова И. Российская нефтепереработка на современном этапе развития / И. Филимонова, И. Проворная, В. Немов, Ю. Дзюба // Журнал «Нефтегазовая Вертикаль». 2020. №17, -С. 8–20.

109. Филимонова И.В. Современные тенденции развития нефтеперерабатывающей отрасли в Российской Федерации / И.В. Филимонова, В.Ю. Немов, Ю.А. Дзюба // Журнал Бурение и нефть - 2021-№11, -С. 8-13.

110. Хавкин В.А. Гидрогенизационные процессы получения моторных топлив / В.А. Хавкин, Е.А. Чернышева, Л.А. Гуляева. – Уфа: ГУП ИНХП, 2013. – 264с.

111. Хаджиев С.Н. Автобензины. Российские перспективы / С.Н. Хаджиев, И.М. Герзелиев // TheChemical J. – 2010. – № 3. - С. 50–53.

112. Хаджиев С.Н. Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти / С.Н. Хаджиев, И.М. Герзелиев, В.М. Капустин и др. // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51, № 1. – С. 33–39.

113. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ –новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии // Нефтехимия. – 011. –Т. 51, № 1.–С. 3–16.

114. Хаджиев С.Н. Перспективные технологии для нефтепереработки и нефтехимии. / С.Н. Хаджиев, В.М. Капустин, А.Л. Максимов, Е.А. Чернышева, Х.М. Кадиев, И.М. Герзелиев, Н.В. Колесниченко. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – №9. – С. 3-10.

115. Хаджиев С.Н. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наногетерогенных катализаторов / С.Н. Хаджиев, А.Ю. Крылова // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51, № 2. – С. 84–96.

116. Чёботова В.И. Глубина переработки нефти в России / В.И. Чёботова, В.В. Уланов // Деловой журнал Neftegaz.ru – 2021 - № 1. - С. 14-17.

117. Щепалов А.А. Тяжелые нефти, газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья, Нижегородский госуниверситет, Нижний Новгород, 2012, 93 с.

118. Юсевич А.И. Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы / А.И. Юсевич,

Е.И. Грушова, М.А. Тимошкина, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Серия 4: Химия и технология органических веществ. – 2008. – Т.1. – №4. – С.52-57.

119. ASTM D 7414-10. Стандартный метод анализа эксплуатируемых смазочных материалов.

120. Borisov I.L. Influence of side chains assembly on the structure and transport properties of comb-like polysiloxanes in hydrocarbon separation / I.L. Borisov, E.O. Grushevenko, T.S. Anokhina, D.S. Bakhtin. December 2021. 22(9):100598 DOI:10.1016 / j.mtchem.2021.100598

121. Bray U.B., Swift C.E., US pat. 1948163 (1934), Union Oil Co of Calif.; Brit. Chem. Abs. B, 1048 (1934).

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

123. Carl B.E., US pat. 1948163 (1934), C.G. Campbell, Brit. Chem. Abs. B, 630 (1936).

124. Downs W.F., US pat. 1568812 (1926); C.A., 20, 661.

125. Huiming Li. Global Fuel Quality Developments // 11th Global Partners Meeting of the Partnership for Clean Fuels and Vehicles (PCFV), London, UK, June 6-7, 2016.

126. IMO (International Maritime Organization). Annex VI to the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL) Limits, IMO, London, 2008.

127. Johnston D. Refining Report Complexity index indicates refinery capability, value // Oil and Gas Journal. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ogj.com/articles/print/volume-94/issue-12/in-this-issue/general-interest/refining-report-...> (дата обращения: 22.01.2022).

128. Khadzhiev S.N. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media / S.N. Khadzhiev, Kh.M. Kadiev, G.P. Yampolskaya, M.Kh. Kadieva // Advances in Colloid and Interface Science. 197–198 (2013). – P. 132–145.

129. Leamen W.G., US pat. 1769791 (1930); C.A., 24, 4625.

130. McAfee A.M., US pat. 1578051 (1926), Gulf Refining Co; Brit. Chem. Abs. B, 431 (1926).

131. McGinnis J. Нефтеносные пески: источник амбициозных планов для энергетики. / J. McGinnis, E. Confrotte// Нефтегазовые технологии. – 2008. – №1 – С. 67-73.

132. Moody H.R., US pat. 1601406 (1926); C.A., 20, 3804.

133. Reinbold, US pat. 1558631 (1925); C.A., 20, 108.

134. Schwab J.W., US pat.1692422 (1928), Texas Gulf Sulphur Co; Brit. Chem. Abs .B, 54 (1929).

135. US Refinery Yeild. // U.S. Energy Information Administration. [Электронный ресурс]. – URL:https://www.eia.gov/dnav/pet/pet_pnp_pct_dc_nus_pct_m.htm. (дата обращения: 22.01.2022).

136. Worldwide Refinery Survey with Complexity Analysis – 2017. // Oil and Gas journal. 2017. [Электронный ресурс]. – URL:<https://www.ogj.com/ogj-survey-downloads/worldwide-refining/document/17299941/2017-worldwide-refining-survey> (дата обращения: 22.01.2022).

137. 2017 OPEC World Oil Outlook. // Organization of the Petroleum Exporting Countries. 2017. [Электронный ресурс]. – URL:https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO%20%202017.pdf (дата обращения: 22.01.2022).