

На правах рукописи

Гасан-заде Эльдар Илгарович



**РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ МЕТОДОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ
В УНИ-УГНТУ В 1970–2020 ГОДАХ**

1.4.12. Нефтехимия

5.6.6. История науки и техники

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа–2024

Работа выполнена на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Михайлова Наталья Николаевна

Научный консультант: доктор технических наук, доцент
Шавшукова Светлана Юрьевна

Официальные оппоненты: **Тыщенко Владимир Александрович**
доктор технических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» / заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа»

Волошин Александр Иосифович
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
ООО «РН-БашНИПИнефть» /
старший эксперт Бюро старших экспертов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа

Защита диссертационной работы состоится «28» ноября 2024 г. в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.428.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте: www.rusoil.net.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Удалова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

В целях обеспечения энергетической безопасности Российской Федерации приоритетным направлением развития нефтегазового комплекса является высокотехнологичное интенсивное развитие процессов глубокой переработки углеводородов.

Необходимость увеличения глубины переработки нефти тесно связана с актуальнейшей глобальной проблемой экономики – истощением извлекаемых запасов углеводородного сырья. Также мировой тенденцией в промышленно развитых странах является постоянный рост требований к качеству нефтепродуктов.

Для решения указанных проблем особенную актуальность приобретают работы отечественных ученых, направленные на повышение глубины переработки углеводородов и рациональное использование нефтепродуктов, связанные с созданием и внедрением в производство эффективных технологических схем конверсии тяжелых нефтяных остатков: мазута, гудрона и вторичных газойлей, а также квалифицированного применения побочных продуктов нефтехимических производств.

Для оценки перспектив производства топлива, соответствующего современным требованиям, востребованных продуктов из тяжелых нефтяных фракций, катализаторов, повышающих выход продуктов переработки углеводородов, необходимо тщательно изучить особенности, динамику развития и достижения отечественных ученых в данной области во второй половине XX–начале XXI в.

В этой связи, историко-технический анализ и обобщение опыта и достижений ученых Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ) в области изучения, разработки и совершенствования процессов и технологий переработки углеводородов, получения и применения углеродных материалов, катализаторов и продуктов нефтехимии является актуальной задачей.

Степень разработанности темы

Большую роль в создание современных процессов нефтепереработки внесли работы видных ученых и сотрудников кафедры «Технология нефти и газа» (ТНГ) УГНТУ: Б.К. Марушкина, М.Е. Левинтера, З.И. Сюняева, Р.Н. Гимаева, А.З. Биккулова, Ж.Ф. Галимова, Ю.М. Абызгильдина, И.Р. Кузеева, М.А. Танатарова, С.А. Ахметова, Э.Г. Теляшева, А.Ф. Ахметова.

В работах А.В. Мамлиевой, Н.Н. Михайловой обобщены результаты фундаментальных и прикладных исследований сотрудников кафедр общей и аналитической химии и нефтехимии УНИ–УГНТУ.

В то же время отсутствуют обобщающие труды, представляющие совокупность полученных результатов по различным направлениям исследований, выполненных на кафедре ТНГ, на которой в 1970-х гг. сформировался ряд научных школ, пользующихся заслуженным авторитетом в научно-техническом сообществе.

Так как большая часть результатов исследований сотрудников кафедры ТНГ является актуальной, то необходимость их систематизации представляется оправданной и обоснованной.

Цель работы

На основе изучения деятельности ученых УНИ–УГНТУ в 1970–2020 гг. выявить и представить актуальные достижения в области создания технологий и процессов производства различных видов топлива, катализаторов, присадок и других востребованных продуктов переработки углеводородов для решения задач замещения импортного сырья и продукции.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследование основных направлений деятельности ученых кафедры «Технология нефти и газа»;
- анализ результатов исследований, направленных на совершенствование каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии;
- обобщение основных достижений по разработке и совершенствованию технологий получения различных видов топлива, соответствующего современным требованиям;
- представление основных достижений по разработке теоретических основ и технологий получения нефтяного кокса;
- анализ работ по созданию и производству профилактических средств на основе низкозастывающих нефтепродуктов.

Научная новизна

Впервые обобщены результаты исследований, полученные на кафедре «Технология нефти и газа» УГНТУ по интенсификации и совершенствованию промышленных процессов термодеструктивной, каталитической и гидрогенизационной переработки нефти и облагораживания нефтепродуктов с целью получения высококачественных моторных топлив и других востребованных в промышленности продуктов. В том числе показана актуальность и эффективность применения разработанных на кафедре ТНГ профилактических и антисептических средств, промоторов воспламенения и

присадок, улучшающих эксплуатационные характеристики дизельного топлива, полученных на основе побочных продуктов нефтехимических производств.

Теоретическая значимость

Впервые обобщены результаты научно-технической деятельности кафедры «Технология нефти и газа» по интенсификации и оптимизации процессов глубокой переработки углеводородного сырья.

Показаны достижения научной школы «коксового» направления, основанной З.И. Сюняевым, результаты исследований которой легли в основу разработки и совершенствования отечественных технологий получения нефтяного кокса, в том числе игольчатой структуры.

Выделены основные достижения научной школы М.А. Танатарова–А.Ф. Ахметова по разработке технологий получения высокооктановых неэтилированных бензинов, авиа- и реактивных топлив.

Практическая значимость

Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе ФГБОУ ВО УГНТУ при чтении лекций аспирантам направления подготовки 04.06.01 Нефтехимия.

Материалы диссертационного исследования могут быть использованы при создании новых технологий переработки углеводородного сырья и для замены импортных материалов отечественными.

Методология и методы исследований

Методами исследования являются систематизация, анализ и обобщение научно-технического развития. При решении поставленных задач использованы методы исторического, технического, логического и сравнительного анализа источниковой базы.

Положения, выносимые на защиту

1. Историко-технический анализ и систематизация результатов работ в области изучения процессов, происходящих на поверхности катализаторов, и создания современных катализаторов, повышающих эффективность переработки углеводородов.
2. Систематизация работ по совершенствованию процессов получения различных видов топлива; по разработке и модернизации технологий получения нефтяного кокса, в том числе игольчатой структуры; по созданию профилактических средств на основе низкозастывающих нефтепродуктов и присадок для улучшения эксплуатационных характеристик дизельного топлива на основе продуктов нефтехимических производств.

3. Вклад научных школ кафедры «Технология нефти и газа» в развитие теоретических основ и в повышение эффективности процессов углубленной переработки углеводородного сырья и его рациональное использование.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность выводов и результатов работы подтверждается корректным использованием научных публикаций, патентной литературы, архивных материалов. Данные использованных литературных источников критически рассмотрены и проанализированы, что обеспечивает обоснованность и достоверность сделанных выводов и заключений.

Основные положения выпускной квалификационной работы докладывались и обсуждались на: XIV Международных Надировских чтениях «Яркий пример преемственности научных традиций и верности профессии», посвященных 90-летию Академика НАН РК, выдающемуся ученому, основателю научной школы нефтехимии Казахстана Надирову Н.К. (Атырау, Казахстан, 2022); I Всероссийской научно-практической конференции «Возобновляемое природное сырье и продукты на основе его переработки (ХИМЭКО) (г. Уфа, 2022)»; Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» (г. Уфа, 2022).

Публикации

Основные результаты работы опубликованы в 14 научных трудах, в том числе: 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, 2 статьи в прочих журналах, 5 работ в материалах международных и всероссийских конференций и сборниках научных трудов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованных источников из 200 наименований; изложена на 104 страницах машинописного текста и содержит 16 рисунков и 17 таблиц.

*Автор выражает благодарность коллективу
кафедры «Технология нефти и газа» УГНТУ
за предоставленные материалы, поддержку и внимание к работе.*

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы, сформулированы предмет работы, цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** рассмотрено развитие кафедры ТНГ в контексте основных научных направлений ее деятельности. История кафедры ТНГ началась в 1947 году, когда Уфимский нефтяной институт (УНИ) находился в статусе филиала Московского нефтяного института имени И.М. Губкина. Первым заведующим кафедрой был Я.Г. Соркин. Заведующими кафедрой самостоятельного УНИ (с 1948 г.) становились квалифицированные специалисты в области нефтепереработки и нефтехимии, которые наряду с организацией образовательного вузовского процесса возглавляли научные исследования, актуальные для решения задач нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса Башкирии (Таблица 1).

Теснейшее взаимодействие по проблемам увеличения объемов и повышения качества нефтепродуктов осуществляли работники Ново-Уфимского нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) с сотрудниками кафедры ТНГ. Так, содействие в совершенствовании технологии производства минеральных масел, их очистки осуществлялось под руководством ветерана Великой Отечественной войны, доцента кафедры П.А. Золотарева.

Актуальным и ключевым аспектом для прогресса нефтепереработки и нефтехимии являлся вопрос увеличения жизненного цикла катализаторов, поэтому одним из основных научных направлений на кафедре ТНГ в 1960-е годы стало исследование механизма и кинетики коксообразования на катализаторах нефтепереработки.

Теоретические и экспериментальные исследования каталитических превращений углеводородов и закономерности процессов коксообразования, приводящие к потере активности катализаторов, наиболее полно представлены в работах проф. М.А. Танатарова, его коллег и учеников: М.Е. Левинтера, Г.М. Панченкова, А.Ф. Ахметова, Н.М. Шаймарданова, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинова и др.

Для одновременного определения коксуемости различных образцов нефтепродуктов на кафедре ТНГ был сконструирован аппарат УНИ-3, с помощью которого установлен механизм и химизм коксообразования на алюмосиликатных, алюмоплатиновом и других катализаторах. Было установлено, что при закоксовывании катализатора уменьшается его ионнообменная способность, что связано с отложением кокса на каталитически активных центрах. Однако закоксовывание происходило неравномерно, с чем было связано постепенное снижение активности катализатора.

Таблица 1 – Направления исследований кафедры «Технология нефти и газа» УНИ–УГНТУ

Зав. каф. ТНГ	Период руководства	Основные научные направления
Б.К. Марушкин	1950–1954	Совершенствование массообменной аппаратуры нефтеперерабатывающих производств
М.Е. Левинтер	1954–1962	Реконструкция установок термического крекинга, каталитического крекинга и риформинга, алкилирования бензола; совершенствование работы топливных и масляных блоков установок НПЗ, катализаторного производства
З.И. Сюняев	1962–1970	Изучение структуры и образования нефтяного кокса, интенсификация процесса замедленного коксования, разработка процессов обессеривания и прокаливания нефтяных коксов в многоступенчатых аппаратах с кипящим слоем
Р.Н. Гимаев	1970–1980	Исследование фазовых переходов в нефтяных дисперсных системах, жидкокристаллического состояния высокоароматизированных компонентов нефтепродуктов, получение материалов специального назначения на основе углеводородного сырья
С.А. Ахметов	1980–1991	Работы в области производства низкомолекулярных олефинов, на основе которых разработана принципиальная схема установки каталитического пиролиза высокомолекулярного нефтяного сырья
А.Ф. Ахметов	1991–по настоящее время	Разработка технологий получения высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов и других видов топлив, соответствующих современным требованиям; технологий комплексной переработки вторичного нефтяного сырья и др.

Было определено, что при крекинге насыщенных углеводородов на алюмосиликатном катализаторе выход кокса пропорционален квадрату превращения (квадрату числа активных центров), при крекинге олефинов выход кокса пропорционален превращению (числу активных центров).

Быстрый способ оценки склонности углеводородов к коксообразованию был внедрен на Ново-Уфимском НПЗ.

В процессе дегидрирования углеводородов на алюмоплатиновых катализаторах совместно действуют атомы металла и кислотные центры.

Изменение дегидрирующей функции катализатора при гидрокрекинге *n*-гептана схематично приведено на Рисунке 1. Продукты крекинга образуются как из исходного углеводорода, так и из продуктов его превращения. При превращении *n*-гептана на свежем катализаторе с выраженной дегидрирующей функцией значительная часть продуктов образуется через стадии 1 и 7, так как гептен-1 легче крекируется, чем *n*-гептан, то есть увеличению глубины распада соединения способствуют дегидрирующие центры, которые превращают алкан в алкен. При закоксовывании дегидрирующие центры избирательно подавляются, и продукты распада образуются только на стадии 6. При повышении давления водорода снижается равновесная концентрация алкенов, что уменьшает образование продуктов распада через стадии 1-7. При превращении гептена-1 стадии 2 и 3 конкурентно связаны со стадией 7. При превращении циклогексана–стадии 5, 8, 9 конкурируют со стадией 3.

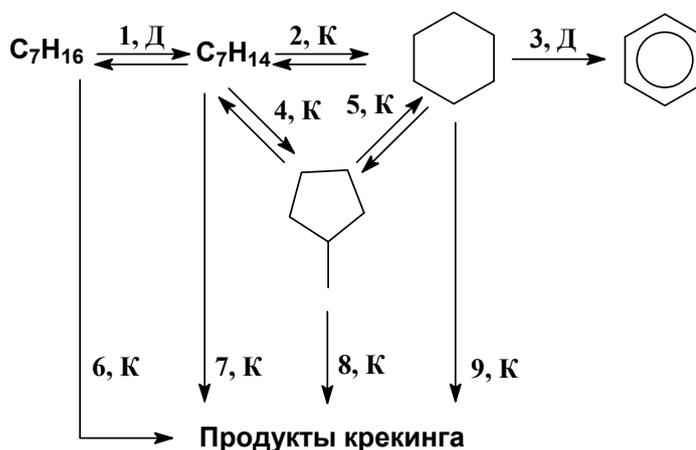


Рисунок 1 – Изменение дегидрирующей функции катализатора при гидрокрекинге: Д – дегидрирующий центр; К – кислотный центр

Таким образом, было доказано, что, в зависимости от вида исходного углеводорода и его места в схеме, подавление дегидрирующей функции при закоксовывании может приводить как к снижению, так и к увеличению активности при крекинге.

В ходе дальнейших исследований были изучены способы промотирования, регенерации и повышения механической прочности катализаторов.

В 1970–2000 гг. на кафедре ТНГ под руководством проф. Ж.Ф. Галимова были проведены работы по изучению свойств и повышению эффективности применения гетерогенных катализаторов в процессах олигомеризации и алкилирования углеводородов фракций C_3 – C_5 .

В 1990-х гг. проф. М.Н. Рахимовым и Р.Р. Ширияздановым с сотр. был проведен цикл работ по квалифицированному применению отработанных катализаторов, модификации и разработке катализаторов на основе модифицированных ультрастабильных цеолитов типа Y, применение которых повысило эффективность процессов алкилирования и олигомеризации углеводородов.

Применение полученных цеолитов в процессах алкилирования показало значительное увеличение конверсии олефинов до 95% и более (Таблица 2).

Таблица 2 – Алкилирование изобутана промышленной бутан-бутиленовой фракцией на цеолитах

Параметры и показатели процесса	Катализатор на основе модифицированных ультрастабильных цеолитов Y + Ni(Co)
Температура, °С	70
Давление, МПа	2
Продолжительность процесса, ч	10
Степень конверсии бутиленов, % мас.	100
Состав алкилата, % мас.:	
C_5 – C_7	12,7
C_8	80,5
C_9	6,8

Для увеличения активности и селективности цеолита было проведено его постсинтетическое модифицирование, которое включало стадии декантирования, деалюминирования и ионного обмена. Катионы натрия обменивались на катионы аммония с ультрастабилизацией в потоке водяных паров (600–650 °С, 3 ч). Далее происходил обмен на катионы кальция и редкоземельных металлов (70–180 °С). В ходе данных процессов у цеолитов появлялись кислотные свойства – льюисовские и бренстедовские кислотные

центры, повышающие активность и стабильность катализатора в реакции алкилирования.

Эффективность использования цеолитных катализаторов была доказана в процессе получения этил-*трет*-бутилового эфира – оксигената, используемого для повышения октанового числа бензинов. При использовании в качестве катализатора цеолита типа Y удалось увеличить выход целевого продукта по сравнению с используемым ранее сульфокатионитным катализатором при более низкой температуре процесса.

В 2010 г. для каталитической олигомеризации олефинов C₃–C₄ были разработаны нанокompозитные материалы на основе кислотно-активированного монтмориллонита, модифицированного оксинитратом циркония. Использование данных катализаторов в процессе олигомеризации пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций позволило получить углеводороды C₆–C₁₂, являющиеся ценными компонентами моторных топлив. Модифицированные катализаторы на основе монтмориллонита также показали высокую эффективность в процессе алкилирования изобутана алифатическими спиртами, в синтезе изоалканов из CO и H₂ (синтез Фишера-Тропша) и других процессах.

В 2015 г. был создан реактор для олигомеризации углеводородов фракции C₃–C₄. В новой конструкции реактора слои катализаторов в цилиндрическом корпусе аппарата располагались таким образом, что каждый последующий слой проявлял каталитическую активность при более высокой температуре, чем предыдущий, используя тепло, выделившееся ранее. Отсутствие теплообменных устройства и узлов для промежуточного отвода тепла между слоями катализатора значительно упрощало конструкцию и снижало энергетические затраты.

Таким образом, с начала основания кафедры ТНГ ее сотрудники проводили исследования, направленные на решение актуальных проблем нефтепереработки и нефтехимии. В 1960–1980-х гг. на кафедре ТНГ сформировался ряд научных школ, исследования которых были направлены на повышения эффективности базовых процессов переработки углеводородов. Масштабные исследования проф. М.А. Танатарова, его коллег и учеников существенно расширили и углубили представления о процессах дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов. Цикл исследований, выполненных проф. М.Н. Рахимовым с сотр., послужил основой разработки новых эффективных катализаторов, применение которых позволило значительно увеличить скорость химических реакций каталитического крекинга.

Во **второй** главе приведены основные достижения кафедры ТНГ в области получения различных видов топлива: автомобильного, авиационного, реактивного и дизельного с улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками.

В последней четверти XX века перед нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленностью СССР была поставлена задача по освоению крупнотоннажного производства ароматических углеводородов.

В 1990–2000-е гг. происходит ужесточение норм экологических показателей качества моторных топлив в связи с поэтапным переходом на стандарты Евро.

Решение указанных задач нашло отражение в работах А.Ф. Ахметова, К.Г. Абдульминова и других сотрудников кафедры ТНГ, которые разработали технологию получения автомобильных бензинов с содержанием бензола менее 1%, что значительно снижало его токсичность и соответствовало стандарту Евро. Рациональная технология переработки продуктов риформинга широких бензиновых фракций получила название РИГИЗ: риформинг – гидрирование – изомеризация.

В процессе РИГИЗ (Рисунок 2) на первой стадии прямогонная бензиновая фракция (н.к.–180 °С) подвергалась риформированию на алюмоплатиновом или полиметаллическом катализаторе в реакторе риформинга (I) с целью превращения алканов в ароматические углеводороды (выход 60–70 %). В данном процессе использовались платиновые катализаторы КР-104А, ИП-62, АП-64м. Полученный риформат I ступени далее поступал на блок (II), где происходило разделение промежуточного катализата на две фракции (головную фракцию н.к.–85 °С и «хвостовую» – 85–180 °С). Затем головная фракция поступала в последний реактор риформинга (III).

Головная фракция, содержащая 22–25% ароматических углеводородов, в том числе до 85% бензола, подвергалась гидроизомеризации. В результате этого процесса бензол полностью гидроизомеризовался в циклопентаны без снижения октанового числа. Смешением гидроизомеризата с остаточной фракцией 85–180 °С получали высокооктановый базовый компонент автомобильных бензинов с улучшенными экологическими показателями.

В конце 1970-х гг. сотрудники кафедры ТНГ разработали схему получения высокооктанового бензин АИ-93 путем смешения двух потоков риформинга нефтяного сырья. Риформинг проводили при температуре 480–530 °С в присутствии алюмоплатинового катализатора. Первый поток сначала контактировал с катализатором при температуре 300–400 °С, с целью снижения ароматических углеводородов, а затем смешивался со вторым.

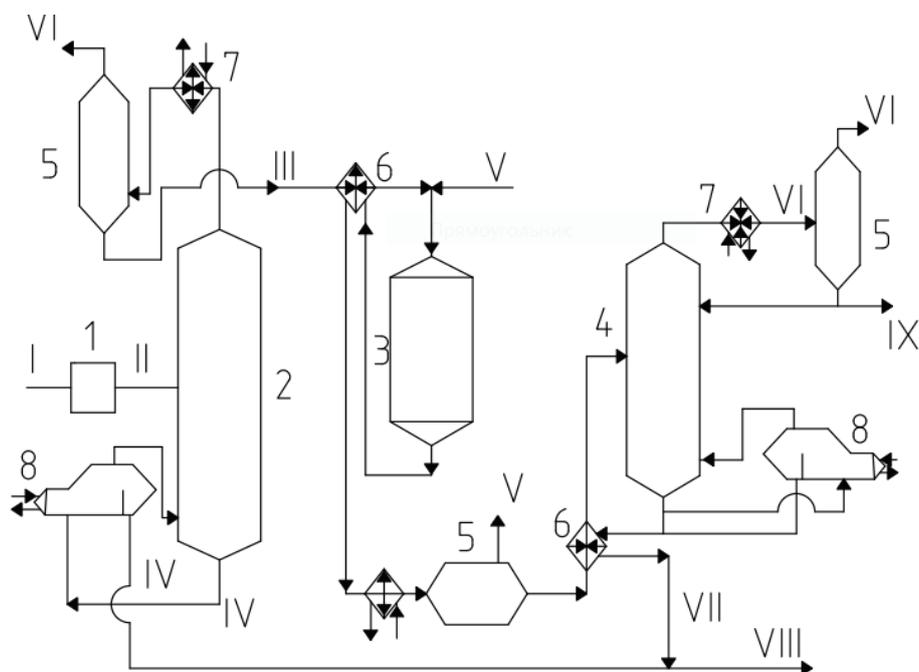


Рисунок 2—Технологическая схема процесса РИГИЗ: 1 – установка каталитического риформинга; 2 – колонна ректификации; 3 – реактор гидрирования; 4 – колонна стабилизации; 5 – газосепаратор; 6 – теплообменник; 7 – холодильник; 8 – ребойлер.

I – прямогонное сырье; *II* – катализат риформинга; *III* – головная фракция реформата; *IV* – остаточная фракция реформата; *V* – ВСГ; *VI* – углеводородный газ; *VII* – стабильный гидрогениза; *VIII* – высокооктановый компонент бензина с улучшенными экологическими свойствами; *IX* – рефлюкс

С целью увеличения выхода продуктов пиролиза и объемов производства неэтилированного бензина было предложено фракционировать прямогонные бензины. Для этого были разработаны два способа переработки бензиновых фракций. В соответствии с первым способом бензиновая фракция делилась на легкую часть (40–105 °С), подвергающуюся пиролизу, и тяжелую часть (105–180 °С), направлявшуюся на риформинг (Рисунок 3). Преимущество данного способа заключалось в снижении на 6% прямого сырья для получения целевых продуктов, недостаток – в том, что данный процесс требовал привлечения высокооктановых легкокипящих изокомпонентов.

В соответствии со вторым способом, легкая часть (70–130 °С) также направлялась на пиролиз, а тяжелая фракция (130–180 °С) – на риформинг (Рисунок 4). Преимущества данного способа состояло в том, что селективность процессов пиролиза и риформинга увеличивались на 12–15 %, расход сырья для выпуска этилена уменьшался на 3% по сравнению со стандартным методом, октановое число повышалось на 4 пункта.

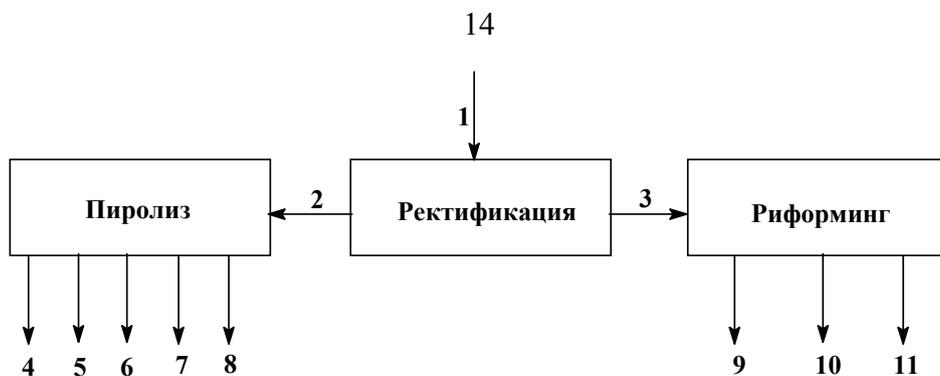


Рисунок 3 – Первая схема переработки бензиновых фракций: 1 – *прямогонная фракция 40–180 °С (100%)*; 2 – *прямогонная фракция 40–105 °С (44%)*; 3 – *прямогонная фракция 105–180 °С (56%)*; 4 – *этилен (13,8%)*; 5 – *пропилен (6,6%)*; 6 – *бутилен-дивинильная фракция (3,5%)*; 7 – *прочие газы пиролиза (11,9%)*; 8 – *смолы пиролиза (8,2%)*; 9 – *риформат (49,6%)*; 10 – *водород (1,3%)*; 11 – *газы риформинга (3,1%)*

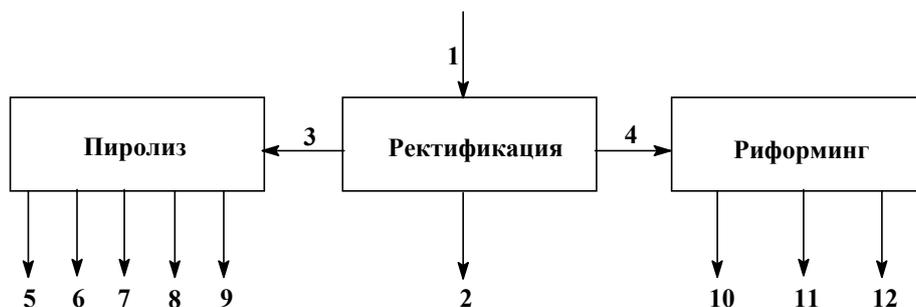


Рисунок 4 – Вторая схема переработки бензиновых фракций: 1 – *прямогонная фракция 40 – 180 °С (100%)*; 2 – *прямогонная фракция 40 – 62 °С (20%)*; 3 – *прямогонная фракция 70 – 130 °С (47%)*; 4 – *прямогонная фракция 140 – 180 °С (33%)*; 5 – *этилен (13,8%)*; 6 – *пропилен (6,3%)*; 7 – *бутилен-дивинильная фракция (3,5%)*; 8 – *прочие газы пиролиза (13,5%)*; 9 – *смолы пиролиза (9,9%)*; 10 – *риформат (29,2%)*; 11 – *водород (0,7%)*; 12 – *газы риформинга (3,1%)*

В середине 1980-х гг. с целью снижения содержания ароматических углеводородов были исследованы фракции н.к.–115 °С и 115 °С–к.к. Первая фракция подвергалась гидроизомеризации, в результате которой бензол превращался в циклопентан. В качестве катализатора использовался алюмоплатиновый катализатор ИП-62, обладающий выраженной кислотной функцией. Полученные таким способом бензины по своим антидетонационным свойствам были близки к исходному риформату. Количество аренов в них было уменьшено на 10% (Таблица 3).

Таблица 3 – Характеристика риформата и выделенных из него фракций

Показатели	Риформат	Фракция, °С	
		н.к.–115 °С	115 °С–к.к.
Содержание аренов, % мас., в т. ч.:	59,9	39,1	91,5
бензола	3,5	5,2	–
толуола	23,9	33,4	2,7
ксилолов	28,4	0,5	71,4
C ₉	4,1	–	17,4
Выход, % мас.	–	60	40
Октановое число (по моторному методу)	82,9	74,2	96,0

В начале 1990-х гг. с целью увеличения содержания в бензиновых фракциях нафтеновых углеводородов было предложено рециркулировать в исходное сырье процесса гидропереработки часть стабильного платформата. Процесс заключался в том, что исходное сырье (80–180 °С) смешивали с рециркулируемыми ароматическими добавками C₉, C₁₀⁺ (5–25 %), которые снижали газообразование и отложение кокса на поверхности катализатора. Далее смесь подавали на цеолитсодержащий катализатор, на котором парафиновые углеводороды подвергались изомеризации и гидрокрекингу. Полученные газы и легкие углеводороды удалялись из катализата, в котором оставались нафтеновые углеводороды. Далее катализат стабилизировали и отгоняли из него легкие высокооктановые компоненты C₅–C₆, являющиеся балластом каталитического риформинга. Остаток катализата подвергали каталитическому риформингу (485 °С) на алюмоплатиновом (АП-64) или полиметаллическом катализаторе с образованием высокооктанового компонента бензина.

В 2010–2013 гг. для превращения легких алканов в изопарафины было предложено в качестве катализатора использовать ионные жидкости. С этой целью была использована пентан-гексановая фракция с добавлением изокомпонента в количестве 10%. Установлено, что для процесса изомеризации в присутствии ионных жидкостей [BMIm][AlCl₄] отпадает необходимость в предварительном фракционировании сырья, что ведет к упрощению технологического процесса.

В 1990–2020 гг. были разработаны и другие виды топлив с улучшенными экологическими характеристиками.

А.Ф. Ахметовым и Н.К. Кондрашевой разработаны основы получения маловязких судовых топлив с улучшенными экологическими и низкотемпературными свойствами.

А.Ф. Ахметовым и А.В. Ахметовым разработана технология получения компонентов реактивных топлив для сверхзвуковой авиации гидрированием малосернистых концентратов ароматических углеводородов.

В 2000–2020 гг. в УГНТУ под руководством проф. М.Н. Рахимова и доц. О.А. Баулина были проведены работы по созданию противоизносных присадок к дизельному топливу и промоторов воспламенения, полученных на основе продуктов нефтехимических предприятий Башкирии.

В результате изучения влияния на скорректированный диаметр пятна износа (СДПИ) добавок индивидуальных кислородсодержащих соединений было установлено, что их эффективность снижается в ряду: карбоновые кислоты > альдегиды > простые эфиры. Среди исследованных индивидуальных веществ и технических смесей наибольший положительный эффект показали олеиновая и энантовая кислоты, а также анисовый альдегид (0,1–1,5 % об.). К снижению величины СДПИ на 20% приводило введение в дизельное топливо (ДТ) энантовой кислоты (1% об.), на 30% – олеиновой кислоты (1,5% об.).

Впервые было установлено, что добавка высокомолекулярных побочных продуктов (фракция 180–320 °С) процесса гидроформилирования пропилена (ППП), осуществляемого на предприятии «Газпром нефтехим Салават», повышает смазывающую способность ДТ. Лучшие результаты были получены при использовании ППП, содержащих в основном алифатические спирты с числом атомов углерода ≥ 8 ($\geq 70\%$) и карбоновые кислоты ($\geq 20\%$). Эти данные легли в основу промышленного производства противоизносной присадки ПС-1. ДТ, содержащее присадку ПС-1 в количестве 0,5% об., полностью соответствовало требованиям стандарта качества.

Впервые была установлена возможность использования в качестве добавок к ДТ побочных продуктов промышленного производства бутиловых спиртов (ППБС), основными компонентами которых являются вторичные спирты изостроения, содержащие 8–12 атомов углерода. Установлено, что продукты нитрования спиртовых компонентов низкокипящей фракции ППБС (н.к.–195 °С) обладают цетаноповышающими свойствами. Введение в гидроочищенное ДТ синтезированной на основе ППБС присадки в количестве 0,2–0,5 % мас. обеспечивало увеличение цетанового числа на 6–9 пунктов.

Таким образом, на кафедре ТНГ разработаны процессы получения различных видов топлива: высокооктановых бензинов, авиационного бензина, автомобильного, реактивного и дизельного топлива с улучшенными экологическими показателями. В том числе разработана технология получения автомобильного бензина, содержащего менее 1% ароматических углеводородов, что соответствует требованиям Евро-4 и Евро-5. На основе побочных продуктов нефтехимических производств получены эффективные

противоизносные и депрессорные присадки, промоторы воспламенения дизельного топлива.

В **третьей главе** рассмотрены основные достижения преподавателей и сотрудников кафедры ТНГ в области разработки теоретических основ и технологий получения нефтяного кокса.

Начиная с 1960-х гг. отечественными учеными исследовались механизм, химизм и термодинамика формирования структуры нефтяного кокса, создавались технологии и технологические схемы его производства из различных видов сырья. Большой вклад в разработку этого направления внесли специалисты БашНИИ НП.

На кафедре ТНГ «коксовое направление» развивали М.Е. Левинтер, З.И. Сюняев, Р.Н. Гимаев, С.А. Ахметов, М.М. Ахметов, Ю.М. Абызгильдин, И.Р. Кузеев, Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, их ученики и сотрудники. В частности, проф. З.И. Сюняев разработал теорию сложно-структурных единиц для объяснения образования структуры кокса, академик АН РБ Р.Н. Гимаев исследовал вопросы получения анизотропного (игольчатого) кокса, проф. Г.Г. Валявин предложил решение проблемы закоксовывания змеевиков нагревательных печей установок замедленного коксования (УЗК) и др.

Результатом проведенных на кафедре ТНГ в 1960–1980-е гг. исследований явилось создание теоретических основ и технологий получения нефтяного кокса, оптимизации работы и интенсификации процесса замедленного коксования, разработка технологий обессеривания и прокаливания нефтяных коксов в многоступенчатых аппаратах с кипящим слоем. Полученные данные о влиянии на качество кокса содержащихся в исходном сырье асфальтенов, сернистых соединений и зольных компонентов позволили решить задачу замены в промышленных процессах высокотоксичного каменноугольного пека менее токсичным нефтяным.

В целом, сотрудниками кафедры ТНГ:

– создана общая теория образования кокса при термических превращениях нефтяного сырья в жидкой фазе, на основе которой предложены методы повышения агрегативной устойчивости нефтяных остатков в жидкофазных процессах, заключающиеся в удалении труднорастворимых асфальтенов и увеличении содержания в маточном растворе ароматических углеводородов;

– разработаны технологии получения кокса игольчатой структуры на базе высокоароматизированного дистиллятного крекинг-остатка, а также других технических углеродных продуктов: нефтяных пеков, углеродистых волокон, сорбентов и др.;

– разработаны методики исследования реакционной способности углеродных веществ: нефтяных коксов, пековых коксов, технического углерода, углеродных волокон по отношению к кислороду, диоксиду углерода, водяному пару;

– установлена возможность регулирования реакционной способности нефтяных коксов путем подбора и подготовки сырья коксования введением различных активирующих или пассивирующих добавок, а также путем термообработки;

– изучены гидродинамика и вопросы совершенствования технологии прокаливания нефтяного кокса в псевдооживленном слое. Установлено, что при термолизе нефтяных остатков (мазут, гудрон) происходит ступенчатое структурирование в жидкой фазе с образованием твердого углеродистого продукта;

– усовершенствованы технологии и конструкции аппаратов установок получения нефтяного кокса.

Кокс является не единственным производимым на УЗК продуктом, т.к. в процессе его получения образуются газообразные и жидкие фракции, которые могут быть переработаны в моторные топлива.

В.П. Запориным с сотр. разработаны способы получения нефтяных спекающих добавок, которые повышают спекаемость угольной шихты и, соответственно, качество металлургического кокса.

В 2000–2020 гг. сотрудниками кафедры ТНГ разработаны технические и технологические решения, позволяющие оптимизировать процесс замедленного коксования и получать высококачественный игольчатый кокс.

Первая в СССР опытно-промышленная УЗК производительностью 300 тыс. т в год по сырью была построена в 1955 г. на Ново-Уфимском НПЗ, ее отладка происходила при непосредственном участии проф. З.И. Сюняева. В 1965 г. на этой установке была проведена реконструкция, в результате которой сократился выход коксовой мелочи и уменьшены периоды простоев установки.

Первая в СССР технология получения игольчатого кокса из малосернистой нефти, разработанная учеными УНИ, была внедрена в 1969 г. на Красноводском НПЗ (ныне – г. Туркменбаши). Мощность установки составляла 600 тыс. т/год по сырью.

В 1960–1980 гг. в СССР осуществлялось интенсивное строительство УЗК, наиболее крупные УЗК мощностью 1,5 млн т/год были построены в Баку и Новокуйбышевске.

В 2008 г. УЗК Ново-Уфимского НПЗ была реконструирована, ее производительность была увеличена до 700–750 тыс. т в год за счет изменения режима подачи сырья в печь и замены ряда узлов.

В настоящее время разработанная на кафедре ТНГ технология получения игольчатого кокса принята к внедрению на Омском НПЗ. Согласно проекту, производство игольчатого кокса составит 38,7 тыс. т/ год. В 2015 г. Омский НПЗ выпустил опытную партию игольчатого кокса в количестве 1000 т. Данная технология получила высокую оценку специалистов: за ее создание УГНТУ был награжден почетной грамотой ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков и памятной медалью «100 лет со дня рождения В.С. Федорова».

В 1970–1980-х гг. на основе низкозастывающих нефтепродуктов проф. З.И. Сюняевым, П.Л. Ольковым, О.И. Рогачевой с сотр. были разработаны профилактические средства, предназначенные для решения ряда проблем добывающих отраслей, возникающих при добыче и транспортировке горных пород (Таблица 4).

В 1990-х гг. проф. Л.В. Долматовым с сотр. разработаны различные варианты нефтяных антисептиков для пропитки древесных материалов (железнодорожных шпал и др.) с целью предотвращения их биоразрушения. Полученные составы отличались улучшенными санитарно-гигиеническими, экологическими и эксплуатационными характеристиками по сравнению с используемым ранее креозотом.

В 2000-х гг. проф. Л.В. Долматовым и П.Л. Ольковым совместно с акад. АН РБ Д.Л. Рахманкуловым была издана серия монографий «Товароведение нефтяных продуктов», в которой содержится исчерпывающая информация об этапах развития техники добычи, транспорта, хранения и переработки нефти, представлена динамика объемов извлечения нефти, сведения о современных отечественных и зарубежных нефтяных компаниях, рассмотрены теории происхождения и химический состав нефти, классификация товарных нефтей, особенности подготовка нефти на промыслах, объемы и технологии производства различных нефтепродуктов, пути совершенствования их качества. В отдельном томе представлены сведения о современном уровне развития производства альтернативных источников углеводородного сырья и энергии.

Таким образом, сотрудниками кафедры ТНГ разработаны технические и технологические решения, позволяющие оптимизировать процесс замедленного коксования, повысить производительность УЗК, увеличить продолжительность межремонтных пробегов. Разработаны технологии получения на основе вторичного нефтяного сырья высококачественного игольчатого кокса, необходимого для производства крупногабаритных графитированных электродов высшей марки. Разработаны и внедрены в производство способы получения нефтяных профилактических средств, востребованных в различных отраслях промышленности.

Таблица 4–Нефтепродукты специального назначения

Наименование средства	Авторское свидетельство, год	Назначение
Северин	А.с. №453071, 1974	Защита металлических поверхностей горнотранспортного оборудования от примерзания горных пород
Универсин	А.с. №507702, 1976	Предотвращение прилипания влажных пород, потерь от выдувания сыпучих материалов при перевозке и пылеподавление на автодорогах в карьерах
Универсин-У	А.с. №519468, 1976	Предотвращение прилипания влажных пород к транспортному оборудованию и выдувания сыпучих материалов при перевозке в полувагонах
Универсин-3	А.с. №519467, 1976	Предотвращение смерзания и повышение насыпной плотности коксующихся углей
Универсин-С	А.с. 1214704, 1986	Борьба с пылеобразованием при низких отрицательных температурах на временных автодорогах карьеров по добыче углей и руд открытым способом в северных районах страны
Ниогрин	А.с. №280736, 1976	Предупреждение примерзания и прилипания вскрышных горных пород к металлическим рабочим поверхностям
Керамзин	А.с. №590292, 1978	Снижение объемно-насыпной массы керамзита

Масштабы и значение полученных результатов исследований позволяют сделать заключение о сложившейся уфимской школе «коксовиков», которая создала научную базу для получения на основе вторичных продуктов переработки нефти востребованных углеродных материалов. Эта школа продолжает развиваться в настоящее время, решая актуальные для нашей страны задачи в области углубленной переработки нефти и создания современной импортозамещающей продукции.

Анализ изученного материала по развитию процессов и совершенствованию технологий производства различных видов топлив и продуктов нефтехимии позволяет сделать следующие выводы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Систематизированы и обобщены наиболее значимые результаты теоретических и прикладных исследований сотрудников кафедры «Технология нефти и газа» УГНТУ, которые являются актуальными для интенсификации и совершенствования процессов переработки нефти, получения высококачественных топлив и других востребованных в промышленности продуктов отечественного производства.
2. Выделена роль руководителей и сотрудников кафедры «Технология нефти и газа» в решении задач совершенствования технологических процессов нефтепереработки и нефтехимии, углубленной переработки нефти и рационального использования углеводородного сырья.
3. Показано, что полученные на кафедре ТНГ результаты существенно расширили известные представления о процессах дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, позволили существенно повысить эффективность базовых промышленных процессов дегидрирования, изомеризации, алкилирования углеводородов.
4. Доказано, что применение разработанных профилактических средств «Ниогрин», «Северин», «Универсин», «Керамзин» повысило производительность добычи и транспортировки сыпучих материалов, сэкономило трудовые и материальные ресурсы, в итоге, привело к получению ощутимого экономического эффекта.
5. Результаты работ сотрудников кафедры ТНГ по модернизации и оптимизации процессов коксования тяжелого нефтяного сырья позволили увеличить производительность установок замедленного коксования, продолжительность межремонтных пробегов, а также получать высококачественный игольчатый кокс. Разработаны современные схемы нефтепереработки, позволяющие довести ее глубину до 95%.
6. Показана актуальность и эффективность применения разработанных на кафедре ТНГ профилактических и антисептических средств, промоторов воспламенения и присадок, улучшающих эксплуатационные характеристики дизельного топлива, полученных на основе побочных продуктов нефтехимических производств Республики Башкортостан.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 14 научных трудах, в том числе:

7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ:

1. Михайлова, Н.Н. Разработка эффективных методов экстракционного выделения ароматических углеводородов из нефти и нефтепродуктов / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2022.– №3.– С.22-24.
2. Михайлова, Н.Н. Вопросы дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, А.Ф. Ахметов // Нефтегазохимия.– 2022.– №3.– С.66-68.
3. Михайлова, Н.Н. Нефтяные составы и композиции, повышающие эффективность транспортировки горных пород / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, А.Ф. Ахметов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2022.– №7.– С.26-28.
4. Михайлова, Н.Н. Получение высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2022.– №10.– С.14-15.
5. Михайлова, Н.Н. Разработка технологий получения нефтяного кокса (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // История и педагогика естествознания.– 2023.– №1.– С.34-37.
6. Михайлова, Н.Н. Прогрессивные методы улучшения эксплуатационных характеристик дизельного топлива / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 2023.– Т. 30, №1.– С.111-115.
7. Михайлова, Н.Н. Совершенствование методов получения и эксплуатации гетерогенных фосфорнокислотных и цеолитных катализаторов в процессах олигомеризации и алкилирования (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Нефтегазохимия.– 2023.– №1.– С.53-55.

2 статьи в прочих журналах:

8. Михайлова, Н.Н. История развития научных работ в области получения и применения сложноэфирных масел и пластификаторов / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, Р.Р. Чанышев, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // История науки и техники.– 2022.– №5.– С.12-19.

9. Михайлова, Н.Н. Научное наследие кафедры «Технология нефти и газа» УГНТУ / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, А.Ф. Ахметов, С.Ю. Шавшукова, Е.А. Удалова // История науки и техники.– 2022.– №3.– С.45-50.

5 работ в материалах международных и всероссийских конференций:

10. Михайлова, Н.Н. Химические и нефтехимические научные школы Уфимского государственного нефтяного технического университета / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, Ф.Н. Латыпова // Материалы Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук».– Уфа: УГНТУ, 2022.– С.248-251.
11. Михайлова, Н.Н. Становление и развитие химических научных школ УГНТУ в 1970–2000 гг. / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // Материалы XIV Международных научных Надировских чтений «Яркий пример преемственности традиций и верности профессии».– Республика Казахстан, г. Атырау, 2022.– С.775-779.
12. Михайлова, Н.Н. Термолиз органических солей и его использование в синтезе ароматических дикарбоновых кислот (из истории научных исследований кафедры «Нефтехимия и химическая технология» ФГБОУ ВО УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // Материалы XIV Международных научных Надировских чтений «Яркий пример преемственности традиций и верности профессии».– Республика Казахстан, г. Атырау, 2022.– С.771-775.
13. Гасан-заде, Э.И. Углубленная переработка нефти как тренд эффективной экономики / Э.И. Гасан-заде, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова // Сборник трудов I Всероссийской научно-практической конференции «Возобновляемое природное сырье и продукты на основе его переработки (ХИМЭКО).– Уфа: УНПЦ «Изд-во УГНТУ», 2022.– С.19-20.
14. Гасан-заде, Э.И. Профилактические средства специального назначения / Э.И. Гасан-заде, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова // Альтернативные источники сырья и топлива: тезисы докладов IX Международной научно-технической конференции «АИСТ-2023».– Минск, 2023.– С.208-211.