

Учебное издание

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

Кузьмина Р.И., Ветрова Т.К.

Ответственный за выпуск *Ю.В. Иванова*

Технический редактор *О.А. Панина*

Компьютерная верстка *С.В. Кудрявцев*

---

Изд. лиц. ЛР № 020610 от 12.08.2010 г.

Подписано в печать 15.01.2002. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура «Times». Печать офсетная. Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. .

Тираж 100 экз. Заказ №

---

Саратов,

Отпечатано в типографии ООО «Фиеста-2000»

410066, Саратов, 7-я Дачная, помещение Каргпредприятия

Саратовский государственный университет  
им. Н.Г.Чернышевского

**Кузьмина Р.И., Ветрова Т.К.**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ  
НЕФТИ И ГАЗА**

Саратов 2010

УДК 665.64  
ББК 35.514  
К29

К29 Кузьмина Р.И., Чудакова Е.В., Ветрова Т.К., Карпачев Б.А.  
Технология переработки нефти и газа – Саратов: Изд-во Научная  
книга, 2010. – 254 с.  
ISBN 5-93888-672-4

В учебном пособии обобщен материал по современному состоянию нефтедобывающего комплекса, процессам термической и каталитической переработки нефти и газа. Особое внимание уделено основным технологическим параметрам процессов нефтепереработки и их модернизации с целью получения высококачественных товарных продуктов.

Издание предназначено для студентов и аспирантов – будущих специалистов в области переработки природных энергоносителей, а также для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Табл. 17. Библиогр.: 38 назв.

Рекомендует к печати:

Доктор химических наук, профессор Г.М. Сидоров  
(Уфимский государственный нефтяной технический университет)

Авторский коллектив:

*Кузьмина Р.И., Ветрова Т.К.*

Печатается по решению ученого совета  
учебно-научного комплекса по химическим наукам  
Саратовского государственного университета

УДК 665.64  
ББК 35.514

ISBN 5-93888-672-4

© Авторы, 2010

типа «Мерокс», основанными на экстракции меркаптанов щелочью и последующей регенерации меркаптидсодержащих щелочных растворов.

Одной из острейших на НПЗ России является проблема быстрого обновления и модернизации устаревшего оборудования, машин и отдельных процессов с доведением их до современного мирового уровня. Необходимы новые технологии и новая техника, замена физически и морально устаревших технологических процессов на более совершенные в техническом и более чистые в экологическом отношении безотходные процессы глубокой и комплексной переработки нефтяного сырья.

Исходя из изложенного выше, с учетом ключевых проблем отечественной нефтепереработки на перспективу можно сформулировать следующие основные задачи:

- существенное углубление переработки нефти на основе внедрения малоотходных технологических процессов производства высококачественных экологически чистых моторных топлив из тяжелых нефтяных остатков как наиболее эффективного средства сокращения ее расхода;
- дальнейшее повышение и оптимизация качества нефтепродуктов;

Для заметок

## СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	5
Глава 1.	Историческое развитие и современное состояние нефтяной и газовой промышленности	10
	1.1. Развитие нефтяной и газовой промышленности	10
	1.2. Развитие нефтеперерабатывающей промышленности	13
	1.3. Значение горючих ископаемых в мировой экономике	21
Глава 2.	Химия нефти	37
	2.1. Происхождение и добыча нефти	37
	2.2. Общие свойства и классификация нефтей	47
	2.3. Образование основных классов углеводородов нефти	56
	2.4. Свойства нефти и нефтепродуктов	61
Глава 3.	Термические процессы переработки нефти	68
	3.1. Термический крекинг углеводородов	71
	3.2. Пиролиз углеводородного сырья	73
	3.3. Процесс коксования	79
Глава 4.	Термокаталитические процессы переработки нефти и газа	80
	4.1. Каталитический крекинг	80
	4.2. Катализаторы крекинга	93
	4.3. Каталитический крекинг в промышленности	100
Глава 5.	Риформинг - способ получения бензина с улучшенными характеристиками	102
	5.1. Физико-химические основы процесса риформинга	107

	5.2. Условия каталитического риформинга и основные модификации процесса	114		27. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М.: Химия, 1990. 288 с.
	5.3. Безводородный риформинг	138		28. Печуро Н.С., Капкин В.Д., Лесин О.Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. М.: Химия, 1986. 352 с.
	5.4. Процесс "КАТРИФАТ"	149		29. Гуреев А.А., Азев В. С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. М.: Нефть и газ, 1996. 444 с.
Глава 6.	Изомеризация углеводородов	154		30. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов. М.: Химия, 1987. 256 с.
	6.1. Закономерности реакции изомеризации парафиновых углеводородов	160		31. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. М.: Фэн, 2000. 415 с.
	6.2. Роль водорода в осуществлении реакции изомеризации парафиновых углеводородов	175		32. Касперович А.Г., Новопашин В.Ф., Магарил Р.З., Пестов А.К. Промысловая подготовка и переработка газоконденсатов. Тюмень, 2001. 80 с.
	6.3. Дезактивация алюмоплатиновых катализаторов углеродистыми отложениями	180		33. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. М.: Химия, 1983. 192 с.
	6.4. Катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов	185		34. Гюльмисарян ТТ., Гилязетдинов Л.М. Физико-химические основы технологии переработки нефти. М.: Химия, 1975. 160 с.
	6.5. Основные принципы технологии процесса изомеризации парафиновых углеводородов	194		35. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. М.: Нефть и газ, 1998. 373 с.
Глава 7.	Экологизация технологии в нефтепереработке	196		36. Фук И.Г, Матищев В. А. Иллюстрированные очерки по истории российского нефтегазового дела. Ч. I, II, III. М.: Нефть и газ, 2001-2002.
	7.1. Основные тенденции и современные проблемы производства высококачественных моторных топлив	210		37. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002. 608 с.
	7.2. Современное состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и России	234		38. Абызгильдин А.Ю., Руднев Н.А. Гуреев А.А., Абызгильдин Ю.М. Графические модели процессов переработки нефти и газа. М.: Химия, 2001. 120 с.
	Используемая литература	251		

14. *Александров И.А.* Перегонка и ректификация в нефтепереработке. М.: Химия, 1981. 352 с.
15. *Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н.* Каталитический риформинг бензинов. Л.: Химия, 1985. 225 с.
16. *Радченко Б.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р.* Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. 304 с.
17. Промышленные установки каталитического риформинга / Под ред. *ГЛ. Ластовкина*. Л.: Химия, 1984. 232 с.
18. *Левинтер М.Е., Ахметов С.А.* Глубокая переработка нефти. М.: Химия, 1992. 224 с.
19. *Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смоль Ф.В.* Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия, 1989. 272 с.
20. *Танатаров М.А., Ахметшина М.Н., Фасхутдинов Р.А., Волошин Н.Д., Золотарев П.А.* Технологические расчеты установок переработки нефти. М.: Химия, 1987. 352 с.
21. *Гейтс Б., Кейтцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. 551 с.
22. *Войцеховский Б.В., Корма А.* Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика. М.: Химия, 1990. 152 с.
23. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение / Под ред. *В.М. Школьников*. М.: Техин-форм, 1999. 596 с.
24. *Капустин В.М., Кукес СТ., Бертолусини Р.Г.* Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. М.: Химия, 1995. 304 с.
25. *Мановян А.К.* Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1999. 568 с.
26. *Сафиева Р.З.* Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.

## ВВЕДЕНИЕ

Нефть и продукты ее естественного выхода на земную поверхность — асфальты и битумы — давно известны человечеству. Их использовали в Вавилоне и в Византии как зажигательную смесь. С конца 18 века керосин стал использоваться для освещения жилищ и улиц, а с 19 века, с изобретением двигателя внутреннего сгорания, нефтепродукты стали основными видами топлива для различных транспортных средств.

В настоящее время экономика государства зависит от нефти больше, чем от любого другого продукта. К достоинствам нефти и газа как источника энергии относятся сравнительно невысокая стоимость добычи, возможность безотходной переработки с получением многообразных видов топлива и химического сырья. Однако ресурсы нефти и газа ограничены. Они значительно меньше, чем запасы угля, горючих сланцев и битуминозных песков. В то же время добыча нефти и газа значительно превышает добычу других горючих ископаемых. В связи с этим все чаще высказывается точка зрения об исчерпаемости мировых нефтяных запасов к концу 21 века.

Важной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является обеспечение потребностей страны в энергоносителях, моторных топливах и смазочных маслах, а также сырья для нефтехимии. Анализ тенденций развития мирового рынка производства и потребления продуктов нефтепереработки показывает, что основная доля приходится на транспортное топливо (50-52%) и энергоносители (бытовое и промышленное топливо) (35-38%). Ситуация практически не изменится вплоть до 2010 года. Однако намечились принципиальные изменения в структуре производимых нефтепродуктов: если в 1975-1980 гг. сумма легких и средних дистиллятных продуктов составляла 60-61%, то в 1995 г. она уже была 72% и к 2010 году достигнет 85%.

Основная тенденция развития мировой нефтепереработки будет состоять в создании крупных мощностей глубокой переработки на базе современных, достаточно отработанных в промышленном масштабе энергосберегающих технологий. Так, разработанные в настоящее время ведущими фирмами (UOL, SHELL, AKZO-NOBEL., LUMMUS, TEXACO, Institut Franais du Petrole etc) технологии позволяют достигнуть глубины переработки нефти 90% и более. Однако создание современных нефтепера-

### Используемая литература

1. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
2. *Гуревич И.Л.* Технология переработки нефти и газа: 4.1. М.: Химия, 1972. 360 с.
3. *Смидович Е.В.* Технология переработки нефти и газа: 4.2. М.: Химия, 1980. 328 с.
4. *Черножуков Н.И.* Технология переработки нефти и газа: Ч.3. М.: Химия, 1978. 424 с.
5. Справочник нефтепереработчика / Под ред. *Г.А. Ластовкина, Б.Д. Радченко, М.Г. Рудина*. М.: Химия, 1986. 648 с.
6. Химия нефти и газа /Под ред. *В.А. Проскурякова, А.Б. Дробкина*. Л.: Химия, 1989. 424 с.
7. *Магарил Р.З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: Химия, 1985. 285 с.
8. *Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лаиши В.Л.* Химмотология. М.: Химия, 1986. 368 с.
9. *Каминский Э.Ф., Хавкин В.А.* Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001, 384 с.
10. *Жоров Ю.М.* Термодинамика химических процессов: Справочник. М.: Химия, 1985. 464 с.
11. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа / Под ред. *Б.И. Бондаренко*. М.: Химия, 1983. 128 с.
12. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / Под ред. *С.А. Хаджиева*. М.: Химия, 1982. 280 с.
13. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Под ред. *Г.Н. Макарова и Г.Д. Харламповича*. М.: Химия, 1986. 496 с.

- дальнейшее повышение эффективности технологических процессов и НИЗ за счет технического перевооружения производств, совершенствования технологических схем, разработки и внедрения высокоинтенсивных ресурсо- и энергосберегающих технологий, активных и селективных катализаторов;

- опережающее развитие производства сырьевой базы и продукции нефтехимии;

- освоение технологии и увеличение объема переработки газовых конденсатов, природных газов и других альтернативных источников углеводородного сырья и моторных топлив.

Развитие отрасли будет реализовываться на основе укрупнения единичных мощностей энерготехнологического комбинирования процессов и комплексной автоматизации с применением ЭВМ с обеспечением требуемой экологической безопасности производств. Эти направления являются генеральной линией технической политики нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности в стране.

батывающих комплексов требует больших капитальных и энергетических затрат. Стоимость строительства одного современного нефтеперерабатывающего завода – мощностью 1-2 млн. т по сырью, предусматривающего комплексную переработку нефти, составляет 1-1,5 млрд. долларов США, а комплекса, обеспечивающего глубокую переработку и выпуск высококачественных нефтепродуктов оценивается 2,2-2,7 млрд. долларов США.

В мировой нефтепереработке наметилась четкая тенденция повышения качества моторных топлив в направлении обеспечения их экологической безопасности при применении. Введенные в США и некоторых странах Европы новые стандарты на моторные топлива (реформулированные топлива) предусматривают достаточно резкое изменение компонентного состава, а также ограничения содержания ароматических углеводородов (особенно бензола), серы, азота, высококипящих фракций.

Современные отечественные процессы производства моторных топлив направлены на углубление переработки нефти с целью увеличения объемов производства топлив при экономии сырьевых ресурсов, на производство экологически безопасных дизельных топлив и некоторое качественное изменение состава бензинового фонда.

Однако чтобы достигнуть показателей моторных топлив в соответствии с новыми стандартами потребуются значительные инвестиции в технологическую перестройку структуры нефтепереработки. Так, решение задачи снижения ароматических углеводородов в бензинах при неизменном октановом числе (или с его повышением) и сохранения объема производства при сужении фракционного состава потребует создания новых производств. Основным направлением следующего этапа развития нефтепереработки будет превращение процессов алкилирования и изомеризации из малотоннажных в базовые с целью резкого (в 5-10 раз) производства изопарафинов, необходимых для выпуска реформулированных бензинов.

Для России в современных условиях особое значение приобретают мало затратные новые технологии, позволяющие эффективно использовать сырье в переработке нефти, обеспечивающие повышение качества и снижение энерго- и материалоемкости выпускаемой продукции. По-видимому, в последующие 10-15 лет эффективная схема нефтепереработки в России должна обеспечить:

- производство 60-65% моторных топлив и порядка 10-12% сырья для нефтехимии при глубине переработки

типа «Мерокс», основанными на экстракции меркаптанов щелочью и последующей регенерации меркаптидсодержащих щелочных растворов.

Одной из острейших на НПЗ России является проблема быстрого обновления и модернизации устаревшего оборудования, машин и отдельных процессов с доведением их до современного мирового уровня. Необходимы новые технологии и новая техника, замена физически и морально устаревших технологических процессов на более совершенные в техническом и более чистые в экологическом отношении безотходные процессы глубокой и комплексной переработки нефтяного сырья.

Исходя из изложенного выше, с учетом ключевых проблем отечественной нефтепереработки на перспективу можно сформулировать следующие основные задачи:

- существенное углубление переработки нефти на основе внедрения малоотходных технологических процессов производства высококачественных экологически чистых моторных топлив из тяжелых нефтяных остатков как наиболее эффективного средства сокращения ее расхода;

- дальнейшее повышение и оптимизация качества нефтепродуктов;



из-за удаленности промыслов от транспортных магистралей. Сложные проблемы возникают при переработке газовых конденсатов и легких нефтей Прикаспийской низменности (Оренбургская, Уральская, Гурьевская и Астраханская области). Характерная особенность химического состава газовых конденсатов - это наличие в них аномально высоких концентраций меркаптановой серы - в пределах 0,1-0,7 % масс, при содержании общей серы до 1,5 %. Этот показатель позволяет выделить сернистые газовые конденсаты и сопутствующие им легкие нефти в особый класс меркаптансодержащего нефтяного сырья, которое недопустимо, однако, смешивать с традиционными нефтями. Ожидаемый объем поставки на НПЗ таких видов сырья (карачаганакский и оренбургский газоконденсаты, жанажольские и тенгизские легкие нефти) до 2000 г. составил около 25 млн т/год. Меркаптансодержащие виды нефтяного сырья требуют более тщательной подготовки на установках их обессоливания и разработки специального комплекса мероприятий для защиты оборудования технологических установок от коррозии. Вследствие высокого содержания в бензинах, керосинах и дизельных фракциях как меркаптановой, так и общей серы они должны подвергаться гидроочистке или демеркаптанизации процессами

нефти 80-85%: мазута в балансе котельно-печного топлива должен быть заменен природным газом и др.;

-повышение качества моторных топлив с точки зрения снижения экологической нагрузки при эксплуатации автотранспорта;

-квалифицированное использование нефтезаводских газов, которые в настоящее время в основном сжигаются на факелах.

Особое внимание должно быть уделено восстановлению отечественно производства катализаторов, без чего невозможно функционирование российских химических и нефтеперерабатывающих предприятий без контроля иностранных компаний.

# **ГЛАВА 1. ИСТОРИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

## **1.1. Развитие нефтяной и газовой промышленности**

До середины XIX в. нефть добывалась в небольших количествах в основном из неглубоких колодцев вблизи естественных выходов ее на поверхность. Со второй половины XIX в. спрос на нефть стал возрастать в связи с широким использованием паровых машин и развитием на их основе промышленности. На рубеже XIX - XX вв. были изобретены дизельный и бензиновый двигатели внутреннего сгорания, положившие начало бурному развитию нефтедобывающей промышленности. Этому способствовало изобретение в середине XIX в. механического бурения скважин. Первую в мире нефтяную скважину пробурил знаменитый американский полковник Дрейк в 1859 г. на окраине маленького городка Тайтесвилл в штате Пенсильвания. В России первые скважины были пробурены на Кубани в долине р. Кудако в 1864 г. А.Н. Новосильцевым, и в 1866 г. одна из скважин дала нефтяной фонтан с началь-

нефтепродуктов. Газовые конденсаты по сравнению с традиционными нефтями имеют еще то преимущество, что их переработка позволяет без значительных капитальных затрат существенно повысить глубину переработки нефти и выход моторных топливных фракций от исходного сырья. Основной способ получения топлив заключается в прямой перегонке газового конденсата на отдельные бензиновые и дизельные фракции.

В большинстве случаев бензиновые фракции обладают низкими октановыми числами и подвергаются дополнительному облагораживанию. Керосиновые и дизельные фракции газового конденсата Западной Сибири в основном соответствуют требованиям ГОСТа на товарную продукцию, а в случае получения зимних и арктических сортов топлива их подвергают процессу депарафинизации.

В некоторых случаях из газовых конденсатов Сибири и Дальнего Востока по простейшей технологии получают непосредственно на промыслах дизельное топливо, что крайне важно для обеспечения потребности в нем в труднодоступных отдаленных районах страны. Основная трудность при переработке газового конденсата, добываемого в районах Западной Сибири и Европейского Севера, заключается в обеспечении стабильности его поставок на НПЗ

площадь, по уровню автоматизации производства, численности персонала и др.

Причем даже разработанные и внедренные в последние годы высокопроизводительные процессы и каталитические системы существенно уступают по этим показателям лучшим зарубежным аналогам. Неудовлетворительно обстоит дело на НПЗ и в отношении отбора светлых нефтепродуктов от потенциала, что приводит к значительному недобору дизельных фракций на атмосферных колоннах. Отечественные катализаторы значительно уступают зарубежным аналогам по активности, стабильности, селективности и другим показателям. В последние годы в переработку стали широко вовлекать газовые конденсаты. Основные его запасы находятся в районах Западной Сибири, Европейского Севера и Прикаспийской низменности. В районах добычи выделенный газовый конденсат подвергается стабилизации, при этом из него удаляются фракции  $C_1$  -  $C_4$  и частично  $C_5$ . Образующийся стабильный газовый конденсат содержит в основном (85 %) бензиновые и дизельные фракции (до 360 °С). Себестоимость добычи газоконденсата в 2 - 4 раза ниже себестоимости добычи нефти, а при квалифицированном ведении процесса продукты его переработки оказываются примерно в 1,5 раза экономичнее

ным дебитом в 190 т в сутки. В начале XIX в. нефть в промышленных масштабах добывали в 19 странах мира. В 1900 г. в мире было добыто почти 20 млн. т нефти, в т.ч. в России - более половины мировой добычи.

В развитии нефтяной промышленности царской России, затем бывшего СССР, можно выделить 3 этапа. Первый - довоенный этап связан с добычей нефти в Азербайджане. Второй этап - послевоенный до начала 70-х гг. - связан с открытием, освоением и интенсивным введением в разработку крупных нефтяных месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной области. Датой рождения нефтяного второго Баку считается 16 мая 1932 г., когда из скважины №702 у с. Ишимбаево ударил первый фонтан восточной нефти. После Ишимбая последовали нефти Туймазы, Шкапово, Большого Арлана в Башкирии, нефти Татарии, Волгоградской, Саратовской, Куйбышевской, Пермской, Астраханской и Оренбургской областей. До ввода в эксплуатацию нефтяных месторождений Западной Сибири Волго-Уральская провинция давала 75% ежегодной добычи нефти в стране. Только одна Татария два десятилетия давала более 100 млн. т нефти ежегодно, а Башкирия - более 40 млн. т. Так, в 1960 г. в общесоюзной добыче нефти (150 млн. т) доля Урало-Поволжья и Кавказа соста-

вила соответственно 104 и 30 млн. т. Начиная с 1958 г. прирост добычи нефти в стране за каждые 5 лет составлял 100 млн. т. Третий - наиболее интенсивный период развития нефтяной промышленности бывшего СССР, который охватывает начало 70-х - конец 90-х гг., связан с открытием уникального нефтегазозоносного бассейна в Западной Сибири (Тюменской обл.). Открытие этой провинции началось с фонтана газа, полученного в 1953 г. на Березовской площади, а первая нефть была установлена в 1961 г. на Шаимской структуре. В дальнейшем здесь выявлен целый ряд крупных нефтяных месторождений, таких, как Усть-Балыкское, Самотлорское, Мамонтовское, Правдинское и др., а также газовых гигантов Уренгоя, Медвежья, Ямбурга, Заполярья и др. К концу 90-х гг. Западная Сибирь вышла на рубеж миллионной добычи нефти в сутки и обеспечивала более половины общесоюзной ее добычи. В 1987 г. в бывшем СССР было добыто рекордное количество нефти - 624 млн. т. Однако в последующие годы добыча нефти в бывшем СССР и России сильно упала (табл. 1.1).

Нефть добывается в настоящее время, кроме перечисленных выше регионов, на Сахалине, в Казахстане, Туркмении, Украине, Белоруссии и Узбекистане. Добыча газа в бывшем СССР в послевоенные годы развивалась, как

Таблица 7.6

Проектная характеристика НПЗ России

НПЗ	Наличие (+) вторичных процессов переработки									
	Год пуска	Мощность, млн.т	КК	ТК	ГК	ЗК	КР	ГО	БМ	ММ
Рязанский	1960	17,2	+	+	-	-	+	+	+	-
Киришский	1966	20,2	-	-	-	-	+	+	-	--
Нижнекамский	1980	7,8	-	-	-	-	-	-	+	-
Ачинский	1981	7,0	-	-	-	-	-	+	+	-

Примечание: КК - каталитический крекинг, ТК - термический крекинг, ГК - гидрокрекинг, ЗК - замедленное коксование, КР - каталитический риформинг, ГО - гидроочистка, БМ и ММ - битумные и масляные производства соответственно

и в мире, более быстрыми темпами по сравнению с нефтяной промышленностью. До открытия сибирских газовых гигантов газодобыча в стране обеспечивалась старыми месторождениями Ставрополя, Туркменистана (Шатлыкское), Узбекистана (Газли), Украины (Шебелинское) и др.

**Таблица 1.1**

Динамика добычи нефти, газа и угля в России после распада СССР

Энергоресурсы	1991 г.	1995 г.	1998 г.	1999 г.	2000 г.
Нефть, млн. т.	462	307	303	304	323
Газ, млрд. м <sup>3</sup>	643	595	591	590	584
Уголь, млн. т.	-	253	230	249	258

## 1.2. Развитие нефтеперерабатывающей промышленности

Первый в мире нефтеперегонный завод для превращения «черной» нефти в «белую» путем перегонки в кубах периодического типа был построен крепостными крестьянами - братьями Дубиниными в 1823 г. вблизи г. Моздока. Получаемый при этом дистиллят (фотоген) был впоследствии назван керосином. Легко испаряющийся головной продукт перегонки - бензин и тяжелый остаток - мазут сжигали в «мазутных» ямах, так как не находили применения. В 1869 г. в Баку было уже 23 нефтеперегонных завода, а в

**Таблица 7.6**

Проектная характеристика НПЗ России

НПЗ	Напичине (+) вторичных процессов переработки										
	Год пуска	Мощность, млн. т.	КК	ТК	ГК	ЭК	КР	ГО	ВМ	ММ	
Ново-Ярославский	1927	16,1	+	+	-	-	+	+	+	+	
Ухтинский	1933	5,8	-	+	-	-	+	-	+	+	
Саратовский	1934	10,1	-	+	-	-	+	+	+	-	
Орский	1935	7,2	-	-	-	-	+	-	+	+	
Хабаровский	1936	4,3	-	+	-	-	+	-	+	-	
Московский	1938	12,0	+	-	-	-	+	+	+	-	
Уфимский	1938	11,5	+	+	-	-	+	+	+	-	
Грозненский	1940	20,2	+	+	-	-	+	+	+	-	
Комсомольский	1942	5,5	-	-	-	-	-	-	-	-	
Куйбышевский	1943	7,4	+	+	-	-	+	+	+	-	
Ново-куйбышевский	1946	17,0	+	+	-	-	+	+	+	+	
Краснодарский	1948	2,7	-	+	-	-	+	-	+	+	
Туапсинский	1949	2,2	-	-	-	-	+	-	-	+	
Ново-Уфимский	1951	17,4	+	+	-	-	+	+	+	+	
Сагаватский	1952	11,5	+	+	-	-	+	+	+	-	
Омский	1955	26,8	+	+	+	+	+	+	+	+	
Ангарский	1955	23,1	+	+	-	-	+	+	+	+	
Котово	1956	22,0	-	-	-	-	+	+	+	+	
Волгоградский	1957	9,0	-	+	-	-	+	+	+	+	
Уфанефтехим	1957	12,0	+	+	+	+	+	+	+	+	
Пермский	1958	13,5	+	+	-	-	+	+	+	+	
Сызранский	1959	10,8	+	+	-	-	+	+	+	+	

1873 г. - 80 заводов, способных вырабатывать 16 350 т керосина в год. Полученный керосин по Каспийскому морю и Волге вывозили в северные районы России и в страны Ближнего Востока.

В 1876 г. по методу, разработанному Д.И. Менделеевым, в Балахне впервые в мире было организовано промышленное производство смазочных масел из мазута перегонкой в вакууме или в токе водяного пара. Нефтяные масла стали вытеснять животные жиры и растительные масла из всех отраслей техники. Русские минеральные масла широко экспортировались за границу и расценивались как самые высококачественные. После изобретения в 1876 г. В.Г.Шуховым форсунки ранее сжигавшийся мазут стали применять как ценное топливо для паровых котлов, применявшихся в различных отраслях промышленности и судостроительстве. Нефтеперегонные заводы появились и в других странах в 40-х гг. XIX в.: Д. Юнг начал перегонку нефти в 1848 г. в Англии, в 1849 г. С. Кир - в Пенсильвании (США). Во Франции первый завод построен в 1854 г. А.Г. Гирном. В 1866 г. Д. Юнг взял патент на способ получения керосина из тяжелых нефтей перегонкой под давлением, названной крекингом.

последнее десятилетие практически не изменилась и застыла на уровне 65%.

Из анализа приведенных в табл. 7.6. данных можно констатировать, что по оснащенности вторичными процессами, прежде всего углубляющими нефтепереработку, НПЗ страны значительно отстают от развитых стран мира. Так, суммарная доля углубляющих нефтепереработку процессов коксования, каталитического и гидрокрекинга в нефтепереработке России составляет всего 14,7 %, то есть в - 4 раза ниже, чем на НПЗ США. Надо еще отметить, что более половины из установок прямой перегонки нефти не оснащены блоком вакуумной перегонки мазута. В составе отечественных НПЗ нет ни одного внедренного процесса по каталитической переработке гудронов в моторные топлива. Эксплуатируемые на двух НПЗ установки гидрокрекинга приспособлены лишь для переработки вакуумных газойлей.

Несмотря на заметное повышение качества нефтепродуктов надо отметить, в настоящее время мы уступаем лучшим мировым достижениям по качеству ряда нефтепродуктов и продукции нефтехимии, а также по таким важнейшим технико-экономическим показателям процессов, как металлоемкость, энергозатраты, занимаемая

тельству новых высокоэффективных НПЗ последнего поколения в союзных республиках: Литве (Мажейкяйский, 1984 г. пуска мощностью 13,3 млн т); Казахстане (Чимкентский, 1984 г. пуска мощностью 6,6 млн т, Павлодарский, 1978 г. пуска мощностью 8,3 млн т); Туркмении (Чарджоуский, 1989 г. пуска мощностью 6,5 млн т) на базе комбинированных установок ЛК-бу, КТ-1 и др. России от бывшего СССР достались 26 морально и физически стареющих НПЗ. Из них 8 было пущено в эксплуатацию до второй мировой войны, 5 - построены до 1950 г., еще 9 - до 1960 г. Таким образом, 23 из 26 НПЗ эксплуатируются более 40-70 лет и, естественно, требуют обновления оборудования и технологии (табл. 11.11). Разумеется, российским НПЗ необходимы срочная реконструкция, существенное увеличение мощностей каталитических процессов, повышающих глубину переработки нефти и качество выпускаемых нефтепродуктов.

Наиболее массовым нефтепродуктом в стране все еще остается котельное топливо (~30 %). Вторым по объему выпуска нефтепродуктов является дизельное топливо (~25,6%). Объем производства бензинов (-14,3%) ниже, чем дизельного топлива (соотношение бензин, дизельное топливо составляет -1:1,8). Глубина переработки нефти за

Непрерывная перегонка нефти в кубовых батареях, разработанная А. А. Тавризовым, была осуществлена в 1883 г. на заводе братьев Нобель в Баку. На этих кубах были установлены дефлегматоры, устроенные в виде двух цилиндров, вложенных один в другой. В 1891 г. В.Г. Шухов и С.П. Гаврилов разработали аппарат для крекинг-процесса (проводимого при повышенных температуре и давлении). Они впервые предложили нагрев нефти осуществлять не в кубах, а в трубах печи при вынужденном ее движении - прообраз современных трубчатых установок непрерывного действия. Их научные и инженерные решения были повторены У.М. Бартоном при сооружении крекинг-установки в США в 1915-1918 гг.

Изобретение в последней четверти XIX в. двигателя внутреннего сгорания (бензинового и дизельного) и применение его во многих отраслях промышленности и на транспорте способствовали новому качественному скачку в развитии нефтепереработки. Бензин, ранее не находивший применения, стал одним из важнейших продуктов, увеличение производства которого требовало роста добычи нефти и совершенствования технологии ее переработки. С развитием дизельного двигателя появилась необходимость в дизельном топливе, являющемся промежуточной фрак-

цией нефти между керосином и мазутом. К 1917 г. нефтеперерабатывающие предприятия России были сосредоточены в основном на Кавказе: в Баку их было 53, в Грозном - 6. Больше половины добывающих и перерабатывающих нефть предприятий принадлежала иностранному капиталу.

В 1828 г. нефтяная и нефтеперерабатывающая промышленности бывшего СССР завершили восстановительный период, вызванный последствиями гражданской войны. Началось интенсивное строительство новых нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Большое народнохозяйственное значение имело открытие месторождений нефти и газа в Волго-Уральской нефтегазоносной области. С целью приближения НПЗ к центрам потребления нефтепродуктов были построены заводы в Ишимбае, Уфе, Саратове, Краснодаре, Орске, Одессе, Херсоне и Хабаровске. Взамен устаревших кубовых батарей на НПЗ внедрялись высокопроизводительные трубчатые установки прямой перегонки нефти (производительностью 500-600 тыс. т в год), термического крекинга мазутов, производства авиационных и автотракторных масел. В годы Великой Отечественной войны 1941 - 1945 гг. нефтеперерабатывающая промышленность обеспечивала фронт и тыл горючими и смазоч-

ко в последние годы и среди них наметилась тенденция к углублению нефтепереработки. Так, доля каталитического крекинга на НПЗ Бразилии и Венесуэлы к 1994 г. достигла соответственно 27 и 20 %.

НПЗ бывшего СССР, построенные до 1950 г., были ориентированы на достаточно высокую глубину переработки нефти. В 1960 -70-х гг. в условиях наращивания добычи относительно дешевой нефти в Урало-Поволжье и Западной Сибири осуществлялось строительство новых НПЗ преимущественно по схемам неглубокой и частично углубленной переработки нефти, особенно в Европейской части страны. Развитие отечественной нефтепереработки шло как количественно, то есть путем строительства новых мощностей, так и качественно - за счет строительства преимущественно высокопроизводительных и комбинированных процессов и интенсификации действующих установок. Причем развитие отрасли шло при ухудшающемся качестве нефтей (так, в 1980 г. доля сернистых и высокосернистых нефтей достигла ~84 %) и неуклонно возрастающих требованиях к качеству выпускаемых нефтепродуктов.

В последние годы до распада Советского Союза правительство СССР основное внимание уделяло строи-



автомобильного транспорта. По насыщенности НПЗ вторичными процессами, прежде всего углубляющими переработку нефти, западно-европейские страны значительно уступают США. Доля углубляющих нефтепереработку процессов (каталитический крекинг, термический крекинг, гидрокрекинг и алкилирование) на НПЗ США и Западной Европы составляет соответственно 72 и 43%.

Для увеличения выхода моторных топлив в Западной Европе реализуется программа широкого наращивания мощностей процессов глубокой переработки нефти, прежде всего установок каталитического крекинга, а также гидрокрекинга и коксования. Поскольку в США действующих мощностей каталитического крекинга достаточно для удовлетворения спроса на бензин, его строительство в последние годы замедлилось, зато наращиваются мощности по производству дизельного топлива, особенно гидрокрекинга.

В странах-экспортерах нефти наиболее крупными мощностями НПЗ обладают Саудовская Аравия, Мексика, Бразилия, Венесуэла и Иран. Характерная особенность нефтепереработки в этих странах - низкая глубина переработки нефти (выход светлых около 45 %) и соответственно малая насыщенность НПЗ вторичными процессами. Одна-

ными материалами.

В послевоенный период нефтеперерабатывающая промышленность страны развивалась быстрыми темпами (пропорционально темпам нефтедобычи), непрерывно повышались технический уровень и объемы производства. В 1951 г. были превзойдены довоенные показатели. Были построены и освоены НПЗ и нефтехимические комбинаты. Если до 1966 г. единичные мощности установок по первичной переработке нефти достигали 1-2 млн. т в год, то в последующие годы вводились преимущественно высокопроизводительные, в т.ч. комбинированные установки мощностью 2-3 и 6 млн. т в год. Увеличение объема переработки нефти (до 475 млн. т в 1987 г.) сопровождалось существенным повышением качества нефтепродуктов: преимущественным становится выпуск малосернистого дизельного топлива, высокооктанового бензина, смазочных масел с эффективными присадками.

В предвоенный период нефтяная промышленность развивалась вместе со всей экономикой страны ускоренными темпами. Наряду с ростом добычи нефти в старейших нефтяных регионах - Баку и Грозном - быстро росла ее добыча и в других регионах. Одновременно развивалась и нефтепереработка (табл. 1.2).

В предвоенные годы были построены 14 новых НПЗ (в Батуми, Ухте, Саратове, Туапсе и Орске в 1931-35 гг., Ишимбае, Уфе, Краснодаре, Хабаровске, Одессе, Херсоне, Бердянске и Москве в 1936-40 гг.).

**Таблица 1.2**

Объемы переработки нефти в бывшем СССР в 1932-40 гг.  
(млн. т)

Год	Переработка нефти	Переработка нефтепродуктов		
		бензин	керосин	масла
1932	20,2	2,5	3,7	0,6
1937	26,4	3,0	5,8	1,6
1940	29,4	4,4	6,1	1,5

В годы Великой Отечественной войны многие южные НПЗ были эвакуированы в восточные районы страны (Сызрань, Красноводск, Гурьев, Комсомольск-на-Амуре, Пермь). Интенсивному развитию нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности в военные и послевоенные годы способствовали открытие и освоение крупных месторождений нефти в Урало-Поволжье. Так, Ишимбайский НПЗ был пущен в 1936 г., всего через год после начала промышленной добычи нефти на востоке страны. На этом НПЗ впервые в промышленных масштабах была освоена

как каталитический крекинг (36 %), каталитический риформинг (19 %), гидроочистка и гидрообессеривание (47%), гидрокрекинг (9,3%), коксование, алкилирование, изомеризация и др. Наиболее массовый продукт НПЗ США -автобензин (42 % на нефть). Соотношение бензин : дизельное топливо составляет 2:1. Котельное топливо вырабатывается в минимальных количествах - 8 % на нефть. Глубокая ( $\approx 93$  %) степень переработки нефти в США обусловлена применением прежде всего каталитического крекинга вакуумного газойля и мазутов, гидрокрекинга и коксования. По мощностям этих процессов США существенно опережают другие страны мира.

Из промышленно развитых стран наиболее крупные мощности НПЗ имеют: в Западной Европе - Италия, Франция, Германия и Великобритания; в Азии - Япония и Китай. НПЗ развитых стран Западной Европы и Японии характеризуются меньшей, чем у США, глубиной переработки нефти, что обуславливается необходимостью по климатическим условиям производства большого количества печного топлива.

Соотношение бензин : дизельное топливо на НПЗ Западной Европы в пользу дизельного топлива, поскольку в этих странах осуществляется интенсивная дизелизация

Мощность процессов	Мир в целом	Россия	США	Западная Европа	Япония
Коксования	5,5	1,9	14,7	2,6	2,1
Производства битума	2,7	3,7	3,7	3,0	2,9
Масел	1,0	1,5	1,1	1,0	0,9
Прочих	2,7	1,4	6,6	1,8	2,8
Повышающих качество продукции, % к мощности первичной	45,0	36,36	75,0	60,0	88,6
Переработки Реформинга	11,8	11,3	18,6	12,6	12,9
Гидроочистки Бензиновых фракций (без реформинга)	4,4	-	4,6	10,7	3,3
Дистиллятов	20,9	24,5	38,5	27,1	48,2
Остатков и тяжелого газойля	4,4	0	4,1	5,7	23,1
Алкилирования	1,9	0,1	5,8	1,3	0,7
Изомеризации	1,3	0,4	2,7	2,2	0,3
Производства МТБЭ	0,3	0,06	0,7	0,4	0,1
Всех вторичных (К), % к мощности первичной переработки	85,7	56,46	146,7	102,74	117,9

Сверхглубокая степень переработки нефти, ярко выраженный «бензиновый» профиль НПЗ США достигается широким использованием вторичных процессов, таких,

технология переработки сернистых нефтей. В 1938 г. вступил в эксплуатацию Уфимский крекинг-завод - крупнейший в то время и оснащенный передовой в мире технологией химической переработки сернистых, а затем и высокосернистых нефтей Урало-Поволжья.

Велика роль бакинских, грозненских и восточных НПЗ в военные годы по обеспечению фронта и тыла страны топливом для самолетов, танков и других боевых и гражданских транспортных машин.

Нефтепереработка страны в послевоенные годы (1945-1970 гг.) получила дальнейшее значительное развитие строительством еще ряда новых мощных НПЗ в следующих городах: Салавате, Уфе (два), Самаре (два), Волгограде, Рязани, Омске, Ачинске, Ангарске, Киришах, Новополюцке и Мозыре (Белоруссии), Кременчуге (Украине). С открытием новых крупнейших месторождений нефти в Западной Сибири были расширены мощности старых заводов и построены новые НПЗ в Лисичанске (Украине), Мажейкяйе (Литве), Павлодаре и Чимкенте (Казахстане), Чарджоу (Туркмении) и др.

Велика роль в изучении химии углеводородного сырья и разработке методов его переработки отечественной науки. Традиционно высокий уровень научных исследова-

ний русских ученых в области химии нефти позволил создать теоретические основы и разработать эффективные технологические процессы переработки нефти. Классикой стали такие научные труды наших ученых, как «Научные основы переработки нефти» Л.Г. Гуревича, «Крекинг в жидкой фазе» А.Н. Саханова и М.Д. Тиличеева, «Избирательные растворители в переработке нефти» В.Л. Гурвича и Н.П. Сосновского, «Химический состав нефтей и нефтепродуктов» (коллектива работников Гроз-НИИ), «Производство крекинг-бензинов» К.В. Кострина, «Химия нефти» С.С. Наметкина, «Введение в технологию пиролиза» А.Н. Буткова, а также учебники по технологии переработки нефти, написанные А.Ф. Добрянским, С.Н. Обрядчиковым, Н.И. Черножуковым, И.Л. Гуревичем и Е.В. Смидовичем. Классические работы в области химии и технологии нефти были выполнены Н.Д. Зелинским, В.Н. Ипатьевым, Б.А. Казанским, С.С. Наметкиным, Б.Л. Молдавским, К.П. Лавровским, Д.И. Орочко, А.В. Фростом, Н.А. Несмеяновым, А.Д. Петровым, СР. Сергиенко и Р.Д. Оболенцевым. Фундаментальные работы по химизму и механизму термических и каталитических процессов переработки нефти и нефтехимии выполнены Н.Н. Семеновым, А.А. Баланди-

мире к концу истекшего века вновь несколько увеличились и достигли уровня 1979 г. - 3,2 - 3,3 млрд т/год.

В таблице 7.5. приведена технологическая структура мощностей мировой нефтепереработки за 2002 г.

По суммарным мощностям НПЗ и объемам переработки нефти ведущее место принадлежит США, которые по этим показателям превосходят вместе взятые страны Западной Европы и Японию.

**Таблица 7.5.**

Технологическая структура мощностей переработки нефти в мире за 2002 г.

Мощность процессов	Мир в целом	Россия	США	Западная Европа	Япония
Первичной переработки нефти, млн.т./год	4059,6	273,1	831,0	739,6	244,8
Углубляющих переработку нефти, % к мощности первичной переработки	40,7	20,1	71,7	52,7	29,3
Каталитического крекинга	17,9	5,9	35,9	15,7	17,1
Гидрокрекинга	5,6	0,4	9,3	6,3	3,5
Термокрекинга+висбрекинга	3,3	5,3	0,4	12,3	-

тинской Америки, Ближнего и Среднего Востока и Африки преимущественное распространение получили схемы с неглубокой и умеренной глубиной переработки нефти. В США вследствие традиционно высокого уровня потребления моторных топлив и наличия дешевых ресурсов природного газа и угля осуществлялась глубокая переработка нефти.

Качественный и количественный скачок в тенденциях развития мировой нефтепереработки произошел на рубеже 1970 -80-х гг., когда резкое повышение цен на нефть привело к сокращению ее добычи и потребления в качестве котельно-печного топлива и тем самым переориентации на углубленную и глубокую переработку нефти. После 1979 г. объемы переработки нефти, суммарные мощности, а также число НПЗ постепенно уменьшались. При этом преимущественно закрывались маломощные менее рентабельные НПЗ. Естественно, это привело к некоторому росту удельной мощности НПЗ. Снижение объемов нефтедобычи привело к появлению избытка мощностей НПЗ, преимущественно по процессам прямой перегонки нефти, которые подвергались реконструкции под другие вторичные процессы. Однако вопреки пессимистическим прогнозам объемы добычи и переработки нефти в

ным, С.З. Рогинским, Ф.Ф. Волькенштейном, Г.К. Боресковым, Г.М. Панченковым.

### 1.3. Значение горючих ископаемых в мировой

#### экономике

Различные виды горючих ископаемых (природных энергоносителей) - уголь, нефть и природный газ - известны человечеству с доисторических времен.

Начало использования угля археологи относят к каменному веку (т.е. до 2 млн. лет назад). Греческий философ Аристотель описал некоторые физические свойства угля, сравнивая его с древесным углем. В 325 г. до н.э. ученик Аристотеля Теофаст называет угли «горячими камнями» - антраксом (откуда и появилось название «антрацит») - и описывает свойства, а также известные в то время месторождения угля. Уголь применяли в качестве бытового топлива с XIII в. сначала в Бельгии, а затем и в других европейских странах.

Около 70 % мас. извлекаемых запасов органических горючих ископаемых мира составляют твердые горючие ископаемые (каменные и бурые угли, антрацит, сланцы, битумы, торф и др.). Роль и значение их по сравнению с

жидкими и газообразными горючими были преобладающими до середины нынешнего столетия и остаются весьма значительными в современной мировой экономике. Основная доля добываемых твердых горючих ископаемых продолжает использоваться как энергетическое топливо. Наиболее массовый продукт химической переработки угля - кокс - является основой черной и цветной металлургии. А из жидкой части — смолы - получают большой ассортимент ценных коксохимических продуктов: красители, лаки, удобрения, взрывчатые вещества, лекарства, пропитывающие и связующие пеки и углеродные электродные и графитовые изделия и др.

Особенно велико современное экономическое значение нефти и газа. Нефть и газ - уникальные и исключительно полезные ископаемые. Продукты их переработки применяют практически во всех отраслях промышленности, на всех видах транспорта, в военном и гражданском строительстве, сельском хозяйстве, энергетике, в быту и т.д. За последние несколько десятилетий из нефти и газа стали вырабатывать в больших количествах разнообразные химические материалы, такие, как пластмассы, синтетические волокна, каучуки, лаки, краски, моющие средства, минеральные удобрения и многое другое. Не зря называют

темпов моторизации по сравнению с темпами электрификации.

	1980 г.	2000 г.
Транспорт, в т.ч. автомобильный	38,6 27,8	52 40
Электро- и теплоэнергетика (котельно-печное топливо)	51,5	35
Нефтехимия	5,2	8,0
Неэнергетическое использование (масла, битум, парафины, кокс и др.)	4,7	5,0

В настоящее время на долю нефтехимии приходится относительно небольшое количество - около 8 % масс, потребляемой нефти. В различных странах эта доля колеблется в пределах 2 -10 %. Вполне вероятно, что к концу XXI в. нефтехимия станет почти единственным направлением применения нефти.

Объемы переработки нефти в мире за последние годы изменялись почти пропорционально темпам ее добычи. В период «нефтяного бума» (1960 -70-е гг.) при наличии дешевой ближневосточной и латиноамериканской нефти число и суммарные мощности НПЗ в мире увеличивались исключительно быстрыми темпами. При этом на НПЗ развитых стран (за исключением США), а также стран Ла-

**Таблица 7.4**

Характеристика простых эфиров C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>,  
пригодных в качестве компонентов бензинов

Показатель	МТБЭ	ЭТБЭ	ТАМЭ
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	746	746	775
ИОЧ	120	120	110
МОЧ	100	104	94
Дорожное октановое число	110	112	102
Температура кипения, °C	55	73	86
Содержание кислорода, % масс.	18,2	15,7	15,7
Давление насыщенных па- ров, кПа	41,4- 61,2	21,7- 34,5	6,9- 13,8

## 7.2. Современное состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и России

Общей современной тенденцией в структуре использования нефти в мировой экономике является снижение доли ее потребления в электро- и теплоэнергетике в качестве котельно-печного топлива и увеличение - в качестве транспортного моторного топлива и нефтехимического сырья. Ниже приведена структура использования нефти в мировой экономике, % масс.

Эти изменения в структуре потребления нефти обусловлены опережающим развитием за последние годы транспортных средств с двигателями внутреннего сгорания по сравнению с развитием энергетики, то есть превышени-

нефть «черным золотом», а XX век - веком нефти и газа. Нефть и газ определяют не только экономику и технический потенциал, но часто и политику государства.

**Ресурсы и месторождения нефти.** Мировые извлекаемые запасы нефти оцениваются в 139,5 млрд. т. Этих запасов при нынешних объемах добычи нефти хватит на 40 лет. Из них 66,4% расположено в странах Ближнего и Среднего Востока. Для этого региона характерно не только наличие огромных запасов нефти, но и концентрация её, преимущественно на уникальных (более 1 млрд. т) и гигантских (от 300 млн. т до 1 млрд. т) месторождениях, отличается высокой продуктивностью скважин. Среди стран этого региона первое место в мире занимает Саудовская Аравия, где сосредоточено более четверти мировых запасов нефти. Огромными запасами нефти в этом регионе обладают Ирак, Иран, Кувейт и Абу-Даби - арабские страны, каждая из которых владеет почти десятой частью мировых ее запасов.

Второе место среди регионов мира занимает Американский континент -15,3 % мировых извлекаемых запасов нефти. Наиболее крупными запасами нефти обладают Венесуэла, Мексика, США, Аргентина и Бразилия. Извлекаемые запасы нефти в Африке составляют 6,3%, в т.ч. Ли-

вии - 2,9, Нигерии - 1,5 и Алжире - 0,9%.

До недавнего времени считалось, что Западная Европа бедна нефтью и газом. Но в последние три десятилетия были открыты крупные их месторождения в акватории Северного моря, главным образом в британских (0,5 млрд. т) и норвежских (1,5 млрд. т) территориях.

В Азиатско-Тихоокеанском регионе промышленными запасами нефти обладают Китай (2,35%), Индонезия (0,5), Индия, Малайзия и Австралия (в сумме 1% от мировых).

Восточно-Европейские бывшие социалистические страны и бывший СССР владеют 5,8% извлекаемых запасов нефти, в т.ч. бывший СССР - 5,6, Россия - 4,76%, т.е. 6,64 млрд. т.

В мире насчитывается в настоящее время более 25 тыс. нефтяных месторождений, имеющих промышленное значение, 29 из них являются уникальными сверхгигантами (монстрами) (табл. 1.3). Среди них в четырех месторождениях сконцентрировано почти 30 млрд. т (22 %) извлекаемых запасов. Большинство уникальных и гигантских (их 45 в мире) месторождений нефти находится в странах Среднего Востока и Латинской Америки.

(МТБЭ). На основании положительных государственных испытаний в России разрешено производство и применение автобензинов с содержанием МТБЭ до 11% масс. Установки по производству МТБЭ построены на ряде НПЗ в составе комбинированных установок Г-43-107 на базе газов каталитического крекинга. Добавление МТБЭ в бензины снижает содержание оксида углерода, углеводородов и полициклических ароматических соединений в выхлопных газах автомобилей. Некоторым недостатком МТБЭ является его повышенное давление насыщенных паров, что иногда препятствует его применению в летний период в связи с требованиями по испаряемости (табл. 8.4).

По антидетонационным свойствам МТБЭ уступает этилтретбутиловому эфиру (ЭТБЭ), а по экологическому воздействию - ЭТБЭ и третамилметиловому эфиру (ТАМЭ). Проблема производства ЭТБЭ связана с ресурсами этанола, что дороже метанола.

ТАМЭ можно получать на базе продуктов каталитического крекинга по технологии синтеза МТБЭ. Во фракции C<sub>5</sub> содержится около 20-30% изоамиленов. Введение ТАМЭ в бензин способствует выполнению требований по испаряемости товарных автобензинов.



зинов являются эфиры. Обладая высокими антидетонационными свойствами, они хорошо смешиваются с бензинами, практически не вызывают коррозии и не требуют переделок в системах питания автомобилей. Они имеют меньшую плотность, соизмеримую с углеводородами теплоту испарения, преимущественно повышают детонационную стойкость головных фракций автобензинов.

**Таблица 7.3.**

Характеристика кислородсодержащих соединений и высокооктановых бензинов (Б)

Показатель	МС	ЭС	ТБС	МТБЭ	Б
ОЧ (И.М.)	114	1111	113	120	90+98
ОЧС	130	120	108	115	-
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	796	784	791	746	720+780
Температура кипения, °С	65	78	83	55	20+200
Теплота сгорания, МДж/кг	19,95	27,72	32,77	35,16	42,7
Теплота испарения, Дж/кг	1156	913	599	322	180
Давление насыщенных паров, кПа	35	16	14	61	75

Среди эфиров по ресурсам производства наиболее перспективным является метилтретбутиловый эфир

**Таблица 1.3**

Уникальные нефтяные месторождения мира (с запасом более 1 млрд. т)

Месторождение	Страна	Первоначальные запасы, млрд. т.
Гавар	Саудовская Аравия	10,2
Бурган	Кувейт	9,9
Боливар	Венесуэла	4,4
Сафания-Харджи	Саудовская Аравия	4,1
Румайла	Ирак	2,7
Ахваз	Иран	2,4
Киркук	Ирак	2,2
Марун	Иран	2,2
Гачсаран	Иран	2,1
Ата-Джари	Иран	1,9
Абхайк	Иран	1,7
Чиконтечен	Мексика	1,6
Манифа	Саудовская Аравия	1,5
Латунильяс	Венесуэла	1,5
Прадхо-Бей	США (шт. Аляска)	1,4
Хасси-Мессауд	Алжир	1,4
Ферейдун-Марджин	Иран	1,4
Биби-Хакиме	Иран	1,2
Хуроме	Саудовская Аравия	1,2
Катив	Саудовская Аравия	1,2
Бу-Хаса	ОАЭ	1,2

Месторождение	Страна	Первоначальные запасы, млрд. т.
Бермудес	Мексика	1,1
Сарир	Ливия	1,1
Раудатайн	Иран	1
Минас	Индонезия	≈1
Шуайба	Саудовская Аравия	≈1
Берри	Саудовская Аравия	≈1
Экофиск	Норвегия	≈1
Бачакеро	Венесуэла	≈1

Самыми крупными из уникальных нефтяных месторождений мира являются Гавар и Большой Бурган. Месторождение Гавар Саудовской Аравии с извлекаемым запасом нефти 10,2 млрд. т (что превышает суммарные запасы всех месторождений бывшего СССР) открыто в 1948 г. Длина его 225 км, ширина от 16 до 25 км, глубина залегания пластов 1550-1750 м. Дебит скважин достигает 1500 т/сут. Большой Бурган (Кувейт) с начальным извлекаемым запасом нефти в 9,9 млрд. т выявлен в 1938 г. Глубина залегания пластов 1700 - 2300 м. Суточный дебит скважин достигает 1500 - 2000 т. Эти два монстра представляют собой как бы гигантский подземный резервуар с нефтью и являются баснословным богатством для этих маленьких арабских стран.

кислородсодержащих соединений в товарных высокооктановых автобензинах. Среди них достаточно широкое применение находят метиловый (МС), этиловый (ЭС) и третбутиловый (ТБС) спирты, и особенно метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), обладающие (табл. 7.3.) высокими октановыми числами, низкими температурами кипения, что позволяет повысить ОЧ головных фракций и тем самым улучшить коэффициент распределения ДС, а также достаточно высокой теплотой сгорания. Из спиртов наиболее широкими сырьевыми ресурсами обладает метанол. Его можно производить из газа, угля, древесины, биомассы и различного рода отходов. Безводный метанол хорошо смешивается с бензином в любых соотношениях, однако малейшее попадание воды вызывает расслаивание смеси. У метанола ниже теплота сгорания, чем у бензина, он более токсичен. Тем не менее, метанол рассматривают как топливо будущего. Ведутся также исследования по непрямому использованию метанола в качестве моторных топлив. Так, разработаны процессы получения бензина из метанола на цеолитах типа ZSM.

Среди кислородсодержащих высокооктановых компонентов наиболее перспективными и ныне широко применяемыми оксигенатами в составе зарубежных автобен-

При работе двигателя на сжатом природном газе (СПГ) межремонтный пробег в два раза выше, чем на бензине, и существенно меньше расход масла. Недостатком СПГ является необходимость использования специальных толстостенных баллонов. Сжиженные нефтяные газы (СНГ), содержащие преимущественно пропан и бутан, в качестве автомобильных топлив имеют ряд преимуществ перед сжатыми газами и поэтому в настоящее время находят более широкое применение. СНГ - качественное углеводородное топливо с высокими антидетонационными свойствами (ОЧ(И.М.) около ПО), широкими пределами воспламенения, хорошо перемешивается с воздухом и практически полностью сгорает в цилиндрах. В результате автомобиль на СНГ имеет в 4 -5 раз меньшую токсичность в сравнении с бензиновым. При работе на СНГ полностью исключается конденсация паров топлива в цилиндрах двигателя, в результате не происходит сжижения картерной смазки. Образование нагара крайне незначительно. К недостаткам СНГ следует отнести высокую их летучесть и большую взрывоопасность.

В связи с удорожанием нефти и ограничением применения ТЭС в последние годы во многих странах мира наметилась тенденция к возрастающему использованию

Если посмотреть на географию месторождений нефти и газа, то нетрудно заметить, что многие из них морские. Считается, что потенциальные морские ресурсы углеводородного сырья составляют более половины общемировых. В наши дни нефть и газ обнаружены на дне всех 5 океанов, в т.ч. Антарктиде. Сегодня добыча морской нефти достигла примерно одной трети от общей ее добычи.

Ожидается, что в начале нового века половину нефти и газа будут получать из недр морей и океанов. Основная часть начальных разведанных запасов и современная мировая добыча углеводородного сырья на шельфе принадлежит пяти регионам: Персидский залив, озеро Маракайбо (принадлежит Венесуэле и Колумбии), Мексиканский залив, Каспийское и Северное море.

**Ресурсы и месторождения природного газа.** Мировые извлекаемые запасы природного газа оцениваются в 144,8 трлн. м<sup>3</sup>. Ресурсов газа при нынешних темпах его добычи хватит на 62,8 лет. По разведанным запасам природного газа первое место в мире занимает бывший СССР - 39% от мировых, в том числе Россия - 33%. Почти одна треть общемировых его запасов приходится на Ближний и Средний Восток, где он добывается преимущественно попутно с нефтью, т.е. на страны, обладающие крупными ме-

сторождениями нефти: Иран (15,8% от общемировых запасов -2-е место в мире), Абу-Даби (4,0%), Саудовская Аравия (3,7%) и Кувейт (1,0%).

В Азиатско-Тихоокеанском регионе значительными ресурсами газа обладают Индонезия, Малайзия, Китай, Индия и Австралия.

Достаточно большие запасы (6,8%) газа размещены в Африке, прежде всего в таких странах, как Алжир (2,6%), Нигерия (2,2 %) и Ливия (0,9%).

Американский континент содержит 10,1% от общемировых запасов природного газа, в т.ч. США - 3,2% (5-е место), Венесуэла -2,8%, Канада - 1,3% и Мексика - 1,2%.

Западная Европа обладает 3,3% от мировых запасов природного газа, в т.ч. Норвегия - 1,0%, Нидерланды - 1,2% и Великобритания - 0,5%.

В табл. 1.4 приведены уникальные (сверх гигантские с запасом более 1 трлн. м<sup>3</sup>) месторождения природного газа в мире. Таковых в мире насчитывается 11. Из них 7 находится в России, расположенные в северных и полярных районах Сибири и Прикаспийской низменности (Астраханское и Оренбургское). Среди них особо можно выделить два месторождения - Уренгойское и Ямбургское, каждое из которых обладает начальным извлекаемым запасом

жить в качестве добавок, улучшающих основные эксплуатационные свойства топлив, например, антидетонационные. К настоящему времени разработаны (или ведутся интенсивные исследовательские работы) многие технологии производства синтетических моторных топлив. В нашей стране ведутся исследования по получению моторных топлив из угля (прямым его ожижением или путем предварительной газификации в синтез-газе) в рамках специальной комплексной программы.

Исключительно перспективным является прямое использование природного газа в транспортных и энергетических установках. Появляется все больше автомобилей, рассчитанных на использование газового топлива в сжатом или сжиженном состоянии.

Мировой парк автомобилей, эксплуатируемых в настоящее время на газовых топливах, оценивается в  $\approx 5,0$  млн. шт. На автомобилях сжатый природный газ, состоящий преимущественно из метана, хранят и эксплуатируют в баллонах при давлении до 20 МПа. Природный газ обладает высокими антидетонационными свойствами ( $ОЧ_{и.м.}$  около 110), что позволяет существенно повысить степень сжатия двигателя и тем самым литровую мощность двигателя, снизить удельный расход топлива.

Нефтеперерабатывающему комплексу России предстоит в ближайшие годы решить технологически и экономически нелегкие проблемы организации выпуска экологически чистых марок дизельного топлива (см. табл. 11.6) со сверхнизким содержанием серы (менее 0,05%), что потребует внедрения новых более активных и селективных катализаторов гидроочистки (или строительства дополнительных реакторов), а также увеличения доли зимних и арктических марок путем внедрения эффективного процесса каталитической гидродепарафинизации.

**Альтернативные моторные топлива.** Непрерывный рост потребности в жидких моторных топливах и ограниченность ресурсов нефти обуславливают необходимость поисков новых видов топлив, получаемых из ненефтяного сырья. Одним из перспективных направлений является получение моторных топлив из таких альтернативных источников сырья, как уголь, сланец, тяжелые нефти и природные битумы, торф, биомасса и природный газ. С помощью той или иной технологии они могут быть переработаны в синтетические моторные топлива типа бензина, керосина, дизельного топлива или в кислородсодержащие углеводороды - спирты, эфиры, кетоны, альдегиды, которые могут стать заменителем нефтяного топлива или слу-

около 4 трлн. м<sup>3</sup> газа.

**Таблица 1.4**

Уникальные газовые месторождения мира (с запасом более 1 трлн. м<sup>3</sup>)

Месторождение	Страна	Начальные запасы, трлн. м <sup>3</sup>
Уренгойское	Россия	4
Ямбургское	Россия	3,78
Штокманское	Россия	3
Медвежье	Россия	1,55
Харасавейское	Россия	-
Заполярье	Россия	2,6
Астраханское	Россия	-
Оренбургское	Россия	1,78
Манхандл-Хьюгтон	США	2
Слохтерен	Нидерланды	1,65
Пазенун	Иран	1,4
Хасси-Рмель	Алжир	1

**Динамика и география добычи горючих ископаемых в мире.** Данные по добыче горючих ископаемых за 1975—2000 гг. в мире и наиболее крупных топливодобывающих странах приведены в табл. 1.5, 1.6 и 1.7.

Как видно из табл. 1.5, наивысшего уровня - 3220 млн. т мировая добыча нефти достигла в 1979 г. К 1985 г.

она упала до 2800 млн. т, однако затем в последующие годы несколько повысилась и стабилизировалась. Основными причинами снижения темпов роста и объемов производства нефти являются:

1. Ограниченность запасов нефти. При сохранении объемов добычи на уровне 1979 г. и выше не возобновляемых запасов хватит всего лишь на несколько десятилетий

2. Неравномерность распределения запасов нефти. Основные запасы и добыча приходятся на Ближний и Средний Восток (Саудовская Аравия, Иран, Ирак, Кувейт, Абу-Даби, и др.), Северную Африку (Ливия, Алжир, Нигерия, Египет и др.), а также Латинскую Америку (Венесуэла, Мексика, Бразилия, Аргентина и др.).

3. Удорожание добычи нефти. Старые нефтяные месторождения постепенно истощаются, и существенно снижается дебит скважин. Нефть приходится откачивать насосами, выдавливать из пластов водой, воздействовать на нее химическими реагентами.

До организации ОПЭК - объединения 13 стран - экспортеров нефти (1960 г.), международные нефтяные монополии устанавливали низкие цены на нефть (например, всего 17 долл./т в 1972 г.) и хищнически эксплу-

Производство дизельных топлив можно значительно увеличить за счет использования в их составе вторичных газойлей (каталитического крекинга и коксования), хотя это и приводит к ухудшению химической стабильности топлив. Наибольшее применение за рубежом находит легкий газойль каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем. В США, например, доля такого газойля в составе дизельного топлива весьма значительна. Поэтому в нем возросло содержание ароматических углеводородов, а цетановое число уменьшилось в среднем дизельном фонде до 40 - 42 против 45-50 в Западной Европе и бывшем СССР.

Представляется возможным расширить ресурсы дизельных топлив также за счет высвобождения значительных количеств газойлевых фракций, оставляемых ныне в мазуте или добавляемых в котельное топливо как разбавителя с целью обеспечения требуемой вязкости. По мере уменьшения объемов производства котельных топлив и увеличения мощностей висбрекинга или других процессов глубокой переработки нефтяных остатков количество газойлевых фракций будет непрерывно возрастать, что позволит дополнительно расширить ресурсы дизельных топлив.

менения. Такое топливо возможно применять в районах с температурой воздуха зимой не ниже - 15 °С. Такие климатические условия соответствуют большинству стран Западной Европы, Прибалтике, Белоруссии, Молдавии и Украине. Однако промышленное производство отечественных депрессорных присадок до сих пор не организовано.

Дальнейшее увеличение ресурсов дизельных топлив возможно за счет расширения их фракционного состава и использования дистиллятов вторичных процессов. Так, повышением температуры конца кипения на 25-30 °С можно увеличить ресурсы летнего топлива на 3 - 4 % от общего его производства. Такая температура конца кипения соответствует примерно  $t_{90\%} = 360$  °С. В настоящее время на ряде НПЗ страны начат выпуск по ТУ в достаточно больших масштабах летнего дизельного топлива утяжеленного фракционного состава (с  $t_{н.к.} = 60-80$  °С,  $t_{90\%} = 360$  °С), представляющего собой по существу смесь бензиновой и дизельной фракций. Топлива такого вида\* уже получают из некоторых газоконденсаторов и используют в отдаленных северных и северо-восточных районах страны, куда затруднительна доставка стандартного дизельного топлива.

атировали богатства этих стран, получая баснословные прибыли. Борьба арабских и других народов развивающихся стран после объединения увенчалась успехом. Страны ОПЭК стали периодически повышать цену на нефть (до 248 долл./т в 1980 г.), а также ограничивать объемы ее добычи.

**Таблица 1.5**

Динамика мировой добычи первичных энергоресурсов

Энергоресурсы	1975 г.	1979 г.	1985 г.	1990 г.	1995 г.	2000 г.
Нефть, млрд.т.	2,9	3,22	2,8	3,1	3,1	3,23
Газ, трлн. м <sup>3</sup>	1,4	1,6	1,7	1,9	2,1	2,37
Уголь каменный, млрд. т.	2,4	2,8	3,0	3,4	3,6	-
бурый, млрд. т.	0,9	1,0	1,1	1,3	0,9	-

Однако в конце 1985 - начале 1986 г. на международном рынке цены на нефть резко упали (до 60-70 долл./т, т.е. в 3-4 раза). Столь резкое падение мировых цен последовало из-за отсутствия должного единства среди ОПЭК и

противодействий капиталистических стран, а также в результате разработки и реализации программы экономии нефти. Для противодействия ОПЭК в 1974 г. было создано международное агентство по энергетике (МЭА). Для подрыва позиций ОПЭК в конце 1985 г. США, Англия, Норвегия и некоторые другие страны стали ежедневно поставлять на рынок значительные количества нефти из стратегических запасов.

**Таблица 1.6**

Доля отдельных регионов и стран в мировой добыче нефти и газа в 2000 г. (%)

Регионы, страны	Нефть	Газ
Мир	100	100
Северная Америка	11,8	32,2
США	8,7	23,8
Латинская Америка	13,9	5,6
Венесуэла	4,5	1
Максика	4,5	2
Западная Европа	9,5	12,1
Великобритания	3,7	4,8
Норвегия	4,8	2,1
Нидерланды	-	3,0
Германия	-	0,8
Восточная Европа	0,4	1,4
Румыния	0,2	0,9
Польша	-	0,2
Бывш. СССР (СНГ)	11,5	30,4
Россия	10,0	28,4
Ближний и Средний Восток	32,2	5,6

ными центрами (обладающими бифункциональными свойствами) только молекулы *n*-алкановых углеводородов определенных размеров. В результате проведения процесса КГД (в условиях, сходных с режимами процессов гидрообессеривания газойля) достигается значительное (на 25 - 60 °С) снижение температуры застывания и температуры помутнения и улучшение фильтруемости денормализатов КГД при выходах 70 -90 % и одновременном образовании высокооктановых бензинов. Процесс КГД наиболее эффективен при облагораживании сырья, содержащего относительно невысокое количество *n*-алканов (менее 10 %), переработка которого традиционными процессами депарафинизации по экономическим и технологическим причинам нецелесообразна. Использование процесса КГД позволяет значительно расширить сырьевую базу производств дизельных топлив зимних и арктических сортов.

Наиболее дешевым способом получения зимнего дизельного топлива за рубежом является введение (в сотых долях процента) депрессорных присадок в летнее топливо. Однако подавляющее большинство присадок, достаточно эффективно понижая температуру застывания топлива, практически не влияют на температуру его помутнения, что в значительной степени ограничивает область его при-



сорбционной депарафинизации типа «Парекс» значительно снизились.

Проблема получения низкозастывающих моторных топлив (а также масел) может быть решена включением в схемы НПЗ нового эффективного и весьма универсального процесса - каталитической гидродепарафинизации (КГД) нефтяных фракций. Процессы КГД находят в последние годы все более широкое применение за рубежом при получении низкозастывающих реактивных и дизельных топлив, смазочных масел и в сочетании с процессом каталитического риформинга (селектоформинга) - высокооктановых автобензинов. В зависимости от целевого назначения в качестве сырья КГД могут использоваться бензиновые, керосино-газойлевые или масляные фракции прямой перегонки нефти. Процесс КГД основан на удалении из нефтяных фракций *n*-алкановых углеводородов селективным гидрокрекингом в присутствии металлоцеолитных катализаторов на основе <sup>1</sup>некоторых типов узкопористых цеолитов (эрионита, морденита, SZM -5 и др.). Селективность их действия обусловлена специфической пористой структурой: через входные окна могут проникать и контактировать с актив-

<sup>1</sup> Например, газоконденсатное широкофракционное зимнее (ГШЗ).

Регионы, страны	Нефть	Газ
Саудовская Аравия	12,3	1,4
Ирак	3,8	-
Иран	5,5	1,3
Кувейт	3,1	0,2
Абу-Даби	3,3	1,0
Африка	10,0	3,9
Ливия	2,1	0,8
Нигерия	3,0	-
Алжир	1,2	2,7
ЮАР	-	-
АТР	11,0	10,8
Китай	4,8	1,1
Индонезия	1,9	3,1
Малайзия	1,0	1,0
Австралия	1,0	1,3
Индия	1,0	1,1

В этой сложной ситуации страны ОПЭК предприняли меры по защите своих интересов, такие как дальнейшее сокращение квоты добычи нефти и др., что привело к повторному повышению мировых цен на нефть (в 1987 г. мировая цена на нефть повысилась до 131 долл./т).

Тем не менее, в недрах остается более половины нефти (современный коэффициент извлечения нефти в мире составляет 30 - 35%). Новые месторождения нефти открывают, как правило, в труднодоступных, малообжитых

отдаленных районах (Сахара, Западная Сибирь) либо на все большей глубине морского шельфа.

**Таблица 1.7**

Добыча угля в мире в 1998 г. (млн. т)

Страны мира	Каменный уголь	Бурый уголь
Китай	1185,5	50,0
США	934,2	80,0
Австралия	289,7	65,8
Индия	295,9	23,0
Россия	149,0	83,0
ЮАР	222,3	-
ФРГ	41,3	166,6
Польша	117,0	63,0
Украина	74,2	2,0
Чехия	24,9	50,8
Канада	63,6	11,8
Северная Корея	60,0	15,0
Казахстан	65,7	3,0
Индонезия	61,2	-
Турция	2,3	40,0
Великобритания	41,3	-

4. Развитие атомной и гидроэнергетики, использование возобновляемых энергоресурсов (энергии солнца, моря, ветра, геотермальных вод, растительного сырья и др.). Широкое использование энергосберегающей технологии и снижение удельной энергоемкости промышленных

имущественно используются в качестве зимних и арктических топлив. При карбамидной депарафинизации не полностью удаляются высокоплавкие парафины, поэтому денормализаты этого процесса имеют при температуре застывания  $-35^{\circ}\text{C}$  и ниже температуру помутнения лишь  $-11^{\circ}\text{C}$  вместо требуемых  $-25$  или  $-35^{\circ}\text{C}$ . Необходимо обратить внимание на нерациональное вовлечение денормализатов в летнее дизельное топливо, что обусловлено географией размещения установок «Парекс» и отсутствием резервуаров необходимых объемов для хранения и последующего использования денормализатов для производства зимних сортов топлив. Для более полного удовлетворения потребностей в зимних и арктических сортах дизельных топлив и одновременно в жидких парафинах - ценном дефицитном сырье для нефтехимии и микробиологического синтеза - в 80-е гг. в нашей стране ускоренными темпами строились установки депарафинизации, особенно типа «Парекс». Однако позже в связи с принятием во многих странах мира, в том числе в бывшем СССР, законодательных актов, запрещающих использование жидких нефтяных парафинов для производства белково-витаминных концентратов (БВК), и переводом установок на растительные виды сырья темпы дальнейшего расширения процессов ад-

нологии и соответственно повышение себестоимости производства дизельного топлива.

Структура производства отдельных марок (в %) дизельных топлив в России в 1999 г. составила: летнее - 86,5, зимнее и арктическое - 13,5.

Как видно из представленных данных, наиболее массовым в стране является летний сорт топлива. Доля зимнего и арктического сортов в общем дизельном фонде составляет всего 13,5 %, что примерно только на половину удовлетворяет растущие потребности страны в низкозастывающем виде топлива, связанные с необходимостью интенсивного освоения природных богатств Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера. В настоящее время основным способом получения низкозастывающих дизельных топлив является облегчение их фракционного состава путем снижения температуры конца кипения до 300 - 320°C (против 360°C для летнего сорта), что связано с существенным ограничением их ресурсов. Относительно небольшая часть таких топлив вырабатывается на основе цеолитной и карбамидной депарафинизации. Денормализаты цеолитной депарафинизации имеют хорошие низкотемпературные свойства (температура застывания - 45—50°C, температура помутнения - 35-50 °C), поэтому они пре-

производств и процессов. Развитие применения альтернативных (не нефтяных) топлив и др.

Главные нефтедобывающие регионы мира - страны, обладающие крупными ресурсами нефти. По объему добычи нефти первые места в мире занимали: до 1974 г. - США, затем до 1989 г. - бывший СССР, а с 1995 по 2000 г. - Саудовская Аравия. Как видно из табл. 1.6, в настоящее время Россия по этому показателю занимает 2-е место в мире после Саудовской Аравии. В десятку крупных нефтедобывающих стран мира (добывающих более 100 млн т/г) входят еще Иран, Китай, Норвегия, Венесуэла, Мексика, Ирак, Великобритания и Абу-Даби.

**Добыча природного газа.** Добычу природного газа в мире и некоторых странах в 2000 г. можно характеризовать данными табл. 1.5 и 1.7. Мировая добыча газа по сравнению с нефтедобычей развивалась после 1945 г. более быстрыми темпами и достигла к 1985 г. 1700 млрд. м<sup>3</sup>, или в нефтяном эквиваленте (н.э.) - 153 млн. т н.э. Мировая добыча газа в отличие от нефти в последующие годы и до настоящего времени продолжала расти достаточно быстрыми темпами. В 2000 г. добыча газа в мире достигла 2,37 трлн. м<sup>3</sup> т. Даже в бывшем СССР и России, где непрерывно снижались объемы производства практически во всех других

отраслях промышленности, газодобыча продолжала расти, затем стабилизировалась. По объемам добычи газа в мире со значительным отрывом от других стран лидируют бывший СССР и США. В число крупных газодобывающих стран мира входят: Канада, Великобритания, Индонезия, Нидерланды, Алжир, Норвегия, Мексика.

Россия - одна из немногих стран мира, которая не только полностью обеспечивает свои потребности в энергоресурсах, но и экспортирует их в другие страны (например, в союзные республики бывшего СССР и страны Западной и Восточной Европы).

тиллаты вторичного происхождения используются в незначительных количествах (в частности, около 3 % приходится на долю легкого газойля каталитического крекинга). Необходимо отметить, что производство малосернистых сортов топлив с содержанием серы менее 0,2 % масс, сопряжено с потерями их ресурсов и значительными энергозатратами на глубокую гидроочистку. При гидроочистке одновременно с неуглеводородными гетеросоединениями удаляются из топлива имеющиеся в исходной нефти природные антиокислительные, противоизносные, антикоррозионные и другие присадки. Поэтому при производстве товарных гидроочищенных дизельных топлив возникает необходимость применения большого ассортимента и в достаточно больших количествах синтетических присадок.

В США с 1993 г. введено более жесткое ограничение на содержание серы в дизельных топливах, которое составляет 0,03 % вместо 0,25 % по ранее действующим нормативам. Агентством по охране окружающей среды США приняты законодательные акты по существенному снижению содержания в них также ароматических углеводородов (до 10%) Введение новых экологических норм (табл. 11.6) повлечет за собой дальнейшее усложнение тех-

Решение проблемы снижения содержания ароматики, бензола и олефинов в товарных автобензинах до западно-европейских стандартов для нефтеперерабатывающего комплекса России потребует ускоренного внедрения процессов производств не ароматизированных высокооктановых компонентов, прежде всего процессов изомеризации головных фракций бензинов, гидрокрекинга, селективного гидрокрекинга, а также производств оксигенатов.

**Некоторые тенденции производства дизельных топлив.** Мировое производство дизельных топлив в 2000 г. составило более 1 млрд. т/год.

По объему производства дизельных топлив бывший СССР занимал первое место в мире. По качеству отечественные дизельные топлива соответствуют лучшим зарубежным образцам.

Необходимо, однако, указать, что удельный расход дизельного топлива на автотранспорте страны в 2 раза выше, чем в США, и в 3 раза выше, чем во Франции, что свидетельствует о исключительно нерациональном его использовании у потребителей.

Основу отечественных дизельных топлив составляют прямогонные дистилляты, причем около половины из них приходится на долю гидроочищенных фракций. Дис-

## ГЛАВА 2. ХИМИЯ НЕФТИ

### 2.1. Происхождение и добыча нефти

Истоки современных представлений о происхождении нефти возникли в 18 – начале 19 века. М.В. Ломоносов заложил основы гипотезы органического происхождения нефти, объясняя ее образование воздействием “подземного огня” на “окаменелые уголья”, в результате чего, по его мнению, образовывались асфальты, нефти и “каменные масла”. Идея о минеральном происхождении нефти впервые была высказана А. Гумбольдом в 1805 году.

Развитие химии, эксперименты по неорганическому синтезу углеводородов послужили отправной точкой для развития гипотезы минерального происхождения. Менделеев, придерживавшийся до 1867 представлений об органическом происхождении нефти, в 1877 году сформулировал известную гипотезу ее минерального происхождения, согласно которой нефть образуется на больших глубинах при высокой температуре вследствие взаимодействия воды с карбидами металлов.

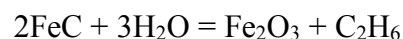
За прошедшее столетие накопилось огромное количество химических, геохимических и геологических дан-

ных, проливающих свет на проблему происхождения нефти. Рассмотрим теории происхождения нефти.

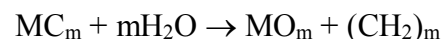
### Гипотезы минерального происхождения нефти.

Все гипотезы минерального происхождения нефти объединяет идея синтеза углеводородов, кислород-, серо- и азотсодержащих компонентов нефти из простых исходных веществ – С, Н<sub>2</sub>, СО, СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, Н<sub>2</sub>О и радикалов при высоких температурах и взаимодействии продуктов синтеза с минеральной частью глубинных пород.

Менделеев Д.И. считал, что основой процесса образования углеводородов является взаимодействие карбидов металлов глубинных пород с водой, которая проникает по трещинам с поверхности на большую глубину. Схема процесса представлялась следующим образом:



или в общем виде:



Образовавшиеся в газообразном состоянии углеводороды, по мнению Д.И. Менделеева, поднимались затем в верхнюю холодную часть земной коры, где они конденсировались и накапливались в пористых осадочных породах.

В настоящее время предположение Менделеева подтвердилось, в глубинных породах найдены карбиды ря-

**Таблица 7.2**

Компонентный состав автобензинов России, США и Западной Европы

Показатели (данные 1999 г.)	Россия	США	Западная Европа
Общий объем бензинового фонда, Млн. т./год	24	330	130
Компонентный состав, % (об.)			
бутаны	5,7	7	5
риформат	54,1	34	48,2
фракции каталитического крекинга	20	35,5	27
изомеризат	1,5	5	5
алкипат	0,3	11,2	5
оксигенаты	0,2	3,6	2
фракции прямой перегонки гидрокрекинга	13,3	3,1	7,3
фракции термических процессов	4,9	0,6	0,5
Октановое число (ОЧИМ+ОЧММ)/2	82	89	88
Содержание свинца, г/л	0,25	00	
серы, 5 (масс.)	0,1	0,03	0,02
ароматических углеводородов (общее), % (об.)	42	31	39

Примечания: 1. В скобках - содержание ароматических и непредельных углеводородов.

2. В России доля компонентов гидрокрекинга и гидроочистки в общем бензиновом фонде незначительна.

3. ОЧИМ и ОЧММ — значения октанового числа по исследовательскому и моторному методам.

по таким показателям, как склонность к нагарообразованию, калильное зажигание, коэффициент равномерного распределения ДС по фракциям, октановое число смешения и прежде всего по экологичности. Низкое содержание ароматических углеводородов при высокой ДС бензинов достигается значительно большим, вовлечением в их компонентный состав алкилата и бензинов каталитического крекинга, характеризующихся значительным содержанием высокооктановых изопарафиновых углеводородов (табл. 7.2).

В составе отечественных высокооктановых бензинов преобладает риформат, что и обуславливает повышенное содержание в них ароматических углеводородов. Пока в современных ГОСТах нашей страны не предусмотрены ограничения ни по содержанию ароматических углеводородов, ни по требованию равномерности распределения ДС по фракциям бензинов. Установлено, что эксплуатация автобензинов с ограниченным содержанием ароматических углеводородов (менее 30%) и с равномерным распределением ДЗ по фракциям позволяет несколько понизить уровень ДС и тем самым расширить ресурсы бензинов, а также существенно улучшить их экологическое качество.

да элементов ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Cr}_2\text{C}_3$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{SiC}$ ). Но крупных скоплений они не образуют. Это мельчайшие, редко встречающиеся и рассеянные в породах минеральные выделения. Поэтому процесс образования углеводородов в огромных количествах, которые известны в природе, с этих позиций объяснить трудно. Не вызывает сомнений сейчас также, что вода с поверхности по трещинам на большие глубины поступать не может. Однако флюидная фаза глубинных пород в определенных условиях воду содержит, поэтому в принципе ее взаимодействие с карбидами возможно. Вполне вероятно и образование простейших углеводородов, однако вряд ли это возможно в больших количествах.

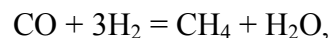
В 1892 году Соколовым Н.А. была выдвинута гипотеза космического происхождения нефти. Суть ее сводится к тому же минеральному синтезу углеводородов из простых веществ, но на первоначальной, космической стадии формирования земли. Предполагалось, что образовавшиеся углеводороды находились в газовой оболочке, а по мере остывания поглощались породами формировавшейся земной коры. Высвобождаясь затем из остывавших магматических пород, углеводороды поднимались в верхнюю часть земной коры, где образовывались скопления. В основе этой

гипотезы были факты о наличии углерода и водорода в хвостах комет и углеводородов в метеоритах.

В первой половине 20 века интерес к гипотезе минерального происхождения нефти в основном был потерян. Поиски нефти велись во всем мире, исходя из представлений о ее **органическом** происхождении.

С 1950 года снова начал возрастать интерес к минеральной гипотезе, причиной чего была, по-видимому, недостаточная ясность вопросов органической концепции, что и вызвало ее критику.

Наибольшую известность получили представления Н.А. Кудрявцева. Они заметно изменялись во времени, но сущность их заключалась в том, что нефть и газ образуются в глубинных зонах Земли из смеси  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$  в результате реакций прямого синтеза углеводородов из  $CO$  и  $H_2$ :



а также полимеризации радикалов. Предполагалось, что образование углеводородов происходит из реакционной смеси в раздробленных глубинными разломами участках литосферы. Прорыв находящийся под высоким давлением углеводородов вверх приводит к образованию залежей нефти и газа.

свинца с последующим запрещением применения свинцовых антидетонаторов в автобензинах (табл. 7.1).

Отказ от применения свинцовых антидетонаторов связан не только с токсичностью их и продуктов их сгорания. Современные автомобили оборудуются специальными дожигателями выхлопных газов на основе драгоценных металлов - катализаторов, которые быстро отравляются продуктами сгорания антидетонаторов.

В Японии с 1986 г. выпускают только неэтилированные бензины, причем около 96 % от общего их выпуска составляют регулярные.

В капиталистических странах Западной Европы, а также в США принята и уже реализуется программа по переходу на производство только неэтилированных бензинов. В Швейцарии, Австрии и Швеции продажа этилированного регулярного бензина полностью запрещена. В России доля неэтилированных автобензинов от общего объема их производства также непрерывно увеличивается и в 2000 г. составила 82 %.

Характерной особенностью перспективных зарубежных бензинов (табл. 11.6) является низкое содержание в них ароматических углеводородов (<30 %, в том числе бензола <1 %), что считается признаком высокого качества



**Таблица 7.1**

Современные и перспективные экологические требования к качеству моторных топлив

Показатели	Нормы 2005 г.		
	Россия	США	Западная Европа
Автомобильные бензины			
Содержание, не более			
олефинов, % (об.)	не нормируется / 20	6,5	14
сумма ароматических, % (об.)	То же / 45	25	30
бензола, % (об.)	То же / 3	1	1
серы, % (масс.)	0,1 / 0,03	0,017	0,01
свинца, г/л	0,25 / Отс.	0,013	Отс.
Дизельные топлива			
Цетановое число, не ниже	45 / 50	51	51
Содержание, % (масс.) не более			
полициклический		10	11
ароматики	не нормируется / 10		
серы	0,2 / 0,05	0,03	0,005

\*В числителе - действующие сейчас нормы, в знаменателе — нормы, предложенные в 1999 г Ассоциацией нефтепереработчиков России для утверждения Правительством Российской Федерации

Однако по мере углубления знаний о составе нефти отчетливо выявились глубокие различия в составе природных и синтетических углеводородных смесей.

В принципе, в глубинных условиях Земли при наличии углерода и водорода синтез  $\text{C}_n\text{H}_m$ , его гомологов, а может быть и некоторых высокомолекулярных соединений, вполне возможно и происходит. Но пока нет достаточных ни теоретических, ни экспериментальных данных, которые могли бы однозначно доказать возможность минерального синтеза такой сложной и закономерной по составу системы углеводородов, азот-, серо- и кислородсодержащих соединений, какой является природная нефть, которая обладает оптической активностью и весьма сходна по многим признакам на молекулярном и изотопном уровнях с живым веществом организмов.

**Развитие представлений об органическом происхождении нефти.** Гениальная догадка М.В. Ломоносова об образовании нефти в результате воздействия повышенной температуры на биогенное органическое вещество осадочных пород начала получать подтверждение в конце 19 – начале 20 веков, при проведении экспериментальных химических и геологических исследований.

В 1888 г. Энглер при перегонке сельдевого жира по-

лучил коричневого цвета масла, горючие газы и воду. В легкой фракции масел содержались углеводороды от  $C_5$  до  $C_9$ , во фракциях  $> 300^\circ C$  – парафины, нафтены, олефины и ароматические углеводороды. Возникла гипотеза образования нефти из жиров животного происхождения.

В 1919 году Н.Д. Зелинский подверг перегонке озерный сапропелевый ил, почти целиком состоявший из растительного материала – остатков планктонных водорослей с высоким содержанием липидов. При этом были получены кокс, смола, газ и пирогенетическая вода. Газ состоял из  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  и  $H_2S$ . Смола содержала бензин, керосин и тяжелые смолистые вещества. В бензине были обнаружены алканы, нафтены и арены. В керосине преобладали циклические полиметиленовые углеводороды. Полученная смесь углеводородов во многом была схожа с природной нефтью, тяжелые фракции обладали оптической активностью.

Оптическая активность – одно из фундаментальных свойств, общих для живого вещества, продуктов его преобразования и природных нефтей. При минеральном синтезе углеводородов возникают рацемические смеси, не обладающие оптической активностью, поскольку они содержат равное количество лево- и правовращающихся моле-

автобензинов. Естественно, затраты на такие процессы в нефтепереработке должны окупаться экономией средств потребителей за счет применения высокооктановых бензинов. Следовательно, оптимальные значения ДС автобензинов будут определяться уровнем химизации и технологии процессов нефтепереработки, а также мировыми ценами на нефть.

Наиболее массовым в России в настоящее время является автобензин А-76. В ближайшие годы выпуск А-72 будет полностью прекращен, и в перспективе будет преимущественно развиваться производство АИ-93 (или АИ-92).

С целью улучшения транспортной обеспеченности населения страны предусматривается значительное увеличение выпуска автомобилей преимущественно повышенной топливной экономичности: грузовых спецмашин меньшей грузоподъемности, легковых среднего (ВАЗ-21-08, ВАЗ-21-09), малого и особо малого классов («Таврия», «Ока» и др.) и ряд других мероприятий по оптимизации структуры автопарка.

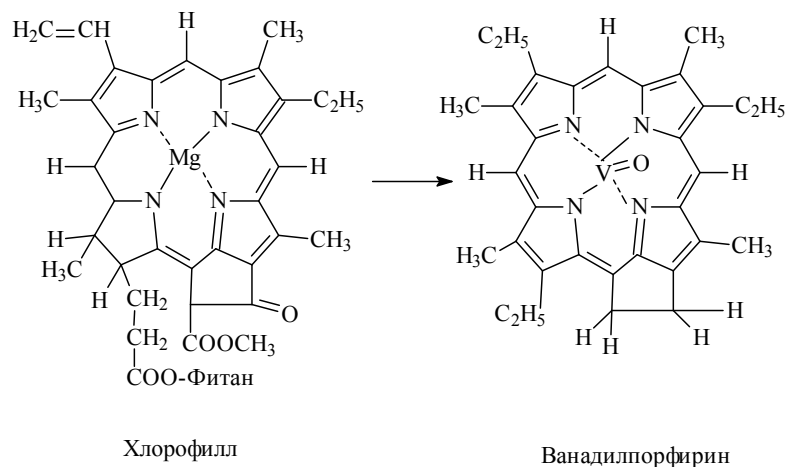
В связи с ужесточением экологических требований во многих странах мира приняты законодательные акты по существенному снижению на первом этапе содержания

странах Западной Европы было достигнуто благодаря снижению собственной массы автомобиля (за счет применения легких конструкционных материалов и преимущественного выпуска легковых автомобилей малого и особо малого классов), повышению эффективного к.п.д. двигателя и трансмиссии, снижению аэродинамического сопротивления кузова, применению электронных систем контроля, улучшению качества автодорог и т.д. Главенствующей до последнего времени тенденцией в развитии производства автобензинов являлось непрерывное повышение их ДС (а в двигателестроении - увеличение степени сжатия), что способствовало существенному улучшению технико-экономических показателей эксплуатации транспортных средств. В то время, когда уровень ОЧ выпускаемых автобензинов был не столь высок, как в настоящее время, повышение ДС достигалось относительно легко за счет использования сравнительно дешевых термодеструктивных процессов и каталитического крекинга. Однако для последующего повышения ДС до современного высокого уровня потребовалось развивать в нефтепереработке более дорогие энергоемкие каталитические процессы, такие, как каталитический риформинг, алкилирование, изомеризация и т.д., в которых, кроме того, происходит снижение ресурсов

кул, что выгодно с позиций термодинамики (такая смесь характеризуется максимумом энтропии). Для живой природы, напротив, характерна зеркальная асимметрия: все биогенные аминокислоты – левовращающие, сахара - правовращающие изомеры. Оптическая асимметрия органических молекул – достаточное основание для утверждения о наличии живого вещества или продуктов его посмертного преобразования. С этих позиций оптически активная нефть может быть только продуктом биосферы, а не минерального синтеза. Оптическая активность нефтей связана, главным образом, с углеводородами типа тритерпанов и стеранов.

Детальные исследования выявили все большие черты сходства между углеводородами рассеянного органического вещества осадочных пород, названных микронфтью, и нефтями из ее месторождений. Особо важное значение имело открытие в нефтях унаследованных от живого вещества биомолекул.

Это прежде всего порфирины, состоящие из четырех пиррольных колец, образующих через атом азота комплексные соединения с металлами (обычно с V и Ni). Их образование из хлорофилла растений не вызывает сомнений:



Важными “биогенными метками”(биомаркерами) являются свойственные живому веществу многие изопреноидные углеводороды, особенно фитан ( $C_{20}P_{42}$ ) и пристан ( $C_{19}H_{40}$ ), возникновение которых связывают с фитолом - периферическим структурным элементом молекулы хлорофилла. Встречается пристан и в “готовом” виде в теле некоторых животных.



Интересно, что углеводород  $C_{20}H_{42}$  теоретически

годы усовершенствования карбюраторных двигателей свели эту разницу к 15 - 20 %, что обусловило некоторое снижение темпов дизелизации транспорта. Тем не менее, мировое производство дизелей за последние два десятилетия непрерывно возрастало в среднем примерно на 8 млн. шт. в год. Так, его потребление в мобильной энергетике США возросло за период с 1980 по 1990 г. с 72 до 100 млн т, а в Западной Европе - с 60 до 80 млн. т.

Основные тенденции производства автобензинов. Мировое производство автобензина по состоянию на 2000 г. составило 953 млн. т/год. Предполагается, что несмотря на высокие темпы роста автомобильного парка в мире (ежегодно на 10 млн. шт.), потребление автобензина в ближайшие годы сохранится на нынешнем уровне за счет существенного повышения топливной экономичности автомобилей, перевода части автотранспорта на альтернативные источники топлива и ускорения дизелизации. Так, в США средний удельный расход автобензина на личном легковом транспорте уменьшился за период с 1975 по 1985 год с 14,9 до 8,65 л/100 км, то есть на одну треть. Предусматривается этот показатель довести к 2000 г. до 6 л/100 км. Такое значительное повышение топливной экономичности автотранспорта в США, а также в Японии и

нологических процессов производства высокооктановых компонентов и применения альтернативных высокооктановых добавок, что потребует значительных капитальных вложений. Следовательно, производство высокооктановых неэтилированных карбюраторных топлив может сопровождаться некоторым снижением октановых чисел товарных бензинов и, как следствие, снижением требований к топливной экономичности автомобилей.

Трудности возникают и при оптимизации качества средних дистиллятов - реактивного и дизельного топлив. Топлива для реактивных двигателей получают преимущественно из прямогонных фракций нефти. Увеличение ресурсов их производства связано с оптимизацией (расширением) фракционного состава, температуры начала кристаллизации и содержания ароматических углеводородов, вязкости и других показателей качества. Установлено, что каждый процент увеличения отбора реактивного топлива сопровождается уменьшением выхода дизельного топлива на 0,9 %, а суммы светлых - на 0,5 %.

Значительным резервом экономии моторного топлива является дизелизация автомобильного транспорта, позволяющая снизить удельный расход топлива на 25 - 30 %. Следует, однако, отметить, что проведенные в последние

может иметь более 366 тыс. изомеров, но в нефтях в заметных количествах присутствует только один из них – фитан, структура которого характерна для живого вещества.

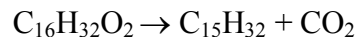
При рассмотрении полициклических углеводородов, также обнаружено сходство между стероидами и терпеноидами, которые имеются во всех живых организмах, от простейших цианобактерий до высших млекопитающих, и стеранами и тритерпанами нефтей.

Благодаря большому сходству в молекулярной структуре между тритерпеноидами и тритерпанами (гопанами) живого организма и нефтей, их присутствие является надежным показателем органического генезиса нефти.

По стехиометрическим особенностям нефтяные стераны и тритерпаны все-таки несколько отличаются от исходных биологических соединений, что связано с изменениями при термическом превращении биомолекул.

Свидетельством органического происхождения нефти является и наличие в нефтях 10 – 15, а иногда и 30 % n-алканов C<sub>17</sub> и выше с преобладанием углеводородов с нечетным числом атомов углерода над четным. Установлено, что в живых организмах преобладают жирные кислоты, наоборот, с четным числом атомов углерода. Показано, что при декарбоксилировании “четных” жирных кислот обра-

зуются “нечетные” углеводороды, например в случае пальмитиновой кислоты:



Таким образом, по многим признакам на молекулярном уровне прослеживается связь между живым веществом организмов и нефтями, что является доказательством органического происхождения нефти.

**Условия залегания нефти.** Нефть залегает в земных недрах в виде скоплений, объем которых колеблется от нескольких мм<sup>3</sup> до миллиардов м<sup>3</sup>. Практический интерес представляют месторождения массой в несколько тыс. тонн и более, которые располагаются в пористых и проницаемых породах, например в песчаниках, известняках. Глубина нефтяных залежей составляет 500-3500 м, а основные запасы располагаются на глубине 800-2500 м.

**Методы добычи нефти.** Извлечение нефти из недр земли осуществляется за счет энергии двух видов – естественной энергии пласта и энергии, подаваемой в скважину тем или иным способом. Способ эксплуатации нефтяной скважины, при котором используется энергия пласта, называется фонтанным. Фонтанный метод применяется в

и гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефтяных остатков с получением высококачественных моторных топлив и других нефтепродуктов.

Второе направление обусловлено необходимостью разработки экономически и технически обоснованных требований потребителей моторных топлив к уровням качества, обеспечивающим минимальные народнохозяйственные затраты на их производство и применение. При этом учитывается и экологическая эффективность применения топлив, актуальность которой возрастает в связи с непрерывным ужесточением требований по охране окружающей среды. Так, за последние годы во многих странах мира, особенно экономически развитых, принят ряд законодательных решений, направленных на снижение содержания свинца в автобензине и переход на производство и применение неэтилированных бензинов. Отказ от этилирования, с точки зрения нефтепереработчиков, являющегося наиболее дешевым и энергетически эффективным способом повышения октановых чисел карбюраторных топлив, ставит нелегкую задачу увеличения октановых чисел суммарного бензинового фонда. При отказе от этилирования необходимое приращение октановых чисел должно быть обеспечено за счет развития и совершенствования тех-

### 7.1. Основные тенденции и современные проблемы производства высококачественных моторных топлив

В настоящее время возможности нефтепереработки многих стран мира для удовлетворения растущих потребностей в моторных топливах за счет увеличения объемов добычи нефти практически исчерпаны. Для решения этой актуальнейшей проблемы представляют интерес следующие направления сбалансированного развития нефтепереработки, двигателестроения и потребления моторных топлив:

- 1) углубление и химизация переработки нефти;
- 2) оптимизация качества моторных топлив с целью расширения ресурсов и снижения фактического их расхода при эксплуатации ДВС;
- 3) дизелизация автомобильного парка;
- 4) применение альтернативных топлив - газообразных, кислородсодержащих и топлив из твердых горючих ископаемых.

Первое из перечисленных выше направлений является генеральной линией развития современной мировой нефтепереработки и связано с разработкой и внедрением гибких технологических схем и совершенных высокоинтенсивных экологически безвредных термokatалитических

начальный период эксплуатации, когда пластовое давление залежей достаточно велико. Этот метод наиболее экономичен.

Способ добычи, при котором нефть поднимается на земную поверхность за счет подводимой извне энергии, называется механизированным. Существует две разновидности механического способа эксплуатации: компрессорный (газлифтный) и насосный.

Нефть, поступающая из недр на поверхность земли, содержит попутный газ (50-100 м<sup>3</sup>/т), воду (200-300 кг/т), минеральные соли (до 10-15 кг/т), механические примеси. Перед транспортировкой и подачей на переработку газы, механические примеси, основная часть воды и солей должны быть удалены из нефти.

### 2.2. Общие свойства и классификация нефтей Фракционный и химический состав нефтей.

Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений. В ее составе обнаружены сотни углеводородов различного строения, многочисленные гетероорганические соединения. Полностью разделить такую смесь на индивидуальные соединения невозможно, но это и не требуется ни для технической характеристики нефтя-

ного сырья, ни для его промышленного использования.

Важным показателем качества нефти является фракционный состав. Фракционный состав определяется при лабораторной перегонке, в процессе которой при постепенно повышающейся температуре из нефти отгоняют части-фракции, отличающиеся друг от друга пределами выкипания. Каждая из фракций характеризуется температурами начала и конца кипения.

При промышленной перегонке нефти используют не лабораторный метод постепенного испарения, а схемы с так называемым однократным испарением и дальнейшей ректификацией. Фракции, выкипающие до 350°C, отбирают при давлении, несколько превышающем атмосферное; они носят название светлых дистиллятов (фракций).

Обычно при атмосферной перегонке получают следующие фракции, название которым присвоено в зависимости от направления их дальнейшего использования:

н. к. (начало кипения) – 140°C – *бензиновая фракция*

140 – 180°C – *легроиновая* фракция (тяжелая нефтя)

140 – 220°C (180–240°C) – *керосиновая* фракция

180 – 350°C (220 – 350°C, 240 – 350°C) – *дизельная* фракция (легкий или атмосферный газойль, соляровый

Кроме того, оздоровлению окружающей среды способствуют также конструктивное совершенствование и экологизация мобильной техники. Так, применительно к автотранспорту это означает:

- дизелизацию, то есть преимущественное использование дизелей, по сравнению с бензиновыми автомобилями;

- усовершенствование электромобилей;

- повышение топливной экономичности транспортных средств за счет снижения их тоннажности (преимущественный выпуск автомобилей малого и особо малого классов, мини-тракторов), применения легких синтетических материалов взамен стали, кузовов с малым аэродинамическим сопротивлением и т.д;

- снижение токсичности транспортных средств за счет совершенствования конструкции двигателей и улучшения процесса сгорания (двигатели с турбонаддувом, форкамерные, малотоксичный двигатель Стирлинга, двигатели с отключением части цилиндров при малых нагрузках, двухтопливные двигатели, установка каталитических жажигателей или нейтрализаторов выхлопных газов, электронных жажигателей, использование компьютеров и т.д.).



печения экологической безопасности производств и комплексов;

б) обеспечение высокого качества целевых продуктов, используемых в народном хозяйстве. Экологически чистыми должны быть не только сами технологические процессы, но и выпускаемые в них товарные продукты. Так, моторные топлива должны удовлетворять возросшим экологическим требованиям по содержанию сернистых соединений, ароматических углеводородов, вредных присадок, например, этиловой жидкости и т.д.;

7) использование новых экологически чистых продуктов из альтернативных источников сырья, например, нефтяного и природных газов, кислородсодержащих углеводородов (спиртов, эфиров) и водорода в автомобильном транспорте. Перевод части автотранспорта на альтернативные топлива рассматривается во многих странах мира как радикальная мера снижения вредных выбросов автомобиля, оздоровления воздушного бассейна больших городов, позволяющая одновременно значительно расширить ресурсы моторных топлив. Мировой парк автомобилей, работающих в настоящее время только на газовых топливах, превысил 4,5 млн единиц и растет исключительно быстрыми темпами.

дистиллят)

Остаток после отбора светлых дистиллятов (фракция, выкипающая выше  $350^{\circ}\text{C}$ ) называется мазутом. Мазут разгоняют под вакуумом, при этом в зависимости от направления переработки нефти получают следующие фракции:

**Для получения топлив:**

$350\text{--}500^{\circ}\text{C}$  – вакуумный газойль (вакуумный дистиллят);

$> 500^{\circ}\text{C}$  вакуумный остаток (гудрон);

**Для получения масел:**

$300\text{--}400^{\circ}\text{C}$  ( $350\text{--}420^{\circ}\text{C}$ ) – легкая масляная фракция (трансформаторный дистиллят);

$400\text{--}450^{\circ}\text{C}$  ( $420\text{--}490^{\circ}\text{C}$ ) – средняя масляная фракция (машинный дистиллят);

$450\text{--}490^{\circ}\text{C}$  тяжелая масляная фракция (цилиндровый дистиллят);

$> 490^{\circ}\text{C}$  – гудрон.

Мазут и полученные из него фракции называют темными.

Продукты, получаемые при вторичных процессах переработки нефти, так же, как и при первичной перегонке, относят к светлым, если они выкипают до  $350^{\circ}\text{C}$ , и к темным, если пределы выкипания  $350^{\circ}\text{C}$  и выше.

Основные химические элементы, из которых состоит нефть, – углерод и водород. Содержание углерода в нефти 83 – 87 %, водорода 11,5 – 14 %. В нефтях содержатся также азот, кислород, сера.

Углеводородный состав нефти многообразен. В нефтях обнаружены углеводороды почти всех гомологических рядов, за исключением алкенов, которые, как правило, в нефтях не содержатся. Нефти различных месторождений сильно различаются по содержанию углеводородов. Известны нефти с повышенным содержанием алканов, циклоалканов (нафтен) и аренов.

Поскольку свойства и состав нефти определяют направление ее переработки и влияют на качество получаемых нефтепродуктов, оказалось целесообразным разработать классификацию нефтей, которая отражала бы их химическую природу и определяла возможные направления переработки. Существуют различные классификации нефтей по фракционному и химическому составу и физико-химическим свойствам.

**Химические классификации.** На ранних этапах развития нефтяной промышленности определяющим показателем качества продуктов была плотность. В зависимо-

использование энергетических ресурсов не превышает 40 - 42 %, что приводит к перерасходу топлива и образованию тепловых выбросов в окружающую среду;

3) создание принципиально новых малоотходных технологических процессов. Этого можно добиться совершенствованием катализаторов, техники и технологии производств. Малоотходные процессы более эффективны, чем процессы с дорогостоящими очистными сооружениями. Экономичнее получать небольшое количество сильно концентрированных отходов, которые можно перерабатывать или ликвидировать по специальной технологии, чем большой объем сильно разбавленных отходов, сбрасываемых в биосферу;

4) создание и внедрение замкнутых систем водопользования, включающих (или сводящих к минимуму) потребление свежей воды и сброс сточных вод в водоемы;

5) обеспечение высокой эксплуатационной надежности, герметичности и долговечности функционирования оборудования и всех систем производств. Сведение к минимуму или исключение вероятности аварий, взрывов, пожаров и выбросов отравляющих веществ в окружающую среду. Разработка автоматизированных систем обес-

ницу продукции. Образующиеся полуфабрикаты должны передаваться в качестве сырья другим производствам и полностью перерабатываться. Пример такого подхода - технология глубокой переработки нефти;

2) оптимальное использование энергии и топлива. Производство должно осуществляться при минимальных затратах энергии и топлива на единицу продукции (энерго-сберегающие технологии) и, следовательно, тепловые загрязнения окружающей среды также минимальны. Энергосбережению способствуют: укрупнение и энерготехнологическое комбинирование процессов; переход на непрерывные технологии; совершенствование процессов разделения; применение активных и селективных катализаторов, позволяющих проводить процессы при пониженных температурах и давлениях; рациональная организация и оптимизация тепловых схем и схем рекуперации энергетического потенциала отходящих потоков; снижение гидравлического сопротивления в системах и потерь тепла в окружающую среду и т.д. Нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия являются крупными потребителями топлива и энергии. В их энергетическом балансе на долю прямого топлива приходится 43 - 45 %, тепловой энергии - 40 - 42 % и электрической - 13-15 %. Полезное

сти от плотности нефти подразделяли на *легкие* ( $\rho < 0,828$ ), *утяжеленные* ( $\rho = 0,828-0,884$ ) и *тяжелые* ( $\rho > 0,884$ ). В легких нефтях содержится больше бензиновых фракций, относительно мало смол и серы. Из нефтей этого типа вырабатывают смазочные масла высокого качества. Тяжелые нефти характеризуются высоким содержанием смол; чтобы получить из них масла, необходимо применять специальные методы очистки – обработку избирательными растворителями, адсорбентами и т.д. Однако тяжелые нефти - наилучшее сырье для производства битумов. Классификация нефтей по плотности приближительна, а на практике известны случаи, когда описанные выше закономерности не подтверждались.

Горным бюро США предложена так называемая химическая классификация нефтей, в основу которой положена связь между плотностью и углеводородным составом нефти. Исследованию подвергались фракции, перегоняющиеся при атмосферном давлении в интервале 250 – 275°C (характерная фракция легкой части нефти), и фракцию, перегоняющуюся при остаточном давлении 5,3 кПа в пределах 275 – 300°C (характерная фракция тяжелой части нефти). Определив плотность обеих характерных фракций соответственно установленным границам, легкую или тяже-

лую часть нефти относят к одному из трех классов (парафиновому, промежуточному или нафтеновому).

Недостатки этой классификации – в известной условности границ плотности характерных фракций, и в том, что обозначения отдельных классов не отражает действительности состава нефти.

Классификация, отражающая химический состав нефти, предложена Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом. В основу этой классификации положено преимущественное содержание в нефти какого-либо одного или нескольких классов углеводородов. Различают нефти: парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтено-ароматические, нафтено-ароматические, ароматические.

В **парафиновых** нефтях все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые – не менее 50%, масляные – 20% и более. Наиболее типичными парафиновыми нефтями являются нефти полуострова Мангышлак.

В **парафино-нафтеновых** нефтях содержатся наряду с алканами в заметных количествах циклоалканы, содержание аренов невелико. Как и в чисто парафиновых, в нефтях этой группы мало смол и асфальтенов. К группе

**Экологизация химической технологии.** Наиболее традиционно применяемый сегодня подход при организации борьбы против загрязнения окружающей среды – строительство очистных сооружений. Однако это целесообразно лишь для приспособления существующих производств к новым требованиям экологии, поскольку приводит к значительному увеличению капитальных и эксплуатационных затрат и мало снижает реальные отходы. Главным направлением решения проблемы экологической безопасности следует считать экологизацию химических производств, то есть создание экологически чистых безотходных, точнее, малоотходных технологических производств, в которых наиболее рационально и комплексно используются все компоненты сырья и энергии и не нарушаются нормальное функционирование окружающей среды и природное равновесие.

Можно выделить следующие основные направления в осуществлении экологически чистых технологических процессов, в том числе нефтехимических:

- 1) комплексное использование и глубокая переработка сырья. Производство должно быть как можно менее ресурсоемким (ресурсосберегающие технологии), осуществляться с минимумом затрат сырья и реагентов на еди-

нашей стране такие отходы практически не утилизируются, сжигается лишь около 3 % (в Японии - 70 %).

В районах интенсивной добычи нефти в ряде случаев наблюдаются существенное оседание поверхности земли (например, в Мексике на 7 м), засоление почвенных вод и другие вредные воздействия. В значительном сокращении земельных ресурсов повинны также индустриально-городское и транспортное (автомобильное, железнодорожное, трубопроводное) строительство, а также строительство водохранилищ, эрозия, засоление, заболачивание, опустынивание и другие негативные результаты хозяйственной деятельности человека.

Из выше приведенного краткого обзора следует вывод о том, что уже сегодня, а не в далекой перспективе, возникла и продолжает усиливаться глобальная экологическая опасность перед всем человечеством. Это обстоятельство - следствие нашей безответственности, бесхозяйственности, некомпетентности и низкой экологической культуры. Беспечное отношение к окружающей среде приводит к увеличению заболеваемости, генетическим отклонениям, климатическим изменениям, ухудшению плодородия почвы, исчезновению запасов питьевой воды, гибели животных и материальных ценностей и др.

парафино-нафтовых относятся нефти наиболее крупных месторождений Волго-Уральского бассейна и Западной Сибири.

Для **нафтовых** нефтей характерно высокое (до 60% и более) содержание циклоалканов во всех фракциях: алканов в этих нефтях мало, смолы и асфальтены имеются также в ограниченном количестве. К нафтовым относятся нефти, добываемые в Баку и в Майкопе.

В **парафино-нафто-ароматических** нефтях углеводороды всех трех классов находятся примерно в равных количествах, твердых парафинов мало (не более 15%), а количество смол и асфальтенов достигает 10%.

**Нафто-ароматические** нефти характеризуются преимущественным содержанием циклоалканов и аренов, в особенности в тяжелых фракциях. Алканы присутствуют только в тяжелых фракциях, причем в небольшом количестве. Содержание твердого парафина в нефти не превышает 0,3%, а смол и асфальтенов – 15 – 20%.

**Ароматические** нефти характеризуются высокой плотностью; во всех фракциях этих нефтей содержится много аренов. К ароматическим нефтям относятся казахстанская и бугурусланская нефти.

В начале 60-х годов разработаны аналитические методы, изменившие представление о составе и строении нефтяных углеводородов. В нефтях было обнаружено большое число (свыше 500) реликтовых углеводородов.

Было предложено все углеводороды нефти условно разделить на две основные группы: *преобразованные углеводороды и реликтовые углеводороды*. К реликтовым углеводородам относятся нормальные и изопреноидные алканы, циклические изопреноиды – стераны, тритерпаны и пр.

В свою очередь, реликтовые углеводороды нефтей можно разбить на углеводороды изопреноидного и неизопреноидного типов.

Петров А.А. на основе исследования 400 типов нефтей предложил разделить их на категории А и Б в зависимости от присутствия или отсутствия н-алканов во фракции 200-430°C. В свою очередь, в зависимости от относительного содержания нормальных и изопреноидных углеводородов в нефтях категории А и от наличия или отсутствия изопреноидных углеводородов в нефтях категории В, нефти каждой категории разделяют на два подтипа: А<sup>1</sup>, А<sup>2</sup>, Б<sup>1</sup>, Б<sup>2</sup>.

**Технологическая классификация.** В нашей стране с 1967 года действует технологическая классификация

дельно допустимые концентрации и массовое отравление миллионного населения г. Уфы в марте -апреле 1990 г.). Загрязнение многих рек и водоемов достигает опасного критического состояния. Ухудшению экологического состояния рек способствует также строительство ГЭС на равнинных реках.

**Загрязнения литосферы.** В результате хозяйственной деятельности человека происходит непрерывное сокращение площадей земель, пригодных для сельскохозяйственного использования, а также их загрязнение промышленными и бытовыми отходами. Годовой объем таких отходов в мире составляет ~3,5 млрд. т, из них 2 млрд. т - в сельском хозяйстве, 1 млрд. т - в промышленности и 0,5 млрд. т - коммунальный мусор. Из извлекаемых ежегодно из недр около 100 млрд. т горных пород 98 % составляют отходы (в виде отвалов, терриконов), занимающие огромные площади плодородных земель. Вблизи городов образуются свалки бытовых и промышленных отходов, содержащие весьма токсичные загрязнения (соли тяжелых металлов, ртуть, лаки, краски, полимеры, резинотехнические отходы, отработанные масла и катализаторы и т.д.), которые, разлагаясь, отравляют воздух и подземные воды. В

орошения). Со сточными водами НПЗ в водоемы попадают соленая вода ЭЛОУ, ловушечная нефть, нефтешламы, нефтепродукты, химические реагенты, кислые гудроны, отработанные щелочные растворы и т.д. С талыми и дождевыми стоками в водоемы сбрасывается в огромных количествах практически вся гамма производимых в мире неорганических и органических веществ: нефть и нефтепродукты, минеральные удобрения, ядохимикаты, тяжелые металлы, радиоактивные, биологически активные и другие загрязнители. В мировой океан ежегодно попадает в том числе более 15 млн. т нефти и нефтепродуктов, 200 тыс. т свинца, 5 тыс. т ртути; 1 т нефти образует на поверхности воды пленку диаметром около 12 км. Нефтяная пленка существенно ухудшает газообмен и испарение на границе атмосфера - гидросфера, в результате гибнут планктон, водная флора, рыбы, морские животные и т.д. В последние годы участились аварии морских транспортных судов, газовых и нефтяных скважин, нефте-, газо- и продуктопроводов, железнодорожных поездов, на промышленных предприятиях. Состояние гидросферы катастрофически ухудшается. Обостряется проблема водоснабжения населенных пунктов и городов (например, фенольное загрязнение питьевой воды в количествах, в десятки и сотни раз превышающих пре-

нефтей. Нефти подразделяют на классы - по содержанию серы в нефти, бензине, реактивном и дизельном топливе; типы - по выходу фракций до 350°C; группы - по потенциальному содержанию базовых масел; подгруппы - по индексу вязкости базовых масел; виды - по содержанию твердых алканов (парафинов) в нефти.

Малосернистая нефть содержит не более 0,5% серы, при этом бензиновая и реактивно-топливная фракции - не более 0,1%, дизельная - не более 0,2%.

Сернистая нефть содержит от 0,51 до 2,0 серы, при этом бензиновая фракция - не более 0,25%, дизельная - не более 1,0%.

Высокосернистая нефть содержит более 2% серы, содержание серы в дистиллятах из этой нефти составляет: в бензиновом - более 0,1%, реактивно-топливном - более 0,23%, в дизельном - более 1,0.

По выходу светлых фракций, перегоняющихся до 350 °С, нефти делят на три типа, а по суммарному содержанию дистиллятных и остаточных базовых масел - на четыре группы. В зависимости от значения индекса вязкости базовых масел различают четыре подгруппы.

По содержанию твердых парафинов нефти разделяют на малопарафинистые (до 1,5%), парафинистые (1,5 -

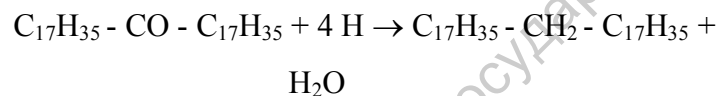
6,0%) и высокопарафинистые (более 6%).

### 2.3. Образование основных классов углеводородов нефти

**Алканы.** Для высокомолекулярных n-алканов нефти возможны три основных источника образования: n-алканы синтезируемые в живых организмах; высокомолекулярные алифатические одноатомные спирты, входящие в состав восков живого вещества, и высшие однооснованные жирные кислоты.

Из жирных кислот n-алканы получают не только путем декарбоксилирования, но и посредством превращения их в алифатические кетоны с удвоением углеродной цепи и последующим их восстановлением в углеводороды.

Богомолов, например, осуществил реакцию превращения стеарона и пальмитона в n-пентатриконтан ( $C_{35}H_{72}$ ) и гентриконтан ( $C_{31}H_{64}$ ) по схеме:



при температуре 200°C в присутствии глины как катализатора, без внешнего источника водорода, только в результате перераспределения водорода, находящегося в системе реагирующих веществ.

Оба полученных вещества (озон — сильный окислитель) вызывают слезотечение и затруднение дыхания у человека, крайне ядовиты для растений и приводят к их гибели. Так, в декабре 1952 г. за 5 дней лондонского смога погибло более 4 000 человек. В августе 1989 г. над Омском создалось газовое облако толщиной до 1 км из-за неблагоприятных погодных условий (+ 30°C, безветрие).

**Загрязнение гидросферы.** Исключительно сильное отрицательное влияние на природу оказывают также жидкие или растворимые в воде загрязнители, попадающие в виде промышленных, коммунальных и дождевых стоков в реки, моря и океаны. Объем сточных вод, сбрасываемых в водоемы мира, ежегодно составляет 1 500 км<sup>3</sup>. Как правило, для нейтрализации стоков требуется их 5-12-кратное разбавление пресной водой. Следовательно, при современных темпах развития производства и непрерывно растущем водопотреблении (5-6 % в год) в самом ближайшем будущем человечество полностью исчерпает запасы пресных вод на Земле. К наиболее крупным загрязнителям водоемов относятся химическая, нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, нефтяная, целлюлозно-бумажная, металлургическая и некоторые другие отрасли промышленности, а также сельское хозяйство (например, для целей

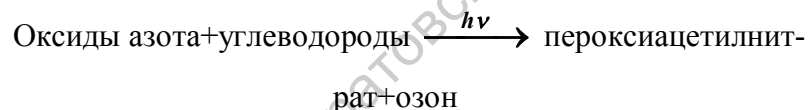


ракти. Загрязнения в воздушной среде распределены: над промышленными комплексами - 80%, над городами - 12,9 и над сельской местностью - 1%. Такой характер распределения выбросов в атмосферу обусловлен излишней концентрацией производственных объектов в некоторых городах, плохой техникой и технологией. В качестве примера приведены данные о количестве выбросов вредных газов в атмосферу (тысяч тонн в год) в некоторых городах:

В местах сильного очагового загрязнения атмосферы при неблагоприятных погодных условиях в результате взаимодействия загрязнений и кислорода воздуха под действием ультрафиолетовых лучей может образоваться токсичный туман - «фотохимический смог».

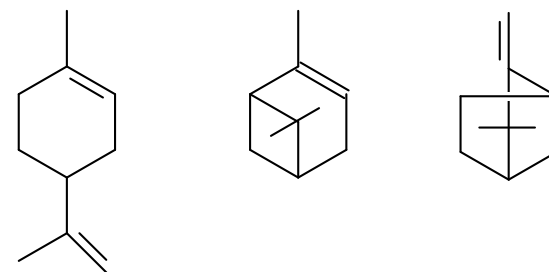
Город	SO <sub>2</sub>	NO	CO	Всего
Магнитогорск	84	34	548	849
Новокузнецк	90	34	502	833
Мариуполь	54	30	573	773
Уфа	72	25	36	304
Баку	18	16	49	421

При этом наблюдается синергетический эффект— два загрязняющих компонента в результате реакции образуют более ядовитые вещества, например:



Специфической группой разветвленных алканов являются свойственные нефтям углеводороды C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> с регулярным чередованием метильных групп – так называемые изопреноидные алканы. Их источником являются непосредственно биосинтетические изопреноидные углеводороды, содержащиеся в эфирных маслах живого вещества, но главным образом – имеющие изопреноидную структуру их кислородные производные: спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, карбоновые кислоты.

**Циклоалканы.** Циклоалканы (нафтены) – очень характерный для природных нефтей класс углеводородов. Источником циклоалканов в нефти в незначительной степени могут быть непосредственно некоторые биосинтетические углеводороды живого вещества, такие как монотерпеноидные лимонен, α-пинен, камфен, полициклические углеводороды типа β-каротина.



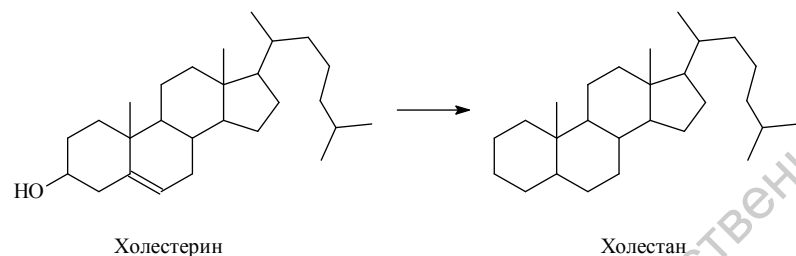
Лимонен

Пинен

Камфен

Однако более важным источником циклоалканов в нефти являются широко распространенные в живом веществе органические кислородсодержащие производные циклических терпенов (монотерпенов  $C_{10}H_{16}$ ), дитерпенов ( $C_{20}H_{32}$ ), тритерпенов и тетратерпенов с функциями спиртов, кетонов и кислот. Образование из них циклоалканов происходило в результате потери функциональных кислородных групп и реакций диспропорционирования водорода при почти полном сохранении основы молекулярной структуры исходных терпеноидов живого вещества.

Из циклического спирта холестерина образуется, например, углеводород холестеран:



Другой, более значительный по масштабам источник образования циклоалканов связан с дегидратационной циклизацией непредельных жирных кислот с образованием насыщенных циклических углеводородов:

топливом ТЭС является природный газ.

Не менее опасное воздействие на природу, чем оксиды углерода, азота и серы, оказывают выбросы ТЭС в виде диоксида углерода, вызывая так называемый парниковый эффект. В настоящее время в результате сжигания органических горючих ископаемых на ТЭС в атмосферу Земли ежегодно поступает около 20 млрд т углекислого газа. Содержание его в атмосфере уже сегодня превышает уровень 40-х гг. на 15-20 %. В результате усиливается процесс поглощения биосферой инфракрасного излучения Солнца и тем самым потепления климата Земли. Парниковый эффект может привести к значительному изменению атмосферной циркуляции, таянию льдов, затоплению материков и другим глобальным социальным и экономическим потрясениям;

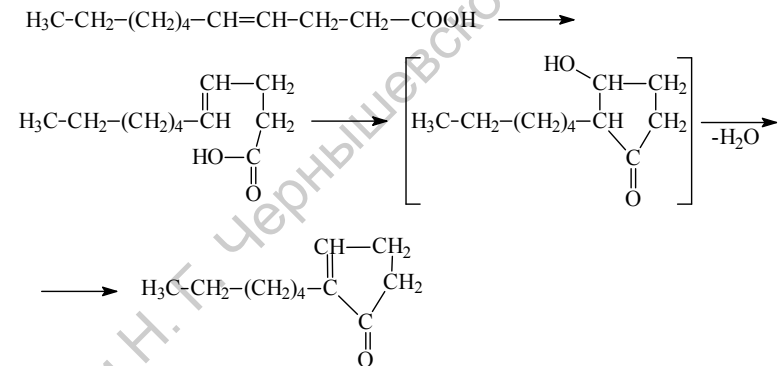
3) газовые выбросы промышленных предприятий. Больше всего загрязняют окружающую среду металлургическая, топливно-энергетическая, нефтехимическая и химическая промышленности. Эти загрязнения весьма разнообразны, и их состав зависит от качества сырья и технологии переработки.

Загрязнения в атмосфере (как и в гидро- и литосфере) распределяются неравномерно и имеют локальный ха-

Мировой автомобильный парк в настоящее время составил около 700 млн единиц. Если учесть, что один грузовой автомобиль в среднем выбрасывает в год около 3 т вредных веществ, то нетрудно подсчитать, что ежегодные выбросы транспортных загрязнений в атмосферу составят более 2,5 млрд т и что роль автомобильного транспорта как главного источника загрязнения природы непрерывно возрастает.

В настоящее время доля автомобильного транспорта в загрязнении окружающей среды в ряде городов составляет 30-40 %, в крупных - до 60 %, а в крупнейших городах мира по оксиду углерода превышает 90 %;

2) газовые выбросы ТЭС и котельных. Они содержат примерно те же примеси, что и транспортные загрязнения, а также частички угля, золы и т.д. Природа этих загрязнений изменяется в зависимости от вида топлива, типа сжигания, режима работы и регулировки горелок. Из всех атмосферных загрязнений ТЭС наиболее опасны оксиды серы и азота, наносящие сильный вред растительности и вызывающие коррозию оборудования и зданий. При одинаковой мощности ТЭС количество выбрасываемого сернистого газа при работе на газе, мазуте и угле находится в соотношениях 1:4,5:11,5. Наиболее экологически чистым



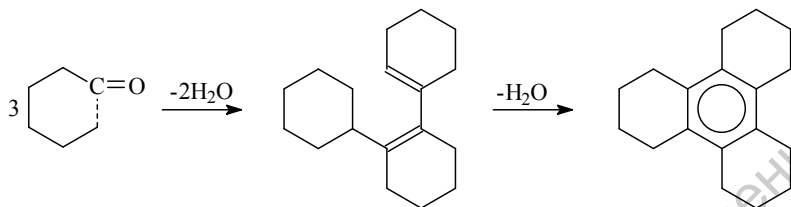
Из образующихся циклоалкенов при дальнейших превращениях получают нафтеновые и нафеноароматические углеводороды.

Возможность такого механизма образования циклоалканов изучена экспериментально при нагревании олеиновой кислоты до 200°C с алюмосиликатным катализатором. При этом получены углеводороды от C<sub>5</sub> до C<sub>40</sub> различных классов – алифатические, алициклические и ароматические. Среди образовавшихся циклоалканов преобладали изомеры с пяти- и шестичленными кольцами и мостикового типа, как в обычных природных нефтях. Были обнаружены также би- и трициклические циклоалканы.

**Арены.** Для живого вещества организмов ароматические структуры нехарактерны, в то время как в нефтях содержание ароматических углеводородов составляет от 10 – 20 до 35%.

Частично арены образуются сразу же после отмирания организмов в свежих илах вследствие преобразования полиеновых соединений типа каротиноидов, бензохинонов, а также гидрохинонов и нафтахинонов, в структуре которых имеются ароматические ядра.

При превращении непредельных жирных кислот в присутствии глины как катализатора образуются сначала предельные пятичленные и шестичленные кетоны и неконденсированные нафтены. Дальнейшее превращение предельных циклических кетонов идет по реакции дегидратационной конденсации, для циклогексанона, например, следующим образом:



При этом образуется додекагидротрифенилен – гибридный углеводород нафтено-ароматической структуры.

Таким образом, образование основных классов углеводородов нефти обусловлено частично процессом биосинтеза углеводородов в живом веществе, но главным образом – термическим и термокаталитическим превращением органического вещества осадочных пород при нефтеоб-

содержащие свинец, хлор, бром. Оксиды углерода, серы и азота в свою очередь в результате взаимодействия с влагой воздуха образуют вторичные загрязнения, так называемые «кислотные дожди». Сажевые частицы канцерогенны по той причине, что являются хорошим адсорбентом для бензпирена. Вредное воздействие выхлопных газов усиливается в связи с тем, что, поступая в приземные слои атмосферы и оседая на почве и концентрируясь на растениях (например, свинец в количестве 50 мг на 1 кг сухой биомассы), они затем попадают в организм животных, человека и становятся возбудителями канцерогенных заболеваний. Количество выделяемых в атмосферу транспортных загрязнений зависит от численности и структуры автомобильного парка, технического состояния автомобиля и двигателя, типа двигателя и вида применяемого топлива, а также условий его эксплуатации.

Ниже приведены показатели для различных типов двигателей по относительным удельным выбросам основных токсичных компонентов:

Двигатель	CO	[CH]	NO	Сажа	Бензпирен
Карбюраторный	15	6	2	1	2
Дизельный	1	2	1	20	1
Газотурбинный	1	1	6	1	20

## ГЛАВА 7. ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЯ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

Промышленные предприятия топливно-энергетического комплекса, в том числе химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а также автомобильный транспорт в настоящее время являются одними из наиболее крупных источников загрязнения природы: атмосферы, почвы, водоемов и морей.

По характеру влияния на природу все загрязнители можно разделить на химические, механические, тепловые, биологические, акустические (шумовые), электромагнитные и радиоактивные; по физическому состоянию — на газообразные, жидкие, твердые; по происхождению - на естественные (природные) и антропогенные.

**Загрязнения атмосферы.** По своим источникам антропогенные атмосферные загрязнения разделяются на следующие группы:

1) транспортные, связанные, прежде всего, с выхлопными газами автомобилей. Они содержат оксиды углерода, серы, азота, углеводороды, канцерогенные полициклические углеводороды и наиболее активный из них 3,4-бензпирен, сажу, а также сильно токсичные продукты,

разовании.

### 2.4. Свойства нефти и нефтепродуктов

Нефть и нефтепродукты представляют собой сложные смеси углеводородов и их гетеропроизводных. В технологических расчетах при определении качества сырья используют данные технического анализа, который состоит в определении некоторых физических, химических и эксплуатационных свойств нефтепродуктов.

С этой целью используют следующие методы анализа:

- химические, использующие классические приемы аналитической химии;
- физические – определение плотности, вязкости, температуры плавления, замерзания и кипения, теплоты сгорания и молекулярной массы;
- физико-химические – колориметрия, потенциметрическое титрование, нефелометрия, рефрактометрия, спектроскопия, хроматография;
- специальные – определение октанового и цетанового числа моторных топлив, химической стабильности топлив и масел, коррозионной активности, температуры вспышки и воспламенения.

Рассмотрим некоторые характеристические свойства нефтей.

**1. Плотность.** Относительная плотность нефти и нефтепродуктов обычно определяется при 20°C и обозначается  $\rho_4^{20}$ , т.е. по отношению к плотности воды при 4°C. Относительную плотность нефтей и нефтепродуктов при других температурах можно определить по формуле:

$$\rho_{t_2} = \rho_{t_1} - \alpha \cdot (t_2 - t_1),$$

где  $\rho_{t_2}$ ,  $\rho_{t_1}$  – плотности при температурах  $t_2$  и  $t_1$  ( $t_2 > t_1$ ),  $\alpha$  – средняя температурная поправка плотности на 1°C.

В качестве стандартных в нашей стране приняты пикнометрический и ареометрический методы определения плотности (ГОСТ 3900-85).

В среднем относительная плотности нефтей колеблется от 0,82 до 0,90.

В сочетании с другими показателями (коэффициент преломления, молекулярная масса) плотность используется для определения углеводородного или структурно-группового состава нефтяных фракций.

**2. Молекулярная масса** – важнейшая характеристика нефти и нефтепродуктов. Этот показатель широко применяется для расчетов аппаратуры нефтеперерабаты-

нефтей. Нефти подразделяют на классы - по содержанию серы в нефти, бензине, реактивном и дизельном топливе; типы - по выходу фракций до 350°C; группы - по потенциальному содержанию базовых масел; подгруппы - по индексу вязкости базовых масел; виды - по содержанию твердых алканов (парафинов) в нефти.

Малосернистая нефть содержит не более 0,5% серы, при этом бензиновая и реактивно-топливная фракции - не более 0,1%, дизельная – не более 0,2%.

Сернистая нефть содержит от 0,51 до 2,0 серы, при этом бензиновая фракция - не более 0,25%, дизельная - не более 1,0%.

Высокосернистая нефть содержит более 2% серы, содержание серы в дистиллятах из этой нефти составляет: в бензиновом - более 0,1%, реактивно-топливном - более 0,23%, в дизельном - более 1,0.

По выходу светлых фракций, перегоняющихся до 350 °C, нефти делят на три типа, а по суммарному содержанию дистиллятных и остаточных базовых масел – на четыре группы. В зависимости от значения индекса вязкости базовых масел различают четыре подгруппы.

По содержанию твердых парафинов нефти разделяют на малопарафинистые (до 1,5%), парафинистые (1,5 –

тетраэтилсвинца. Этот катализатор активен и при гидроконверсии риформата тяжелой (140—180°C) бензиновой фракции. При температуре 320—360°C, давлении 3 МПа и объемной скорости подачи сырья  $4\text{ч}^{-1}$  октановое число возрастает на 10-13 пункта при выходе катализатора 77—82% (об.).

### 6.5. Основные принципы технологии процесса изомеризации парафиновых углеводородов

Скорость изомеризации нормальных парафиновых углеводородов резко возрастает с увеличением их молекулярной массы, в связи с этим целесообразно осуществлять раздельную изомеризацию н-бутана, н-пентана и н-гексана в условиях оптимальных для каждого углеводорода.

Термодинамические закономерности реакции изомеризации ограничивают глубину превращения данного парафинового углеводорода в зависимости от температуры процесса при однократном пропуске сырья над катализатором. Чем ниже температура процесса, тем большая глубина изомеризации достигается „за проход“. Для полного превращения исходного сырья процесс следует осуществлять по схеме с рециркуляцией не превращенного углеводорода.

вающих заводов. Молекулярная масса связана с температурой кипения продуктов и используется для определения молекулярной рефракции и парахора (эмпирическая зависимость, позволяющая охарактеризовать химический состав нефтяной фракции).

Определение молекулярной массы нефтепродуктов, как и индивидуальных веществ, проводят различными методами, что объясняется разнообразием свойств этих продуктов. В аналитической практике применяют криоскопический, эбуллиоскопический и, реже, осмотический методы.

Наиболее распространенной эмпирической формулой для определения молекулярной массы нефтепродуктов является зависимость Воинова:

$$M_{\text{ср}} = a + bt_{\text{ср}} + ct_{\text{ср}}^2,$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – постоянные, различные для каждого класса углеводородов;  $t_{\text{ср}}$  – средняя температура кипения нефтепродуктов, определяемая по соответствующим таблицам или номограммам.

Расчет по данной формуле дает довольно точные результаты.

**3. Вязкость.** Для характеристики вязкости нефтей и нефтепродуктов на практике широко используется кинема-

тическая вязкость  $\nu$ ,  $\text{м}^2/\text{с}$ , которая равна отношению динамической вязкости к плотности жидкости при температуре определения.

Условная вязкость (ВУ), получившая применение для характеристики высоковязких нефтепродуктов, – это величина, которая выражается отношением времени вытекания определенного объема воды и нефтепродуктов или просто временем вытекания продукта из стандартного прибора. Условная вязкость выражается также в секундах Сейболта и секундах Редвуда (измеряется на вискозиметрах Сейболта и Редвута).

**4. Температура кристаллизации, помутнения, застывания.** Выпадение в осадок отдельных компонентов при охлаждении нефтепродуктов крайне нежелательно. Это явление создает серьезные трудности при эксплуатации горюче-смазочных материалов в условиях низких температур.

На кристаллизацию оказывают влияние свойства кристаллизующихся компонентов и среды, наличие в них ПАВ и различных примесей, температура. Чем ниже температура, тем выше скорость зарождения центров кристаллизации, но меньше скорость роста кристаллов. Характер кристаллизации парафинов при охлаждении топлив и ма-

цесс во втором реакторе проходил при температуре  $310^\circ\text{C}$  с перепадом  $5^\circ$ . Режим эксплуатации установки в течение 4 мес. свидетельствует о стабильной активности катализатора, который обеспечивает повышение октанового числа гидрогенизата в зависимости от условий процесса на 8.5—9 пунктов.

Углеводородный состав гидрогенизата. % (масс.): н-парафины— 17, изопарафины— 72,6, нафтены— 7,1, ароматические — 2,5, олефины — 0,8. Меньшее, чем в сырье, суммарное содержание н-парафинов обусловлено значительным снижением содержания углеводородов  $\text{C}_6$  и выше при росте в 1,6 раза содержания н-пентана в связи с крекингом более высококипящих углеводородов. Рост суммарного содержания изопарафиновых углеводе произошел за счет роста содержания легких (С компонентов при снижении содержания более тяжелы: выше). Рост содержания ароматических углеводе обусловлен их концентрированием в гидрогенизате и ароматизацией парафиновых и нафтеновых углеводородов.

Таким образом, катализатор ГКД-5Н позволяет получать на установке Л-35-5 из низкооктановых бензиновых фракций и рафинатов с октановым числом 66—67 автомобильный бензин с октановым числом 76 без добавления



сырья соответственно 4 и 2 ч<sup>-1</sup> и кратности циркуляции водородсодержащего газа соответственно 250 и 500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Наибольшее изомеризирующее действие как при 300, так и при 320°C оказывает катализатор ГКД-5Н. Повышение октанового числа бензиновой фракции 62—85°C после гидропереработки на этом катализаторе, происходит в результате изомеризации n-парафинов, гидрокрекинга высококипящих углеводородов в более легкие n- и изопарафиновые и ароматизации нафтеновых углеводородов.

Катализатор ГКД-5Н был внедрен на промышленной установке Л-35-5 АО «Уфанефтехим», переоборудованной под процесс гидроизомеризации-гидрокрекинга бензиновых фракций. Сырьем установки служит толуольно-ксилольный рафинат. Периодически, при избытке прямых бензиновых фракций, в него добавляют фракции н.к. — 62 и 62—85°C. Физико-химические характеристики сырья: октановое число — 66—67 (по ММ): фракционный состав, °С: н.к. — 40. 10% — 50, 50%— 66. 90%— 102, к.к. — 135; углеводородный состав, % (масс.): n-парафины — 25,8, изопарафины — 62,7, нафтены — 7,7, ароматические — 1,5, олефины — 2,3.

Выход на режим осуществлялся в первом реакторе при температуре 300°C и перепаде температур 10°. Про-

сел зависит от скорости зарождения кристаллизационных центров и скорости роста кристаллов, и, следовательно, зависит от температуры.

Температура кристаллизации углеводородов, как правило, повышается по мере увеличения их молекулярной массы и температуры кипения. Наиболее высокая температура кристаллизации наблюдается у углеводородов с симметричным строением молекул. Сильно разветвленные алканы не кристаллизуются, а переходят в аморфное состояние.

Кристаллизация парафинов сопровождается помутнением нефтепродукта. Появление “облаков” мелких кристаллов в массе нефтепродукта считается моментом помутнения. Температура помутнения определяется визуально.

*Температура застывания* – температура, при которой охлаждаемая в пробирке фракция не изменяет уровня при наклоне на 45°.

### **5. Температура вспышки, воспламенения и самовоспламенения.**

*Температурой вспышки* называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образова-

нию пламени при внесении в нее внешнего источника воспламенения. Различают верхний и нижний концентрационный предел распространения пламени.

*Температурой воспламенения* называется минимальная температура, при которой пары нефтепродуктов при внесении внешнего источника воспламенения образуют устойчивое незатухающее пламя. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки, часто на несколько десятков градусов.

*Температура самовоспламенения* – минимальная температура, при которой пары нефтепродуктов в смеси с воздухом воспламеняются без внешнего источника воспламенения. На этом свойстве основана работа дизельных двигателей внутреннего сгорания. Температура самовоспламенения выше температуры вспышки на несколько сотен градусов.

Температура вспышки связана с температурой кипения исследуемого вещества уравнением:

$$T_{всп} = K \cdot T_{кип},$$

где  $K$  – коэффициент, равный 0,736.

На практике для быстрого определения состава нефтепродуктов используют **оптические свойства**: коэффициент (показатель) преломления, молекулярная рефракция

гараживания было установлено, что с ростом температуры газообразование усиливается, выход целевой бензиновой фракции снижается при одновременном повышении октановой характеристики. В получаемых фракциях уменьшается содержание «н-парафинов», а содержание изопарафиновых и ароматических углеводородов возрастает.

С увеличением глубины превращения сырья содержание в бензиновых фракциях изопарафинов либо не изменяется, либо возрастает на 10—20%, а затем постепенно снижается. Но даже при высоких температурах (440—460°C) степень превращения изопарафинов не превышает 20—40%. В целом с ростом температуры процесса доля низкооктановых компонентов в бензиновых фракциях уменьшается, а высокооктановых возрастает, что приводит к увеличению октанового числа получаемых продуктов.

Авторами обобщены результаты исследований катализаторов, содержащих высококремнеземный цеолит ЦВМ, при гидрооблагораживании различных нефтяных фракций на катализаторах СГК-1, КД-3П и ГКД-5Н.

Сырьем служили прямгонная бензиновая фракция (ОЧ = 55) и толуольно-ксилольный рафинат каталитического риформинга (ОЧ = 57). Эти виды сырья гидроперерабатывали при давлении 3 МПа, объемной скорости подачи

В реакции изомеризации n-гексана высокую каталитическую активность и селективность проявляют Pd-цеолитные катализаторы, содержащие два многозарядных катиона: кальция и редкоземельного элемента. Показано, что влияние количества и природы замещающих катионов на каталитические свойства образцов объясняется в основном изменением их кислотных свойств.

Высокая активность и селективность Pd-цеолитных катализаторов, содержащих два многозарядных катиона, обусловлена преобладанием на их поверхности кислотных центров средней силы.

Влияния катионов редкоземельных элементов (РЗЭ), использованных для модификации цеолита, на состав и эксплуатационные характеристики продуктов каталитического облагораживания по технологии процесса ЦЕОКАТ прямоточных бензиновых фракций.

В целом модифицирование цеолита ЦВК-ТМ с  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$  ионами РЗЭ приводит к существенному улучшению характеристик бензиновой фракции, получаемой по технологии процесса ЦЕОКАТ. Октановое число в этом случае возрастает на 20—25 пунктом.

В результате исследования влияния основных технологических параметров на селективность процесса обла-

( $R = (n_D - 1) \cdot M/\rho$ ) и дисперсия (зависимость показателя преломления от длины волны).

## ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Известно, что термодинамическая вероятность протекания химической реакции определяют величиной изменения свободной энергии Гиббса. Для всех углеводородов, кроме ацетилена, с повышением температуры энергия Гиббса возрастает. Чем больше запасом свободной энергии обладает молекула, тем менее она стабильна, т.е. термодинамическая стабильность всех углеводородов с повышением температуры падает. Энергия Гиббса алканов и циклоалканов увеличивается быстро, алкенов и аренов - медленно. Соотношение термодинамической устойчивости углеводородов различных классов с температурой меняется: при температуре до 227°C наиболее устойчивы алканы, при более высокой температуре - алкены, алкодиены, арены. Следовательно, для переработки алканов в алкены достаточно простого нагревания до высокой температуры.

Термические реакции углеводородов протекают главным образом по радикально-цепному механизму. Молекулярные реакции играют незначительную роль, а ионные реакции в условиях термических газофазных ката-

точно широких пределах варьировать соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , существенно не изменяя при этом геометрию входных каналов цеолита.

Получены достаточно активные и высокоселективные катализаторы изомеризации н-гексана на основе Pt-содержащего ультрастабильного цеолита Y. Оптимальные результаты достигаются в случае предварительной обработки цеолита соединением фосфора при достаточно малом количестве введенного модификатора (0.2-0.4 масс. % фосфора). Активность бифункциональных катализаторов, в основном, определяется металлом и зависит от его состояния после восстановления.

Изучение свойств палладийсодержащих цеолитов типа  $\beta$ , L и ZSM-5 в процессе гидроизомеризации н-гексана показало, что активности и селективности превращения н-гексана определяется технологическими параметрами проведения процесса, молекулярно-ситовым эффектом и соотношением кислотной (протонной) и гидро-дегидрирующей функцией катализатора. Варьируя условия процесса и соотношение кислотной и гидрирующей функции катализатора можно получать изомеры гексана с выходом, близким к теоретическому.

металла в цеолит Y ионным объемом, активность катализаторов в реакции изомеризации n-гексана линейно возрастает с увеличением концентрации металла до 0.05% Pd и 0.1% Pt. Дальнейшее повышение содержания металла мало влияет на выход изо-гексанов. Для поликатионных форм цеолита типа фожазита, содержащих 0.5% Pd, селективность по изомерным гексанам составляет 92.3% при конверсии n-гексана 22.0% на Ca, Na-Y и, соответственно, 65.0% при конверсии 48.8% на La, Ca, Na-Y. При использовании катализатора на основе ультрастабильного цеолита Y, согласно, конверсия n-гексана возрастает до 71.7%, а селективность падает до 43%.

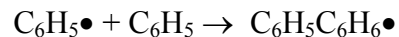
В большинстве случаев гидроизомеризация сопровождается крекингом исходных молекул. Одним из возможных путей подавления процесса крекинга является направленное модифицирование кислотных свойств цеолита путем удаления наиболее сильных центров и, возможно, изменения их природы. В этом отношении перспективным оказывается путь химического модифицирования поверхности с использованием соединений бора и фосфора. Кроме того, использование в качестве основы ультрастабильного цеолита Y, преимущество использования которого в процессах нефтепереработки, дает возможность в доста-

литических процессов практически отсутствуют, так как гетеролитический распад C-C-связи требует энергии 1200 кДж/моль, в то время как гомолитический - 360 кДж/моль.

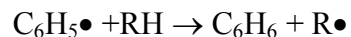
**Превращения смеси углеводородов.** Цепные реакции, протекающие в системе, всегда взаимосвязаны. Скорость инициирования радикально-цепного превращения смеси определяют реакции распада на радикалы наименее стабильных компонентов, таких как алкены или алкиларены, содержащие ослабленные  $\beta$ -связи C-C. Инициирование является самой энергоемкой стадией цепного процесса. Дальнейшие превращения радикалов происходят обычно с очень небольшими энергиями активации. Вследствие увеличения скорости инициирования термический распад смеси углеводородов во многих случаях протекает с большей скоростью, чем распад индивидуальных соединений. Отдельные углеводороды, распадающиеся в чистом виде по не цепному пути из-за малой скорости инициирования, в смеси могут превращаться по цепному механизму. Таким образом, термические реакции смеси углеводородов осуществляются преимущественно цепным путем.

Крекинг углеводородов, таких как бензол, толуол, этилен, пропилен, образующих радикалы, стабильные к распаду, в смеси с другими углеводородами будут сильно

тормозиться. Например, фенильный радикал при разложении бензола присоединяется к молекуле бензола, образуя дифенильный радикал:



Если же бензол находится в смеси с алканами, то для фенильного радикала возможна и такая реакция:



Так как скорость взаимодействия фенильного радикала с алканами выше, чем с бензолом, последний практически расходоваться не будет.

В результате взаимного влияния углеводородов на стадии развития цепи состав продуктов термического распада смеси углеводородов отличается от продуктов распада индивидуальных веществ.

К термическим процессам переработки нефти относятся **термический крекинг, пиролиз и коксообразование**. Закономерности термического разложения углеводородов в определенной мере изменяются при переходе от условий термического крекинга (470-540°C) к условиям пиролиза (700-1000°). Температура влияет на механизм процесса и на состав продуктов.

Суммарные реакции, протекающие при пиролизе и крекинге, можно разделить на три основные группы:

В последние годы развитие процесса изомеризации парафинов направлено на разработку и использование цеолитных катализаторов.

Разработка новых катализаторов гидроизомеризации углеводородных фракций с целью повышения их октанового числа достаточно актуальна в связи с существующей мировой тенденцией к снижению содержания в автомобильных бензинах ароматических углеводородов.

Эффективными кислотными компонентами катализаторов изомеризации и гидроизомеризации парафиновых углеводородов оказываются цеолиты, входные окна которых допускают диффузию изо-парафинов, таких как цеолиты X, Y, L, Q и широкопористый морденит, в H-форме или включающих поливалентные обменные катионы. Активность катализаторов на основе цеолитов типа фожазита или морденита значительно возрастает при увеличении мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , что позволяет существенно снизить температуру реакции изомеризации. Максимум изомеризирующей активности катализаторов типа Pt-морденит наблюдается при удалении 50% алюминия. Активность, селективность и стабильность цеолитсодержащих катализаторов сильно зависит от концентрации и способа введения металлического компонента. При введении

ляется переходный металл, а кислотную функцию, ответственную за дальнейшую структурную перегруппировку образовавшегося олефина, несет неорганический оксид. Далее непредельные соединения гидрируются с участием металла катализатора водородом, подаваемым вместе с сырьем. Присутствие водорода также подавляет образование продуктов уплотнения.

При этом важна стабилизирующая роль носителя в бифункциональном катализаторе, которая обусловлена химическим взаимодействием с металлом, проявляющимся в тем большей степени, чем дисперснее металл. Это означает, что каталитические свойства таких систем уже не определяются только металлом, а должны относиться ко всей химической системе металл - носитель и зависеть от природы носителя и характера его взаимодействия с металлом.

В настоящее время влияние металлических компонентов катализатора на состояние активных центров носителя и обратное влияние активных центров носителя на состояние металлических компонентов является общепризнанным и подтверждается многочисленными теоретическими и экспериментальными работами.

1) первичные реакции крекинга и дегидрирования, приводящие к образованию алкенов;

2) вторичные реакции превращения алкенов - полимеризация и поликонденсация;

3) реакции прямого молекулярного распада, при котором образуются пироуглерод, водород и частично ацетилен.

В зависимости от условий проведения термического процесса сырье находится в различных агрегатных состояниях: пиролиз протекает как газофазная реакция, коксообразование нефтяных остатков происходит в жидкой фазе, при термическом крекинге тяжелого сырья возможно осуществление газовой и жидкой фаз.

### **3.1. Термический крекинг углеводородов**

Процесс термического крекинга в промышленности применяют с 1912 г. Его первоначальным направлением было получение автомобильного бензина. Однако из-за возросших требований к качеству моторных топлив к 60-м годам он был полностью вытеснен каталитическим крекингом.

В настоящее время термический крекинг тяжелых остатков переработки нефти проводят с целью получения

вакуумного газойля (термогазойля) или маловязкого котельного топлива (мазута-крекинг-остатка).

Существуют разнообразные схемы термического крекинга. Вариант термического крекинга, направленный преимущественно на снижение вязкости котельного топлива, получил в мировой практике название "висбрекинг" (легкий крекинг). Процесс осуществляют при температуре 450-480°C под давлением 2-5 МПа. При этом происходит частичное удаление нестабильных серосодержащих соединений (сероводорода, сульфидов, дисульфидов). Сырьем служат нефтяные остатки-полугудроны, гудроны, асфальты, экстракты, тяжелые газойли каталитического крекинга. Основные продукты висбрекинга-газойлевая фракция, термогазойль и крекинг-остаток.

Выход продуктов в процессе термического крекинга, %:

Угледородный газ	2,5-9,0
Крекинг-бензин	14,5-25,0
Керосино-газойлевая фракция до	3,9
Термогазойль	22,0
Крекинг-остаток	74,4-39,0

Газ термического крекинга, представленный главным образом углеводородами C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, содержит значитель-

вания парафиновых углеводородов реакций крекинга, изомеризации и коксообразования, идущих с участием кислотных центров, что, однако, не приводит к сохранению стабильности из-за одновременного уменьшения поверхности платины.

Как уже говорилось, в ряде работ последних лет показана возможность существенно увеличить удельную активность платины путем введения в алюмоплатиновые катализаторы добавок ряда элементов, модифицирующих платину и ускоряющих медленную стадию десорбции ненасыщенных продуктов с поверхности катализатора. Наиболее распространенными промотирующими добавками являются элементы подгруппы германия, введение которых в состав алюмоплатинового катализатора, не уменьшая количества кокса на катализаторе, предотвращает отложение его на платине.

#### **6.4. Катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов**

Современные промышленные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов являются в основном бифункциональными и представляют каталитические системы металл - носитель. Дегидрирующим компонентом яв-



акции образования целевых продуктов и продуктов уплотнения. Так, в процессах риформинга, изомеризации и гидрокрекинга уменьшение равновесной концентрации олефинов достигается повышением давления в системе; при изомеризации n-гексана на алюмоплатиновом катализаторе целевой продукт и продукт уплотнения образуются из одного промежуточного продукта - гексана, но порядок реакции изомеризации первый, а реакции уплотнения - второй, что позволяет, повышая парциальное давление водорода и снижая равновесную концентрацию олефина, снизить скорость реакции уплотнения. Повышение давления водорода сдвигает равновесие реакции дегидрирования - гидрирования в сторону увеличения гидрирования ненасыщенных продуктов.

Третья возможность основана на избирательном промотировании каталитических центров целевой реакции или отравления центров реакции уплотнения, т. е. воздействии на определяющую стадию реакции. В качестве примера может служить промотирование алюмоплатинового катализатора дегидрирования парафиновых углеводородов. Введение в состав катализатора щелочных металлов приводит к снижению кислотности алюмоплатинового катализатора и обуславливает подавление в процессе дегидриро-

ное количество непредельных углеводородов. Его применяют в качестве нефтехимического сырья или как топливо.

Бензин также содержит много алкенов. Наличие сернистых и азотистых соединений, невысокое октановое число (60-66) не позволяют использовать крекинг-бензин в качестве компонента моторного топлива без предварительной гидроочистки и риформулирования.

Керосино-газойлевая фракция (200-350°C) является ценным компонентом флотского мазута. После гидроочистки ее применяют также как компонент дизельного топлива.

Термогазойль (> 350°C) - сырье для каталитического крекинга (гидрокрекинга) и производства технического углерода.

Крекинг-остаток используют как котельное топливо. По сравнению с прямогонным мазутом крекинг-остаток имеет большую плотность и теплоту сгорания.

### 3.2. Пиролиз углеводородного сырья

Основное назначение процесса пиролиза углеводородного сырья - получение низших алкенов. Процесс проводят при 800-900°C под давлением, близким к атмосферному. Для снижения парциального давления углеводородов

сырье обычно разбавляют водяным паром. Оптимальным сырьем для производства этилена является этан. Выход этилена достигает 80%. Значительный выход этилена наблюдается также при пиролизе алканов нормального строения: из пропана - до 48%, из бутана -45%. При пиролизе разветвленных алканов образуются преимущественно алкены C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> и алкодиены, а при высокой температуре - также аллен и метилацетилен. Выход низших алкенов при пиролизе циклоалканов и аренов невелик.

**Сырье пиролиза.** В США до 70% общего объема этилена вырабатывают из газообразных углеводородов. В СНГ, странах Западной Европы и Японии, напротив, основную часть этилена получают пиролизом прямогонных бензинов и газойлей. При пиролизе бензинов наряду с алканами C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> и бутадиеном образуется метановодородная фракция, значительное количество жидких продуктов, содержащих алкены, циклоалкены, алкадиены, арены и другие компоненты. Выход продуктов при пиролизе бензинов различного состава колеблется в широких пределах, % :

Метан	12-16
Этилен	22-32
Пропилен	10-17
Фракция C <sub>4</sub>	5-12

Одной из важных проблем, связанных с дезактивацией алюмоплатиновых катализаторов под действием кокса, является распределение образующегося углерода между металлом и носителем.

Кокс может блокировать и металлические, и кислотные центры катализатора. В процессе риформинга на алюмоплатиновых катализаторах кокс блокирует в первую очередь платину и затем, в небольшой степени, кислотные центры носителя. Некоторые авторы использовали методику избирательного отравления различных активных центров сернистыми и азотистыми соединениями. После отравления катализатор испытывали в реакции дегидрирования циклогексана. Авторы пришли к выводу, что закоксуыванию подвергаются и металлические, и кислотные центры катализатора.

В случае реакций с конкурентной связью (гидрирование, гидрокрекинг, гидроизомеризация, риформинг и др.) имеются три возможности увеличить скорость реакций, приводящие к увеличению выхода целевых продуктов. Первая - это повышение концентрации компонентов, увеличивающих выход целевых продуктов с одновременным уменьшением концентрации веществ, склонных к уплотнению. Вторая возможность связана с разным порядком ре-

рые затем полимеризуются. Отсюда следует вывод, что падение активности алюмоплатиновых катализаторов вызывается накоплением на кислотных центрах носителя промежуточных соединений и их последующей полимеризацией.

В ряде работ отравление бифункционального катализатора коксом связывается с действием его на металлические центры.

Данные указывают на возможность изменения удельной активности металла в процессе зауглероживания. Существенное влияние на изменение активности и селективности катализатора оказывает структура коксовых отложений. Образующийся неупорядоченный углеродсодержащий слой на поверхности металла токсичен для реакции дегидрирования и не подавляет реакции гидрогенолиза. Степень упорядоченности кокса определяется типом кристаллической грани металла и температурой реакции.

Показано, что контакт алюмоплатиновых катализаторов с углеводородной средой приводит к уменьшению поверхности металла вследствие блокировки его углеродистыми отложениями, а также за счет его кристаллизации и образования шпинели при взаимодействии с носителем.

Арены C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 6-13

Тяжелая смола 4-8

При пиролизе керосино-газойлевых фракций выход этилена составляет 16-23%, пропилена - около 15%, жидких продуктов - примерно 50%.

В связи с непрерывным ростом цен на прямогонные бензины и их недостаточными ресурсами в балансе сырья пиролиза ожидается увеличение доли природного и попутного газов, а также бензиновых фракций, выделенных из газовых конденсатов.

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция вовлечения в процесс пиролиза также более тяжелого углеводородного сырья. Пиролиз такого сырья осуществляется в сравнительно мягких условиях: температура 800-820°C, время контакта 0,4-0,5 с, и при большом разбавлении сырья водяным паром (до 80-100%). Для интенсификации процессов пиролиза тяжелых нефтяных дистиллятов производят их предварительную гидрокаталитическую обработку: гидроочистку, гидродеароматизацию, гидрокрекинг и экстрактивную деароматизацию. Уменьшение содержания полициклических аренов снижает коксообразование и позволяет вести процесс в более жестких условиях. При пиролизе деароматизованного сырья полу-

чают почти столько же алкенов, сколько из прямогонного бензина.

Таким образом, наилучшим сырьем для получения этилена и пропилена являются газообразные углеводороды  $C_2-C_4$ . Однако ассортимент других продуктов несопоставимо беднее, чем при пиролизе бензина и более высококипящих фракций. Стоимость сырья составляет около 70 % себестоимости этилена.

Необходимость расширения сырьевой базы, сокращения расхода сырья, а также удельных энергетических и материальных затрат привело к разработке новых модификаций процесса пиролиза. К числу принципиально новых процессов относятся, в первую очередь, следующие:

- пиролиз в присутствии гетерогенных катализаторов (каталитический пиролиз);
- пиролиз в присутствии гомогенных иницирующих добавок;
- высокотемпературный пиролиз с использованием газообразных теплоносителей;
- пиролиз в расплаве металлов и солей;
- термоконтактные процессы.

Наибольшую активность из исследованных катализаторов пиролиза проявляет ванадат калия, оксид индия,

смагиваются различия структур коксовых отложений, изменение распределения кокса между металлом и носителем при изменении условий коксования, избирательное отравление металлических центров, катализирующих данную реакцию.

Изучение процесса коксообразования на алюмоплатиновых катализаторах не привело до настоящего времени к однозначным выводам. Для бифункциональных платиновых катализаторов была предложена консекитивная схема образования кокса, заключающаяся в протекании ряда последовательных реакций нерегулярной полимеризации и поликонденсации ненасыщенных промежуточных продуктов, образующихся в результате дегидрирования углеводородов и перераспределения водорода. Выход кокса зависит от типа превращаемого углеводорода; к числу наиболее коксогенных относятся диеновые, циклопентадиеновые и индены углеводороды.

Первой стадией образования кокса является возникновение на платиновых центрах моноциклических диолефинов, частично полимеризующихся в полициклические с несколькими двойными связями; последние мигрируют на кислотные центры носителя, где подвергаются крекингу с образованием новых ненасыщенных углеводородов, кото-

Эта реакция конкурирует с реакциями (I) - (III). Таким образом, водород снижает скорости реакций изомеризации, гидрокрекинга и диспропорционирования парафиновых углеводородов в присутствии сверхкислот. Как уже упоминалось, высказано предположение об участии водорода в медленной стадии реакции изомеризации адсорбированных фрагментов на кислотных центрах катализатора.

### 6.3. Деактивация алюмоплатиновых катализаторов углеродистыми отложениями

Анализируется комплекс причин, которые могут изменить активность катализаторов при закоксовывании, следует отметить возможность химического взаимодействия продуктов уплотнения с активными центрами катализатора, физическую деактивацию, связанную с экранированием и блокировкой коксом активной поверхности и пор, разрушение катализаторов в процессе закоксовывания и др. Интенсивность отравления катализатора коксом определяется не только количеством кокса, но и существенно зависит от условий коксования и природы каталитической реакции.

В качестве возможных причин токсичности кокса для бифункциональных платиновых катализаторов рас-

оксидный железохромовый (88%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ +7%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Для снижения коксообразования в состав катализатора рекомендуют вводить модификатор:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_3\text{VO}_3$ .

Исходное сырье, как и в обычном пиролизе, разбавляют водяным паром, однако в каталитическом процессе водяной пар не только снижает парциальное давление углеводородного сырья, но и участвует в реакциях разложения углеводородов, увеличивая степень превращения. Предполагают, что вода подвергается диссоциативной адсорбции на поверхности катализатора и дополнительно генерирует активные радикалы. Гетерогенно-каталитический пиролиз прямогонных бензинов протекает при более низкой температуре, чем некаталитический (780°C вместо 830-840°C), и дает суммарный выход алкенов почти на 10% выше, чем обычный пиролиз 60-63% вместо 53%).

В иницированном процессе в качестве гомогенных инициаторов реакций пиролиза изучен и предложен ряд веществ: галогены и галогенсодержащие вещества (главным образом  $\text{HCl}$ ), пероксиды водорода и органических веществ, сера и серосодержащие вещества, водород и соединения, образующие водород при термическом разложении. Применение инициаторов позволяет ускорить первич-

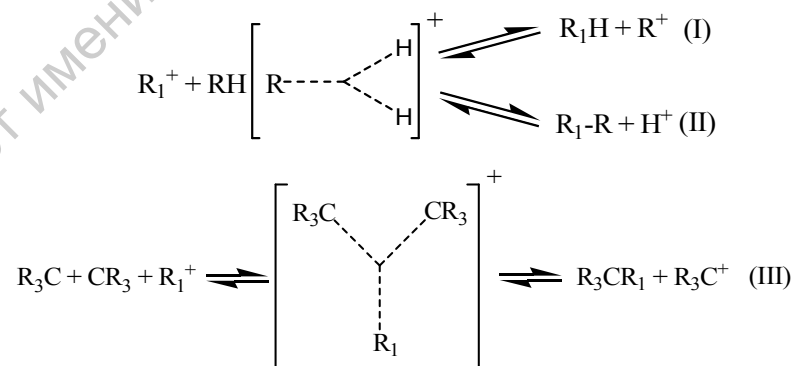
ные реакции разложения сырья и увеличить выход этилена. Пиролиз в присутствии водорода (гидропиролиз) проводят под давлением водорода 2,0-2,5 МПа. Во избежании гидрокрекинга алкенов температура должна быть 800-900°C при малом времени контакта - около 0,1 с. Водород действует как инициатор процесса, увеличивает выход этилена, снижает коксообразование. Недостаток этого процесса - значительный расход водорода и увеличение выхода метана. Гидропиролиз прямогонного бензина позволяет получать до 40-45% этилена. Выход метана при этом достигает 2-3%. В качестве сырья можно использовать тяжелые нефтяные фракции (вакуумный газойль и др.), а также фракции со значительным содержанием алкенов и даже аренов.

К перспективным методам переработки тяжелых видов сырья относят также процессы пиролиза с использованием теплоносителей: газообразных (водяной пар, дымовой газ, водород), жидких (расплавы металлов Pb, Bi, Cd, Sn и др.) и твердых контактов (мелкозернистый кокс, песок). Эти процессы находятся в стадии исследования и опытно-промышленных испытаний.

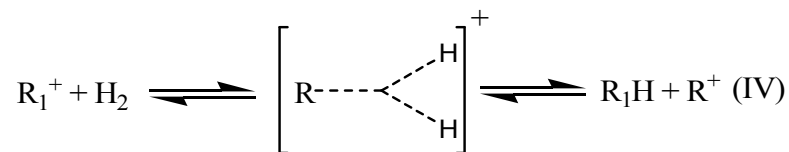
объясняется снижением концентрации карбокатионов по реакции



Взаимодействие карбокатиона и молекулы парафинового углеводорода протекает через образование промежуточного пентакоординированного иона, который может расщепляться по нескольким вариантам:



Первая из этих реакций является лимитирующей стадией изомеризации парафинового углеводорода, образование продуктов крекинга и диспропорционирования обусловлено протеканием реакций (II) и (III); в присутствии водорода карбокатион вступает еще в одну реакцию:



рокрекинга и диспропорционирования имеют максимальное значение в отсутствие водорода, постепенно уменьшаются при увеличении парциального давления водорода до некоторого предела и увеличиваются при дальнейшем его повышении.

Итак, существует оптимальное соотношение концентрации водорода и углеводорода на поверхности катализатора, при котором устанавливается равновесие между процессами регенерации поверхности катализатора водородом и адсорбционным вытеснением молекул углеводорода водородом с поверхности катализатора и ограничением протекания побочных реакций. Определение области оптимального соотношения очень важно для выбора технологических параметров процесса, определяющих активность, селективность и стабильность катализатора. Было показано, что в случае осуществления реакции изомеризации н-гексана на  $\text{HF-SbF}_5$  с увеличением парциального давления водорода скорость реакций гидрокрекинга и диспропорционирования н-гексана снижается, одновременно несколько снижается и скорость его изомеризации.

В присутствии катализаторов  $\text{HCl - AlCl}_3$  и  $\text{HF - BF}_3$  ингибирование водородом реакции гидрокрекинга и диспропорционирования, а также реакции изомеризации

### 3.3. Процесс коксования

Назначение процесса коксования - получение нефтяного кокса и дистиллята широкого фракционного состава.

В качестве сырья для производства нефтяного кокса используют отбензиненные нефти; остатки первичной переработки-мазуты, полугудроны; продукты вторичного происхождения - крекинг-остатки, тяжелые газойли каталитического крекинга, смолы пиролиза, а также природные асфальты и отходы масляного производства.

Существует несколько модификаций процесса: периодическое коксование в кубах, замедленное коксование в не обогреваемых камерах, коксование в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса. Наибольшее распространение получил полунепрерывный процесс в установках замедленного коксования. Замедленное коксование нефтяных остатков протекает при температуре 490-505°C и давлении 0,2-0,3 МПа. В результате коксования кроме нефтяного кокса получают газ, бензин, средние и тяжелые коксовые дистилляты.

## ГЛАВА 4. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

#### НЕФТИ И ГАЗА

Увеличение объема производства нефтепродуктов, рост переработки сернистых, высокосернистых и высокопарафинистых нефтей потребовало развития вторичных и особенно каталитических процессов переработки углеводородов. В СНГ с помощью катализаторов производят в настоящее время около 75% всех продуктов химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. В нефтепереработке наиболее распространены каталитические процессы получения топлив - каталитический крекинг, риформинг, гидроочистка, алкилирование, изомеризация и гидрокрекинг.

#### 4.1. Каталитический крекинг

Каталитический крекинг - процесс каталитического деструктивного превращения тяжелых дистиллятов нефтяных фракций в моторные топлива и сырье для нефтехимии, производства технического углерода и кокса. Проте-

верхности катализатора. Величина и положение максимума зависят от типа катализатора, температуры и молекулярной массы парафинового углеводорода.

При низком давлении водорода скорость реакции изомеризации определяется скоростью образования промежуточных ненасыщенных соединений, которые десорбируются в газовую фазу путем вытеснения их с поверхности катализатора водородом. Таким образом, возрастание скорости реакции изомеризации при увеличении парциального давления водорода от нуля до определенной величины связано с явлениями ограничения избыточных концентраций промежуточных ненасыщенных соединений; тем самым водород препятствует образованию из них прочно адсорбированных соединений на поверхности катализатора. С увеличением парциального давления водорода выше определенного промежуточные соединения и водород начинают конкурировать за участки поверхности, ответственные за протекание реакции, и дальнейшее увеличение давления водорода приводит к уменьшению скорости реакции.

В случае осуществления реакции на алюмоплатиновых катализаторах, промотированных фтором и хлором, и на металлцеолитных катализаторах скорости реакций гид-



лизатор модифицирован хлором, реакция в начальный период протекает и в отсутствие водорода (то же явление имеет место и на фторидах металлов V и VI групп, активированных фтороводородом), но с течением времени ее скорость постепенно уменьшается.

Чтобы реакция изомеризации на металлсодержащем катализаторе протекала постоянно, ее необходимо осуществлять в среде водорода. Это связано с явлениями адсорбции и диссоциации водорода на металле и переноса частиц водорода с металла на носитель. Имеют место также явления конкурентной адсорбции водорода и промежуточных ненасыщенных соединений на поверхности катализатора, при этом часть этих соединений вытесняется водородом с поверхности катализатора, что также обеспечивает его стабильную работу.

Несмотря на различный механизм превращения парафиновых углеводородов на всех рассмотренных катализаторах, для них наблюдается общность кинетических закономерностей и торможение реакции изомеризации парафиновых углеводородов избытком водорода. Для всех катализаторов зависимость скорости реакции от парциального давления водорода носит экстремальный характер после достижения определенной концентрации водорода на по-

кает он в присутствии алюмосиликатных катализаторов при температуре 450-530°C и давлении 0,07-0,3 МПа.

Механизм большинства реакций каталитического крекинга объясняется в рамках цепной карбокатионной теории.

**Химические основы процесса.** Сущность процессов, протекающих при каталитическом крекинге, заключается в следующих реакциях:

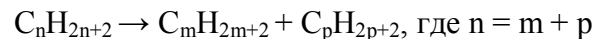
- 1) расщепление высокомолекулярных углеводородов (собственно крекинг);
- 2) изомеризация;

Дегидрирование циклоалканов в арены. Реализация всех трех типов реакций приводит к повышению октанового числа бензина: октановые числа изо-алканов выше, чем алканов нормального строения, а аренов - выше, чем циклоалканов и алканов; при одинаковой структуре октановые числа углеводородов возрастают с уменьшением молекулярной массы.

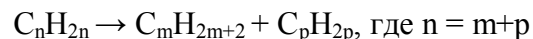
Реакции крекинга характеризуются разрывом связей C-C. Поскольку реакции эндотермичны, их протекание термодинамически благоприятно при высоких температурах.

Крекинг углеводородов включает следующие реакции:

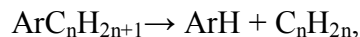
1. Крекинг парафинов



2. Крекинг олефинов



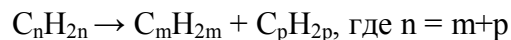
3. Дезалкилирование алкилароматических углеводородов



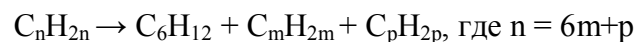
или



4. Нафтены крекируются с образованием олефинов



В циклогексановых углеводородах раскрытия кольца не происходит.



На состав полученных продуктов существенное влияние оказывают вторичные реакции: изомеризации парафинов, диспропорционирования олефинов, переалкилирования аренов и конденсации углеводородов различных классов.

- это преимущественная адсорбция н-гексана на активных центрах морденита. Статистический анализ показывает, что модель, соответствующая преимущественной адсорбции н-гексана, более корректна.

Приведенные данные имеют большое практическое значение. При выборе состава сырья, оценке результатов и показателей изомеризации парафиновых углеводородов в различных процессах необходимо учитывать углеводородный состав сырья, в особенности содержание пентанов и нафтендов; увеличение содержания пентанов всегда приводит к более благоприятному протеканию процесса изомеризации, в частности к более высокому октановому числу получаемого изомеризата.

## 6.2. Роль водорода в осуществлении реакции изомеризации парафиновых углеводородов

Вопрос о влиянии водорода на протекание реакции изомеризации парафиновых углеводородов на рассмотренных катализаторах обсуждался в ряде работ, но до сих пор не получил однозначного толкования.

На алюмоплатиновом катализаторе, промотированном фтором, реакция изомеризации парафиновых углеводородов не происходит в отсутствие водорода; если ката-

присутствие их в сырье ведет к образованию продуктов распада.

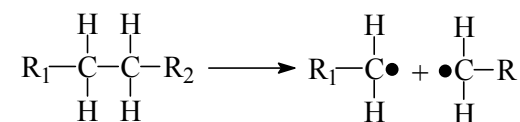
Можно предположить также, что образование продуктов крекинга и диспропорционирования протекает по механизму, включающему участие олефинов; в этом случае роль нафтенов должна сводиться к алкилированию непредельных соединений.

На алюмоплатиновых катализаторах, промотированных фтором, взаимного влияния пентанов и гексанов при изомеризации не наблюдается. В случае проведения реакции на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном хлором, и на морденитсодержащих катализаторах с увеличением содержания пентанов в сырье увеличивается выход изо-гексанов, в том числе и 2,2-диметилбутана.

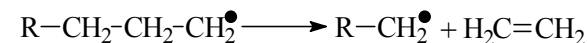
Показано, что при смешении н-пентана и н-гексана скорость изомеризации н-пентана снижается, в то время как скорость изомеризации н-гексана увеличивается. Эти результаты соответствуют гипотезе о том, что н-гексан адсорбируется сильнее, чем н-пентан. Так как молекулы н-пентана и н-гексана достаточно малы, чтобы не задерживаться в порах морденита, то диффузия в порах не должна оказывать влияние на константу скорости реакции. Следовательно, единственное объяснение наблюдаемого явления

Указанные реакции имеют разный тепловой эффект, а тепловой эффект процесса в целом зависит от сырья, катализатора и условий.

**Механизм реакции крекинга.** В отсутствие катализатора углеводороды крекируются по свободнорадикальному механизму. На стадии инициирования в результате гомолиза связи C—C образуется 2 радикала:

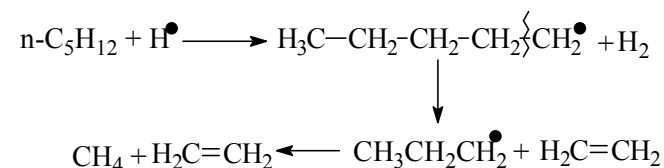


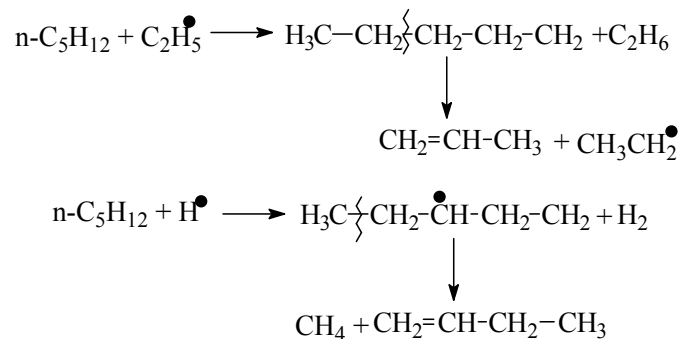
Крупные радикалы не устойчивы, они расщепляются с образованием этилена и первичного радикала, у которого на 2 атома углерода меньше. Согласно эмпирическому β-правилу, расщепление происходит по связи C—C в положении β по отношению к атому углерода, имеющему неспаренный электрон.



Расщепление происходит до тех пор, пока не образуются первичные радикалы :H·, ·CH<sub>3</sub>, ·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

В этом случае возможны следующие реакции:





Свободные радикалы не претерпевают изомеризации, включающей перенос алкильных групп, либо сдвиг центра радикала к соседнему атому углерода в цепи.

Существенными особенностями реакций термического крекинга являются: расщепление связи в  $\beta$ -положении относительно атома углерода, имеющего не спаренный электрон; редко встречающийся перенос радикала от одной углеводородной цепи к другой; неспособность не спаренного электрона перемещаться от одного атома углерода в цепи к другому.

В соответствии с радикально цепным механизмом термического крекинга в продуктах его достаточно много этилена, мало метана, отсутствуют продукты изомеризации. Для продуктов термического крекинга характерно высокое отношение олефины : парафины.

Влияние нафтенов на активность катализаторов в реакции изомеризации парафинов различается в зависимости от природы катализатора и условий осуществления реакции. В процессе высокотемпературной изомеризации на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном фтором, нафтены, пока их массовая доля не превышает 15%, практически не оказывают влияния на глубину изомеризации парафинового углеводорода.

**В процессе низкотемпературной** изомеризации на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном хлором, в присутствии нафтенов скорость реакции снижается.

Влияние циклогексана на скорость реакции изомеризации *n*-парафина и побочных реакций уменьшается по мере увеличения содержания циклогексана в исходном сырье.

Влияние нафтенов на превращение парафиновых углеводородов определяется характером взаимодействия нафтенов с катализатором и при добавлении циклогексана скорость изомеризации *n*-гексана увеличивается, а для *n*-пентана остается неизменной.

Нафтеновые углеводороды являются более сильными органическими основаниями, чем парафины, поэтому

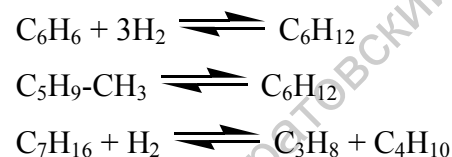
в среде водорода приближенно соответствует суммарному уравнению



В промышленных процессах изомеризации н-пентана и н-гексана на катализаторах Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F, Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl, Pt-НМ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> найден баланс между реакциями изомеризации, гидрокрекинга и диспропорционирования, который позволяет осуществить процесс с высокой селективностью; в случае изомеризации гептанов не достигнуто удовлетворительных результатов.

При осуществлении процессов изомеризации пентан-гексановых фракций, выкипающих до 70°C, в состав их помимо пентанов и гексанов входят высококипящие парафиновые углеводороды, нафтеновые и ароматические углеводороды (бензол, метилциклопентан, циклогексан, гептаны).

В процессе изомеризации на платиновых катализаторах эти углеводороды подвергаются превращениям в соответствии с условиями термодинамического равновесия для каждого углеводорода по нижеследующим реакциям:

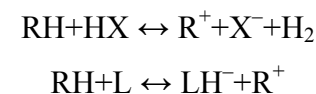


Механизм реакций каталитического крекинга существенно отличается от механизма термического крекинга. Реакции крекинга, катализируемые кислотными поверхностями, протекают с образованием карбоний-ионов в качестве промежуточных частиц.

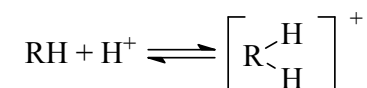
Образование поверхностных карбоний-ионов из парафинов затруднено.

Имеются три возможных варианта образования карбоний-иона при каталитическом крекинге парафинов.

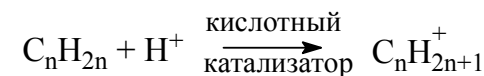
1. Отрыв гидрид-иона от парафина в результате взаимодействия с поверхностью кислотного катализатора:



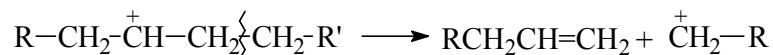
2. Протонирование парафина брэнстедовским кислотным центром с образованием водорода:



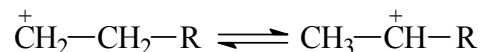
3. Протонирование олефина: небольшие количества олефина образуются за счёт термического крекинга при повышенных температурах:



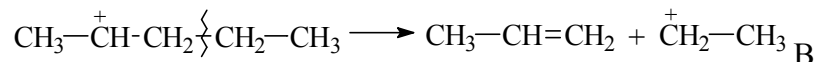
Крекинг – процесс происходит по β-связи по отношению к углеродному атому, несущему положительный заряд. Например, крекинг не разветвленного вторичного карбоний-иона приводит к образованию первичного карбоний-иона:



Первичный карбоний-ион может подвергнуться быстрому переносу водорода с образованием более стабильного вторичного карбоний-иона:



Продолжение крекинга цепи в β-положении приводит к образованию пропилена с высоким выходом:

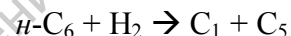
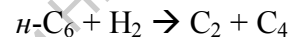


В этом случае этилен не образуется. Таким образом, высокий выход этилена указывает на термический крекинг, а высокий выход пропилена на каталитический крекинг.

Ионы карбония легко изомеризуются (в отличие от радикалов).

### Реакции, сопровождающие изомеризацию.

Реакция изомеризации сопровождается рядом побочных реакций - крекинга, гидрокрекинга и диспропорционирования; так, молекула n-гексана может подвергаться гидрокрекингу в следующие продукты:



Необходимо отметить, что основным направлением реакций гидрокрекинга является превращение n-гексана в пропан и бутан, реакция с образованием метана практически не имеет места. Реакция диспропорционирования происходит с образованием парафиновых углеводородов с более низкой и высокой молекулярной массой:



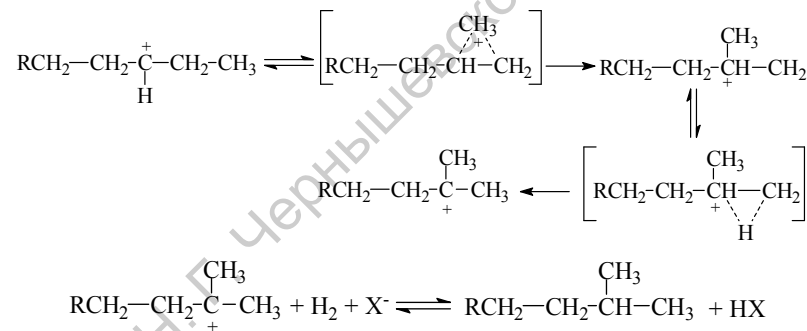
При протекании реакции диспропорционирования парафиновых углеводородов на морденитсодержащих цеолитных катализаторах в продуктах реакции не обнаруживаются углеводороды с молекулярной массой выше исходного, так как имеет место реакция их гидрокрекинга

Поэтому основная реакция при осуществлении диспропорционирования гексанов на цеолитном катализаторе

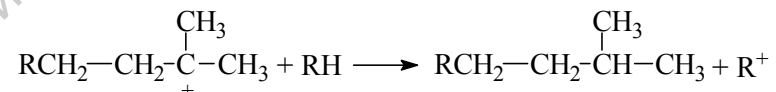
читать парциальное давление м-пентана величиной, не превышающей 1,0 МПа.

На основании результатов, полученных при изучении влияния парциального давления водорода и н-пентана, можно предположить, что изменение рабочего давления в пределах 1,5-10,0 МПа не должно отражаться на скорости реакции при условии сохранения парциального давления н-пентана не выше 1,0 МПа. При дальнейшем повышении парциального давления н-пентана увеличение рабочего давления должно приводить к торможению реакции изомеризации.

Что касается самого факта торможения реакции изомеризации н-пентана водородом, то в соответствии с установленным в настоящее время взглядом на механизм реакции изомеризации н-парафиновых углеводородов на бифункциональных катализаторах, реакция протекает через стадию дегидрирования парафинового углеводорода с образованием олефинового углеводорода. Следуя этой схеме, торможение реакции водородом можно объяснить снижением концентрации олефина вследствие гидрирования его в парафиновый углеводород, а также явлениями адсорбционного вытеснения пентана водородом с поверхности катализатора.



Кроме того, может происходить перенос гидрид-иона от парафинового углеводорода.



То есть после того как карбоний-ион образовался, крекинг протекает с расщеплением углеродной цепи по связи в β-положении относительно заряженного атома углерода, давая α-олефин и более мелкие первичные карбониевые ионы с последующей их быстротой перегруппировкой в более устойчивые вторичные карбониевые ионы. Каталитический крекинг длинноцепочечных парафинов даёт высокие выходы углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, причем, как правило, максимум наблюдается у молекул с 4 атомами углерода. Кроме того, карбоний-ион способствует переносу цепи с образованием парафина и нового карбоний-иона:



Часть карбоний – ионов подвергаются изомеризации.

Исходя из механизма каталитического крекинга, в присутствии кислотных катализаторов первичными продуктами являются пропилен, бутены и  $\alpha$  – олефины более высокой молекулярной массы, а так же низкомолекулярные парафины.

За счёт вторичных реакций в продуктах увеличивается содержание пропилена,  $\alpha$ -олефины протонируются и изомеризуются в ароматических углеводороды.

Рассматривая крекинг углеводородов, следует помнить, что скорость крекинга связана со структурой углеводорода и с концентрацией адсорбированного углеводорода. В табл. 4.1 показано, как меняется крекирующая активность в зависимости от числа атомов углерода и структуры углеводорода на циркониевоалюмосиликатном катализаторе. Данные были получены при 500°C и скорости потока 14 молей углеводорода на 1 л катализатора в 1 ч.

Если вступающие в реакцию углеводороды имеют третичные атомы углерода, из которых могут образоваться стабильные третичные карбоний-ионы путем прямого отрыва гидрид-иона, то они крекируются быстро. Когда в боковой цепи имеется более трех атомов углерода, наличие

При парциальном давлении водорода 3,0 МПа скорость реакции растет пропорционально увеличению парциального давления пентана до 1,0 МПа; дальнейшее увеличение его до 1,5 МПа не влияет на скорость реакции, подтверждением чему служит практическое постоянство константы скорости реакции при изменении парциального давления н-пентана в этих пределах.

При парциальном давлении водорода 7,5 МПа скорость реакции возрастала пропорционально увеличению парциального давления н-пентана вплоть до 2,5 МПа.

Наблюдаемые факты указывают на существование адсорбционного равновесия между реагирующими веществами на поверхности платинового катализатора, которое в случае повышения парциального давления водорода сдвигается в сторону преимущественной адсорбции водорода и вытеснения н-пентана с поверхности катализатора. Действительно, как указывают литературные данные, относительные адсорбционные коэффициенты для н-пентана и водорода при 400°C на платиновом катализаторе равны соответственно 1,0 и 6,4. Из сделанного наблюдения следует практический вывод: при осуществлении процессов при общем рабочем давлении 4,0 МПа целесообразно ограни-



Общность кинетических закономерностей для различных катализаторов (на всех катализаторах наблюдается первый порядок реакции по углеводороду и торможение реакции избытком водорода) также указывает на то, что лимитирующей является стадия, протекающая на кислотных центрах носителя.

В предельных случаях низкого и высокого парциального давления водорода и пониженного содержания металла лимитирующими могут стать стадии, происходящие на металлических центрах катализатора.

В случае металлцеолитных катализаторов лимитирующая стадия зависит от общей поверхности платины и размера кристаллитов металла; для катализаторов с большой поверхностью металла лимитирующая стадия - скелетная изомеризация олефинов.

**Кинетические закономерности изомеризации н-пентана на промышленных катализаторах.** Представляет интерес анализ кинетических закономерностей, полученных при изучении изомеризации парафиновых углеводородов, например н-пентана, на промышленных катализаторах Pt -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F, Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl и Pt - HM, особенно если учесть, что механизм протекания данной реакции на них различен.

ароматического кольца также приводит к относительно быстрому крекингу.

**Таблица 4.1**

Крекинг различных углеводородов

Углеводород	Число атомов углерода	Конверсия, %
н-гептан	7	3
н-додекан	12	18
н-гексадекан	16	42
2,7-диметилотан	10	46
декалин	10	44
мезитилен	9	20
изопропилбензол	9	84
циклогексан	6	62
н-гексадецен	16	90

Реакционная способность третичных атомов углерода в 10 раз больше, чем вторичных, и в 20 раз больше, чем первичных. Соответственно разветвленные парафины, например 2,7-диметилотан, крекируются быстрее н-парафинов, например н-додекана, и нафтенов. Декалин крекируется быстрее, чем нормальные алканы. Скорости крекинга декалина и 2,7-диметилотана примерно одинаковы, так как оба имеют третичные атомы углерода. Ана-

логичная реакционная способность наблюдалась и при использовании цеолитов, например RENX.

Крекинг  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  на цеолите RENX протекает в 20 раз быстрее, чем крекинг  $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ . Большое число вторичных атомов углерода у парафинов с более длинной цепью не может быть причиной более высоких скоростей реакции. Данные адсорбционного равновесия углеводородов на цеолите (и на инертном  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) подтверждают, что адсорбция возрастает с увеличением длины цепи. Более высокая поверхностная концентрация углеводородов с длинной цепью, очевидно, соответствует более высокой скорости образования карбоний-ионов и, таким образом, большей скорости крекинга. Этот результат совпадает с предположением, что образование карбоний-иона - самая медленная стадия в последовательности поверхностно катализируемых реакций. Так же как при изомеризации парафинов в растворе, катализируемой суперкислотами, переход гидрид-иона от парафина к алкильному карбоний-иону является стадией, определяющей скорость процесса.

Поскольку протонирование двойной связи обычно происходит быстро по сравнению с отрывом гидрид-иона, следует ожидать, что крекинг олефинов будет идти быстрее, чем крекинг парафинов при условии, что образование

катализаторах, за исключением, стадией, лимитирующей общую скорость реакции изомеризации, считается алкильная перегруппировка карбокатионов. Эта точка зрения подтверждается данными о селективном действии различных промоторов и ядов на металлические и кислотные участки катализатора. Серии опытов по влиянию фтора, натрия, железа и платины на активность алюмоплатиновых катализаторов в реакции изомеризации  $n$ -гексана проводились при  $400^\circ\text{C}$ , давлении 4 МПа и изменении объемной скорости подачи  $n$ -гексана от 1,0 до 4,0 ч<sup>-1</sup>. Опыты на платинированном оксиде алюминия, промотированном различными количествами фтора - от 0 до 15% , показали, что по мере увеличения количества фтора в катализаторе до 5% наблюдался значительный рост его изомеризирующей активности; поскольку удельная поверхность катализатора не подвергалась заметным изменениям, рост каталитической активности объясняется изменением химических свойств активной поверхности, а именно усилением кислотности.

Таким образом, условием получения высокоактивного платинового катализатора изомеризации является применение носителя, обладающего высокой кислотностью.

Изучение реакции изомеризации гексанов с помощью меченых атомов  $^{13}\text{C}$  позволило определить соотношение механизмов реакции сдвига связи и циклической изомеризации в зависимости от свойств катализатора. Оценка размеров кристаллитов платины в катализаторе показала, что в случае кристаллитов размером менее 2 нм преобладают циклическая изомеризация и неселективный гидрогенолиз метилциклопентана, в то время как на более крупных кристаллитах преобладают сдвиг связи и селективный гидрогенолиз.

Для случая металлцеолитных катализаторов не существует однозначной точки зрения на механизм реакции изомеризации парафиновых углеводородов: ряд авторов высказывается в пользу бифункционального механизма, для морденитсодержащего катализатора существует предположение о чисто кислотном механизме; высказаны соображения о комбинировании бифункционального и кислотного механизмов на платинорморденитном катализаторе. Относительная сила металлических и кислотных центров определяет лимитирующую стадию реакции.

**Кинетика изомеризации парафиновых углеводородов.** Во всех работах, посвященных кинетике изомеризации парафиновых углеводородов на бифункциональных

карбоний-ионов - самая медленная стадия. Это предположение было подтверждено экспериментально: олефины крекируются со скоростью на два порядка выше, чем парафины. Эти наблюдения, также как и те, которые показали зависимость реакционной способности от структуры углеводорода, подтверждают предположение о том, что образование карбоний-иона является наиболее медленной стадией каталитического крекинга.

**Образование кокса** имеет двойное значение: с одной стороны, оно вызывает быструю дезактивацию катализатора, а, с другой стороны, выжигание кокса является источником тепла для эндотермических реакций крекинга. Кокс, кроме того, является источником водорода, стабилизирующего ценные продукты с низкой молекулярной массой. Чтобы поддержать суммарный баланс водорода в процессе крекинга, водород для насыщения олефинов должен поступать от углеводородов, превращающихся в ароматические соединения или кокс.

Кокс имеет полиароматическую структуру конденсированных циклов типа структуры графита. Он образуется почти во всех каталитических процессах превращения углеводородов. Углеводороды с высокой степенью не насыщенности и с высокой молекулярной массой хорошо ад-

сорбируются на поверхности катализатора. Их присутствие на поверхности в высоких концентрациях, легкость протонирования, стабильность результирующего карбоний-иона лучше всего объясняют явные тенденции ароматических углеводородов к коксообразованию. У парафинов скорости крекинга и коксообразования возрастают с увеличением молекулярной массы реагентов. Для парафинов с определенным числом атомов углерода скорость коксообразования хорошо коррелируется с реакционной способностью. Это предполагает, что скорость коксообразования может быть связана со скоростью образования олефинов и с общим водородным балансом системы.

Скорость коксообразования при превращении чисто олефинового сырья оказалась выше по сравнению со скоростью в случае чисто парафинового сырья, поскольку, вероятно, высокие концентрации олефинов преобладали в реакторе с неподвижным слоем катализатора при использовании такого сырья. Циклододекан давал меньше кокса, чем н-додекан; это указывает на то, что реакция конденсации олефинов, а не присутствие циклического карбоний-иона имеет первостепенное значение для образования кокса. Додecilциклогексан и додecilбензол давали примерно одинаковые количества кокса.

1) две несмежные С-Н-связи разрываются, а углеводород адсорбируется на поверхности атомами углерода, связанными с соседними центрами металла;

2) связь С-С образуется между двумя адсорбированными атомами углерода, что приводит к образованию циклопентанового или циклогексанового кольца, которые могут десорбироваться;

3) циклические частицы могут повторно адсорбироваться на поверхности или замещать атомы углерода, которые связаны с поверхностью, на другие без десорбции, а С-С-связь может разорваться;

4) присоединение атома водорода к адсорбированным частицам и десорбция без образования С-С-связи приводят к скелетной изомеризации н-гексана в 2-метилпентан.

Вторым механизмом изомеризации парафинов на металлах является механизм сдвига связи. Он предусматривает образование триадсорбированных соединений, связанных с двумя соседними атомами металла. Изомеризация неопентана должна включать адсорбцию на двух атомах металла, образование связи между атомами углерода на поверхности и разрыв одной из связей в коротко живущем циклопропановом кольце с образованием 2-метилбутана.

ходит по обычному бифункциональному механизму - образование промежуточных соединений на металлических участках и изомеризация олефинов на кислотных участках.

Если изомеризация протекает на поверхности металлов, механизм отличается от бифункционального. В случае бифункционального механизма в адсорбции парафинового углеводорода на поверхности металла участвуют два соседних атома углерода, от парафинового углеводорода могут отщепляться два атома водорода с образованием олефина в газовой фазе, адсорбированный олефин может подвергнуться гидрогенолизу. Если парафин адсорбируется атомами углерода, которые не являются соседними, то возможны образование новой С-С-связи, приводящее к пяти- или шестичленным циклическим углеводородам, и их последующее раскрытие за счет разрыва другой С-С-связи. Для протекания такой реакции необходимо, чтобы связанные с поверхностью атомы углерода были разделены четырьмя или пятью атомами углерода и связаны с двумя соседними атомами металла.

Последовательность реакций при таком механизме изомеризации:

На основе рассмотренного механизма реакций крекинга следует необходимость использования в качестве катализаторов алюмосиликатов.

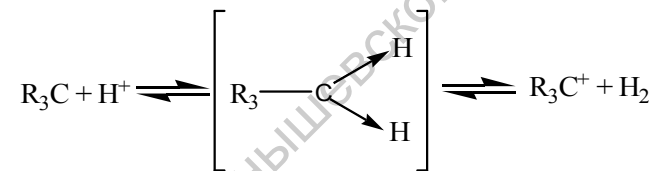
#### 4.2. Катализаторы крекинга

Оксид алюминия не представляет заметной брэнстедовской кислотности при любых температурах активации (некоторые промышленные формы  $Al_2O_3$  обладают кислотностью, связанной с наличием примесей). При адсорбции аммиака или пиридина в ИК-спектрах не проявляются полосы, соответствующие  $NH_4^+$  или иону пиридиния. После прокаливания при относительно высоких температурах  $Al_2O_3$  проявляет значительную льюисовскую кислотность. Появление льюисовской кислотности связано с тем, что при повышении температуры удаляются гидроксильные группы и на поверхности остаются координационно-ненасыщенные катионы алюминия, способные акцептировать электронную пару. Концентрация льюисовских центров зависит от температуры обработки.

Силикагель не проявляет ни льюисовской, ни брэнстедовской кислотности. Не появляется льюисовская кислотность и после прокаливания силикагеля при высоких температурах. Обработка силикагеля HF дает брэнстедов-

ские кислотные центры. Они образуются в результате индуктивного влияния атома фтора через кислородно-кремниевый мостик на соседнюю ОН-группу, что значительно увеличивает кислотность последней. Этот эффект легко понять, если учесть асимметрию поверхности и способность фтора оттягивать на себя заряд. Электронная плотность смещается от ОН-связи к атому фтора, благодаря чему ее протонодонорные свойства увеличиваются. Эта ситуация аналогична той, которая наблюдалась при внедрении иона алюминия в поверхность силикагеля.

Как упоминалось, алюмосиликаты проявляют как льюисовскую, так и бренстедовскую кислотность. Кислотные центры этих катализаторов были изучены методом инфракрасной спектроскопии с использованием в качестве зондов адсорбированных аммиака и пиридина. Соотношение двух типов центров зависит от температуры обработки. Бренстедовские кислотные центры количественно превращаются в льюисовские при нагревании и опять становятся бренстедовскими при добавлении воды. После обработки при высоких температурах поверхность содержит в основном льюисовские кислотные центры. Максимальная концентрация бренстедовских кислотных центров наблюдается при содержании оксида алюминия 25 масс. %. Это кон-



**Механизм изомеризации на бифункциональных катализаторах.** Рассматривая механизм реакции изомеризации парафиновых углеводородов на бифункциональных катализаторах, содержащих металлы VIII группы, можно предположить три типичных случая, в зависимости от кислотности носителя:

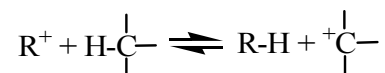
1) на катализаторах с очень сильной кислотностью носителя изомеризация происходит на кислотных центрах, роль металла сводится к ограничению образования кокса и предохранению от дезактивации кислотных центров; примером может служить процесс на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном хлором;

2) на катализаторах с очень низкой кислотностью носителя изомеризация происходит только на металлических центрах, и механизм реакции зависит от размера кристаллитов металла;

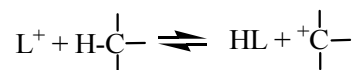
3) на катализаторах со средней кислотностью носителя, таких как платина на аморфном алюмосиликате или на фторированном оксиде алюминия, изомеризация проис-

кинетики и механизма реакции обусловлены механизмом образования промежуточных соединений.

Предложено несколько механизмов образования карбкатиона, один из них сводится к межмолекулярному гидридному переносу:



Существует другая точка зрения, согласно которой карбкатионы могут образовываться из парафинов путем отщепления гидрид-иона льюисовской кислотой:



В этом случае путем рекомбинации протона и гидрид-иона может образоваться газообразный водород.

Изомеризация парафиновых углеводородов в сверхкислотных средах происходит путем протонирования парафинового углеводорода по  $\sigma$ -связи, при этом образуется неклассический карбониевый ион с двухэлектронной трехцентровой связью, последующее расщепление которого приводит к образованию обычного трехкоординированного карбкатиона и водорода:

центрация, при которой одинаково распределенные по поверхности силикагеля катионы алюминия должны начать связываться между собой, как в оксиде алюминия.

Такие результаты согласуются с тем фактом, что чистый силикагель, не проявляющий ни бренstedовской, ни льюисовской кислотности, не активен в каталитическом крекинге, тогда как алюмосиликат активен. Оксид алюминия, обладающий только льюисовской кислотностью, очень активен в реакциях крекинга, но почти мгновенно дезактивируется. Таким образом, бренstedовская кислотность необходима для поддержания активности при крекинге.

Каталитическая активность в карбоний-ионных реакциях коррелировала с кислотностью поверхности катализаторов в нескольких случаях. Показана линейная зависимость активности алюмосиликатных катализаторов в крекинге изобутана от концентрации льюисовских кислотных центров. Эта корреляция приводит к выводу, что льюисовские кислотные центры необходимы для инициирования реакции крекинга путем отрыва гидрид-иона от изобутана, но нельзя также исключать возможность того, что льюисовские кислотные центры косвенным образом влияют на соседние бренstedовские кислотные центры,

усиливая их кислотность путем оттягивания электронной плотности от связи О-Н.

Для цеолитов были найдены аналогичные, но более количественные, соотношения между поверхностной кислотностью и каталитической активностью. Качественная оценка результатов нескольких исследований показывает, как применение различных методов позволяет получить информацию о природе активных центров крекинга у цеолита СаУ. При увеличении степени замещения ионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{Ca}^{2+}$  каталитическая активность начинает проявляться с того момента, когда  $\text{Ca}^{2+}$  присутствует в количестве, достаточном, чтобы заполнить все места I (16 в одной элементарной ячейке). Результат этот можно объяснить следующим образом: ионы  $\text{Ca}^{2+}$  сначала занимают преимущественно места I, и поэтому до тех пор, пока эти центры не заполнены, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  отсутствуют в большой полости на последующих стадиях активации. Как только ионы  $\text{Ca}^{2+}$  начинают появляться в местах II, откуда они входят в большие полости, ОН-группы начинают проявлять брэнстедовскую кислотность и одновременно появляется активность при крекинге кумола. Поскольку катионы  $\text{Ca}^{2+}$  в местах I не контактируют с молекулами воды, они не могут вызвать их диссоциацию с образованием структурных ОН-

следнее вызвано неустойчивостью первичного карбкатиона - необходимой стадии перегруппировки вторичного карбкатиона. Ввиду отсутствия неопентана равновесие должно рассматриваться только между н-пентаном и изо-пентаном. То же самое относится к изомерам гептана: при проведении изомеризации отсутствуют 2,2-диметилпентан, 3,3-диметилпентан, 3-этилпентан, что связано с затруднениями кинетического характера.

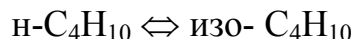
**Кинетика и механизм изомеризации парафиновых углеводородов.** Кинетика и механизм реакции изомеризации зависят от типа катализатора и условий проведения реакции. В условиях гетерогенного катализа реакция изомеризации парафинов протекает по термодинамически контролируемому механизму. Количественной оценкой кинетических параметров реакционной способности углеводородов является константа скорости превращения углеводорода в изомерный углеводород или смесь изомеров. Изучение путей этих превращений и состава промежуточных продуктов связано с изучением механизма реакции.

При осуществлении изомеризации парафиновых углеводородов на промышленных алюмоплатиновых катализаторах, промотированных фтором и хлором, металлцеолитных катализаторах, а также сверхкислотах, особенности



## 6.1. Закономерности реакции изомеризации парафиновых углеводородов

Реакции изомеризации парафиновых углеводородов являются равновесными:



Они протекают практически без изменения объема, поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры; низкие температуры благоприятствуют образованию изо-парафиновых углеводородов. Тепловой эффект реакции изомеризации невелик - от 2 до 20 кДж/моль - и мало меняется с изменением температуры. Исследованию равновесия реакций изомеризации парафиновых углеводородов посвящено значительное число работ экспериментального и расчетного характера. Наблюдаемое для некоторых углеводородов несовпадение объясняется недостаточно точным вычислением термодинамических величин. При расчете равновесных составов по значениям констант равновесия необходимо также учитывать, что на практике при протекании реакции изомеризации не всегда образуются все теоретически возможные изомеры; например, в продуктах изомеризации пентана были обнаружены только два изомера - н-пентан и изопентан (2-метилбутан); неопентан (2,2-диметилпропан) не был обнаружен. По-

групп кислотного характера. Только частично координированные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  в местах II создают электрическое поле, достаточное для диссоциации воды. Изменения интенсивности полосы, соответствующей колебаниям ОН-группы, и каталитической активности также подтверждают, что каталитическая активность связана с доступными поверхностными ОН-группами.

Эта зависимость каталитической активности от степени обмена обнаружена в случае алкилирования бензола, переалкилирования толуола и дезалкилирования кумола, так же как для изомеризации и крекинга н-гексана. Такая зависимость каталитической активности от степени обмена наблюдается для двух- и трехвалентных катионов. В отличие от этого при обмене на  $\text{NH}_4^+$  кислотность и каталитическая активность проявляются уже при очень низких степенях замещения.

Тщательное исследование природы бренstedовских и льюисовских кислотных центров и их связи с каталитической активностью показало, что для редкоземельных и щелочноземельных форм цеолита Y активность в крекинге газойля и изомеризации о-ксилола коррелируют с бренstedовской кислотностью.

Цеолит HY и его частично замещенные формы проявляют наряду с сильной кислотностью (соответствующей более чем 88% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) еще и слабую кислотность (соответствующую менее чем 3·10<sup>-4</sup>% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Слабые кислотные центры составляют около 30% общего количества и, очевидно, связаны с легко экстрагируемым алюминием. Они исчезают при удалении 1-6 атомов алюминия на одну элементарную ячейку.

Цеолиты, содержащие ионы редкоземельных элементов, имеют более широкое распределение силы кислотных центров, чем HY, причем более сильные кислотные центры появляются при более высоких степенях обмена. Некоторые группы обладают кислотностью, соответствующей H<sub>0</sub><-12,8; у HY нет групп, обладающих столь сильной кислотностью. Более сильные кислотные центры можно преимущественно удалить прокаливанием при высокой температуре и обработкой паром. Широкое распределение кислотных центров по силе указывает на различное расположение катионов, взаимодействующих с OH-группами, содержащими разные атомы кислорода. Ионы редкоземельных элементов могут увеличивать кислотность OH-групп, оттягивая электронную плотность от связи O-H.

дов обеспечивает высокий выход изо-парафиновых углеводородов.

Из разработанных процессов промышленное внедрение получили процессы изомеризации н-бутана и пентан-гексановой фракции (бутамер и пенекс) фирмы UOP в США и процесс высокотемпературной изомеризации н-пентана и пентан-гексановой фракции, разработанный во ВНИИнефтехиме.

В шестидесятых годах в UOP, British Petroleum и во ВНИИнефтехиме были разработаны модифицированные хлором алюмоплатиновые катализаторы. Процессы на этих катализаторах сочетают преимущества проведения реакции при 120-200°C, что обеспечивает благоприятное состояние химического равновесия, с возможностью осуществления процесса в рамках простой технологии в паровой фазе при давлении водорода с ограниченным применением дорогостоящей ректификации.

В 1970 г. фирмой Shell был разработан и реализован процесс изомеризации парафиновых углеводородов на металлцеолитсодержащем катализаторе. Процесс проводится при 260-370°C и парциальном давлении водорода 1.5-2.5 МПа.

хлорида алюминия в зону реакции, либо носителем для катализатора, либо его физическим состоянием.

Жидкофазный процесс фирмы Shell использовался в промышленности до недавнего времени. В этом процессе изомеризация н-бутана осуществляется на хлориде алюминия, растворенном в хлориде сурьмы. Температура процесса 65-100°C, давление 2 МПа.

Новый этап начался в 1949 г., когда был разработан процесс каталитического риформинга с широким применением бифункциональных катализаторов. Это послужило толчком для разработки процессов изомеризации парафиновых углеводородов при давлении водорода в паровой фазе, температурах 350-500°C на окисных, сульфидных катализаторах и металлах VIII группы, нанесенных на носители, обладающие кислотными свойствами - оксид алюминия, промотированный фтором, и алюмосиликаты.

Несмотря на неблагоприятные условия изомеризации при высоких температурах с точки зрения условий термодинамического равновесия, применение бифункциональных катализаторов и давления водорода способствует селективному протеканию реакции, а возможность рециркуляции не прореагировавших парафиновых углеводоро-

В настоящее время существует множество подтверждений существования в цеолитах распределения кислотных центров по силе. Это данные о кислотности, полученные как методом титрования, так и исследованием адсорбции оснований, например пиридина и аммиака.

В отличие от цеолитов, часто имеющих широкое распределение кислотных центров по силе, алюмосиликат обладает только очень сильными кислотными центрами, для которых значение  $H_0$  меньше -8 и, возможно, менее -12.

До сих пор речь шла только о кислотном характере внутренней поверхности цеолита. Не менее важно учитывать тот факт, что присутствие незкранированных катионов и заряд решетки в тонких порах создают сильные электростатические поля. По оценке Демпси, напряженность поля вблизи катионов  $Ca^{2+}$  в местах II составляет более чем 4 эВ/Å. Такие сильные поля могут вызвать поляризацию связей, о чем свидетельствует диссоциация молекул воды, адсорбированных на ионах кальция. О значительном влиянии этих полей на каталитические реакции свидетельствует тот факт, что NaY значительно более активен в крекинге н-гексана, чем алюмосиликат. Характер крекинга на NaY соответствует свободнорадикальным реакциям и требует го-

молекулярного разрыва связей С-Н и С-С с образованием свободных радикалов. Следовательно, при обсуждении каталитической активности цеолитов нельзя не учитывать влияния сильных электростатических полей внутренних полостей.

#### **4.3. Каталитический крекинг в промышленности**

Крекинг на алюмосиликатных катализаторах - один из самых много тоннажных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности. Целевым назначением процесса является получение высокооктанового бензина из вакуумных дистиллятов различных нефтей, выкипающих в пределах 300-500°C. Каталитический крекинг на цеолитсодержащих катализаторах проводят при 450-530°C под давлением, близким к атмосферному (0,07-0,3 МПа).

Кроме высокооктанового бензина на установках каталитического крекинга получают также углеводородный газ, легкий и тяжелый газойль. Углеводородный газ содержит 75-90% фракции С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub>. Его используют после отделения в процессах алкилирования, полимеризации, для производства этилена, пропилена, бутадиена, изопрена, ПАВ.

родов, связанную с ограниченным содержанием их в нефтях, основным требованием, предъявляемым к процессам изомеризации, является высокая селективность, сочетающаяся с достаточно глубоким превращением в изопарафиновые углеводороды.

**Изомеризация парафиновых углеводородов на хлориде алюминия.** Хлорид алюминия, обеспечивая термодинамически благоприятные условия протекания реакции, позволяет осуществлять ее при 50-150°C. Эта температура способствует образованию продуктов, обогащенных разветвленными изомерами. Однако наряду с бесспорными достоинствами этот катализатор обладал рядом отрицательных особенностей, усложняющих технологию процесса и эксплуатацию промышленных установок. Тем не менее, во время второй мировой войны в связи с потребностью в алкилате для приготовления высокооктанового авиационного бензина процессы изомеризации на хлориде алюминия получили развитие, в основном для изомеризации н-бутана в изобутан. Первая промышленная установка была введена фирмой Shell в 1941 г. К концу второй мировой войны в США были разработаны пять процессов изомеризации, которые отличались либо методом введения

•изо-пентан - компонент автомобильного бензина, источник увеличения ресурсов сырья в производстве изопрена;

•изо-гексаны - компоненты автомобильного бензина;

•изо-парафиновые углеводороды  $C_7-C_9$  не находят самостоятельного применения (входят в состав сырья процесса каталитического риформинга и рафинатов), изооктаны - основной компонент продукта алкилирования н-бутиленов изобутаном - также используются как эталон для определения октановых чисел автомобильных бензинов;

•изо-парафиновые углеводороды  $C_{10}-C_{18}$ , выкипающие в пределах  $200-320^\circ\text{C}$ ,

•компоненты низко застывающих дизельных топлив;

•изо-парафиновые углеводороды  $C_{18}-C_{20}$  - компоненты масел.

Различия скорости изомеризации парафиновых углеводородов с разной молекулярной массой обуславливают необходимость их отдельной переработки, при иных режимах и с использованием разных катализаторов. Учитывая относительную дефицитность парафиновых углеводо-

Бензиновую фракцию (к. к.  $195^\circ\text{C}$ ) применяют как базовый компонент автомобильного бензина. Она содержит аренов 25-40, алкенов 15-30, циклоалканов 2-10 и алканов, преимущественно изо-строения 35-60% масс. Октановое число фракции составляет 78-85 (по моторному методу).

Компоненты, выкипающие выше  $195^\circ\text{C}$ , разделяют на фракции. При работе по топливному варианту:  $195-350^\circ\text{C}$  - легкий газойль и  $>350^\circ\text{C}$  - тяжелый газойль. При работе по нефтехимическому варианту:  $195-270^\circ\text{C}$ ,  $270-420^\circ\text{C}$  и остаток  $> 420^\circ\text{C}$  Легкий газойль ( $195-350^\circ\text{C}$ ) используют как компонент дизельного топлива и в качестве разбавителя при получении мазутов. Цетановое число легкого каталитического газойля, полученного из парафинового сырья, - 45-56, из нафтено-ароматического - 25-35. Фракцию  $195-270^\circ\text{C}$  применяют как флотореагент, фракцию  $270-420^\circ\text{C}$  - как сырье для производства технического углерода. Остаточные продукты ( $>350^\circ\text{C}$  или  $> 420^\circ\text{C}$ ) используют как компоненты котельного топлива или в качестве сырья для процессов термического крекинга и коксования.

## ГЛАВА 5. РИФОРМИНГ – СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗИНА С УЛУЧШЕННЫМИ

### ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Бензины являются одним из основных видов горючего для двигателей современной техники. Автомобильные и мотоциклетные, лодочные и авиационные поршневые двигатели потребляют бензины. В настоящее время производство бензинов является одним из главных в нефтеперерабатывающей промышленности и в значительной мере определяющим развитие этой отрасли.

Развитие производства бензинов связано со стремлением улучшить основное эксплуатационное свойство топлива - детонационную стойкость бензина, оцениваемую октановым числом. Каталитический риформинг является в настоящее время наиболее распространенным методом каталитического облагораживания прямогонных бензинов. Установки каталитического риформинга имеются практически на всех отечественных и зарубежных нефтеперерабатывающих заводах.

Процесс риформинга исторически возник и утвердился в ряду важнейших процессов переработки нефти и

водороды или узкие фракции, обогащенные этими углеводородами.

Массовая доля индивидуальных парафиновых углеводородов  $C_4$ - $C_9$  в наиболее перспективных нефтях России – западносибирских - в зависимости от месторождения колеблется от 7,46 до 16,17%, в том числе парафиновых углеводородов изо-строения от 3,31 до 8,26%. Содержание углеводородов  $C_4$ - $C_{20}$  составляет около 20%. Отношение углеводородов нормального и изо-строения изменяется от 0,3 до 0,8.

В нефти Западной Сибири преобладают нормальные парафиновые углеводороды; среди разветвленных изомеров высоки концентрации метилзамещенных структур, содержание диметилзамещенных углеводородов невелико.

Изомеризация парафиновых углеводородов  $C_4$ - $C_{20}$  проводится в различных условиях, и продукты, получаемые в этих процессах, имеют различное назначение:

- изобутан используется в процессе алкилирования, для получения изобутилена в синтезе метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и в производстве изопрена;

## **Глава 6. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Рост требований к показателям качества товарных автомобильных бензинов — октановому числу, содержанию серы и фактических смол — обусловил повышенное внимание к технологии переработки низкооктановых бензиновых фракций в топлива с улучшенными характеристиками.

Одним из важнейших направлений процессов углубленной переработки нефтяного сырья является повышение содержания в продуктах, используемых в качестве моторных топлив, углеводородов изо-строения, что достигается проведением каталитической изомеризации нормальных парафинов. Применительно к индивидуальным соединениям или их смесям реакция изомеризации достаточно широко изучена, освоена в промышленном масштабе и результаты этих работ представлены в различных обзорах.

Сырьем для процессов изомеризации парафиновых углеводородов служат индивидуальные парафиновые угле-

газа в связи с повышением требований к качеству товарных бензинов как моторного топлива, и, прежде всего, их октанового числа (ОЧ). Известно, что прямогонные бензиновые фракции (н.к.-200°C) практически всех нефтей обладают низкими ОЧ - в пределах 46-56 пунктов. Это определяется их групповым углеводородным составом - преобладанием в бензинах парафиновых и нафтеновых углеводородов в различных сочетаниях. Поэтому необходимо было разработать процесс, повышающий содержание в бензинах наиболее высокооктановых компонентов - ароматических и разветвленных изопарафиновых углеводородов и исключаящий образование нежелательных непредельных соединений. Кроме производства моторного топлива, такой процесс мог бы стать потенциальным источником ароматических углеводородов - важнейшего сырья для химической промышленности.

Химические основы процесса риформинга в России были заложены еще в 1911 г. работами Н.Д. Зелинского по дегидрированию шестичленных нафтенов на платиновом и палладиевом катализаторах, а в 30-х гг. продолжены в работах Б.А. Казанского, Б.Л. Молдавского, В.И. Каржева и др., открывшими реакцию дегидроциклизации алканов на металлах платиновой группы, оксидах хрома,

молибдена и др. Великая Отечественная война задержала внедрение результатов таких исследований в России в промышленность. Однако, в то же время были проведены работы по каталитической ароматизации и риформингу бензиновых фракций под давлением водорода в работах Б.Л. Молдавского, Г.Н. Маслянского и др. На основе этих работ в 50-х гг. в России во ВНИИНП и ВНИИНефтехиме был разработан отечественный вариант процесса риформинга на алюмомолибденовом и алюмохромовом катализаторах - процесс гидроформинга.

Первые четыре установки гидроформинга на алюмомолибденовом катализаторе были запущены в США в 1940 - 41 гг., а затем в ходе войны были сооружены еще четыре установки. Они использовались для получения толуола и высокооктановых компонентов бензина. Процесс протекал под давлением водородсодержащего газа (ВСГ) для подавления образования непредельных углеводородов и закоксовывания катализатора. Типичные параметры процесса были следующими: температура 753-813К, рабочее давление 1,0 - 2,0 МПа, объемная скорость подачи сырья  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ . Из-за низкой активности и селективности катализаторов, а также вследствие отсутствия блока гидроочистки исходных бензинов катализатор быстро закоксовывался и

Применение высокооктановых бензинов способствует не только повышению топливной экономичности, но и снижению металлоемкости двигателя, увеличению его мощности и длительности межремонтного пробега автомобиля. Поэтому экономически целесообразно развивать производство автомобильных бензинов в направлении повышения их качества путем внедрения высокоэффективных вторичных процессов, в том числе и процесса каталитического риформинга. Это позволит более эффективно использовать нефтяные ресурсы.



повышения октанового числа выпускаемого риформинг-бензина. Особенно сильно это сказывается в случае переработки сырья с высоким содержанием парафиновых углеводородов. Применение регенерируемого катализатора непосредственно в установках каталитического риформинга позволило значительно снизить затраты при получении высокооктановых бензинов.

Экономическая эффективность повышения октанового числа автомобильных бензинов характеризуется данными табл. 5.4.

**Таблица 5.4**

Технико-экономические показатели автомобильных бензинов

Показатели при цене нефти 100 \$/т	Автомобильный бензин		
	А-72	А-76	АИ-93
Приведенные затраты, \$ на получение 1 т бензина на 100 т.км работы автотранспорта	154,96	157,38	164,77
	0,646	0,609	0,537
Экономический эффект на 1 т нефти, \$	-	6,28 (по сравнению с А-72)	13,93 (по сравнению с А-76)

отравлялся сернистыми соединениями. Процесс риформинга являлся периодическим с циклом риформинг-регенерация продолжительностью 9 часов; в ходе цикла риформинга для поддержания активности катализатора на постоянном уровне температуру непрерывно повышали от нижнего до верхнего предела. При работе установки на фракции с температурами кипения 103-205°C парафинонафтеновой нефти выход бензина с ОЧ 77,8 (ММ) составлял 74,4 % масс. В ходе процесса риформинга образуется углеводородный газ и он содержит значительное количество метана (22 % об.). Это указывает на большую долю непроизводительных реакций глубокого гидрокрекинга и гидрогенолиза углеводородов бензиновой фракции в присутствии Al-Co-Mo-катализатора.

Дальнейшее развитие процесса риформинга было направлено, прежде всего, на создание новых катализаторов с более высокой активностью и селективностью, сохраняющего свою первоначальную активность достаточно продолжительное время без регенерации. В 1949 г. в США фирмой UOP была сооружена первая промышленная установка каталитического риформинга бензиновой фракции на алюмоплатиновом катализаторе - платформинг. Рабочие температуры процесса поддерживались в интервале 723 -

803К, давление 1,4 - 7,0 МПа, объемная скорость подачи сырья - 1 - 6 ч<sup>-1</sup>. Блок гидроочистки сырья здесь также отсутствовал, тем не менее, межрегенерационный пробег катализатора составлял несколько месяцев. Выход бензина с ОЧ 79,8 (ММ) был заметно выше, чем в гидрокрекинге, и равнялся 88 %. Суммарный выход метана и этана в УВСГ (углеводород-водородсодержащем газе) был менее 10 % об. Таким образом, селективность алюмоплатинового катализатора в риформинге бензиновой фракции по отношению к нежелательным реакциям гидрокрекинга был в таком процессе гораздо выше. К концу 1953 г. в США работали уже 36 установок платформинга.

Первая полупромышленная установка платформинга в России была запущена в 1954 г. На ней были отрабатаны все технологические параметры процесса платформинга, после чего началось его внедрение в промышленность. Усовершенствование процесса риформинга продолжалось в основном путем ужесточения рабочих условий и разработки новых катализаторов, устойчивых к действию температуры и реакционной смеси в этих условиях. Существующие в США многочисленные разновидности риформинга (типа катформинг, гудриформинг, ультраформинг, пауэрформинг и др.), связаны скорее с патентными ограни-

литического риформинга складываются в основном из расходов на сырье, пар, воду и электроэнергию, на замену катализатора, рабочую силу, из расходов по уходу за оборудованием и на его ремонт и, наконец, на амортизацию. Основные эксплуатационные расходы при выпуске бензина с октановым числом 93 по исследовательскому методу распределяются примерно следующим образом: исходное сырье 80-85 %, энергетические расходы 8-11 % и замена (расход) катализатора около 8 %. Распределение капиталовложений следующее: около 68 % на оборудование и до 32 % на загруженный в систему катализатор.

Анализ в условиях США основных факторов при выборе схемы каталитического риформинга для выпуска бензина с октановым числом 93 по исследовательскому методу показал, что минимальные капиталовложения требуются для процесса без регенерации катализатора; минимальные эксплуатационные расходы получены при проведении регенерации в резервном реакторе в процессе ультраформинг.

По другим данным, при выпуске бензина с октановым числом 95-100 по исследовательскому методу в процессе без регенерации стоимость катализатора, вследствие необходимости его замены, резко увеличивается по мере

кооктановых фракций изучали на синтетических цеолитоалюмосиликатных катализаторах с модифицированием их поверхности алюмо- и цинкфенилсилоксанами.

При этом авторы предлагали для оптимизации работы малогабаритных заводов по переработке нефти и газа включать в их состав малогабаритную установку "КАТ-РИФАТ" и установку по ароматизации; предельных и не-предельных углеводородных газов в ароматический I концентрат.

Для интенсификации процесса атмосферного каталитического риформинга низкооктановых бензиновых фракций предлагалось вводить в реакционную смесь до 5 % масс. воздуха.

Для управления работой малогабаритных установок переработки нефти и газа авторы работы предложили кинетические модели процессов атмосферной разгонки нефтей, крекинга и атмосферного риформинга на оксидных катализаторах.

Превращение низкооктановых бензинов в высокооктановые компоненты товарных бензинов было запатентовано в патентах.

**Технико-экономические показатели процесса риформинга.** Эксплуатационные расходы в процессе ката-

чениями, чем со значительными новыми изменениями в самом процессе - катализаторах и технологии.

### **5.1. Физико-химические основы процесса риформинга**

Бензиновые фракции разных нефтей отличаются по содержанию нормальных и разветвленных парафинов, пяти- и шестичленных нафтенов, а также ароматических углеводородов. Однако распределение углеводородов в каждой из этих групп в достаточной мере постоянно. За исключением бензинов нафтеновых нефтей, производство которых весьма ограничено, среди парафинов значительно преобладают углеводороды нормального строения и монометилзамещенные структуры. Относительное содержание более разветвленных изопарафинов невелико. Нафтены представлены преимущественно гомологами циклопентана и циклогексана с одной или несколькими замещающими алкильными группами. Такой состав, при содержании 50-70 % парафинов и 5-15 % ароматических углеводородов в бензинах, обуславливает их низкую детонационную стойкость. Октановые числа бензиновых фракций, подвергаемых каталитическому риформингу, обычно не превышают 50.

Каталитический риформинг - сложный химический процесс, включающий разнообразные реакции, которые позволяют коренным образом преобразовать углеводородный состав бензиновых фракций и тем самым значительно улучшить их антидетонационные свойства.

Основой процесса служат три типа реакций:

- дегидрирование шестичленных нафтенов;
- дегидроизомеризация пятичленных нафтенов;
- ароматизация (дегидроциклизация) парафинов.

В табл. 5.1. приведены средние значения энтальпий указанных реакций.

**Таблица 5.1**

Энтальпии реакций риформинга

Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль
Дегидрирование нафтенов	+221
Изомеризация парафинов	-4,6
Изомеризация нафтенов (без раскрытия цикла)	- 15,6
Дегидроциклизация парафинов	+260
Гидрокрекинг парафинов	-56,4
Гидродециклизация нафтенов (раскрытие цикла)	-43,9

ции всех реакционных зон после риформинга смешивают для получения товарного бензина. Контактное сырье с катализатором проходит при температуре 573-753К и давлении 0,2-4,0 МПа.

Легко видеть, что в данном варианте обогащение бензиновых фракций фактически проходит в среде водородосодержащего газа, поскольку газы пиролиза обогащены водородом. Это позволяет добиться более высоких выходов высокооктанового продукта. По сведениям указанных авторов, наиболее активными являются катализаторы, цеолитная часть которых содержит ионы  $Ga^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , и дополнительно модифицированные ионами  $La^{3+}$ ,  $Pd^0$  или  $Pt^0$ .

#### 5.4. Процесс "КАТРИФАТ"

В отраслевой лаборатории "Промышленная кинетика и катализ" кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина 1989 г. проводятся исследования по разработке процесса атмосферного каталитического риформинга на оксидных катализаторах, активированных металлоорганосилоксанами [66]. Этому процессу присвоено наименование "КАТРИФАТ"- каталитический риформинг атмосферный. Процесс риформинга низ-

Дальнейшее усовершенствование этого процесса происходило по двум направлениям. Усложнялась формула катализатора, который, наряду с СВК-цеолитом типа ZSM-5 или ZSM-11, содержал такие модификаторы, как элементы I, II, III, V, VI или VIII групп периодической системы. Подвергли изменению также технологическую схему процесса. Перерабатываемое сырье предлагается предварительно фракционировать, с выделением легкой бензиновой фракции (в случае прямогонного сырья) или остаточной фракции  $>240^{\circ}\text{C}$  (в случае газоконденсата), которые направляют на пиролиз. Широкую бензиновую фракцию (выделенную из газоконденсата) или ее тяжелый остаток (выделенный из нефтяного сырья) в смеси с газами пиролиза подвергают каталитическому облагораживанию. Газообразные продукты облагораживания также направляют на пиролиз. Жидкий катализат смешивают с пироконденсатом и ректифицируют с выделением целевого продукта. В усложненном варианте, предложенном в работе, процесс проводится в нескольких реакционных зонах, после каждой из которых выделяются газообразная, легкая и тяжелая бензиновые фракции. Газы подвергаются пиролизу, а легкая бензиновая фракция в смеси с пирогазом является сырьем последующей реакционной зоны. Тяжелые фрак-

Общий тепловой эффект процесса риформинга определяется составом сырья и глубиной его превращения.

Ароматизация парафиновых углеводородов в условиях риформинга - процесс сложный, включающий ряд последовательных и параллельно идущих реакций: дегидрогенизации шестичленных нафтеннов, дегидроизомеризации пятичленных циклоалканов и дегидроциклизации алканов. Кроме этих реакций, при ароматизации парафиновых углеводородов протекают реакции гидрогенолиза, изомеризации и коксообразования.

*Дегидроциклизация нормальных парафиновых углеводородов может протекать по реакционному пути, включающему дегидрирование на металле и циклизацию на кислотном носителе. Роль катализатора в реакциях циклизации заключается в селективной подготовке из молекулы исходного углеводорода такой формы, которая способна к циклизации.*

Если парафиновый углеводород адсорбируется на поверхности металла не соседними атомами углерода, то одной из возможностей при десорбции будет образование новой C-C-связи, приводящее к пяти- ( $\text{C}_5$ -дегидроциклизация) или шестичленным ( $\text{C}_6$ -дегидроциклизация) циклическим углеводородам.

Некоторые исследователи выдвигают гипотезу о возможности реализации дегидроциклизации на единичном атоме металла. Образование ароматических углеводородов происходит по консекутивному механизму - последовательное дегидрирование до триенов с дальнейшей термической циклизацией до циклогексадиена и дегидрированием последнего в ароматический углеводород.

Казанский, Грейш и другие установили, что на неизомеризующих катализаторах ароматизация идёт по пути последовательного дегидрирования. На алюмоплатиновом катализаторе с ярко выраженной кислотной функцией эквивалентную роль играет  $C_5$ -дегидроциклизация с последующей дегидроизомеризацией. В образовании  $C_5$ -циклов принимают участие и олефины.

Протекание приведенных реакций предопределяется бифункциональным характером катализаторов риформинга. С одной стороны, они содержат металлы или несколько металлов, которые катализируют реакции гидрирования и дегидрирования. С другой стороны, носителем служит оксид алюминия, обладающий кислотными свойствами и катализирующий реакции, свойственные катализаторам кислотного типа.

Зависимости выходов и составов продуктов процесса от рабочего давления носят экстремальный характер, причем наиболее резкие изменения выхода ароматических углеводородов имеют место при повышении давления до 1 МПа. Отмечается также, что с увеличением молекулярной массы сырья и концентрации в нем нафтенов и аренов, выход бензинов с повышенным содержанием АpУ (и, следовательно, ОЧ) возрастает, или при заданном выходе катализата повышается в нем содержание ароматических углеводородов. Такая зависимость не противоречит отмеченным ранее закономерностям обычного риформинга бензиновых фракций.

В зависимости от режима работы установки межрегенерационный пробег катализатора составляет 150-300 часов. При таком режиме риформинга он выдерживает не менее 18 циклов регенерации в потоке воздуха, так что прогнозируемый срок его службы - не менее 1 года. Стабильность катализатора снижается при ужесточении параметров процесса, однако, варьируя температуру, давление и объемную скорость, можно добиваться наивысшей производительности за межрегенерационный период по бензину заданного качества.

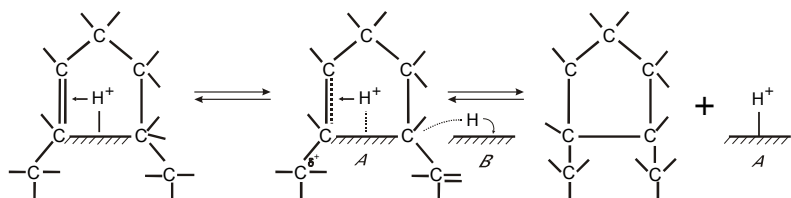
ся тот же СВК-цеолитсодержащий катализатор. Повышение температуры процесса увеличивает в катализате содержание тяжелых ароматических углеводородов, однако выход целевой фракции н.к. - 195°C при этом снижается, а выход газа и кокса - возрастает. Содержание пропана в газе медленно возрастает, а суммы бутанов - резко уменьшается. Выше  $T=633\text{K}$  происходит рост концентрации метана и этана в газе, что связано, по-видимому, с нарастанием скоростей реакций крекинга парафиновых углеводородов, являющихся, промежуточным звеном в процессе ароматизации углеводородов на СВК-цеолитах. Доля олефинов  $\text{C}_2$  -  $\text{C}_4$  в газе незначительна и практически не меняется с повышением температуры. Состав ароматической фракции изменяется в довольно значительном интервале при повышении температуры процесса, но иначе, чем это имело место при цеоформинге газоконденсатов, и определяется типом перерабатываемого сырья. Авторы полагают, что выходы различных ароматических углеводородов зависят от состава исходной углеводородной фракции и сложных кинетических соотношений между скоростями реакций ароматизации и последующего (или параллельного) алкилирования и dealкилирования аренов.

Поскольку скорость дегидрирования парафинов до олефинов на платине велика, лимитирующей стадией бифункциональной реакции дегидроциклизации должна быть циклизация олефина на кислотных центрах алюмоплатинового катализатора. Поэтому увеличение кислотности алюмоплатинового катализатора, а следовательно, и содержания в нем галогена, должно способствовать увеличению скорости ароматизации парафинов.

Циклизация олефинов протекает на кислотных центрах оксида алюминия, однако, механизм реакции пока еще не установлен. Предполагают, что более предпочтительным представляется механизм реакции, который учитывает наличие в оксиде алюминия не только кислотных, но и основных центров. Реакция циклизации протекает по согласованному механизму, включающему протонирование двойной связи кислотным центром и одновременный отрыв протона от атома углерода в цепи под влиянием основного центра. Образование цикла происходит в результате взаимодействия двух полярных центров (А - кислотный центр, В - основной центр).

Скорость дегидроциклизации парафинового углеводорода возрастает с увеличением размеров молекулы, и

скорость ароматизации н-октана примерно в 2,5 раза выше, чем н-гексана.



В результате сравнительного изучения кинетики ароматизации н-гексана и метилциклопентана на алюмоплатиновом и алюмоплатинорениевом катализаторах показано, что ароматизация н-гексана на Pt, Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - катализаторе протекает в основном путем последовательного дегидрирования и лишь частично через стадию C<sub>5</sub>- дегидроциклизации.

Таким образом, реакция ароматизации н-гексана может осуществляться по следующим маршрутам: 1,6-циклизация с последующим дегидрированием; 1,5-циклизация с последующим расширением цикла; дегидрирование до полиенов с последующей циклизацией.

Изомеризация углеводородов - другой тип реакций, характерных для каталитического риформинга. Наряду с изомеризацией пятичленных и шестичленных нафтенных углеводородов подвергаются как парафины, так и ароматические углеводороды.

жание н-C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> - падает или проходит через минимум. При температурах >653К н-парафины C<sub>8+</sub> практически отсутствуют. В отличие от данных работы, в работе показано, что распределение углеводородов в ароматической фракции при повышении температуры от 572 до 733К меняется иным образом. Значительно возрастает выход толуола, в меньшей степени - бензола и о-ксилола, содержание м-, п-ксилолов и этилбензола в риформате слабо снижается, этилтолуола - падает сильно, а выход высших ароматических проходит через максимум при T=623-673К. Это объясняется, вероятно, преобладанием в газоконденсатном сырье изо-парафинов C<sub>6</sub> - C<sub>8</sub> и нафтенных C<sub>6</sub> - C<sub>7</sub>, а также более низкой температурой процесса.

На исследованных катализаторах проходит также расщепление сернистых соединений с образованием углеводородов и сероводорода без заметного падения активности.

Цеоформинг прямогонных бензиновых фракций также имеет ряд своих особенностей. В работе исследовали превращение фракций, выкипающих в температурном интервале н.к. - 175°C и 85-180°C, при температурах опытов 593-713К, давлениях 0,2-4,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 2,0 ч<sup>-1</sup>. Для процесса риформинга использовал-



держание аренов. Помимо этого, в составе фракции n-парафинов возрастает доля алканов C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, а C<sub>7+</sub> - снижается. Для уренгойского газоконденсата снижение содержания C<sub>7+</sub> -углеводородов в риформате при атмосферном давлении процесса составляет 1,3 раза, а при P=2,0 МПа - в 1,9 раза. За счет такого перераспределения углеводородов дополнительно возрастает ОЧ катализата. Опыт показывает, что полученные при риформинге бензиновые фракции с содержанием в них ароматических углеводородов 30-35 % масс. соответствуют по антидетонационной стойкости бензину А-76, а при содержании АрУ 55 – 60 % - бензину АИ-93. Выход целевого продукта с ОЧ 76 (ММ) из фракции 58-140°С уренгойского газоконденсата в результате ее риформинга при температуре 65 К и давлении 2,0 МПа составляет 85,3 % масс. Для получения бензина с ОЧ 93 (ИМ) температура процесса должна быть повышена до 693-723К. В получаемом катализате преобладают изопарафиновые и ароматические углеводороды.

Повышение рабочего давления процесса от 0,5 до 2,0 МПа в основном влияет на состав фракции парафинов. В зависимости от температуры риформинга бензиновой фракции содержание n-пентана в риформате повышается или проходит через максимум, а затем снижается, а содер-

Существенную роль в процессе играют реакции гидрокрекинга. Гидрокрекинг парафинов, содержащихся в бензиновых фракциях, сопровождается газообразованием, что ухудшает селективность процесса. С другой стороны, аналогичная реакция гидродеалкилирования алкилбензолов позволяет увеличить выход низкомолекулярных гомологов бензола, которые представляют наибольший практический интерес.

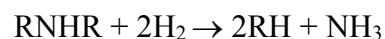
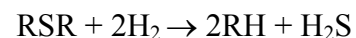
Элементарные стадии ряда приведенных реакций предопределяются бифункциональным характером катализаторов риформинга. С одной стороны, они содержат один металл (платину) или несколько металлов (платину и рений, или платину и иридий), которые катализируют реакции гидрирования и дегидрирования. С другой стороны, носителем служит промотированный галогенами оксид алюминия, обладающий кислотными свойствами и катализирующий реакции, свойственные катализаторам кислотного типа. Поэтому разные элементарные стадии реакции могут протекать на различных участках поверхности катализатора: металлических или кислотных.

Образующиеся при дегидрировании непредельные углеводороды (олефины, циклоолефины и др.) могут превращаться в более высокомолекулярные соединения и тем

самым способствовать образованию кокса на катализаторе, а следовательно, его дезактивации.

Сырье каталитического риформинга обычно подвергают гидрогенизационной очистке, после чего в нем остается крайне незначительное количество примесей, в частности серо- и азотосодержащих соединений, являющихся каталитическими ядами. В условиях каталитического риформинга они подвергаются гидрогенолизу с отщеплением сероводорода и аммиака.

Например:



## 5.2. Условия каталитического риформинга и основные модификации процесса

Каталитический риформинг - один из крупнотоннажных процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности. Суммарная мощность каталитического риформинга шести наиболее развитых стран составляет ~270 млн. т/год по сырью.

При классификации различных модификаций каталитического риформинга за основу принимают систему окислительной регенерации катализаторов. Наиболее широкое применение нашли процессы риформинга со стацио-

гидродеалкилирования высших алкиларенов при повышенных температурах.

Предложен и исследован процесс переработки бензиновых фракций различного происхождения в высокооктановое топливо также без дополнительного ввода в реакционную смесь водорода, названный авторами цеоформингом. Катализаторы для этого процесса содержали СВК-цеолит без добавок к ним благородных металлов. Процесс риформинга на СВК-цеолитах использует сырье без предварительной его гидроочистки, не требует сложного компрессорного оборудования для обеспечения циркуляции ВСГ (водородсодержащего газа), не требует осушки сырья.

Риформинг газоконденсатного сырья в интервале давлений 0,1-2 МПа, при температурах 573-723К и объемной скорости подачи сырья 2,0 ч<sup>-1</sup> показал, что независимо от температуры конца кипения бензиновой фракции, температура конца кипения катализата равна 513-623К, и ее величина зависит только от режима работы катализатора. Остаток после отгона от катализата фракции н.к. - 180°C обычно составлял 2-10 % масс. С повышением температуры риформинга бензиновых фракций, полученных из сырья различных месторождений, в катализате уменьшается содержание n- и изо-парафинов, цикланов и возрастает со-

ских углеводородов в риформате растет с 9,2 до 15,2 % масс., содержание н-парафинов снижается, а изо-парафинов и нафтенов почти не изменяется. Авторы работы полагают, что в этих условиях проходят такие реакции, как дегидрирование нафтеновых УВ с одновременной изомеризацией н-парафиновых и циклизацией изопарафиновых углеводородов в нафтены. Протекают также реакции глубокого обессеривания бензина за счет появления в ходе реакции водорода. После 100 ч работы такого катализатора содержание кокса на нем достигает 0,7 -3,5 % масс.

Весьма эффективным оказался процесс ароматизации фракции газового конденсата, содержащей 40 % масс. пропана, 40 % масс. бутанов и 20 % масс. C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub>, при температурах 773-853К, давлении 0,5 МПа и объемной скорости подачи газообразного сырья 667 ч<sup>-1</sup>. При этих условиях получен катализат, который содержит до 99 % масс. ароматических углеводородов, причем с повышением температуры в нем растет содержание бензола и снижается выход аренов C<sub>8</sub>. Выход толуола с изменением температуры практически не меняется. Вероятно, в этих условиях наряду с углублением реакций крекинга и образования олефинов C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> протекают реакции олигомеризации олефинов и их циклизации до бензола, а также нарастают процессы

Таблица 5.2

Зарубежные процессы каталитического риформинга

Процесс, фирма	Тип установок	Число установок	Суммарная мощность, тыс. м <sup>3</sup> /раб.сут	Удел. капиталовложения, тыс. \$/м <sup>3</sup>	Энергозатраты на 1 м <sup>3</sup> сут. мощности		
					Электроэнергия, кВтч	топливо, МДж	Охл. вода, м <sup>3</sup>
Платформинг, UOP	Полурегенеративный	420	-	-	-	-	-
Платформинг, UOP	Непрерывная регенерация	80	-	-	-	-	-
Гудриформинг, Houdry	Полурегенеративный	-	40	4,6	24	2,1	4,8
Ультраформинг, Standard Oil Co	Циклический	39	84	4,4-6,3	12-31	1,5-2,0	1,0-1,7
Паэрформинг, Exxon Research and Engineering Co	Полурегенеративный или циклический	95	223	2,4-4,4	19-38	1,3-2,1	0,2-1,7
Каталитический риформинг, магнаформинг, Engelhard Industries	Полурегенеративный	155	286	5,7-8,5	44	1,6	3,6

нарным слоем катализатора, для которых условия процесса выбраны таким образом, чтобы обеспечить длительность межрегенерационного цикла 0,5-1 год и более.

В таблице 5.2 приведены сведения о промышленном использовании процессов риформинга, разработанных зарубежными фирмами. Капиталовложения и энергозатраты приведены применительно к современным установкам большой единичной мощности и в большинстве случаев не включают затраты на гидроочистку сырья.

Внедрение процесса каталитического риформинга в России началось со строительства в 1955 г. опытных установок. В 1962-1963 гг. на ряде заводов были введены в строй первые промышленные установки типа Л-35-5 и Л-35-6.

Совершенствование процесса каталитического риформинга прежде всего связано с повышением эффективности применяемых катализаторов. Свойства катализаторов в значительной мере предупредили технологию риформинга. Одновременно происходило совершенствование аппаратного оформления процесса.

На первом этапе развития процесса каталитического риформинга широко применялись алюмоплатиновые катализаторы на основе фторированного оксида алюминия

что термин "безводородный" означает всего лишь отсутствие внешнего ввода водорода. В ходе процесса риформинга в системе всегда присутствует водород, образующийся за счет реакций дегидрирования и ароматизации углеводородов.

В температурном интервале 573-698К при атмосферном давлении выход жидкого катализата при риформинге пропана составляет 83,9-69,8 % при содержании в нем ароматических углеводородов 4,4 - 25,1 %. Повышение давления до 0,5 МПа и температуры до 793-823К приводит к росту содержания в катализате аренов до 97 % масс., однако выход катализата при риформинге снижается до 52,5 % масс. В газе содержится 40-50 % масс. этана и до 2,5 % масс. бутанов. Как отмечалось выше, ароматизация пропана сопровождается реакциями крекинга и олигомеризации олефинов, что отражается на составе УВ газа. С повышением объемной скорости подачи пропана с 570 до 1285 ч<sup>-1</sup> в процессе его ароматизации при 823К глубина крекинга снижается, но увеличивается выход алканов C<sup>+5</sup> и жидкого катализата. Облагораживание прямогонной бензиновой фракции, выкипающей в температурном интервале 70-170°C проходит по особым закономерностям. При возрастании температуры с 573 до 698К содержание ароматиче-

олефинам в углеводородном газе проходит через максимум при 648 - 698К.

Отметим, что при продолжительности опыта 60 мин. отложение кокса на катализаторе практически не зависит от температуры и составляет 1,9 - 2,4 % масс. в расчете на сырье. Увеличение объемной скорости подачи сырья с  $1 \text{ ч}^{-1}$  до  $8 \text{ ч}^{-1}$  при 698К приводит к возрастанию выхода жидкого катализата до 85 %. Выход кокса снижается до 0,5 % масс., а выход ароматических углеводородов линейно снижается. Если использовать СВК-цеолитсодержащий катализатор, модифицированный цинком, то при  $T=773\text{K}$  и объемной скорости  $V=1 \text{ ч}^{-1}$  происходит полная ароматизация бензиновой фракции. При риформинге бензиновой фракции прямой гонки на оксидном катализаторе эти результаты почти в два раза ниже. Такое отличие в ароматизирующей активности катализаторов можно объяснить высокой скоростью ароматизации олефинов на СВК-цеолитах вследствие наличия ситового эффекта в цеолитах.

Процесс безводородного облагораживания бензиновых прямогонных и газоконденсатных, а также газообразных фракций при атмосферном или повышенном (до 0,5 МПа) давлении на СВК-цеолитсодержащих катализаторах разрабатывается А.А. Каменским с соавторами. Заметим,

(АП-56). На установках риформинга не была предусмотрена очистка сырья от серы и других каталитических ядов. Для снижения отравляющего действия серы на катализатор, образующийся в процессе риформинга, сероводород абсорбировался из циркулирующего газа раствором моноэтаноламина, последующая осушка газа проводилась абсорбцией влаги диэтиленгликолем.

Переход к переработке гидроочищенного сырья (сооружение блоков типа Л-24/300 для установок Л-35-5 и Л-35-6, ввод в действие установок Л-35-11/300 и Л-35-11/600 с блоками гидроочистки) привел к резкому снижению в нем контактных ядов, особенно серы, что позволило вовлечь в реакцию дегидроциклизации парафины и повысить октановые числа риформатов до 76-80.

Ниже приведена типовая схема отечественной установки каталитического риформинга типа Л-35-11/600 мощностью 600 т/год. Ввиду высокой чувствительности платинового катализатора к присутствию серы, азота и других вредных компонентов в сырье блоку риформинга предшествует блок гидроочистки.

Сырье, подаваемое насосом, смешивается после компрессора с водородосодержащим газом, циркулирующим в блоке гидроочистки. Смесь сырья и водородосодер-

жащего газа подогревается в теплообменниках и первой секции печи (до  $\sim 330^{\circ}\text{C}$ ) и входит в реактор гидроочистки.

В процессе гидроочистки сернистые соединения бензина превращаются в сероводород. Одновременно происходит частичное разложение сырья, и смесь очищенного сырья, циркуляционного газа, сероводорода и продуктов разложения, охладившись в системе регенерации тепла и конденсаторе-холодильнике, поступает в газосепаратор. Здесь из бензина отделяется газ, который далее в колонне очистки освобождается от сероводорода и углеводородного газа в стабилизационной колонне и после этого насосом направляется в блок риформинга.

Реакторный блок риформинга представлен четырьмя реакторами и тремя секциями печи. Поскольку риформинг протекает со значительным эндотермическим тепловым эффектом, необходим подогрев не только первичного сырья, но и продукта его частичного превращения. Для повышения парциального давления водорода в блоке риформинга также применяется циркуляция водородосодержащего газа, подаваемого на смешение с сырьем компрессором.

Смесь гидроочищенного сырья и водородосодержащего газа, пройдя систему теплообменников и вторую

спективность такого типа риформинга. Так, при переработке фракции  $35-180^{\circ}\text{C}$  термического крекинга с содержанием непредельных 41 % масс. и ароматических 12 % масс. при объемной скорости подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$  ароматизация парафиновых углеводородов проходит уже при 573К.

При этом отмечается линейный рост содержания ароматических углеводородов в катализате во всем интервале температур риформинга, достигая почти 90 % масс. при 773К с одновременным резким снижением концентрации олефинов в риформате, выход которых при 673К практически приближается к нулю. Судя по зависимости выхода парафино-нафтеновых углеводородов, это превращение идет по двум путям: гидрирование непредельных углеводородов за счет диспропорционирования их до парафинов и коксообразных продуктов, и дегидрирование парафинов и циклизация олефинов до аренов. При повышении температуры атмосферного риформинга до 773К выход жидкого катализата снижается с 90-92 % до 45-47 % масс. с одновременным возрастанием выхода углеводородного газа до 50-52 % масс. В углеводородных газах увеличивалось содержание олефинов  $\text{C}_2 - \text{C}_4$ , метана и водорода в расчете на сырье. Концентрация изобутана и отношение парафинов к

### 5.3. Безводородный риформинг

Как следует из анализа приведенных выше данных, постоянной тенденцией развития процесса каталитического риформинга является снижение рабочего давления УВСГ даже путем усложнения технологической схемы и перехода к непрерывной регенерации катализатора. При этом резко повышается селективность основных реакций ароматизации, а затраты окупаются значительным увеличением содержания ароматических углеводородов в катализате. В последние годы развивается безводородный риформинг бензинов в присутствии цеолитных катализаторов. Предельный случай проведения риформинга под атмосферным давлением в безводородной среде может позволить повысить пожаро- и взрывобезопасность установок. Кроме того, приемлемый выход аренов можно было бы поддерживать при существенно более низких температурах риформинга бензиновых фракций. Наиболее значительное препятствие на этом пути - быстрая дезактивация катализатора вследствие накопления кокса.

Цикл исследований процесса ароматизации олефинсодержащих бензинов термических процессов на катализаторах, включающих СВК-цеолиты, при атмосферном давлении и без ввода водорода извне показал высокую пер-

секцию печи, входит в первый реактор с температурой  $\sim 500^\circ\text{C}$ . В первом реакторе превращается большая часть сырья (главным образом нефтяные углеводороды), что сопровождается падением температуры в реакторе. Ввиду того, что скорость реакции в результате снижения температуры уменьшается, смесь не прореагировавшего сырья с продуктами реакции вновь возвращается в печь (в третью ее секцию), далее поступает во второй реактор риформинга, снова возвращается в печь (в четвертую секцию) и, наконец, двумя параллельными потоками проходит в третий и четвертый реакторы.

Дегидроциклизация парафиновых углеводородов и гидрокрекинг протекают значительно медленнее и в более жестком режиме, чем дегидрогенизация нафтенев. Поэтому целесообразно распределять катализатор по реакторам неравномерно, загружая большую его часть в последние по ходу сырья реакторы. Обычно платиновый катализатор распределяется между 1, 2 и 3-4 реакторами в соотношении, равном 1:2:4. Из этих же соображений температуры промежуточного нагрева частично превращенного сырья в 3- и 4-й секциях печи несколько выше, чем исходного.

Конечные продукты реакции, пройдя теплообменники и холодильники, поступают в газосепаратор высокого

давления для выделения водородосодержащего газа. Постоянный объем газа возвращается после осушки на цеолитах в адсорберах в систему циркуляции. Избыток газа обычно используется на заводе для гидроочистки нефтепродуктов, в частности на блоке гидроочистки описываемой установки.

Катализат из газосепаратора высокого давления перетекает в газосепаратор низкого давления, где выделяется часть сухого газа. Стабилизация катализата завершается во фракционирующем адсорбере и стабилизационной колонне, с верха которых уходят соответственно легкие и тяжелые компоненты газа. С низа колонны выводится стабильный катализат. Низ колонны и адсорбера обогревается за счет циркуляции части нижних продуктов через печь.

Второй этап развития процесса риформинга связан с применением хлорсодержащего алюмоплатинового катализатора АП-64 и использованием ряда новых технологических приемов: а) ужесточение требований к предварительной гидроочистке сырья; б) нормирование концентрации водяных паров в зоне реакции путем отпарки гидроочищенного сырья и осушки циркулирующего газа на цеолитах; в) подача небольших количеств хлорорганических соединений в зону реакции; г) снижение рабочего давления.

снижения аномально высокой крекирующей способности алюмоплатиновых и полиметаллических катализаторов на начальном этапе проведения процесса риформинга бензиновой фракции путем их частичного осернения. Кроме того, катализатор Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без осернения обладает существенно меньшим откликом по выходу ароматических углеводородов на повышение температуры. Если при T=748K содержание аренов в катализате для необработанного катализатора равно 78 % масс., а для осерненного катализатора – 63 % масс., то уже при T=773K эти характеристики для двух типов катализатора совпадают, и при дальнейшем повышении температуры риформинга осерненный катализатор обладает более высокой селективностью. Можно отметить еще одну интересную особенность в работе указанных катализаторов. Зависимость содержания ароматических углеводородов в катализате от температуры для свежего осерненного катализатора и осерненного после накопления около 1% кокса очень близки между собою. Это отражает повышение устойчивости частично дезактивированного катализатора к отравлению сернистыми соединениями.



торов. От модификатора зависит также природа предшественников кокса и как следствие - вид дезактивации катализаторов: необратимая для монометаллических и частично обратимая - для полиметаллических. Авторы работы на примере систем Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) и Pd-Cr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) в реакции ароматизации гексена-1 показали, что после отложения кокса в каталитической системе (II) он легко удаляется с поверхности катализатора обработкой водородом (P=0,1 МПа, T=813К) и катализатор восстанавливает свою первоначальную активность. Напротив, в случае системы (I) такая обработка не влияет на активность катализатора. Анализ показал, что при содержании кокса в пределах 1% , отношение C:H в его составе для биметаллического катализатора в 1,5 раза выше, чем для монометаллического.

Центры, ответственные за протекание лимитирующих стадий различных реакций, обладают неодинаковой чувствительностью к дезактивации их сернистыми соединениями. Селективное отравление платиновых центров катализатора Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тиофеном в реакциях превращения гексана и гептана приводит к уменьшению его активности и селективности по всем продуктам, исключая изопарафины, выход которых резко возрастает с ростом содержания тиофена в сырье. Эту зависимость можно использовать для

При переводе установок на новые катализаторы были усилены узлы отпарки гидрогенизата, установлены адсорберы с цеолитами для осушки циркуляционного газа блоков риформинга, смонтированы дозировочные насосы для подачи хлорорганических соединений в реакторы.

Использование промотированных хлором катализаторов и изменения технологии процесса позволили производить риформат с октановым числом 95.

Тенденция к укрупнению привела к созданию и широкому промышленному использованию установки каталитического риформинга Л-35-11/1000 мощностью по сырью 1 млн. т/год.

Третий этап развития процесса каталитического риформинга связан с применением высокостабильных полиметаллических катализаторов серии КР.

Высокая стабильность полиметаллических катализаторов и хорошая регенерационная способность обеспечивают большие сроки их службы. Преимущества полиметаллических катализаторов были в значительной мере использованы на вошедших в эксплуатацию установках ЛЧ-35-11/1000.

При переводе действующих установок риформинга на полиметаллические катализаторы серии КР технико-

экономические показатели их работы повышаются, чему способствует ряд факторов. Стоимость полиметаллических катализаторов ниже стоимости монометаллических вследствие более низкого содержания платины. Высокая стабильность полиметаллических катализаторов обеспечивает более длительный межрегенерационный период их работы, в частности в жестких условиях процесса; она позволяет также осуществлять процесс при более низких давлениях, не опасаясь быстрого закоксовывания катализатора, что обеспечивает увеличение выходов целевых продуктов реакции (в том числе бензина риформинга). Селективность полиметаллических катализаторов, вследствие высокой их стабильности, снижается значительно медленнее, чем селективность катализаторов монометаллических. Поэтому выход целевых продуктов риформинга за весь реакционный период выше при работе на полиметаллических катализаторах.

Основными параметрами режима риформинга, от которых зависят выход и состав высокооктановых бензиновых фракций - компонентов товарных бензинов, являются объемная скорость подачи сырья, температура, давление и кратность циркуляции УВСГ в системе. Значения этих параметров изменяются в зависимости от типа сырья, при-

совании также значительно изменяется. Хотя основные реакции риформинга (дегидрирование нафтендов, дегидроциклизация и изомеризация парафинов) протекают лишь при одновременном присутствии Pt и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , их лимитирующие стадии определяются различными активными центрами. Вследствие этого селективность бифункциональных катализаторов изменяется по различным реакциям в процессе коксообразования. Поскольку константы скоростей отмеченных выше реакций отличаются на 2-3 порядка, то в наибольшей мере дезактивация активных центров сказывается на наиболее медленной реакции - ароматизации парафинов. Лимитирующая стадия дегидрирования нафтендов протекает на металлических центрах, а они дезактивируются на порядок быстрее, чем  $[\text{AlO}_4]$ -центры  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В итоге скорости разных реакций постепенно выравниваются в ходе накопления кокса на катализаторе, а дегидрирование нафтендов переходит из диффузионной области во внешнекинетическую. В промышленных условиях изменение селективности катализаторов отмечается заметным понижением перепада температуры в первом реакторе.

Распределение кокса между центрами Pt и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  зависит от размера частиц Pt<sup>0</sup> (по-видимому, также от соотношения Pt<sup>0</sup>Pt<sup>σ+</sup>), природы модификатора и других фак-

компрессор УВСГ (углеводород-водородсодержащего газа) и расход топлива для подогрева газа.

**Влияние продолжительности работы катализатора.** Изменение активности и селективности катализатора в зависимости от времени непрерывной работы катализатора показывает, что после начального непродолжительного периода быстрого спада активности устанавливается участок медленного, монотонного, практически линейного снижения активности, что связано с медленной дезактивацией катализатора из-за его закоксовывания. При проведении риформинга фракции 62 -105°C на полиметаллическом катализаторе, с поддержанием концентрации ароматических углеводородов в бензине-риформате на уровне 70%, путем линейного повышения температуры, получена линейная зависимость выхода катализата от АТ.

Очевидно, что большую часть времени катализатор в реакторе работает в закоксованном состоянии, и это необходимо учитывать при изучении его функционирования в процессе риформинга. Простой анализ многочисленных результатов показывает, что подавляющее количество кокса образуется на поверхности носителя, а не на металлической фазе, однако соотношение активных центров, связанных с нанесенным металлом и с носителем, при кок-

меняемого катализатора и времени его работы после очередной регенерации, а также от целевого назначения процесса - выработки компонентов моторного топлива или ароматических углеводородов. Величины большинства показателей закладываются при проектировании установок риформинга, и в процессе эксплуатации обычно варьируется лишь температура для компенсации потери активности катализатора со временем. Все отмеченные параметры в той или иной степени взаимосвязаны и в конечном итоге определяются особенностями протекающих в ходе процесса реакций. В теории гетерогенно-каталитических реакций обычным подходом для повышения эффективности химической реакции любого типа является перевод ее из диффузионной в кинетическую область. Однако для сложного процесса, каким является процесс риформинга бензиновой фракции, задача оптимизации режимных параметров работы установки осложняется не только наличием многочисленных реакций как целевых, так и побочных, но и сложностью самого критерия оптимизации. Задача заключается как в разработке способов повышения выхода бензина и его ОЧ, так и в сохранении продолжительности работы катализатора без регенерации, т.е. поддержании коксообразования на катализаторе на низком уровне. В промышлен-

ных условиях обычно ориентируются на экспериментально установленные зависимости целевых функций от параметров риформинга для различных видов сырья и катализаторов.

**Объемная скорость** подачи сырья определяет время контакта молекул реагирующих веществ с катализатором, его активными центрами и влияет прежде всего на стадии процесса, протекающие во внешнедиффузионной области. При малом времени контакта (высокой объемной скорости) полностью протекают лишь быстрые (коротко-стадийные) реакции - дегидрирование нафтендов, изомеризация n-парафинов. Выход бензина-риформата в этом случае увеличивается, однако ОЧ его сравнительно невысокое из-за малого содержания в нем ароматических углеводородов. Понижение объемной скорости подачи сырья на слой катализатора приводит к увеличению выхода продуктов многостадийной реакции дегидроциклизации парафинов, а также гидрокрекинга и гидрогенолиза. Выход бензина при этом уменьшается за счет возрастания доли побочных реакций, но увеличивается его ОЧ вследствие роста содержания АрУ и изомерных ПУ. Увеличивается также выход газов и закоксованность катализатора, что снижает его активность и селективность. В результате действия двух про-

2,5 до 0,5 МПа. Отмечается также значительное утяжеление состава УВСГ - при снижении давления с 2,5 до 0,5 МПа содержание суммы метана и этана падает с 75,8 до 44,4 % мол. Наиболее сильно понижение давления в реакторе влияет на селективность катализатора для реакции ароматизации парафинов. Риформинг фракции 85-180°C парафиновой нефти под давлением 1,5 МПа на катализаторе КР-106 показал, что уже при  $T=763K$  доля ароматических углеводородов, полученных из парафинов, составляет 55% масс., а при 783K - достигает 59 % масс. Наблюдаются также высокие перепады температур в последней ступени и по реакторному блоку в целом, что указывает на необходимость увеличения числа реакторов свыше трех.

Ранее уже отмечалось, что на установках с неподвижным слоем катализатора рабочее давление не может быть менее 1,0 МПа из-за недопустимо быстрой закоксованности катализатора. Минимальная кратность циркуляции ВСГ равна в этом случае 1100 - 1200  $\text{нм}^3/\text{м}^3$  сырья, что соответствует отношению  $\text{H}_2:\text{сырье}=6,5-7,5$ . Понижение или повышение кратности циркуляции ВСГ действует таким же образом, что и изменение рабочего давления. Однако возрастание этого параметра увеличивает нагрузку на

нолиза, что приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и снижению выхода жидкой фракции и водорода. Выбор значений этих двух параметров является компромиссом, в значительной мере зависящим от стабильности и селективности применяемых катализаторов, а также типа установки.

Рассмотрим подробно влияние рабочего давления на выход и ОЧ катализата при риформинге широкой бензиновой фракции (92-172°C) газового конденсата на катализаторе КР-108. Объемная скорость подачи сырья  $1,5 \text{ ч}^{-1}$  кратность циркуляции УВСГ -  $1200 \text{ нм}^3/\text{м}^3$  сырья, температура 733 - 783 К.

При снижении давления с 2,5 до 1,5 МПа, выход бензина с ОЧ 95 повышается на 5,4% масс, а с 1,5 до 0,5 МПа - еще на 5,8%. При этом выход водорода растет соответственно на 0,6 и 0,8% масс. При повышении жесткости условий процесса платформинга рост селективности катализатора еще более заметен.

Для получения бензиновой фракции с ОЧ 100 снижение давления с 1,5 до 0,5 МПа приводит к увеличению выхода риформата с 75 до 83,6 % масс, а выхода водорода - с 2,1 до 3 % масс. Концентрация водорода в УВСГ для ОЧ 95 возрастает с 70 до 88 % мол. при снижении давления с

тивоположных факторов зависимость выхода аренов от объемной скорости носит экстремальный характер.

На установках риформинга бензиновой фракции с неподвижным слоем катализатора при использовании катализаторов типа АП-64 и КР объемная скорость составляет  $1,2-1,5 \text{ ч}^{-1}$ , увеличиваясь до  $2,0 \text{ ч}^{-1}$  на установках с непрерывной регенерацией катализатора. На установках риформинга при переходе на цеолитсодержащие катализаторы с высокой ароматизирующей и изомеризирующей активностью объемная скорость подачи сырья достигает значений  $3,0-7,5 \text{ ч}^{-1}$ . В эксплуатационных условиях работы установки объемная скорость несколько возрастает по ходу потока сырья от первого до последнего реактора. При загрузке различных типов катализаторов в реакторы объемная скорость в каждом реакторе зависит от преимущественного характера действия катализатора и его активности.

Вывод процесса из внешнедиффузионной во внешнекинетическую область достигается не только увеличением объемной скорости подачи сырья, но и уменьшением размера зерен катализатора. В этом случае предпочтительно использовать реакторы с радиальным вводом сырья, как имеющие меньшее гидравлическое сопротивление.

**Влияние температуры процесса.** Температура является важнейшим фактором влияния на скорость процесса риформинга. Известно, что повышение температуры на  $10^\circ$  повышает скорость реакции в 2-4 раза, в то время как скорость диффузии увеличивается всего лишь в 1,1-1,3 раза. В температурных условиях риформинга (723-803К) реакции дегидрирования нафтенов, как обладающие наименьшей энергией активации (для циклогексана на алюмоплатиновом катализаторе она равна 75,73 кДж/моль), протекают уже в диффузионной области; в то время как вторая целевая реакция - дегидроциклизация парафинов - все еще в кинетической области. Поэтому повышение температуры в указанных пределах приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов в основном за счет ароматизации парафинов. Однако при этом так же быстро растут скорости гидрокрекинга и гидрогенолиза углеводородов, что приводит к снижению выхода жидкого катализата и нарастанию газо- и коксообразования.

Очевидно, что для поддержания на одном уровне ОЧ катализата процесс риформинга нафтенового сырья может проводиться при начальных температурах 723-733К, а для парафинового сырья - 753-763К. В любом случае температуру процесса не следует поднимать выше 803К,

на активных центрах катализатора (по-видимому, ответственных в первую очередь за крекирующие свойства). Тяжелая часть ароматической добавки, особенно бициклических, при этом подвергается гидрокрекингу и гидродеалкилированию с образованием бензола, толуола, ксилолов и фракции  $C_9$ .

**Отношение  $H_2$ :сырье.** Указанное отношение определяется двумя факторами: давлением в системе (точнее, парциальным давлением водорода) и кратностью циркуляции УВСГ. Как уже отмечалось выше, реакции ароматизации (дегидрирование нафтенов и дегидроциклизация парафинов) протекают с выделением значительного количества водорода (3-4 моля  $H_2$  на моль сырья). Поэтому увеличение отношения  $H_2$  к сырью будет уменьшать селективность процесса по целевым реакциям. С другой стороны, протекающие побочные реакции типа крекинга требуют поддержания высокого парциального давления водорода в реакторе для гидрирования ненасыщенных осколков молекул, чтобы избежать отложения продуктов уплотнения на катализаторе в форме кокса.

Поскольку в этом случае идет поглощение водорода, то увеличение давления и кратности циркуляции УВСГ будет способствовать ускорению гидрокрекинга и гидроге-

**Таблица 5.3**

Физико-химические свойства фракций, выделенных из нефтей разных месторождений

Показатели	Нефть					
	1	2	3	4	5	6
Углеводородный состав, % масс.; ароматические	14	12	9	13	11	11
нафтеновые	20	28	31	28	35	38
парафиновые	66	60	60	59	54	51
Выход, % масс: катализата	84,0	86,3	86,8	87,0	88,0	90,5
водорода	1,9	2,2	2,4	2,1	2,3	2,5
Содержание ароматических углеводородов в катализате, % масс	69	67	68	68	68	67
ОЧ катализата (ИМ)	95,0	95,0	95,0	95,0	95,2	95,4
<b>Концентрация водорода в ВСГ, % об</b>	80	82	87	90	89	90

Образцы нефтей: 1 - киркукская, 2 - ромашкинская, 3 - ухтинская, 4 - самотлорская, 5 - нижневартовская, 6 - смесь шаимской и грозненской.

снижается выход сухого газа и повышается концентрация водорода в УВСГ. Уменьшается перепад температур в реакторах. Высказывается предположение, что для такого типа сырья на катализаторе происходит перераспределение реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации в сторону последней за счет адсорбции ароматических углеводородов

т.к. недопустимо возрастает скорость отложения кокса на катализаторе. Для новых высокоактивных цеолитных катализаторов, содержащих благородные металлы, рабочие температуры на 50-70°C ниже, а для ступени изомеризации она существенно ниже (чтобы обеспечить высокое равновесное содержание изо-парафинов) и составляет 573-653К.

**Влияние состава сырья.** Сырьем каталитического риформинга служат бензиновые фракции с началом кипения не ниже 60-62°C, поскольку в самых легких фракциях бензина не содержатся углеводороды с шестью атомами углерода и присутствие легких фракций в сырье вызывает ненужное газообразование. Обычно риформингу подвергают фракцию, выкипающую в пределах 85-180°C. Повышение конца кипения способствует коксообразованию и потому нежелательно. С повышением начала кипения растет выход бензина, так как более тяжелые нафтеновые и парафиновые углеводороды легче подвергаются ароматизации. Однако фракции с началом кипения 105 или 140°C применяют обычно в тех случаях, когда более легкие фракции направляют на отдельную установку риформинга для получения индивидуальных ароматических углеводородов.

Решающее значение имеет углеводородный состав исходного бензина: чем больше сумма нафтеновых и ароматических углеводородов в бензине, тем селективнее процесс, т.е. тем больше выход катализата и соответственно меньше выход продукта побочных реакций гидрокрекинга - углеводородного газа.

Сырьем для риформинга в условиях нарастающего дефицита нефти могут служить сжиженные газы состава  $C_2$ - $C_4$  при использовании катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов.

Подготовка сырья риформинга включает ректификацию и гидроочистку. Ректификация используется для выделения определенных фракций бензинов в зависимости от назначения процесса. При гидроочистке из сырья удаляют примеси (сера, азот и др.), отравляющие катализаторы риформинга, а при переработке бензинов вторичного происхождения подвергают также гидрированию непредельные углеводороды.

От фракционного и углеводородного состава сырья - бензиновой фракции - при прочих равных условиях в значительной мере зависит выход бензина при заданном ОЧ и выход водорода, что сказывается также на продолжительности межрегенерационного периода работы катализатора.

Так, для изучения влияния фракционного состава сырья на промышленной установке риформинга из фракции 62-180°C была удалена фракция 62-85°C и оба вида сырья - исходное и после ректификации - были подвергнуты риформингу под давлением 2,0 МПа на катализаторе КР-104. Для узкой фракции выход бензина в зависимости от ОЧ был выше в среднем на 3 - 4% масс, а концентрация водорода в УВСГ - на 7-8 % об. больше. Таким образом, представляется нецелесообразным включение в состав сырья фракцию н.к.-85°C.

Из табл. 5.3 видно, что выход катализата растет по мере увеличения содержания суммы нафтенов и аренов в исходной бензиновой фракции. С увеличением концентрации нафтенов в бензиновой фракции растет также выход водорода и его содержание в УВСГ.

Интересный эффект был обнаружен авторами работы при конверсии рафинатов риформинга на цеолитсодержащих катализаторах. Добавка в исходное сырье для риформинга фракции ароматических углеводородов  $C_9$  (50 %  $C_9$ , 30 %  $C_{10}$ , 20 % моноциклических  $C_{11}$ , алкилнафталинов, дифенила и алкилдифенилов) в количестве 4-30 % масс. приводит к повышению ОЧ катализата на 4 - 6 пунктов, а выхода катализата - на 15 - 20 % масс. При этом