

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

« ____ » _____ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

Тема: «Переробка важких вуглеводневих залишків»

Виконавець: Крайчак Тетяна Юріївна, група ХП-405 _____

Керівник: к.х.н., доцент Тітова Ольга Самійлівна _____

Нормоконтролер: Максимюк М.Р. _____

Київ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічна технологія та інженерія»

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

« ____ » _____ 2021р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Крайчак Тетяни Юріївни

Тема дипломної роботи: «Переробка важких вуглеводневих залишків»

1. затверджена наказом ректора від «01» травня 2021 р. № 530/ст
2. Термін виконання роботи з: 24.05.2021р. по 20.06.2021 р.
3. Зміст пояснювальної записки: Вступ. РОЗДІЛ 1.Переробка важких вуглеводневих залишків. РОЗДІЛ 2. Об'єкти та методи дослідження. РОЗДІЛ 3. Нанотехнологія. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
4. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу, таблиць, рисунків,: типовий елементний склад важкої нафти; Залежність вмісту Ni та V в залишках від вмісту S в нафті; доля вторинних процесів від первинної переробки; способи переробки різних типів ВВЗ; Принципова технологічна схема отримання водню по технології ФАСТ ІНЖИРІНГ; Принципова технологічна схема гідрогенізаційної обробки сировини по

технології ФАСТ ІНЖИРІНГ; Послідовна схема реакцій, які відбуваються в типових процесах гідрокрекінгу важких нафтових фракцій; структура світової переробки ВВЗ; схема інтеграції гідроконверсії на НПЗ; принципова схема установки гідроконверсії важкого сировини.

5. Календарний план-графік

№ пор.	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою «Переробка важких вуглеводневих залишків»	24.05.21 – 27.05.21	
2.	Опрацювання літературних джерел з «Переробка важких вуглеводневих залишків»	27.05.21- 30.05.2021	
3.	Опрацювання методів та методик та аналізу методів переробки важких вуглеводневих залишків	31.05.2021- 03.06.2021	
4.	Проведення досліджень щодо доцільності методів за літературним оглядом	04.06.2021- 06.06.2021	
5.	Написання висновків	07.06.2021	
6.	Остаточне редагування дипломної роботи. Розробка та оформлення презентації.	08.06.2021- 10.06.2021	
7.	Оформлення пояснювальної записки і підготовка до захисту.	11.06.2021- 14.06.2021	
8.	Захист дипломної роботи	16.06.2021	

7. Дата видачі завдання: «24»травня 2021р.

Керівник дипломної роботи _____ к.т.н., доц. Тітова О.С.

Завдання прийняв до виконання _____ Крайчак Т.Ю.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Переробка важких вуглеводневих залишків» містить 56 с., 8 рис., 3 табл., 25 літературних джерел

Мета роботи: дослідження та порівняння методів для переробки важких вуглеводневих залишків

Об'єкт дослідження: важкі вуглеводневі залишки

Предмет дослідження: суспендований каталізатор

Методи дослідження: нанотехнологія

ВАЖКІ ВУГЛЕВОДНЕВІ ЗАЛИШКИ, ГЛИБИНА ПЕРЕРОБКИ, ІТК М, ФАСТ ІНЖИРІНГ, ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ, НАНОКАТАЛІЗ, ГІДРОГЕНІЗАЦІЯ, СУСПЕНДОВАНИЙ КАТАЛІЗАТОР, ГІДРОКОНВЕРСІЯ, МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	
РОЗДІЛ 1 ПЕРЕРобКА ВАЖКИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ.....	9
1.1.Проблеми переробки ВВЗ.....	9
1.2.Основні напрями переробки ВВЗ.....	11
1.3.Особливості переробки ВВЗ.....	12
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	18
2.1. Характеристика важких вуглеводневих залишків.....	18
2.2. Методи переробки важких вуглеводневих залишків.....	20
2.2.1. Термічний крекінг/вісбрекінг.....	20
2.2.2. Коксування.....	22
2.2.3. Термоконтатний крекінг.....	24
2.2.4. Гідрокрекінг.....	25
2.2.5. Процеси гідрогенізаційної переробки ВВЗ.....	26
2.2.6. Газифікація нафтових залишків.....	27
2.2.7. Каталітичний крекінг.....	28
2.3. Способи модернізації поглиблюючих процесів.....	32
2.3.1. Технологія ініційованого термомеханічного крекінгу.....	32
2.3.2. Технологія глибокої переробки (процес з воднем).....	34

2.3.3. Глибока переробка ВНЗ по технології ФАСТ ІНЖИРІНГ	35
2.3.3.1. Виготовлення водню	35
2.3.3.2. Технологія ФАСТ ІНЖИРІНГ гідрогенізаційної обробки ВВЗ	34
РОЗДІЛ 3. НАНОТЕХНОЛОГІЇ	41
3.1. Гідроконверсія важкого вуглеводневого залишку	43
3.2. Застосування суспендованого каталізатора	47
ВИСНОВКИ	55
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	56

ВСТУП

У зв'язку з тим, що зараз обмеженими стають запаси легкої нафти по всьому світу- в недалекій перспективі потрібно буде використовувати лише важку нафту. Переробка такої нафти має багато складнощів: низькорентабельна, енергоємна, потребує великих капіталовкладень та ін. Для того щоб її переробляти потрібно збільшити глибину переробки важкої нафти, але якщо робити це за вже відомими нам технологіями, то це буде мати певні труднощі: високі процентні норми оборотних коштів, експлуатаційних витрат та капіталовкладення. В'язкість важкої нафти при зниженні температури піднімається так, що стає не транспортабельною. Дуже серйозними є гідравлічні втрати, бо обладнання через це стає непрацездатним. Потрібно дуже ретельно досліджувати всі можливі методи для того, щоб знайти найкращий та знайти такий спосіб, щоб переробка була рентабельною та мала малий вплив на навколишнє середовище.

Актуальність теми

Зараз, в енергетичні політиці, потрібно дослідити всі можливості для, того щоб правильно використовувати природні ресурси. Для цього треба уважно досліджувати високотехнологічну переробку важких вуглеводневих залишків, підвищення якості та, звичайно, кількості продуктів для того, аби розвивати нафтопереробну галузь. Щоб це зробити, потрібно підвищити процент отримання світлих нафтопродуктів та збільшити глибину переробки нафти. В порівнянні з легкою нафтою, важка нафта потребує кропітливу роботу через фізико-хімічні характеристики, бо вона містить в собі велику кількість смол, асфальтени, метали та високу кількість висококиплячих фракцій, а каталізатори при переробці такої нафти швидко дезактивуються.

Мета і завдання дипломної роботи

Мета роботи- дослідження переробки важких вуглеводневих залишків різними методами

Об'єкт дослідження- важкі нафтові залишки

Предмет дослідження- нанотехнології

Метод дослідження- уданій роботі було досліджено нанотехнології переробки важких вуглеводневих залишків та покращення їх глибини переробки .

Наукова новизна одержаних результатів

У процесі роботи було досліджено новітні технології гідроконверсії важких нафтових залишків та застосування суспендованого каталізатору.

Особистий внесок випускника

Випускник підшукав та проаналізував наукову літературу з цієї теми. Разом з дипломним керівником опрацював певні методи дослідження та зробив свої висновки.

Випускник самостійно побудував графічні залежності та оформив дипломну роботу.

РОЗДІЛ 1 ПЕРЕРОБКА ВАЖКИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ

1.1. Проблеми переробки ВВЗ

Важкі оливи входять в клас нетрадиційної сирової нафти. Важкі оливи являються чи не найбільшими у світі ресурсами та ще й потенційно важливим фактором у майбутній енергетиці всього світу. Нафти знаходять по всій карті світу: Венесуелі, Канаді та займають більше половини всіх родовищ світу. Здебільшого, коли переробляють ВСН(важка сира нафта) проблему знаходять у вартості переробки й видобутку, транспортування її на НПЗ і виготовлення з неї більш цінних продуктів, які будуть підходити для вимог ринку, при цьому ще й дотримувати екологічні вимоги.

Окрім цього, пряма реалізація ВСН на ринках обмежена, бо не всі НПЗ можуть здійснювати переробку та отримувати неякісну сирину нафту. У важкій нафті, в основному, низький вміст легких зрізів і вона має великий вміст асфальтенів(табл.1), що займаються ускладненням процесу переробки. Пізніше, деякий асфальтен потребує, щоб ВН(важка нафта) проходила деасфальтування[1]. У ВСН містяться домішки, що мають форму сполук кисню, сірки, азоту, водню, вуглецю і важких металів(Ni, V)

Типовий елементний склад для важкої нафти

Фракція	Ваговий відсоток (%)	Елементний склад на основі C ₂₀₊ (%)				
		C	H	N	O	S
Асфальт.	14,1	83,8	7,5	1,3	1,7	4,8
Смоли	37,3	82,8	8,9	1,5	2	4,3
Аромат.	37,2	84,3	10	<0,3	1,1	4
Насич.	11,4	86,6	13	<0,3	<0,2	<0,1

Зараз, загальною передовою тенденцією в нафтовій галузі являється скорочення розвіданих вже запасів легкої нафти, бо майже весь приріст запасів здійснюється за допомогою важкої в'язкої сірчистої нафти. Зручні для добування та переробки запаси нафти закінчуються в прискореному темпі. 810 млрд тон, на даний момент, становлять запаси важкої нафти по даним науковців, але їх застосування та витяг потребує спеціальні дорогі технології.

Переробка важкої нафти енергоємна, низькорентабельна та збиткова, але в недалекому майбутньому доведеться переробляти лише її. Аби забезпечити прийнятну глибину переробки важкої нафти шляхом відомих нам технологій, мають бути великі капіталовкладення, дуже високі процентні норми оборотних коштів та експлуатаційних витрат.

Окрім цього, зараз все більше посилюється переробка продуктів рослинного походження в дизельне паливо і бензин, але це невірно, бо це призводить до екологічних та соціальних наслідків на всій планеті. Краще треба буде намагатися збільшити глибину переробки сировини.[2]

1.2. Основні напрями переробки ВВЗ

Зараз, сучасний НПЗ складна хіміко-технологічна система, що замкнута по потокам енергії та маси. В склад НПЗ входять установки, окрім первинної(вакуумної, атмосферної, атмосферно-вакуумної) перегонки, ще й реалізуючі процеси вторинної переробки(переробка прямогонних нафтопродуктів).

До вторинних процесів входять:

-поглиблюючі переробку процеси(1 група);

-процеси, що підвищують або забезпечують якість нафтопродуктів(2)

В 1-шу групу входять:

-техпроцеси оливного, парафінового та нафтобітумного виготовлення, що скорочують виробництво топкового мазуту;

-процеси, за допомогою яких отримують термокрекінг, каталітичний крекінг, крекінг, гідрокрекінг, тобто оєгкі вуглеводневі фракції. Отримують за рахунок деструктивних перетворень важкої сировини.

В 2-гу групу входять:

-процеси, які визначають якість товарного продукту: каталітичний риформінг та ізомеризація бензинових фракцій, процеси алкілування і виготовлення оксигенатів, гідроочистка моторних палив, гідрооблагородження термогазойлю і котельного пального;

-процеси, забезпечуючі дуже високу якість продукції та глибину переробки.

Інтегральний показник знаходять як відношення потужності таких процесів до всієї кількості нафти. На технолологічній структурі НПЗ частина

вторинних процесів-дуже важливий інтегральний показник, яких характеризує досягнуту глибину переробки та якість самих нафтопродуктів. В цілому відповідає рівню розвитку нафтопереробного заводу.

Профіль НПЗ залежить від різноманітності продукції, що випускає нафтопереробний завод за допомогою технологічних установок. Через це НПЗ діляться на: паливно-нафтохімічні, паливно-олійно-нафтохімічні, паливно-масляного та паливного профілю.

1.3. Особливості переробки ВВЗ

Завдяки розвитку різних деструктивних процесів переробки ВВЗ з підвищеним вмістом асфальтенів та металів, збільшується глибина переробки нафти, що є головним пріоритетом в розвитку галузі нафтопереробки. Метали у ВВЗ репрезентовані у більшості випадків V(ванадієм) та Ni(нікелем). Менша їх частина знаходить там у вигляді металопорфіринових комплексів(чверть від всього вмісту металів у залишку), а більша частина у вигляді з'єднань непорфіринового характеру.

.З введенням в їхню молекулу термічна стійкість підвищується, хоча термічна стійкість порфіринів помірна і це вимагає вищу температуру для того, щоб їх зруйнувати. Вміст Ni та V характеризується прямою залежністю їх в нафтових залишках від певної кількості азоту та сірки в них(рис.1,2).У малосірчистих залишках порфірини представляються загалом комплексами з V, у високосірчистих- з Ni.

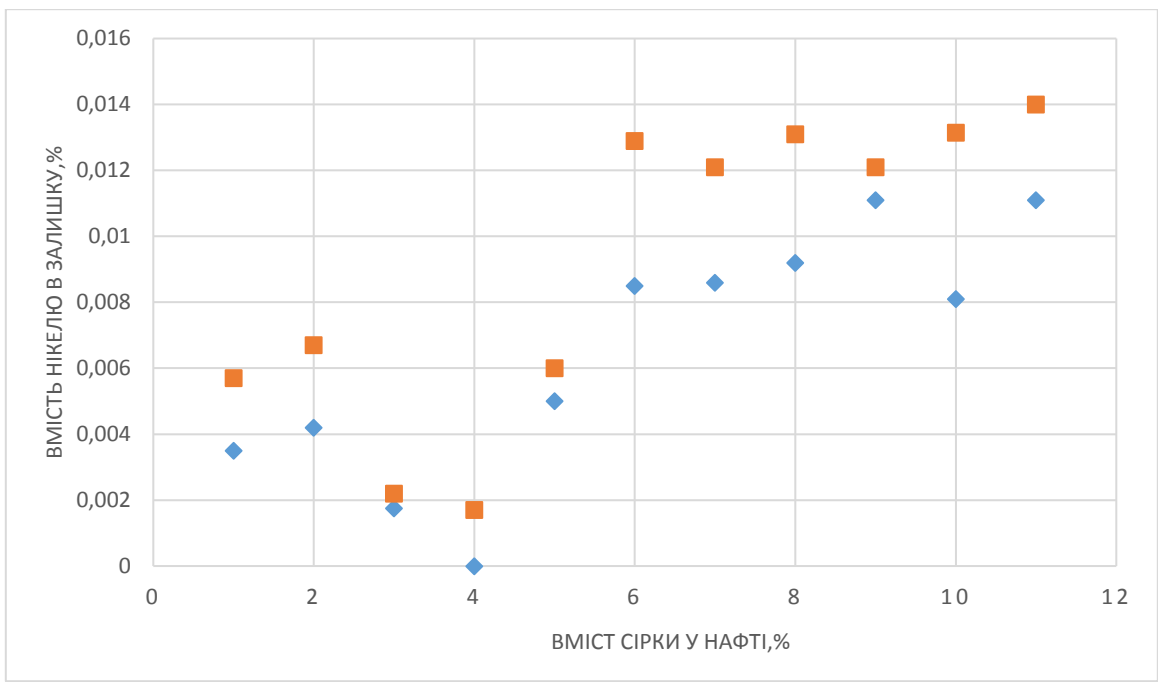


Рис.1.Залежність вмісту Ni в залишках від вмісту S в нафті.

■ -залишок вище 450°C ; ◆-залишок вище 360°C.

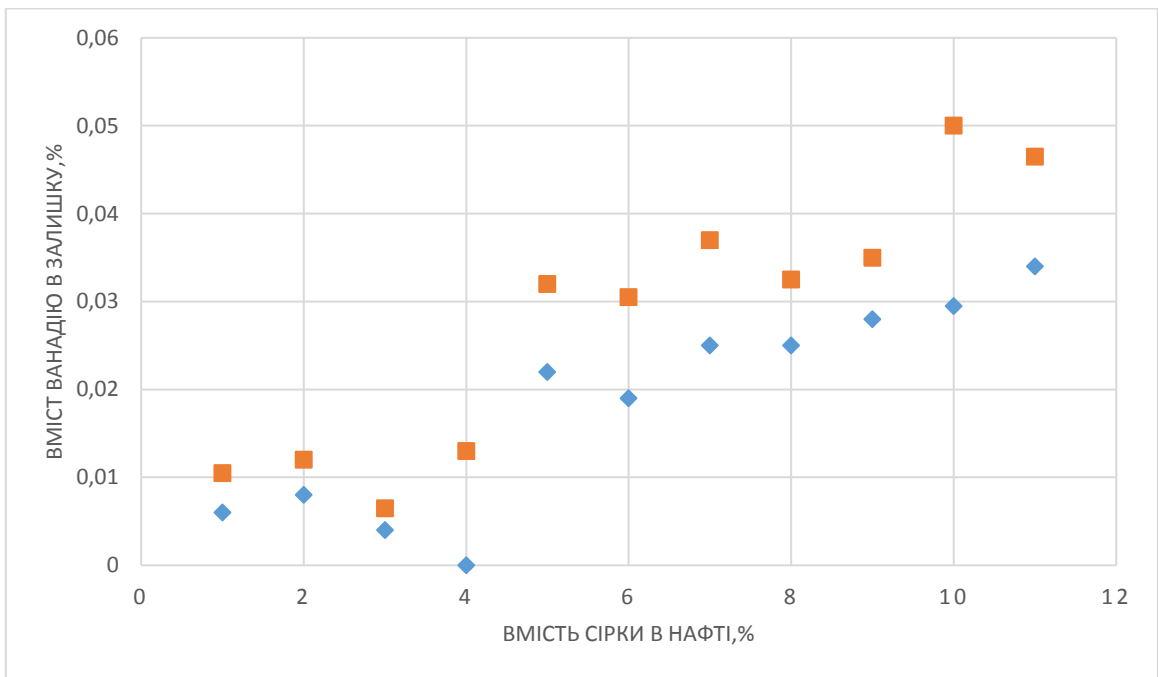


Рис.2. Залежність вмісту V в залишках від вмісту S в нафті.

■ -залишок вище 450°C ; ◆-залишок вище 360°C

Великий вміст асфальтенів та металів заважає переробці нафтових залишків в гідрокрекінгу та каталітичному крекінгу, оскільки через це відбувається дезактивація каталізаторів. Через це при переробці можуть утворюватись ванадати лужних металів, через які відбувається високотемпературна корозія поверхонь, технічного обладнання, зменшення служби дизельних, котельних, турбореактивних установок, інтенсивний золовий занос та також газова корозія активних елементів газотурбінних двигунів[3].

В зарубіжжі гудрон та залишкові продукти нафти проходять подальшу переробку для отримання більшої кількості світлих нафтопродуктів. [О гидрогенизационной переработке нефтяных остатков

Якщо в сировині є багато асфальтенів та металів, то вона, в основному, переробляється в сольвентно-адсорбційних і деструктивних процесах. Через це переважна кількість асфальтенів та металів переводяться в залишкові продукти(кокс, крекінг-залишок, асфальт), а інша частина, що залишається буде служити сировиною для гідрокрекінгу та каталітичного крекінгу.

ВВЗ згруповують в 4 типи за вмістом асфальтенів та металів, що характеризуються такими показниками[5]:

Є 2 основні принципи переробки ВВЗ:

1. Пряма термічна або каталітична обробка, за допомогою якої отримуються цільові продукти;
2. Попередня деметалізації, а далі їх переробка.

Табл 2 Способи переробки різних типів ВВЗ

Назва процесу	1 тип	2 тип	3 тип	4 тип
ККФ ліфт реакторного палива	+	-	-	-

ККФ з двоступінчастим регенератором	-	+	+	-
ГК в стаціонарному подвійному шарі каталіз.	+	-	-	-
ГК в киплячому шарі каталіз.	+	+	+	-
деасфальтизація	+	+	+	+
Уповільнене коксування	+	+	+	+
Флексикокінг флюїдкокінг	+	+	+	+

Залишки 1-го типу переробляються гідрокрекінгом, за допомогою каталітичного крекінгу реакторного типу із відводом тепла в регенераторах і пасиваціє металів та стаціонарного подвійного шару каталізатора.

Залишки 2-го та 3-го типу переробляються за допомогою процесу гідрокрекінга із стаціонарним шаром каталізатора, але тільки після попереднього змішування деасфальтизату з вакуумним газойлем та попередньої деасфальтизації. Також вони можуть перероблятися за допомогою каталітичного крекінга із відведенням надлишку тепла без попередньої підготовки і двоступінчастим регенератором, та тільки при високій витраті металостійкого каталізатора та з пасивацією отруйної дії металів.

Залишки 4-го типу застосовуються лише, якщо була проведена попередня деметалізація. Залишкову сировину різного типу можна переробляти за

допомогою флюїдкокінгу, вісбрекінгу, флексикокінгу та деасфальтизації. Ніякий з цих процесів нині не має абсолютної переваги через те, що процеси жорстко прив'язані до складу сировини. Важливіше за все через конкурентні умови та економічність.

Основною перевагою таких термічних процесів переробки ВВЗ менша, порівняно з каталітичними процесами, через експлуатаційні витрати, капіталовкладення та сировинна унікальність, передусім по співвідношенню до коксівності і вмісту металів у перероблюючій сировині. Низька якість отримуваних продуктів являється головним недоліком, а для вісбрекінгу і термічного крекінгу- лімітована глибина переробки.

Одним з найбільш розповсюджених методів переробки ВВЗ з великим вмістом металів у них є процес сповільненого коксування. Близько 95-98% в цьому процесі припадає на ступінь деметалізації. Попри все, найбільшим недоліком для впровадження коксування являється дуже високий вихід коксу(15% на нафту та до 30% на сировину) з приблизно 5-7% сірки та високою кількістю золи та важких металів. Саме це перешкоджає використовувати цей процес для того, щоб виробляти електродні вироби. Процеси флюїдкокінгу та флексикокінгу мають лімітоване поширення через експлуатаційні та капітальні витрати.

Гідрокаталітичні та каталітичні процеси мають набагато кращі параметри якості та виходу дистилатів продуктів і газу, але попри це вони також мають значні експлуатаційні та капітальні витрати, через велику витрату водню в каталізатору.

Гідрокаталітичні та каталітичні процеси можуть переробляти тільки сприятливу сировини за наявності металів, гетеродомішок і коксівності. В них можна переробляти ВВЗ лише після попередньої деметалізації, адсорбційними, термоадсорбційними та сольвентними процесами.

Сольвентні процеси зумовлюють формування більше важких асфальтенових залишків, чим гудрон і вони характеризуються високими капітальними та експлуатаційними витратами та високою енергоємністю.

Сповільнене коксування являється єдиним загальним процесом для переробки ВВЗ з великим вмістом металів.

Таблиця 3

Доля вторинних процесів від первинної переробки

Процес	Росія	США	Западна Європа	Японія
Терм.крекінг/вісбрек.	5,8	0,2	12,5	0
Коксування	2,5	16,2	2,5	23,8
Гідрокрекінг	1,9	9,1	7,5	4,0
Каталіт крекінг.	6,7	35,8	15,8	19,8

Тобто, зараз найперспективнішим напрямом в нафтопереробній промисловості буде приріст потужності уповільненого коксування, завдяки якому нафтові залишки будь-якого типу будуть перероблятися і разом з цим буде отримуватись цінна сировина для гідрогенізаційного та каталітичного процесу.

РОЗДІЛ 2. ОБЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристика важких вуглеводневих залишків

Від спорядженості нафтопереробного заводу в якості ВВЗ вторинні процеси можуть бути:

-гудрон;

-мазут;

-асфальт, який формується за допомогою деасфальтизації гудрону, якщо в структурі нафтопереробного заводу є масляне виробництво;

-важкий газойль каткрекінгу;

- екстракти селективного очищення масляних фракцій.\

Важка нафта- багатоконпонентна складна система, характеризується більшим вмістом аренів, ніж у середніх нафтопродуктів і також гетероатомних, ароматичних сполук та алкано-нафтено-аренових вуглеводнів.

Смолисто-асфальтенові речовини є основною масою таких високомолекулярних сполук. Нафти можуть називатися нафтеновими, парафіновими та ароматичними в залежності від вмісту ароматичних, циклічних та насичених сполук.

Конденсованими циклічними сполуками із довгими аліфатичними боковими ланцюгами(молекулярна маса від 2000 до 3000 і більше) називаються смолами. Коли здійснюється термічна обробка нафти- агрегати застосовується початком коксоутворення та спричиняють утворення великих кількості вуглецевих відкладень на усіх доступних поверхнях.

Якщо в органічних сполуках і асфальтенах є кисень і більше всього азот, то це утворює сильну координацію V, Ni та металів з зазначеними молекулами, через яке будуть труднощі, коли будуть вводити метали у процеси переробки. [4-6].

Важкі нафти поділяються на різні групи з'єднань, завдяки вдосконаленню сучасних методів ідентифікації та фракційного поділу нафт. Характеризується це завдяки розчинності в ароматичних, полярних та неполярних розчинниках та молекулярній масі.

Наприклад, бітум можна розділити на наступні групи: насичені вуглеводні, розчинні в н-гептані; ароматичні вуглеводні розчинні в толуолі або суміші метанол-толуол; полярні смоли розчинні в трихлоретилені; асфальтени нерозчинні в н-гептані. Бітум зараз як і важка нафта може розглядатись як колоїдна система, яка являє собою дисперсію агрегатів(розмір 12-15нм), що складаються з міцелів асфальтенів(розмір 3-4 нм), що стабілізовані полярними компонентами смолистих речовин. В процесах переробки ВВЗ треба враховувати, що переробка компонентів дисперсійної фази та інтенсивний витяг веде до втрати колоїдної стабільності нафти, через це відбувається укрупнення агрегатів асфальтенів. [7-12].

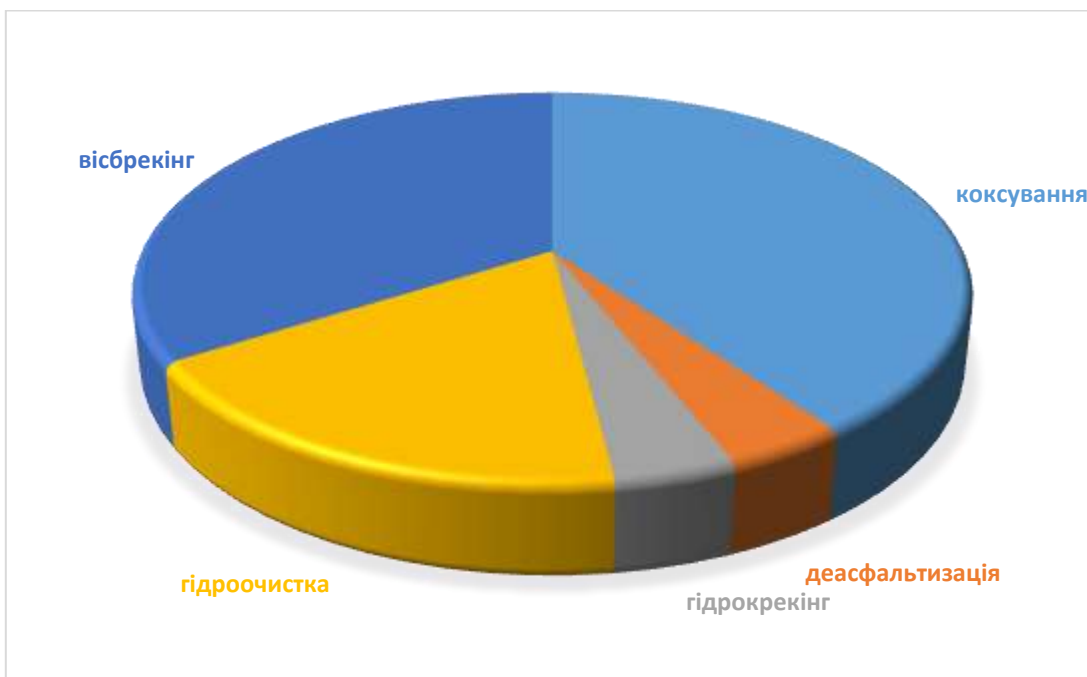


Рис.3. Структура світової переробки ВВЗ

2.2. Методи переробки важких вуглеводневих залишків

2.2.1. Термічний крекінг/вісбрекінг

Термічний крекінг- це високотемпературна переробка фракцій нафти та її саму задля отримання продуктів, що мають меншу молекулярну масу. Цей метод дуже давно відомий. Обладнання та вартість цього процесу загалом являється прийнятною. Головним недоліком є недостатня якість отриманих продуктів, мала керованість та малий пробіг устаткування через коксування. Через малу якість продуктів утворюються нестабільні одержувані товарні продукти, також це веде до осмолення двигунів, окислення товарних продуктів і ще багато чого.

На даний момент термічний крекінг не розповсюджений і використовується, в основному, тільки в процесах коксування та в кості попередньої термо-підготовки дистилятної сировини, щоб виробляти термогазойль. Проходить це при температурі 500-540 °С і тиску від 2 до 4 МПа.

В сьогоднішній день, коли переробляють ВВЗ, найбільше користуються видом цього процесу, який називається вісбрекінгом. Це процес легкого крекінгу при тиску 1-5 МПа, температурі 430-500 °С, часу перебування 2-25 хв, тобто в принципі в м'яких умовах, але глибина термоліза лімітована. Цей процес використовують завдяки тому, щоб зменшити в'язкість котельного палива, при цьому не застосовувати інші способи, такі як деметалізація залишку [13].

Для проведення цього процесу виступає гудрон, але при цьому в якості сировини можуть виступати і інші види ВВЗ. Велика кількість комерційного устаткування працює в діапазоні конверсії залишкової сировини близько 20-30%.

Основне обмеження таке:

-зменшення стабільності продуктів зі збільшенням конверсії сировини, яке пов'язується із формуванням покладів коксу, асфальтенів та олефінів, бо

слідуючі вторинні перетворення можуть призвести до утворення важко утилізованих залишків та смол. Якщо ми будемо використовувати цей процес для того, щоб облагороджувати важку вуглеводневу сировину, то отримання максимум фракцій дистилатів, що при змішуванні утворюють синтетичну нафту, буде цільовим призначенням вісбрекінгу. Ванадій та нікель, які здебільшого знаходяться у висококиплячих фракціях, і будуть пов'язаними з азотом в непорфіринових та порфіринових структурах і при цьому в залишках термічного процесу залишаться мала кількість заліза та натрію.

При цьому V і Ni, велика частина яких концентрується в висококиплячих фракціях і є пов'язаною з азотом в порфіринових і непорфіринових структурах, а також відносно невеликі кількості натрію і заліза, залишаються в залишку термічного процесу.[14]

Провідними світовими ліцензіарами різних варіантів реалізації процесу вважаються компанія Shell, за технологіями якої за останні 10 років побудовано більше 70% світових потужностей вісбрекінгу ВВЗ, і компанії Foster Wheeler і UOP, які розробили більше 50 установок вісбрекінгу.

2.2.2. Коксування

Коксування- процес термічної обробки важкого нафтового залишку за низького тиску до 0.2-0.3 МПа. Мета- виробництво дистилатів, що являються сировиною для того, щоб виробляти нафтовий кокс і моторні палива. Зараз цей процес дуже поширений для облагородження та переробки важкої нафтової сировини з великим вмістом металів в них.

Коксування відрізняється від термічного крекінгу тим, що цей процес проходить в жорстких умовах: висока температура(430-560 ° C) та великий проміжок перебування(декілька годин) з великим ступенем перетворення утвореної сировини.

На устаткуваннях цього процесу переробляються різні нафтові залишки:

-крекінг-залишки термічного крекінгу;

-гудрони прямої перегонки;

-бітуми деасфальтизації з устаткування отримання олів і т.д.

В зарубіжжі можуть також використовувати сланцеві смоли, природні бітуми з нафтових пісків та сиру важку нафту. Після проведення коксування утворюються цінні легкі нафтопродукти: нафта, газ, важкі та легкі газойлі. Властивості та якість коксу залежить від вмісту металів, асфальтенів, сірки та ступеня ароматичності сировини, що виходить. Вихід коксу збільшується з коксівності сировини [15].

Метали нафтової вихідної сировини майже повністю концентровані у нафтовому коксі внаслідок коксування. Економічність цього процесу знаходиться за співвідношенням та ціні отриманого твердого високосірчистого залишку та паливних фракцій. Зменшення виходу рідких дистилатів та утворення неякісного коксу- основні недоліки коксування внаслідок облагородження та переробки важкого нафтовго залишку. Існуючі технології цього процесу класифікуються за вивантаженням товарних твердих продуктів та способами подачі сировини у реакційну зону. Зараз, виходячи з цього, застосування в промисловості два різні типи організації цього процесу: уповільнене або напівбезперервне коксування із періодичним вивантаженням коксу в неопалюваних коксових камерах та безперервною подачею сировини та безперервний процес у псевдорозрідженому шарі коксу-носія.

Найрозповсюдженішим є процес сповільненого коксування, бо саме завдяки ньому отримується близько 40% коксу. В цьому процесі ступінь деметалізації досягає близько 95-98%.

Компанії CB & I Lummus -більш 60 установок, і Foster Wheeler (процес SYDEC (Selective Yield Delayed Coking)-більше 50 установок, є лідерами в

технологіях сповільненого коксування, бо вони розроблені задля отримання максимального виходу фракцій.[16]

2.2.3. Термоконтактний крекінг

Останнім часом розвиток термоконтактного крекінгу дає можливість переробляти дуже важку сировину, при цьому забезпечуючи вихід коксу від 10 до 25 мас. %. Комбінований процес флексикокінгу створений через газифікацію отриманого порошку коксу, а флюїд-кокінг проходить за вищими температурами(близько 510 - 560 ° C) та меншому часі перебування(декілька хвилин) порівняно із сповільненим коксуванням. Внаслідок цього поліпшується вихід рідких продуктів за зниження коксуутворення. Флексикокінг включає в себе додаткову секцію газифікації, у якій надлишок проходить парокисневу конверсію для того, щоб отримати низькокалорійний паливний газ. Цей процес-модифікація флюїд-кокінгу і застосовує реактор такої ж конструкції.

Близько від 60 до 98% утворюється коксу на установках газифікації. Термоконтактний крекінг являється чи не найголовнішим для технологічного та територіального суміщення процесів добування, вилучення супутніх корисних компонентів та переробки важких нафтових залишків. Переробка важких вуглеводневих залишків с процесі термоконтактного крекінгу , на відміну під уповільненого коксування, дозволяє проводити крекінг безперервним режимом, при цьому буде менший вихід коксу, також дозволяє добитися високої конверсії сировини і виходу синтетичної нафти. У процесі переробки здійснюється порядкове збагачення V важчих залишків з великою концентрацією його в коксі тому, що V практично повністю знаходиться у фракції температурою кипіння 500 ° C. Разом з цим, приріст жорстких умов процесу термоконтактного крекінгу та скорочення виходу коксу із переробленої

нафтової сировини спричиняє максимальне збагачення коксу V та іншими металами.

2.2.4. Гідрокрекінг

Виготовлення товарного гасу, гідроочищених бензинових фракцій, дизельного палива і зрідженого газу з важчої нафтової сировини, ніж отримувані продукти-основне призначення гідрокрекінгу. Окрім цього, якщо залишок, що не прореагував не повертається в сировину гідрокрекінгу, він буде застосовуватись як високоякісна сировина або як компонент сировини каталітичного крекінгу, піролізу, коксування.

Гідрокрекінг успішно застосовують для того, щоб виробляти високоіндексні оливи. Цей процес складається і з каталітичного крекінгу і з гідрогенізації.

В зарубіжжі більшість НПЗ, де є глибока переробка нафти, гідрокрекінг має дуже важливе значення. Окрім того, щоб збільшувати глибину переробки, гідрокрекінг основний процес, який впливає на якість товарної продукції та на технологічну схему самого підприємства. Якщо на нафтопереробному заводі немає інших залишкових процесів переробки от перегонки використовується, зазвичай, гідрокрекінг із цільовим призначенням продукту.

Використання гідрокрекінгу, комбінуючи його з іншими процесами конверсії та з частковою конверсією, проходить у тих випадках, коли на нафтопереробному заводі є процеси конверсії нафтових залишків. Гідрокрекінг тоді в якості сировини застосовує газойлі з низькою якістю других процесів і отримується високоякісний залишок, що потім буде служити компонентом сировини того ж устаткування і облагородженою сировиною. Гарною сировиною для етиленових установок може виступати залишок гідрокрекінгу

вакуумного газойля, перевершуючи при цьому інші види сировини ефективністю.

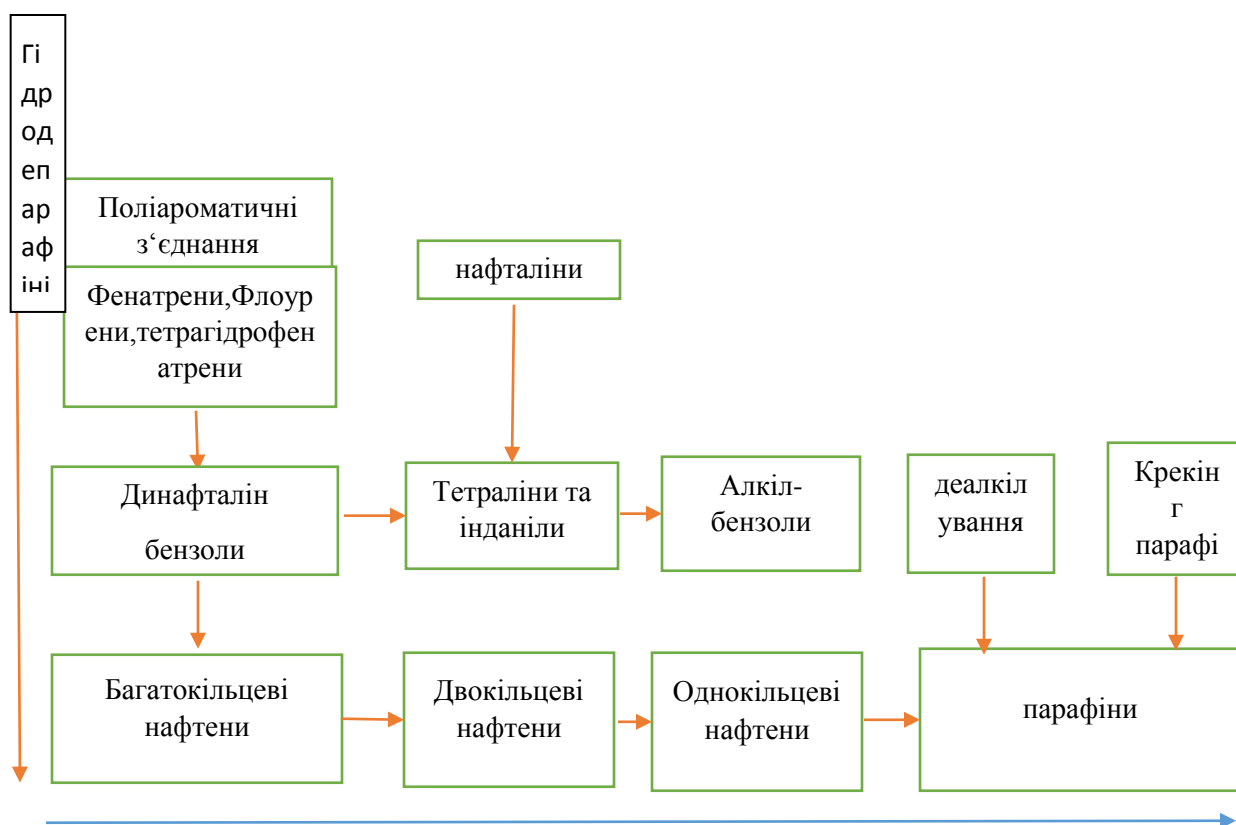


Рис.4. Послідовна схема реакцій, які відбуваються в типових процесах гідрокрекінгу важких нафтових фракцій.

Тобто, якщо на технологічній схемі нафтопереробного заводу є гідрокрекінг, то це дуже покращує гнучкість та ефективність роботи НПЗ.

2.2.5. Процеси гідрогенізаційної переробки ВВЗ

Зараз, у всьому світі, при нафтовидобутку розвивається прагнення обваження добутої нафти та приріст вмісту у нафті сірчистих сполук при зменшенні необхідності у котельному топливі.

Велику роль у розвитку нафтопереробного заводу відіграє гідрогенаційна переробка ВВЗ та важких газойлів через те, що вибір вторинної сировини та технологій нафти визначається здебільшого до якості нафтопродуктів та законодавчими актами з охорони довкілля.

У світі айбільше поширились такі процеси гідрореформування нафтових залишків:

1. Гідровісбрекінгу-акваконверсія (Intever SA і UOP).Ця технологія , за рахунок введення в сировину з водою композицію з двох катализаторів на основі неблагородних металів, отримувати H_2 із H_2O за вісбрекінгом.;

2. Гідроочистка RCD Unionfining (UOP LLC), RDS / VRDS / OCR (Chevron Lummus Global LLC), Нувahl (Axens), які призначені для того, щоб зменшувати вміст азоту, сірки, з'єднань металів, асфальтенів та зменшення коксівності залишкової сировини для наступної переробки на коксуванні, каталітичному кекінгу, гідрокрекінгу або для того, щоб отримувати якісне котельне топливо.

3. Гідрокрекінгу (HC) 3 (Hydrocarbon Technologies), LC-Fining (Chevron Lummus Global LLC), H-Oil (IFP), що призначаються для знесірчення залишкової сировини в реактора із зваженим катализатором та каталітичного гідрокрекінгу для того, щоб отримати облагороджене малосірчисте котельне паливо та отримувати високоякісні дистиляти.

2.2.6. Газифікація нафтових залишків

Спосіб отримання синтез-газу, який використовується для того, щоб виготовляти аміак, оксоспирти та аміак називається газифікацією нафтових залишків. Відомими представниками таких технологій являються GE (Texaco Gasification Process) та SGP (Shell Gasification Process).

В цінні оксиди металів та чистий газ можуть перетворюватись важкі залишкові вуглеводневі фракції, що мають високий вміст металів та сірки.

Сполуки, що при цьому утворюються легко виділяються звичними способами та перетворюються у S або H_2SO_4 .

Газифікація також зараз застосовується для того, щоб заповнити дефіцит водню у додаткових процесах переробки нафти та для застосування утилізації залишку вісбрекінгу, деасфальтизації і т.д.. Більше вигідною економічно є переробка ВВЗ з максимальним поверненням отриманої продукції для виробництва моторних олів та палив.

На сьогоднішній день у нафтопереробній галузі достатньо технічних рішень для переробки високосірчистих важких нафтових залишків, але багато з них потребує велику капіталовкладення.

2.2.7. Каталітичний крекінг

Завдяки процесу каталітичного крекінгу флюїд (ККФ) відбувається виділення металів із важких фракцій нафтової сировини. Водночас здійснюється руйнування металовмісних з'єднань за рахунок осадження металів на кислотному каталізаторі. Каталітичний крекінг флюїд широко застосовується для того, щоб збільшити глибину переробки нафти, отримати базовий компонент високооктанових бензинів, нижчих олефінів та компоненту гасу.

Водночас сировиною для того, щоб отримувати обложені із сировини важкі метали може бути відпрацьований каталізатор. Зараз стає все більше, окрім традиційних видів сировини, залучення ВВЗ, котрі попередньо мають змішати з легшою сировиною-дистилятом.

В процесі каталітичного крекінгу флюїд переробка залишкової нафтової сировини проходить після його попередньої підготовки або в початковому вигляді. З точки зору апаратного оформлення та технологій каталітичний крекінг являється чи не найпростішим методом для переробки ВВЗ для того, щоб отримувати цінні продукти.

Через те, що у сировині високий вміст металів, що можуть створювати дезактивацію каталізатора, зменшення селективності процесу, більш високе відкладення коксу і якість отриманої продукції, приріст витрати каталізатора можливим стане додатковий приріст виходу продукції та її якості, використовуючи попередню підготовку важкого нафтового залишку, але при цьому підході будуть більшу капіталовкладення.[17].

На вміст металів на поверхні каталізаторів безпосередньо впливає ускладнення сировини, яка переробляється, це призводить до збільшення вмісту ванадію та нікелю. До блокування доступу молекул сировини до активних центрів, що може призвести до дезактивації каталізатора, внаслідок якого відбудеться пришвидшення реакції дегідрування у зв'язку зі зменшенням селективності утворення бензинових фракцій, призводить адсорбція металів.

Разом із зменшенням селективності та активності, будуть утворюватись високо реакційноздатні оксиди металів сировини. Наприклад, V, через який відбувається руйнування кристалічної структури в цеолітовмісному каталізаторі в його регенерації. Через це переробка важкого нафтового залишку, у якому коксівність більше 10% мас. та вміст металів більше 30 ppm спричиняє велику витрату каталізатора та переробка стає нерентабельною [18].

Якщо відбувається крекінг з вмістом металів 50 ppm та продуктивністю устаткування біля 2,7 млн. т / рік, то втрата свіжого каталізатору досягає близько 36 т / добу, якщо вміст металів на каталізаторі буде 1 мас. %. Винахід каталітичних систем, що мають бути доступними, селективними та високоактивними є стійкими до отруйної дії металовмісних та гетероатомних з'єднань та ефективними при проведенні крекінгу ціолітовмісних каталітичних систем має суттєво збільшувати застосованість процесів каталітичного крекінгу флюїд для важких вуглеводневих залишків. [19].

Система з сучасними установками для каталітичного крекінгу, переробних важких вуглеводневих залишків, різниться досить високими

температурами, малим часом контакту та високою швидкістю подачі сировини, що дає змогу зменшити вихід коксу та повисити вихід бензину. Двоступінчаста регенерація та охолодження мікросферичного каталізатору із застосуванням зовнішнього холодильника використовується для того, щоб зменшити парціальний тиск пару води при випалюванні громіздкої кількості коксу, зменшення температури та зниження швидкості деалюмінування цеоліту на установках каталітичного крекінгу флюїд залишків та зменшення швидкостей утворення ванадієвої кислоти. Дуже поширеною стала установка каталітичного крекінгу флюїд з двома регенераторами із окремою подачею повітря та відведення димових газів Axens (процес R2R) та двоступінчастим регенератором фірми UOP[20,21].

Безперервна деметалізація циркулюючого в системі каталізатору, попередня деметалізація сировини і добавки, що пасивують отруйну дію металів на каталізаторах використовують для того, щоб запобігти отруєнню каталізатору металами. «Atlantic Richfield»- компанія, яка розробила процес «Demet II». Суть цього процесу полягає в безперервному видалення відкладень металів з цеолітвмісного каталізатору та його подальший етап – «Demet III», який менше коштує та має спрощений спосіб відбору металів.

Техсхема «Demet III» показує безперервний відбір 15% каталізатору із устаткування крекінга, після чого обраний каталізатор проходить хімічну обробку, промивається водою для того, щоб видалити розчини V та Ni також проходить стадію активації обложених металів та очищається від шлаку з наступною рециркуляцією H_2O в систему.

Виділений шлак при очистці стічних вод містить в собі ванадій та нікель у досить великій концентрації і це дозволяє його використовувати для того, щоб виділяти ці метали[20].

В процесі КК в киплячому шарі із виділенням каталізатору для подальшого виділення металів та регенерації пропоновано селективна очистка

метало-порфіринів. Оксид алюмінію в активованому губчастому коксу, сепіоліт, доломіт, солі магнію, титанати, карбонати, цирконати барію, стронцію, кальцію на матрицях, які утворюються з 70-90% діоксиду силіцію та 10-30% оксиду алюмінію, алюмосилікат та активоване вугілля є селективними поглиначами метало-порфіринів [21].

Виходячи з цього виходить, що у процесі КК може перероблюватись лише високоякісна сировина із великим атомарним співвідношенням Н / С та низьким вмістом металів. Через це можна уникнути проблеми, які пов'язані з великим виходом коксу і втратою каталізатора, які в свою чергу визначають саме рентабельність процесу.

Саме це являється основним обмеженням у застосуванні каталітичного крекінгу флюїд задля переробки важкого вуглеводневого залишку та робить цей процес менш вигідним ніж гідропроекти.

Слід зазначити, в базі технології КК виготовлена низка процесів (ТАД) термоадсорбційної деасфальтизації, які дають змогу підготувати важку вуглеводневу сировину для її подальшої переробки на устаткуванні каталітичного крекінгу флюїд та гідрокрекінгу.

ART "процес (Asphalt Residual Treating) можна відзначити серед процесів термоадсорбційної деасфальтизації. В цьому процесі проходить випаровування деякої кількості сировини, його деметалізація та декарбонізація у псевдорозрідженому шарі. Асфальтено-смолиста кількість сировини адсорбується з частковою термічною деструкцією на сорбенткаталізаторі. Природні мінерали (боксит, сепіоліт, каолін, залізна та марганцева руда), котрі мають можливість бути модифікованими кобальтом, залізом, хромом, нікелем та ванадієм використовуються в якості каталізаторів- адсорбентів, що служать для того, щоб облагороджувати важкі нафтові фракції. Концентрація V та Ni на сорбенті досягає 30000 ppm і це дозволить розглядати сорбенти як походження

вилучення металів, ступінь видалення в ТАД процесах досягає близько 95%. [22].

2.3. Способи модернізації поглиблюючих процесів

2.3.1. Технологія ініційованого термомеханічного крекінгу

1. Поглиблена переробка без добавки зовнішнього водню-«ІТМК» (технологія ініційованого термомеханічного крекінгу).

Суть термічного крекінгу- коливальні рівні молекул під впливом температури збуджують один одного і за досягнення критичної температури (енергії) утворюється розрив зв'язків та відбувається утворення з однієї молекули двох легших і т.д. Коли підвищується температура сировини-інтенсивність крекінга майже не збільшується до критичної температури, після котрої інтенсивність крекінга різко збільшується.

Перераховані раніше недоліки виникають через те, що промисловий процес крекінга здійснюється за точкою перегину. Критична температура досягає близько 450-500 ° С і більше.

Суть каталітичного крекінгу- крекінг сировини проходить за присутності каталізатору. Ініціатором розриву зв'язків являється каталізатор, підігрітого до необхідної температури сировини. Процес КК проходить не за критичної температури (точки перегину) , а в і до області перегину, через це якість отриманих продуктів краще, ніж у термічного крекінгу.

На спільному термомеханічному впливі на сировину базується «ІТМК» із застосуванням тепломасообмінних та гідродинамічних законів для того, щоб організувати ініційований крекінг в умовах хвильового впливу та кавітації.

Нагріту майже до критичної температури сировину відправляють до блоку обробки, де сировина піддається хвильовому та механічному (кавітаційного, наприклад) впливу широко спектру резонансних частот та різної природи.

Накладання хвильового і механічного впливу на термічним способом нагріте майже до критичної температури сировини дає можливість активувати та ініціювати термомеханічний крекінг і при цьому, на відміну від термічного крекінгу, ініційований процеси розриву зв'язків управляється характером накладеного впливу та його інтенсивністю при використанні зв'язків вже порушених молекул.

Термомеханічний крекінг після цього стає керованим, що дає змогу зменшити обладнання коксування та збільшити міжремонтний пробіг, тобто процес стає безперервним. Продукти такого крекінгу, на відміну від термічного, стають більш якісними і в них набагато менше ненасичених сполук та газів.

Вихід найцінніших продуктів(дизельних та бензинових), після обробки сировини в реакторах «ІТМК» збільшується, залежно від складу сировини, в 2-15 разів через те, що в уже порушених молекулах хвильовий вплив накладається для ініціювання розриву зв'язків. Енергетичні втрати малі через те, що енергія переводиться лише на управління та активацію термомеханічного крекінга.

Вартість і устаткування такого процесу дуже мала, бо каталізатори та хімічні реактиви не застосовуються. Наприклад, значно менше ніж у КК, хоча результати аналогічні.

Технологія ініційованого термомеханічного крекінгу конкурентів та аналогів на даний момент немає. Продуктивність виробництва досягає близько мільйона тон на рік по сировині.

2.3.2. Технологія глибокої переробки (процес з воднем)

Зрозуміло, що за технологією «ІТМК» не можна переробити вихідну всю органіку у світлі легкі нафтопродукти за температури кінця кипіння 350-360 ° С через те, що за такої технології не може використовуватись зовнішній водень.

Перетворення важкого залишку, який збагачений вуглецем в легкі вуглеводні без добавки зовнішнього водню здійснити неможливо. Використання водню призводить до великих капіталовкладень.

Гідрокрекінг є найбільш застосованим з залученням водню при переробці нафти. Гідрокрекінг застосовується менше, чим каталітичний крекінг, бо він має такі ж недоліки(через те, що ВВЗ контактують з каталізатором відбувається коксування та отруєння поверхні аби якого каталізатору), але при цьому ще й дорожчий. Додаткові експлуатаційні та капітальні витрати і підвищення собівартості процесу переробки та отриманої продукції здійснюється за рахунок того, що необхідно постійно оновлювати та виготовляти каталізатори. Головною перевагою такого підходу з воднем є те, що сировина містить шкідливі домішки та важча, з каталізатором безпосередньо не контактує і через це каталізатор майже не отруюється та не коксується. Через все це відсутня регенерація та зміна каталізатору, збільшується його довговічність [23].

Якщо впровадити такі процеси, то це призведе до раціонального використання сировини при подальшій їх переробці, тобто буде велике зменшення вартості готових продуктів та економія сировини, коли буде виготовлятися необхідна кількість товарного продукту, що призведе до отримання додаткового великого прибутку та економити декілька мільйонів тон сировини кожного року. При цьому ринок буде оснащений якісними мастильно-паливними матеріалами у повному обсязі.

2.3.3. Глибока переробка ВВЗ по технології ФАСТ ІНЖИРІНГ

Зараз дуже широке використання в нафтовій промисловості припадає на гідрогенізаційну обробку нафтопродуктів та важкої нафти і нафтових залишків(гідрокрекінг і гідроочищення). Саме це головним чином забезпечує підвищення виходу легких фракцій та якість моторних палив.

Великою кількістю водню характеризуються промислові технології гідрогенізаційної обробки. Споживання водню, при глибину перетворення ВВЗ 85%, складає 3,5% мас. стосовно сировини, при цьому в експлуатаційних витратах питома вага цінність водню становить близько 40-75%

Його ціна має великий вплив на економічні показники, що пов'язані з його використанням. Через це першочергове значення- зменшення ціни водню. Його велика вартість, що одержується на установка за використання традиційного обладнання, обумовлюється високими експлуатаційними витратами та капіталовкладеннями.

2.3.3.1. Виготовлення водню

Виготовлення водню по технології ФАСТ ІНЖИРІНГ ґрунтується на застосуванні каталітичних реакторів, створених цією фірмою, безполумених пальників, масообмінних та теплообмінних апаратів та іншого обладнання сучасного покоління. Також виготовлення ґрунтується на застосуванні високоефективного екологічного способу спалювання та енергозберігаючих технологій для отримання синтез-газу.

Переваги новітньої технології для отримання водню за паровою конверсією природного газу:

- менші капіталовкладення;
- компактність;

- надійність;
- зниження витрат при експлуатації;
- глибока утилізація теплоти енергетичних та технологічних потоків;
- майже повне позбавлення шкідливих викидів у довкілля;
- зменшення ціни водню, внаслідок скорочення експлуатаційних витрат та капіталовкладень.

Нова технологія близько 2-3 разів скорочує капіталовкладення, якщо порівнювати її з традиційними методами. Також ця технологія зменшує питоме споживання природного газу для отримання 1 кг водню приблизно на 25%

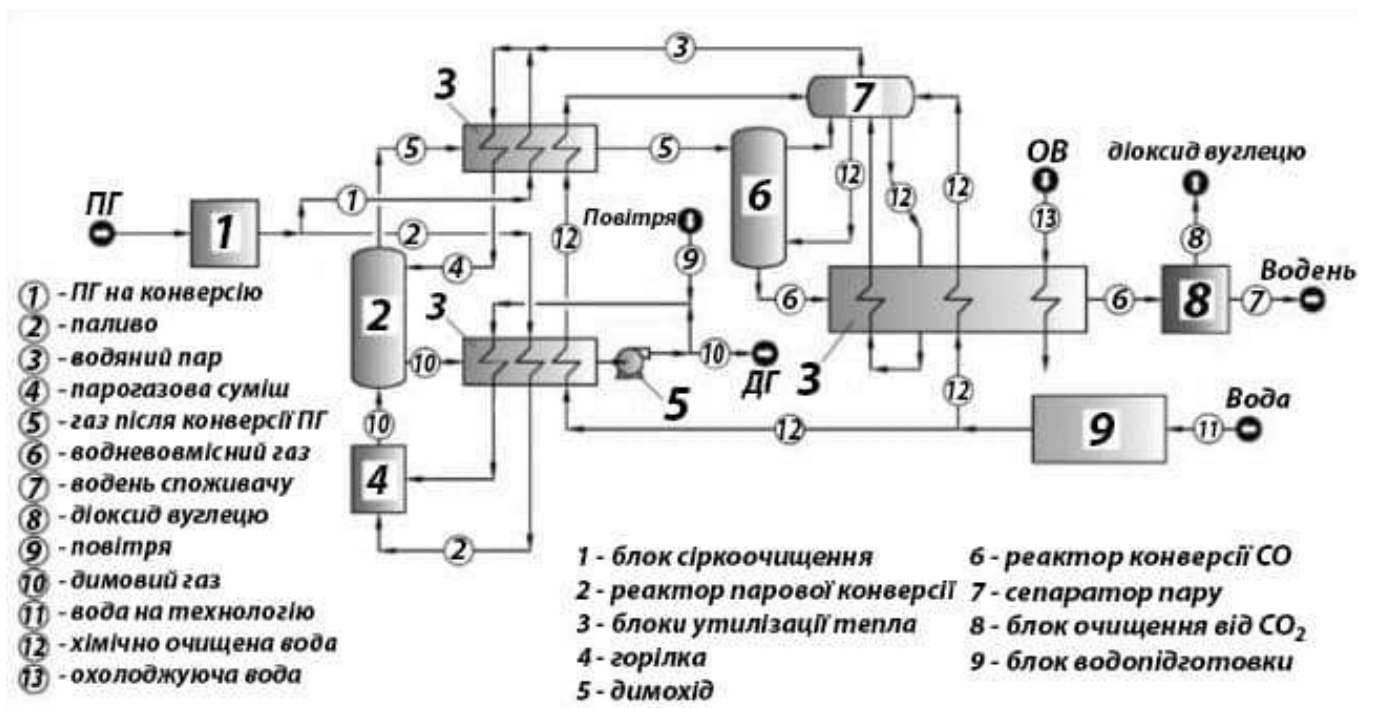


Рис 5. Принципова технологічна схема отримання водню по технології ФАСТ

2.3.3.2. Технологія ФАСТ ІНЖИРІНГ гідрогенізаційної обробки ВВЗ

Таку технологію розрізняють за:

1.гідрогенізаційна обробка ВВЗ проходить за загальноприйнятими тиску та температурі у каталітичному реакторі. Це призводить до рівномірного розподілу сировини на весь об'єм каталізатора.

2. Насичення вихідної нафтової сировини воднем проходить за прийнятими тиску та температурі у масообмінному апарату, який задовольняє розвинену площу поверхні рідкої фази вихідної нафтової та сировини та поверхні контакту газової фази;

3. ступінь видалення азоту та сірки при гідроочистки з нафтової сировини та глибину переробки ВВЗ, коли проходить гідрокрекінг, за рахунок рециркуляцію сировини через реактори та стадії насичення воднем;

4.для того, щоб обробити нафтову сировину за допомогою гідрогенізації може використовуватись водень з концентрацією 93-97%

5.гідрокрекінг та гідроочищення проводяться на високих об'ємних швидкостях сировини лише за рахунок H_2 , який розчинений в цій нафтовій сировині без попередньої додаткової подачі в реактори гідрокрекінгу та гідроочищення газоподібного водню у вуглеводневу сировину.

Тиск та температура гідрогенізаційної обробки знаходиться із врахуванням вмісту ароматичних сполук, азоту, сірки, високомолекулярних та інших компонентв обробленої нафтової сировини, а саме сировиною для гідрогенізаційної обробки можуть виступати: важка нафта, нафтові залишки та легкі фракції, при цьому вміст в сировину азоту, сірки та інших компонентів враховувати байдужим.

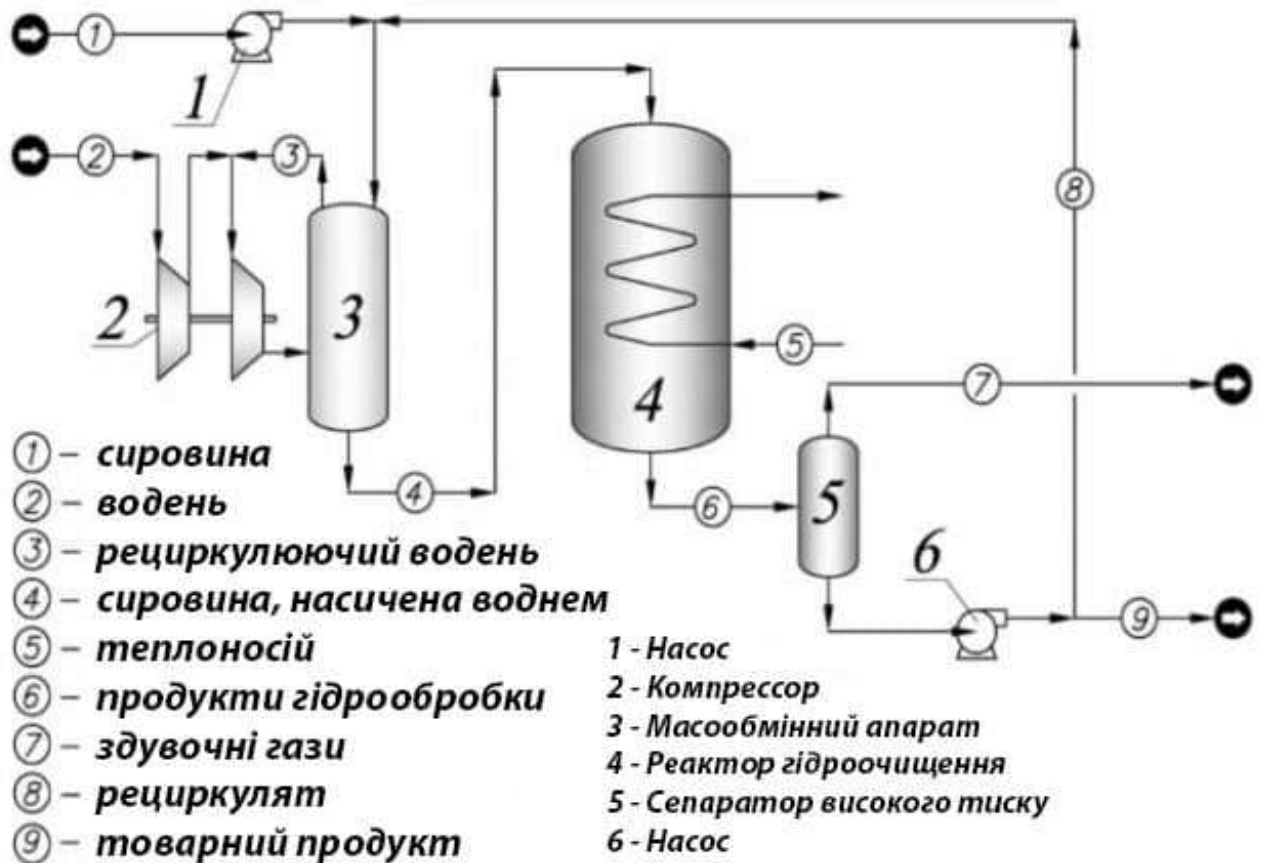


Рис 6. Принципова технологічна схема гідрогенізаційної обробки сировини по технології ФАСТ ІНЖИРІНГ

Цей процес проводиться в масообмінних апаратах різного типу, але для того, щоб досягнути найбільш повного та швидкого насичення переважно використовують масообмінний апарат конструкції ФАСТ ІНЖІНІРІНГ, який добре зарекомендований в промисловості та забезпечує рівномірний розподіл по всьому об'єму зернистого шару каталізатора реакційного середовища[7].

Рециркуляцією сировини через стадії насичення воднем та гідрогенізаційною обробкою досягається потрібна глибина переробки ВВЗ з малим вмістом азоту та сірки в легкі фракції. Для того, щоб скоротити

споживання водню потрібно зменшити його втрати, коли нафтова сировина насичується ним у масообмінному апараті. Коли це проходить вимикається розведення газами водню, що утворюється у реакторі з гідрогенізаційною обробкою сировини, і трати водню з газами, що виведені із реактора.

Новий каталітичний реактор забезпечує, щоб у зернистому шарі каталізатору підтримувалась оптимальна температура при проведенні технологічного процесу і також робить довшим термін його використання.

Виключенням лімітуючої стадії розчинення водню у сировині в каталітичному реакторі збільшується об'ємна подача сировини у гідрогенізаційній обробці. Через це час контакту, коли відбувається контакт сировини та каталізатору, для проведення гідрогенізаційної обробки і це дозволяє зробити об'ємну швидкість більшою. Коли збільшується об'ємна швидкість подачі нафтової сировини- зменшується обсяг завантаження каталізатору і через це зменшуються масогабаритні характеристики каталітичних реакторів.

Кількість водню, що розчинений в сировині, зменшується тоді, коли буде знижуватись тиск гідрогенізаційної обробки, але це компенсується, коли збільшується циркуляція сировини через гідрогенізаційну обробку та через стадії насичення нафтової сировини воднем.

Виходячи з цього, можна зробити підсумок. Технологія ФАСТ ІНЖІНІРІНГ дозволяє:

1. Підтримувати оптимальну температуру у зоні каталізу; збільшити термін використання каталізатору та виключити локальні зони, де відбувається перегрів; забезпечити рівномірний поділ водню та сировини по всьому об'єму;
2. За рахунок втрат водню скорочувати його споживання;
3. Скорочувати споживання енергії для того, щоб компримувати водень та дати можливість знижуватись тиску в процесі гідрогенізаційної обробки;

4. Досягати необхідний ступінь для очищення сировини від азоту та сірки та забезпечувати необхідну глибину переробки сировини у легкі фракції, які будуть високої якості.

5. При гідрогенізаційній обробці збільшувати об'ємну швидкість подачі сировини та зменшити обсяг завантаження каталізатору та масогабаритні характеристики каталітичних реакторів.

РОЗДІЛ 3. НАНОТЕХНОЛОГІЇ

Сучасний НПЗ вже давно потребує технології, в яких буде високий підбір моторного палива з хорошою якістю та мінімальним впливом на довкілля простотою технологій. Зазвичай, це технології застосування та виробництва нафтопродукту із заданою атомною структурою через контрольоване маніпулювання окремими молекулами та атомами, тобто- нанотехнології.

Для більшості промислових каталітичних процесів нафтопереробки основним

є гетерогенний каталіз. Характерна особливість цього виду каталізу - наявність стадії адсорбції молекул, яка передуює стадії їх перетворення, при цьому властивості каталітично активних ділянок каталізатора залежать від властивостей поверхні твердого тіла. Очевидно, що використання масивних частинок каталізаторів економічно не вигідно, оскільки велика частина атомів каталітично активних елементів знаходиться в обсязі каталізатора, внаслідок чого вони недоступні реагує молекулам сировини. Набагато вигідніше і ефективніше використовувати каталізатори на основі нанорозмірних частинок, т. к. велика частина атомів каталізатора виявляється вже доступною реагує сировини, завдяки чому ефективність каталізу зростає в десятки разів.

Наночастки багатьох речовин демонструють дивовижні властивості, що дозволяють використовувати їх в якості каталізаторів.

При дослідженнях залежності швидкості каталітичних реакцій від розміру часток каталізатора було виявлено, що швидкість цих реакцій, які отримали назву структурночувствительних, залежить від ступеня дисперсності активного компонента каталізатора. Крім того, було встановлено, що на нанорівні кардинально змінюються властивості речовин і матеріалів. Важливим є питання про розміри наночастинок, при яких починають виявлятися каталітичні особливості наносостояння. Зокрема, в той час як компактне золото є поганим каталізатором, в Наноструктуровані стані воно відмінно каталізує ряд процесів.

Виявлено також, що якщо каталізатор приготувати у вигляді частинок розмірами від 1 до 100 нм, то ефективність такого нанокаталізатори багаторазово зростає. Це обумовлено не тільки збільшенням активної поверхні каталізатора, що складається з наночастинок, а й тим, що в Наночастки значна частка атомів, що утворюють її поверхню, знаходиться в так званому нізкокоординірованном стані, при якому вони проявляють максимальну каталітичну активність. В частинках з характерними розмірами менше 10 нм електрони поводяться подібно електронам в ізольованому атомі, т. е. як квантові об'єкти, а ефекти, проявляються в таких частинках, називаються квантово-розмірними. Крім того, зменшення розмірів частинок супроводжується зменшенням ширини енергетичних зон, що призводить до зростання енергії оптичних переходів. Передбачається, що активність зростає не тільки з зменшенням розмірів наночастинок активного компонента, а й зі збільшенням частки найбільш каталітично активних атомів на ребрах, вузлах і сходах кристалічних площин по відношенню до частки атомів на плоских гранях, т. к. вони мають надлишкову поверхневу енергію. Одночасно зростає і хімічний потенціал. Спеціальними прийомами нанотехнології при синтезі багатьох каталізаторів вдається оптимізувати їх морфологію і текстуру.

Основний шлях поглиблення переробки нафти на російських нафтопереробних заводах -це переробка важких вуглеводневих залишків, які стають все важче і якість яких продовжує погіршуватися, а процеси їх переробки майже не поліпшуються економічно і технічно.[24]

3.1. Гідроконверсія важкого вуглеводневого залишку

Гідроконверсія залишкової сировини на нанорозмірних каталізаторах може використовуватися як складова частина

блоку атмосферної і вакуумної перегонки при будівництві нових нафтопереробних заводів, а також у вигляді окремого блоку при реконструкції існуючих заводів. У якості сировини можуть бути використані практично будь-які важкі вуглеводневі залишки, важкі нафти, природні бітуми незалежно від рівня вмісту в них сірки, металонеорганічних і асфальтосмолисті сполук. Процес орієнтований на максимальне отримання газойлевих фракцій, проте оперативну зміну параметрів дозволяє варіювати вихід окремих фракцій. Отримувані дистиляти є хорошою сировиною для процесів каталітичного риформінгу бензинів, гідропереробки, каталітичного крекінгу, а також для виробництва базових масел.

Одночасно з отриманням легких і середніх дистилятів може бути реалізований процес вилучення металів (ванадій і нікель), що містяться в сировині. Ванадій і нікель практично повністю витягуються з продуктів процесу. Основна кількість важких металів разом з високомолекулярними фракціями, що утворюються в процесі, виводяться з системи в складі вакуумного залишку.

Іншим варіантом цього процесу є процес переробки важких вуглеводневих залишків типу нафтового асфальтиту .Сутність процесу полягає

в тому, що цей асфальт попередньо змішують з фракцією гідрогенізату, киплячій при температурі вище 520°C , т. е. при температурі, яка виключає закипання розчину каталізатора – розчину водо- і малорозчинних солей металів VI-VIII груп (молібден, нікель, кобальт і вольфрам) до створення в'язкості, що забезпечує здійснення стадії диспергування з утворенням стабільної емульсії, діаметром крапель якої становить 0,5-5,0 мкм. Дис пергірованіє проводять в присутності 0,001-0,005% мас. полярного вуглеводню, володіючим спорідненістю до нафтопродуктів (ацетон, поліметилсилоксан і ін.). Технологія виключає накопичування в системі твердих частинок, що містяться у вихідній сировині і утворюються в процесі переробки, для чого 10-25% мас. нафтопродукту виводять із системи і спалюють, виділяючи оксиди гідруючих металів.

Важкий вуглеводневий залишок (наприклад, асфальт) змішують з розчинником, в якості якого використовують фракцію нафтопродукту, киплячу при температурі вище 520°C і отриману при ректифікації продуктів гідрогенізації. Приготовану сировинну суміш змішують в спеціальній ємності з розчином каталізатора і піддають диспергуванню до отримання стійкої емульсії з розмірами крапель 0,5-5,0 мкм. Далі емульсію сировини з розчином каталізатора спільно з циркулюючим водородсодержащим газом нагрівають до температури $420-450^{\circ}\text{C}$ і подають на гідрогенізацію (при нагріванні використовують теплоту рециркулята).

Гідрогенізацію асфальтитами проводять в одному або декількох порожніх трубчастих реакторах в висхідному потоці при тиску 6-10 МПа. В реакторах при контакті частинок емульсії з сірчистими продуктами, що містяться в сировині і водородсодержащего газі, відбувається утворення каталітичних центрів, якими є дисульфіді гідруючих металів.

Після реакторів продукти гідрогенізації піддають гарячої і холодної сепарації. Легкі продукти сепарації, що містять в вуглеводневої частини

збільшені металоорганічні комплекси з сировини і розчину каталізатора, фільтрують. Осад, що утворився в результаті фільтрування, направляють на спалювання для виділення металів, оксиди яких служать основою для приготування розчину каталізатора, а вуглеводневу частину - на ректифікацію. Реакційну воду, отриману відстоєм вуглеводнів, використовують знову для приготування розчину каталізатора. Важкі продукти після сепарації піддаються атмосферної і вакуумної ректифікації з виділенням бензинової, дизельної та газойлевої фракції, які для отримання товарних продуктів гідрооблагороджують за традиційними технологіями.

Вуглеводневі гази блоку ректифікації використовують для отримання водню.

Залишок ректифікації (фракція, що кипить при температурі вище 520 ° С) в кількості 10-25% мас. піддають центрифугуванню, після чого осад, який представляє собою механічні частки з обложеними на них металами і коксосмолистими речовинами, спалюють з подальшим виділенням з золи оксидів металів, які направляють знову на приготування розчину каталізатора. Фугат, очищений від механічних домішок, коксу і металі, разом з основним кількістю залишку ректифікації використовують як рецикл і в якості розчинника для приготування сировинної суміші (асфальт і фракція, що кипить при температурі вище 520 ° С).

Ще одним варіантом гідрогенізації вуглеводневої сировини є нанотехнологія

глибокої переробки нафти, що розробляється ТОВ «Углеродтопхім технологія» (м.Москва) спільно з ЗАТ «Тулаінжнефтегаз».

Принципова відмінність зазначеної технології полягає в первісній обробці сирої нафти воднем при тиску 3,5-7,0 МПа і температурі 410-450 ° С в присутності каталізатора з розмірами частинок 6-8 нм, рівномірно розподілених в об'ємі сировини, переважно на поверхні великих глобул. Така

каталітична система створюється при нагріванні і вибухоподібному розпаді спеціально приготованою емульсії сировини з розчиненими в його власній воді (2-10%) солями активних металів в присутності сульфідуючого агента. Поряд з молекулярним воднем в реакціях гідрогенізації висококиплячих фракцій сировини використовуються донори - переносники водню власних фракцій вихідної сировини, киплячих при температурі від 200 до 400 ° С і отриманих додатково на стадії гідроочищення широкої легкої фракції первинного гідрогенізату. витрата молекулярно

го водню на процес становить 0,5-3,0% мас. на сировину. В результаті такої переробки вже на першому етапі руйнуються і стабілізуються найбільш реакційно здатні вуглеводні висококиплячих фракцій сировини, в тому числі асфальтени. При рециркуляції разом з введеним каталізатором мазутні фракції нафти, що киплять при температурі вище 320-360 ° С, повністю перетворюються в газ і бензинову і дизельну фракції, при цьому вихід моторних палив становить близько 90% мас. Крім моторних палив, технологія дозволяє отримувати зріджений вуглеводневий газ і повністю мати сірку [11]. Для забезпечення якості кінцевих товарних нафтопродуктів використовуються традиційні вторинні процеси облагородження (гідроочищення, каталітичний риформінг або ізомеризація).

Як показали дослідження, технологія виявилася надзвичайно гнучкою, підходить для заводу будь-якої потужності і дозволяє переробляти сировину різного складу з підвищеним вмістом важких металів при близькості технологічних параметрів. Це дозволило застосовувати універсальні технологічні модулі потужністю 500 тис. т сировини в рік. якості одержуваних моторних палив відповідає вимогам стандартів Євро-4 і Євро-5.[25]

3.2. Застосування суспендованого каталізатора

Досить інтенсивно розробляються подібні процеси гідрогенізації (гідрокрекінгу) важкого нафтового і газоконденсатного сировини в присутності суспендованого каталізатору і іншими російськими організаціями та фірмами, а також за кордоном.

Суспендованих каталізатор є сульфовані каталізатор, що містить, переважно, щонайменше один елемент, вибраний з групи, що складається з Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru. Ці каталізатори зазвичай є монометалічні або біметалічними (наприклад, комбінацією недорогоцінного елемента групи VIII (Co, Ni, Fe) і елемента групи VI (Mo, W)). Переважно використовують каталізатори NiMo, Mo або Fe. Використовувані каталізатори можуть бути порошками різнорідних твердих речовин (природних мінералів, сульфату заліза і т.д.), дисперсними каталізаторами, отриманими з попередників, розчинних у воді («water soluble dispersed catalyst»), такими як фосфорномолібденова кислота, молібдат амонію або суміш оксиду Mo або Ni з водним розчином аміаку. Переважно використовувани каталізатори отримані з попередників, розчинних в органічній фазі («oil soluble dispersed catalyst »). Попередниками є металоорганічні сполуки, такі як нафтенати Mo, Co, Fe, Ni або такі як полікарбонільні з'єднання цих металів, наприклад 2-етілгексаноати Mo або Ni, ацетилацетонату Mo або Ni, солі жирних кислот C7-C12 молібдену або вольфраму і т.д. Вони можуть застосовуватися в присутності ПАР для поліпшення дисперсії металів, коли каталізатор є біметалічним. Каталізатори знаходяться в вигляді диспергованих колоїдних або неколлоїдних частинок, в залежності від природи каталізатора.

Синтез ультрадисперсних частинок здійснюється з маслорастворимих прекурсора каталізатора, що містить розчинну сіль металу (кобальту, молібдену і нікелю) в суміші з розчинником. розчинник сприяє рівномірному розподілу

прекурсора в сировину, а також відіграє роль донора водню в ході процесу. Розчинниками є такі сполуки, як циклогексан, бензол, толуол, декалін. розчин прекурсора вводять в сировині гідрокрекінгу при температурі близько 100 ° С при постійному перемішуванні в мішалці з швидкістю не нижче 500 об / хв. Кількість металу становить від 0,1 до 0,5% мас. від вихідної сировини. Утворення самих ультрадисперсних частинок здійснюється при досягненні температури 246 ° С.

Безперервне оновлення каталітичної фази, тонко розподіленої в реакційній зоні, дає можливість при контакті з воднем, розчиненому в рідкій фазі, здійснити гідрування і гідроочищення закачуваної важкої фракції. Щоб забезпечити високий рівень конверсії і максимальну гідроочищення сировини, що вводиться кількість каталітичного розчину повинно бути досить високим, що призводить до підвищення експлуатаційних витрат на промисловому рівні. Так, процеси гідроконверсії на суспендованих каталізаторі зазвичай споживають велику кількість каталізаторів, зокрема молібдену, який є найбільш активним, але також і найбільш дорогим. Витрати на свіжий каталізатор, виділення каталізаторів і витяг металів дуже впливає на рентабельність таких способів. Селективне витяг молібдену і його повернення в цикл як каталізатор є двома незаперечними факторами для підвищення промислового значення slurry-технологій. Це витяг супроводжується також виділенням інших металів, таких як нікель (який вводиться і накопичується в сировині) і ванадій, що збирається в сировині, зміст яких можна порівняти з вмістом молібдену і які можна перепродувати для застосування в металургії.

Хоча малий розмір часток суспендованих каталізаторів забезпечує отримання дуже високого ступеня конверсії, цей розмір виявляється проблематичним в плані розподілу і вилучення каталізатора після реакції гідроконверсії. Каталізатори після поділу перебувають у важкій залишкової фракції, як, наприклад, неконвертованого залишок вакуумної перегонки. У

деяких способах частина залишку вакуумної перегонки, що містить неконвертоване фракцію і каталізатори, відразу рециркулюють в реактор гідроконверсії, щоб підвищити вихід конверсії. Однак ці рекуперировать каталізатори зазвичай не мають будь-якої активності або мають набагато нижчу активність, ніж у свіжого каталізатора. Крім того, залишок вакуумної перегонки традиційно використовують як паливо для виробництва тепла, електроенергії і шлаків. Ці шлаки містять метали та їх зазвичай утилізують. Отже, в цьому випадку метали не витягують. Однак існує спосіб вилучення металів з реакційної суміші.

Після проведення процесу каталізатор, а також метали, спочатку присутні в сировині, концентруються у фракції з температурою кипіння 420-520 ° С і в коксі. Висококиплячих фракцію і кокс в подальшому необхідно направити на спалювання з отриманням тепла і золошлакового залишку. Золошлакової залишок піддається окислювальному випалу. Експериментально було встановлено, що в результаті окисного випалу частки ультрадисперсного каталізатора зосереджені головним чином у вигляді сполук, які легко розчиняються в аміачних розчинах карбонату калію. Фільтрат, отриманий в результаті промивання, являє собою прекурсор каталізатора. Ванадій ж переходить в розчин в мінімальній кількості і здатний накопичуватися. У разі високої концентрації ванадію в розчині прекурсора проводять його осадження зниженням рН розчину до 1,5. В результаті оксид ванадію випадає в осад і в такому вигляді виводиться з системи. Основна кількість ванадію залишається в золошлакової залишку, причому концентрація його зростає в 250-300 разів у порівнянні з вихідною сировиною. Даний золошлакової залишок дозволяє економічно ефективно витягати з нього метали відомими промисловими способами .

Застосування прекурсора нанорозмірного каталізатора значно знижує вихід продуктів поліконденсації, що є важливим показником для підвищення

тривалості безперервної роботи установки гідроконверсії. В експериментах на проточній пілотній установці без каталізатора гідроконверсії трьох зразків сировини характеризується високим виходом продуктів ущільнення (коксу), що приводить до закоксування реактора, що свідчить про переважне протіканні процесів термічної деструкції компонентів сировини. У присутності каталізатора знижується вміст продуктів ущільнення більш ніж в 30 разів. Наявність каталізатора сприяє протіканню реакцій гідрування, підвищенню ступеня насиченості воднем продуктів реакції і переривання реакцій полімеризації з відповідним зниженням виходу продуктів ущільнення .

ІНХС РАН і Грозний створена принципово нова технологія гідрогенізаційної підготовки гудрону на нанорозмірних каталізаторів, після якої можливе застосування звичайних високоефективних процесів каталітичного крекінгу або гідрокрекінгу вакуумного дистиляту, тобто традиційних методів глибокої переробки нафти. На рис. 1 зображена принципова схема установки гідроконверсії важкого сировини. Варто відзначити, що високоефективний процес гідроконверсії важких нафтових залишків у поєднанні з процесами вакуумної ректифікації, легкого гідрокрекінгу вакуумного газойлю, каталітичного крекінгу вакуумного дистиляту задовольняє не тільки найвищим екологічним вимогам, а й дозволяє забезпечити виробництво до 90% газу, бензину, авіаційного гасу і дизельного палива з практично будь-який нафти. При цьому за рахунок зміни технології і режимів процесів конверсії, легкого гідрокрекінгу і каталітичного крекінгу з'являється можливість сезонного варіювання співвідношення високооктанового бензину і високоякісного дизельного палива в дуже широкому інтервалі. Впровадження нової технології різко змінить ефективність вітчизняних заводів нафтопереробки і підвищить конкурентоспроможність продукції, що експортується на світовому ринку .

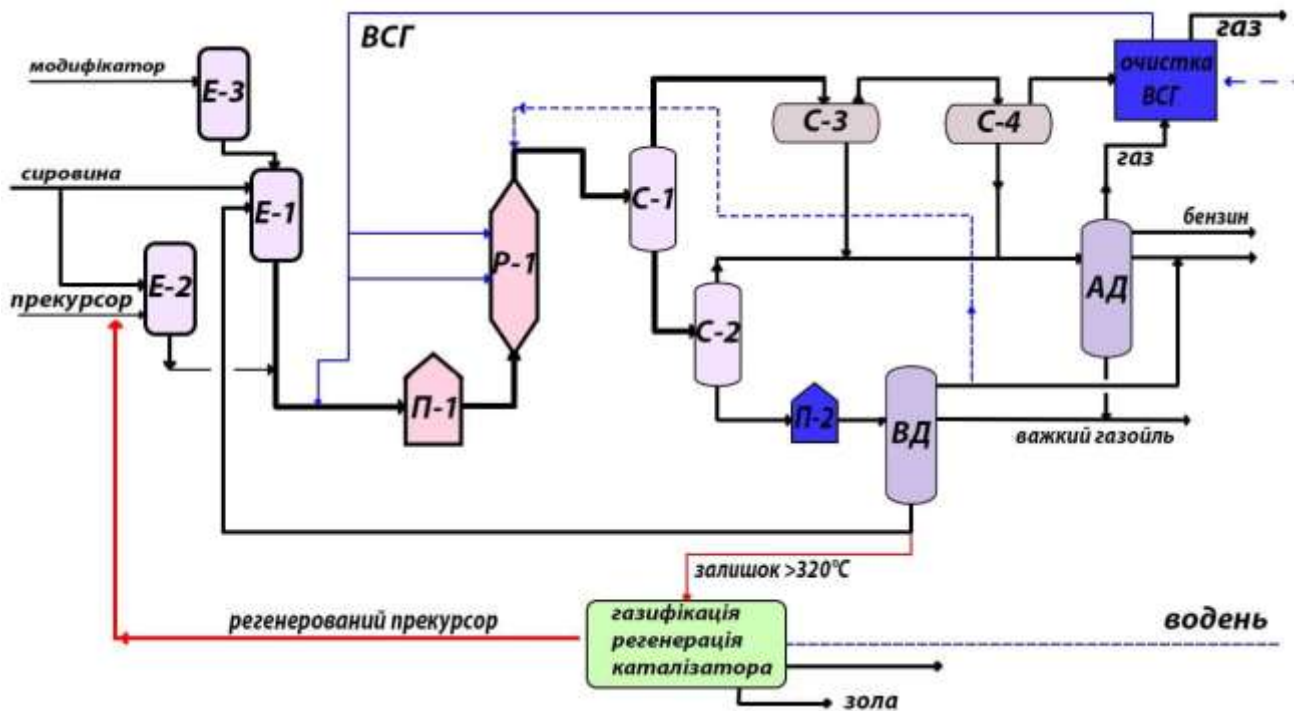


Рис. 7. Принципова схема установки гідроконверсії важкого сировини: E-1, E-2, E-3 - ємності сировини, прекурсора каталізатора і модифікатора відповідно; П-1 - піч нагріву сировинної суміші; P-1 - реактор; З-1 - гарячий сепаратор високого тиску; З-2 - гарячий сепаратор низького тиску; З-3 і З-4 - холодні сепаратори високого тиску; П-2 - піч вакуумної колони; АД і ВД - атмосферна і вакуумна дистиляція; очищення ВСГ - блок очистки газів і підготовки циркуляційного водородсодержащего газу; газифікація, регенерація каталізатора - блок газифікації залишку вище 520 ° С і регенерації прекурсора каталізатора

Таким чином, застосування металоорганічних солей - прекурсорів нанокаталізатори є перспективним напрямком розвитку нафтопереробки і може сприяти поглибленню переробки нафти.

На рис. 2 зображений потенційний спосіб інтеграції розглянутого процесу гідроконверсії важкого нафтової сировини в структуру НПЗ Рис. 1. Принципова схема установки гідроконверсії важкого сировини: E-1, E-2, E-3 - ємності сировини, прекурсора каталізатора і модифікатора відповідно; П-1 - піч нагріву сировинної суміші; P-1 - реактор; З-1 - гарячий сепаратор високого тиску; З-2 -

гарячий сепаратор низького тиску; 3-3 і С-4 - холодні сепаратори високого тиску; П-2 - піч вакуумної колони; АТ і ВД - атмосферна і вакуумна дистиляція; очищення ВСГ - блок очистки газів і підготовки циркуляційного водородсодержащего газу; газифікація, регенерація каталізатора - блок газифікації залишку вище 520 ° С і регенерації прекурсора каталізатора

Таким чином, застосування металоорганічних солей - прекурсорів нанокаталізатори є перспективним напрямком розвитку нафтопереробки і може сприяти поглибленню переробки нафти.

На рис. 8 зображений потенційний спосіб інтеграції розглянутого процесу гідроконверсії важкого нафтової сировини в структуру НПЗ .

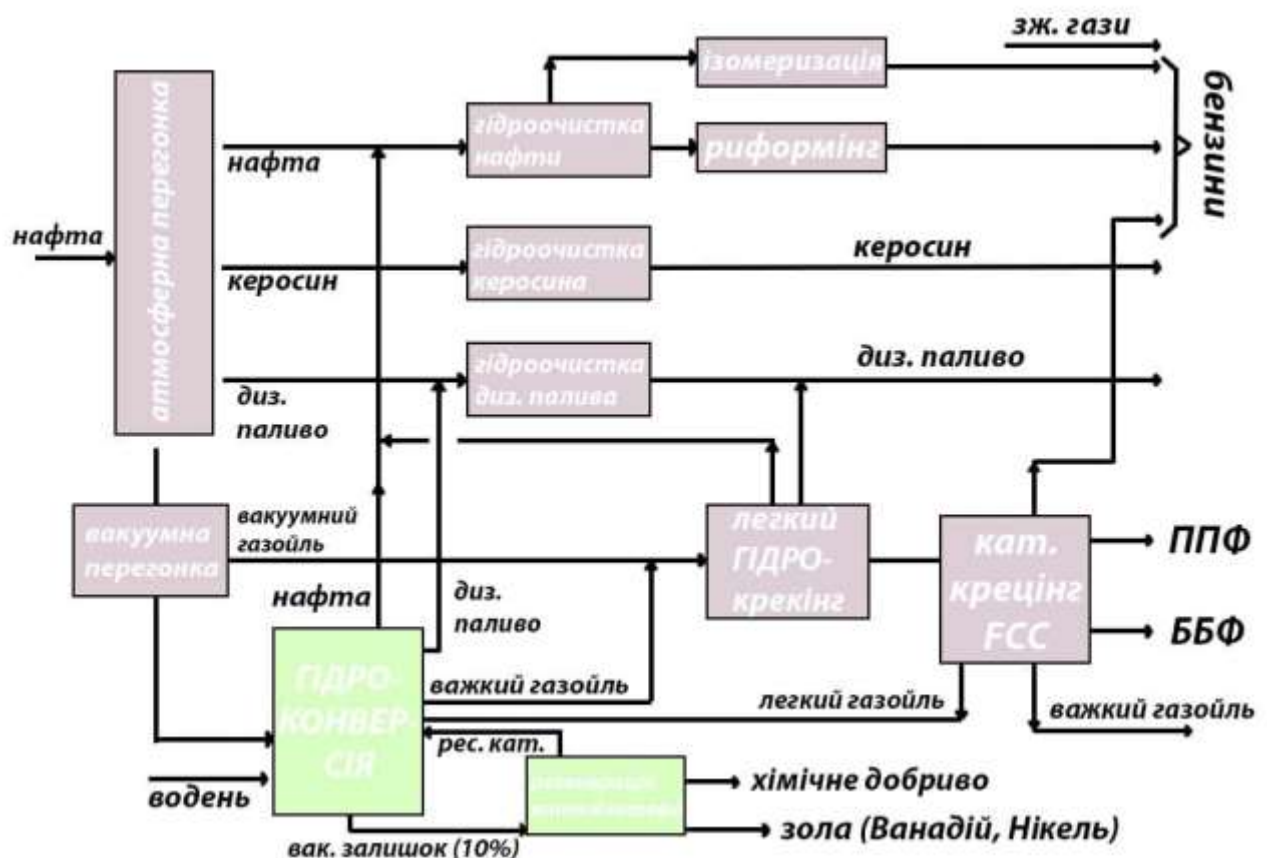


Рис. 8. Схема інтеграції процесу гідроконверсії на НПЗ

Відомими способами гідроконверсії важких фракцій по slurry-технології є: спосіб EST концерну ENI, що працює при температурах порядку 400-420 ° С і тиску 10-16 МПа з дисперсним каталізатором (молібден); спосіб HC3 фірми Headwaters, що працює при температурах порядку 400-450 ° С і тиску 10-15 МПа з пентакарбонілом заліза або 2-етілгексаноатом молібдену, причому каталізатор диспергирован як колоїдних частинок; способи HDH і HDHPLUS, запатентовані Intever / PDVSA, що працюють при температурах порядку 420-480 ° С і тиску 7-20 МПа, що використовують дисперсний металевий каталізатор; спосіб CASH фірми Chevron, який використовує сульфовані каталізатор на основі Мо або W, отриманий водним способом; спосіб SRC-Uniflex від UOP, що працює при температурах порядку 430-480 ° С і тиску 10-15 МПа; спосіб VCC, розроблений фірмою Veba (що належить BP), що працює при температурах порядку 400-480 ° С і тиску 15-30 МПа, що використовує каталізатор на основі заліза; спосіб Microcat компанії Exxonmobil.

У 2018 року на НПЗ «ТАНЕКО» очікується запуск в дослідно-промислову експлуатацію установки гідроконверсії гудрону потужністю 50 тис. Т в рік. Дана установка призначена для переробки гудрону з метою отримання моторних і авіаційних палив, що відповідають вимогам Технічного регламенту «Про вимоги до автомобільного та авіаційного бензину, дизельного і суднового палива, палива для реактивних двигунів і топкового мазуту».

На установці передбачається переробка наступних видів сировини:

- гудрон карбонової нафти;
- бітумінозних нафту (альтернативну сировину).

Технологія установки гідроконверсії залишків представлена базовим проектом компанії Chevron Lummus Global (CLG) спільно з ІНХС РАН. На дослідно-промисловій установці гідроконверсії залишків буде випробувана технологія гідроконверсії в суспензії ІНХС РАН. Технологія передбачає

використання нанокаталізатори MoS_2 для досягнення ступеня конверсії залишку при 520°C понад 90% мас. Каталізатор для установки гідроконверсії виробляється на місці в робочих умовах реактора з молибденсодержащих солі - прекурсора каталізатора. Відмінною особливістю процесу гідроконверсії є отримання з прекурсора в реакційній середовищі неосажденного каталізатора з діаметром частки, значно меншим або порівнянним з діаметром молекули асфальт. Для отримання розчину прекурсору каталізатора використовуються кристали солі - парамолібдат амонію. Активний каталізатор - дисульфід молібдену - утворюється з мікроемульсії прекурсора каталізатора в реакційній зоні із з'єднань сірки, що містяться в сировинних залишках. Каталізатор також повертається в реактор з непревращенним кубовим залишком з вакуумної колони. Необхідна загальна кількість молібдену в повернутому і свіжому каталізаторі оцінюється на рівні 500 ч / млн.

ВИСНОВКИ

Таким чином, розвиток нанотехнологій в усьому світі набуває все більшого значення, що свідчить, зокрема, про якісний новий стрибок в глибокій переробці і облагороджування важких вуглеводневих залишків. Це пояснюється тим, що набагато вигідніше й ефективніше використовувати каталізatori на основі нанорозмірних частинок, бо велика частина атомів такого каталізатора виявляється доступною реагує речовинам, внаслідок чого ефективність каталізу зростає в десятки разів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Є. Данилова, 2008 рік, «Важкі нафти Росії», The Chemical Journal
2. Татауров К.А ., Синицин С.А. Металлы в нефтяном сырье // Мир нефтепродуктов. 2007. №1. С.2-4.
3. В.А.Хавкин, Р.Г. Галиев, Л.А.Гуляева, И. А.Пугач. // Мир нефтепродуктов. 2009. №3. С.15-19
4. Петров, Ал.А. Углеводороды нефти / Ал. А. Петров. - М.: Наука, 1984. - 264 с./ 5. Яценко И.Г. Тяжелые нефти и уровень теплового потока на нефтегазоносных территориях Волго-Уральского, Западно-Сибирского и Тимано-Печорского бассейнов // Горные ведомости. - 2011. - №7. - С.
6. Богомолов, А. И. Химия нефти и газа: учебное пособие для ВУЗов / А. И. Богомолов, А. А. Гайле, В. В. Громова, А. Е. Драбкин, С. Г. Неручев, В. А. Проскуряков, Д. А. Розенталь, М. Г. Рудин, А. М. Сыроежко. - 3-е изд., доп. и испр. - СПб: Химия, 1995. - 448 с.
7. Манжай, В. Н. Нефтяные дисперсные системы: учебное пособие / В. Н. Манжай, Л. В. Чеканцева. - Томск: Изд-во ТПУ, 2016. - 148 с.
8. Сыроежко, А. М. Взаимосвязь структурно-группового состава гудронов и битумов их нефтей различной природы с их эксплуатационными параметрами / А. М. Сыроежко, О. Ю. Бегак, В. В. Федоров // Журнал прикладной химии. - 2004. - № 4. - С. 661-669.
9. Злобин, А. А. Изучение структурной организации нефтяных дисперсных систем / А.А. Злобин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. -2015. - Т. 14., № 17. - С. 41-53.
10. Mostowfi, F. Asphaltene nanoaggregates studied by centrifugation / F. Mostowfi, K.K. Indo, O. C. Mullins // Energy & Fuels. - 2009. - V. 23. - P. 11941200.

11. Ганеева, Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева // Успехи химии. - 2011. - Т. 80, № 10. - С. 1034-1050.

12. Sculer, B. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy / B. Sculer, G. Meyer, D. Pena // Journal of the American Chemical Society. - 2015. - V. 137. - P. 9870-9876.

13. Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян - Москва: Химия, КолосС, 2004. - 376-380 с./ Ахметов, С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. - Санкт-Петербург, Недра, 2006. - 868 с.]

14. Banerjee, D.K. Oil Sands, Heavy Oil & Bitumen - From Recovery to Refinery / D.K. Banerjee, Penn Well. XVII. - 2012. - P. 185/Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum. 4th edition. / J.G. Speight, CRC Press, 2006. - P. 954

15. Козин, В.Г. Современные технологии производства компонентов моторных топлив / В.Г. Козин, Н.Л. Солодова, Н.Ю. Башкирцева, А.И. Абдуллин. - Казань, Казанский гос. технологический ун-т. - 2008. - 328 с./ Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р.З. Магарил. - Ленинград, Химия, 1985. - С. 280.

16. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев - Москва, Колосс, 2007. - 334 с.

17. Павлов, М.Л. Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение / М.Л. Павлов, Э.М. Мовсумзаде, Б.Г. Успенский, Н.Д. Костина – Уфа: Реактив, 2000. – 230 с./ Вайцеховский, Б.В. Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика / Б.В. Вайцеховский – Москва: Химия, 1990. – 152 с.

18. Кубасов, А.А. Цеолиты – кипящие камни / А.А. Кубасов // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №7. – С. 71-76.

19. Тагиев, Д.Б. Кристаллические алюмосиликаты в катализе / Д.Б. Тагиев – Баку: ЭЛМ, 1989. – 224 с.

20. Тагиев, Д.Б. Кристаллические алюмосиликаты в катализе / Д.Б. Тагиев – Баку: ЭЛМ, 1989. – 224 с.

21. Павлов, М.Л. Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение / М.Л. Павлов, Э.М. Мовсумзаде, Б.Г. Успенский, Н.Д. Костина – Уфа: Реактив, 2000. – 230 с.]

22. Лавренов, А.В. Технологии получения пропилена: сегодня и завтра / А.В. Лавренов, Л.Ф. Сайфулина, Е.А. Булучевский, Е.Н. Богданец // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. – 2015. – №3. – С. 8–11.

23. Deep hydrocarbon conversion. Petroleum Science and Technology, 29 (17), pp. 1788 - 1794.

24. Хаджиев, С.Н. Наногетерогенний каталіз - новий сектор нанотехнологій в хімії і нафтохімії // Нафтохімія. - 2011. - т.51, №1. - С. 3-16

25. Тараканов Г.В., Нурахмедова А.Ф. "Нанотехнології глибокої переробки важких вуглеводневих залишків".

(<https://www.intechopen.com/books/processing-of-heavy-crude-oils-challenges-and-opportunities/environmental-challenges-associated-with-processing-of-heavy-crude-oils>)