

УДК 662.68

Нетрадиционные пути получения моторных топлив и ценных химических продуктов из различных углеводородных фракций

Г. В. Ечевский

ГЕННАДИЙ ВИКТОРОВИЧ ЕЧЕВСКИЙ — доктор химических наук, заведующий лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: создание цеолитных катализаторов для процессов синтеза и превращения углеводов, теория каталитической стабильности кислотно-основных катализаторов, коксообразование на цеолитах, разработка каталитических технологий переработки нефти.

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева 5, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, тел. (3832) 34-48-27, факс (3832) 34-30-56, E-mail EGV@catalysis.nsk.su

На современном этапе развития производства моторных топлив можно выделить два основных фактора, существенным образом определяющих технологию и экономические показатели топливной продукции. Во-первых, источники дешевого и качественного с технологической точки зрения углеводородного сырья постепенно иссякают, что ведет к постоянному удорожанию добычи нефти и природного газа и, соответственно, производимого из них топлива. Во-вторых, происходит постоянное ужесточение требований по качеству и экологических требований к бензинам и дизельным топливам и продуктам их сгорания, что также отражается на экономических показателях товарной продукции. Борьба за снижение себестоимости производимых товарных продуктов приводит к необходимости увеличивать глубину переработки углеводородного сырья с целью повышения выхода светлых нефтепродуктов одновременно с возможным сокращением числа технологических стадий их производства. Кроме того, прослеживается общая в мире определенная тенденция к снижению содержания ароматических углеводородов как в высокооктановых бензинах, так и в дизельных топливах (наиболее строго контролируется содержание бензола, менее 1%). Все это требует усложнения технологических процессов и применения специальных, порой дорогостоящих катализаторов.

Важным показателем качества моторных топлив является содержание в них серы. В настоящее время по нормам, действующим в России, допускается содержание серы до 0,05% (масс.) в бензине и от 0,2 до 0,4 % (масс.) в дизельном топливе. В США и Европе требования к содержанию серы значительно жестче. Так, по европейским стандартам допустимое содержание серы в бензине составляет 0,005% (масс.) и 0,035% (масс.) в дизельном топливе, а к 2005 г. предполагается снизить содержание серы в моторных топливах на порядок. Для выполнения этих требований предусматривается обязательное введение в технологию получения моторных топлив стадии глубокого гидрообессеривания исходного сырья или полученного продукта, что также вносит свой вклад в конечную стоимость товарных продуктов.

В рамках проблемы повышения качества моторных топлив усилия исследователей в последнее время на-

правлены на улучшение существующих и разработку новых катализаторов для классических технологий, проверенных десятилетиями промышленной эксплуатации, а также на модернизацию отдельных узлов традиционных технологических схем переработки. Все это также приводит к значительному удорожанию технико-экономических показателей процессов и технологии в целом.

Вместе с тем развиваются новые пути в области создания моторных топлив. В Институте катализа СО РАН разработан ряд нетрадиционных процессов и технологий получения высококачественных бензинов и дизельных топлив на основе различных углеводородных фракций — средних нефтяных дистиллятов, газовых конденсатов, широкой фракции легких углеводородов и легких углеводородных газов.

Технология БИМТ (Боресков Институт Моторные Топлива) — одностадийная переработка средних нефтяных дистиллятов и газовых конденсатов

Данная технология позволяет получать высокооктановые бензины, зимнее дизельное топливо и сжиженный газ C_3-C_4 [1–4]. Процесс проводится на цеолитном катализаторе ИК-30-БИМТ, не содержащем благородных металлов, в реакторах со стационарным слоем катализатора при температуре 350–450 °С и давлении до 20 атм. Сырьем могут быть прямогонные нефтяные фракции (начало кипения 35–350+360 °С) или нестабильные газовые конденсаты без предварительной их разгонки. Содержание общей серы в сырье не лимитируется. Длительность межрегенерационного пробега катализатора в режиме подъема температуры составляет 150–280 ч в зависимости от рабочих параметров процесса и состава получаемых продуктов.

Данная технология имеет ряд существенных преимуществ перед стандартной технологией переработки нефти. По стандартной схеме нефть поступает в блок первичной перегонки, где она разделяется на бензиновую, керосиновую, дизельную фракции, тяжелый вакуумный газойль и гудрон. Каждая из этих фракций далее подвергается облагораживанию по своей технологической схеме. Так, например, для производства высокооктанового бензина (рис. 1) прямогонный бензин подается на гидроочистку и далее одна часть направляется на риформинг для получения рафината

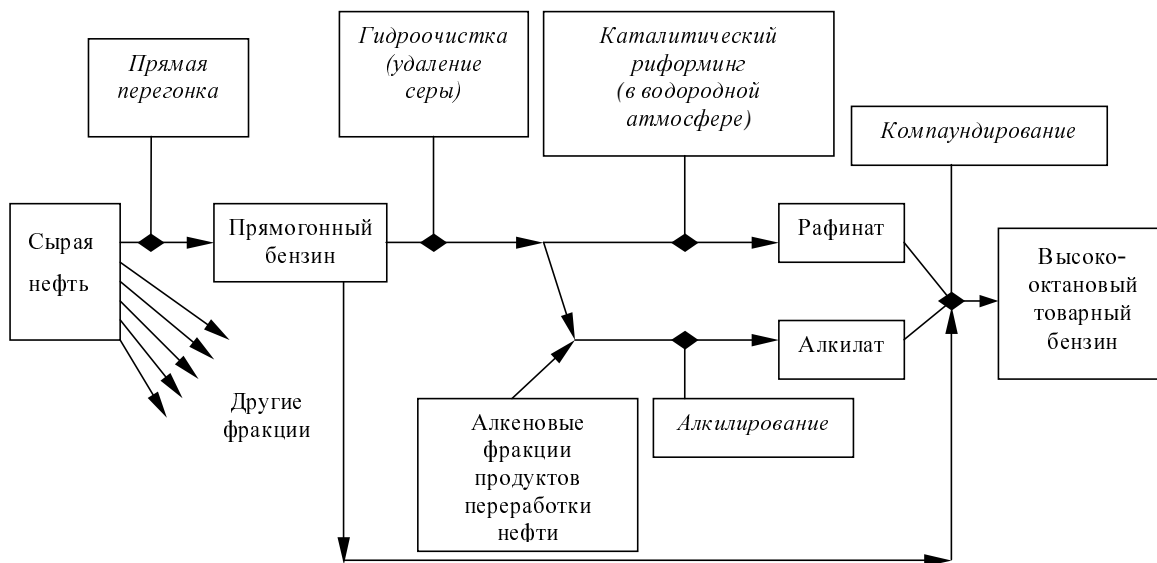


Рис. 1. Традиционная технологическая схема переработки нефти

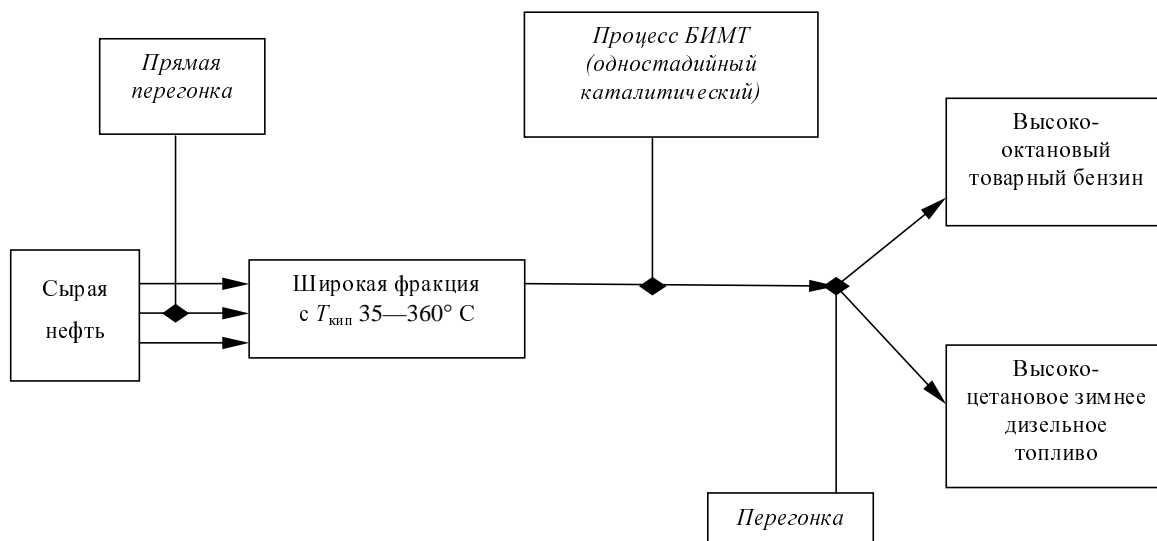


Рис. 2. Схема переработки нефти по технологии БИМТ

(концентрат ароматических углеводородов), а другая часть — на стадию алкилирования. Путем компаундирования получают высокооктановый бензин. В случае получения зимнего дизельного топлива прямогонная дизельная фракция должна пройти стадии гидроочистки и депарафинизации.

По предлагаемой новой технологии (рис. 2) из нефти выделяется широкая фракция (начало кипения 35 °—конец кипения 360 °С, т.е. весь атмосферный погон), которая направляется на процесс БИМТ — одностадийную каталитическую переработку этой фракции. Далее продукт переработки разделяется методом ректификации на товарные моторные топлива — высокооктановый бензин, зимнее дизельное топливо и сжиженный газ C_3-C_4 . Полученные топлива не требуют какой-либо доработки или введения каких-либо доба-

вок для достижения соответствия продуктов существующим ГОСТам.

В случае использования в качестве сырья тяжелых газовых конденсатов на процесс БИМТ можно направлять весь газовый конденсат без его предварительной разгонки на бензиновую и дизельную фракции. Полученный продукт далее подвергается ректификации с выделением товарного высокооктанового бензина и высокоцетанового дизельного топлива зимнего сорта.

Согласно расчетам энергозатрат, эффективность предлагаемой технологии переработки нефтяных фракций в высокосортные моторные топлива за счет сокращения значительного количества используемых процессов минимум в четыре раза превышает эффективность существующих технологий получения этих продуктов.

Процесс БИМТ прошел пилотные испытания с использованием различного сырья на установке мощностью до 100 л/сут по сырью (установка ООО «Плазмохим», г. Казань). В испытаниях, проведенных в августе 2001 года, сырьем служили два дистиллята (35—360 °С) с содержанием общей серы 3,75% (масс.), отогнанных из нефти скважин Нурлатского месторождения (республика Татарстан). Эти дистилляты различались соотношением бензиновой и дизельной фракций. В испытаниях, проведенных в апреле 2002 года, в качестве сырья использовали нефтяной дистиллят (40—350 °С) с содержанием серы 0,51% (масс.), полученный смешением прямогонных бензиновой и дизельной фракций, взятых на Нижнекамском нефтехимическом комбинате. Технологические процессы на основе каждого типа сырья проводили с реализацией трех полных пробегов катализатора (с двумя регенерациями между ними).

Пилотные испытания показали, что катализатор ИК-30-БИМТ, приготовленный на основе цеолита ZSM-5 и не содержащий благородных металлов, полностью восстанавливает активность, селективность и стабильность после нескольких циклов «реакция—регенерация».

Отметим основные достоинства технологии БИМТ.

- Значительное упрощение и удешевление процессов нефтепереработки — не требуется стадий гидроочистки, риформинга, алкилирования, депарафинизации.
- Содержание общей серы в сырье не лимитируется.

- При переработке газовых конденсатов выход бензина увеличивается до 20—25% по сравнению со стандартной технологией.
- Выход жидких фракций составляет не менее 80—85% (90—93% масс. при рециркуляции образующегося газа). Соотношение между бензиновой и дизельной фракциями зависит от состава исходного сырья и режима проведения процесса.
- Свойства получаемых бензинов: октановое число от 80 до 95 (по исследовательскому методу), содержание серы менее 0,001% (масс.), содержание бензола менее 1% при общем содержании ароматических углеводородов не выше 30—40%.
- Свойства получаемого дизельного топлива: температура замерзания от -35 °С до -60 °С, цетановое число не ниже 50—55, содержание серы менее 0,05% (масс.).

Технология БИМТ прошла опытно-промышленную проверку на установке мощностью 4000 т/год по сырью (установка ОАО «НИПИГазпереработка», г. Краснодар). В качестве сырья использовалась фракция (0 °С — 360 °С) газового конденсата месторождения Прибрежное (Краснодарский край). Состав и свойства этой фракции приведены в табл. 1.

Типичные результаты, достигнутые в режимах получения бензинов Аи-80 и Аи-93, представлены в табл. 2 и 3.

Бензиновая и дизельная фракции, выделенные из продуктов переработки в различных режимах газового

Таблица 1

Характеристика сырья, использованного в опытно-промышленных испытаниях технологии БИМТ

Состав газового конденсата (в %)		Свойства	
Растворенный газ	0,6		
Бензиновая фракция (начало кипения — 195 °С)	67,4	Октановое число (моторный метод)	50,0
в том числе арены	9,6		
<i>n</i> -парафины	22,2		
изопарафины + нафтены	35,6		
Дизельная фракция (196—360 °С)	32	Цетановое число Температура застывания	53,0 -8 °С
в том числе <i>n</i> -парафины	14,2		
изопарафины + нафтены + арены	17,8		

Таблица 2

Характеристика продуктов, образующихся по технологии БИМТ с получением бензина типа Аи-80

$p = 1,1$ МПа, $T = 410$ °С, расход сырья 240 л/ч

Состав катализата (в % масс.)		Свойства	
Газовая фракция C ₃ —C ₄	14,0		
Бензин	58,7	Октановое число	
			моторный метод
		исследовательский метод	81,0
Дизельное топливо	26,0	Цетановое число	49,6
		Температура застывания	менее -50 °С
Потери	1,3		

Таблица 3

Характеристика продуктов, образующихся по технологии БИМТ с получением бензина типа Аи-93

$p = 1,1$ МПа, $T = 420$ °С, расход сырья 190 л/ч

Состав катализата (в % масс.)		Свойства	
Газовая фракция C ₃ —C ₄	16,2		
Бензин	57,0	Октановое число моторный метод	82,3
		исследовательский метод	93,4
Дизельное топливо	25,0	Цетановое число	51,3
		Температура застывания	менее -50 °С
Потери	1,8		

конденсата, полностью отвечают требованиям ГОСТ на бензин и дизельное топливо.

Проведенные испытания подтвердили работоспособность и эффективность технологии БИМТ и возможность получения бензинов, соответствующих маркам Аи-80 и Аи-93, а также дизельного топлива марки «А» из сырья широкого фракционного состава с концом кипения до 360 °С. Третьим основным продуктом процесса является пропан-бутановая фракция, которая может использоваться в качестве бытового газа или как топливо для автомобилей. Катализатор ИК-30-БИМТ после регенерации азотно-воздушной смесью полностью восстанавливает свои свойства.

Технология БИМТ идеально подходит для малотоннажного производства высокосортных моторных топлив, соответствующих новым мировым стандартам. В качестве сырья могут быть использованы высокосернистые нестабилизированные газовые конденсаты (например, Астраханского и Оренбургского месторождений), а также нефти малодобитных месторождений. Эта энерго- и ресурсосберегающая технология может быть внедрена на строящихся нефтеперерабатывающих комплексах.

Технология БИМТ-2 — одностадийная переработка средних нефтяных дистиллятов

Данная технология предназначена для переработки нефтяных фракций с высоким содержанием сернистых соединений тиофенового ряда.

Некоторые примеры сернистых нефтей, получаемых из дистиллятов, приведены в табл. 4 [5]. Существующие процессы гидрооблагораживания таких нефтяных фракций обычно требуют жестких условий для разложения полициклических сернистых соединений. Технология БИМТ-2 позволяет в мягких условиях и без использования водорода получать из указанных дистиллятов высокосортные моторные топлива, соответствующие современным мировым стандартам. Процесс осуществляется на цеолитном катализаторе ИК-30-БИМТ-2 — катализаторе процесса БИМТ, дополнительно модифицированном некоторыми добавками, придающими ему свойства катализаторов гидроочистки. Данная технология реализуется только в варианте с рециркуляцией образующегося газа.

Технология БИМТ-2 прошла лабораторный уровень разработки.

Ароматизация пропан-бутановой фракции или попутного нефтяного газа

Процесс проводится в проточных реакторах при температуре 475—550 °С, давлении до 4 атм, объемных скоростях подачи газовой смеси до 1600 ч⁻¹ на модифицированных цеолитных катализаторах ИК-17-М. Характеристики предлагаемого процесса переработки пропан-бутановой фракции, достигнутые в проточной системе на лабораторной установке при атмосферном давлении и без рециркуляции газа, приведены в табл. 5.

Процесс ароматизации пропан-бутановой фракции прошел успешно опытно-промышленную проверку на установке ОАО «НИПИгазпереработка» (объем реактора 200 л). Сырьем служили газы — пропан-бутановая фракция совместно с метаном, этаном, сероводородом и водородом, отходящие из реакторного блока БИМТ [6]. Получаемый ароматический концентрат состоит в основном из фракции бензол—толуол—ксилолы. Он может служить высокооктановой добав-

Таблица 4

Содержание высокостабильных сернистых соединений в нефтях месторождений в России

Месторождение (возраст отложений, млн. лет)	Нефтяная фракция, °С	Общая сера, % (масс.)	Тиофеновая сера, % (отн.)
Усинское	200—360	0,93	100,0
	360—410	1,15	100,0
Западно-Сургутское	200—360	2,00	40,0
	360—410	3,00	53,0
Оренбургское	200—360	1,10	60,0
	360—410	1,70	81,5
(Палеоген, 3—67)	нк*—300	4,75	60,4
(Пермь, 285—230)	200—250	1,25	28,5
	250—300	1,91	42,7
	нк—300	1,07	31,4
(Девон, 410—350)	нк—300	1,74	49,7

* Начало кипения.

Таблица 5

Характеристики процесса ароматизации пропан-бутановой фракции при атмосферном давлении и без рециркуляции газа

Показатель (за один проход)	Значение
Конверсия, %	89–95
Селективность (% масс.)	
водород	5–6
топливный газ (метан и этан)	21–22
пропан-бутановая фракция	11–5
алифатические углеводороды C ₅₊	менее 1,0
ароматические углеводороды	63–67
в том числе бензол	15–17
толуол	25–30
ксилолы	15–13
прочие	8–7
Выход ароматических углеводородов, % (в расчете на сырье)	70–72

Таблица 6

Характеристика ароматического концентрата, полученного ароматизацией газов, отходящих из реакторного блока технологии БИМТ

Показатель	Значение
Фракционный состав (по Энглеру), т. кип. в °С	
начало кипения	80
отгоняется 10% (об.)	104
20%	109
30%	112
40%	116
50%	122
60%	129
70%	140
80%	164
90%	200
конец кипения	266
Остаток, % (об.)	1,0
Потери, % (об.)	0,7
Плотность при 20 °С, кг/м ³	881,9
Октановое число (моторный метод)	104

кой к бензинам (табл. 6), а в лучшем случае — сырьем для органического синтеза, а именно, для получения полимерных материалов.

Процесс БИЦИКЛАР

С использованием нового подхода к дизайну катализаторов процессов ароматизации легких парафинов в лабораторном масштабе разработан процесс БИЦИКЛАР совместной конверсии легких углеводородных газов. Процесс проводится в проточных реак-

торах на модифицированных цеолитных катализаторах при условиях: температура 450–550 °С, атмосферное или небольшое избыточное давление, объемные скорости подачи газовой смеси 300–3000 ч⁻¹. Сырьем может служить природный газ в смеси с попутным нефтяным газом, пропан-бутановой фракцией, пропаном, бутаном или изобутаном, допускается наличие олефинов.

Продуктом процесса является концентрат ароматических углеводородов (табл. 7, состав приведен на примере продукта совместной конверсии метана с изобутаном). По сравнению с технологией ЦИКЛАР (CYCLAR, разработана совместно фирмами UOP и British Petroleum, предназначена для получения из сжиженного газа бензола, толуола и ксилолов, пригодных для нефтехимического синтеза) данный процесс обеспечивает большой выход ароматических соединений и особенно нафталинов, которые, как известно, являются ценным сырьем для процессов органического синтеза. В целом выход ароматических углеводородов в расчете на превращенное сырье (за вычетом метана) увеличивается в 2,5 раза (рис. 3). Длительность межрегенерационного пробега катализатора в режиме с подъемом температуры составляет от 80 до 600 ч в зависимости от условий проведения процесса и используемого катализатора. Существенно, что в процессе БИЦИКЛАР используется стационарный слой катализатора.

Таблица 7

Состав продуктов, образующихся в процессах БИЦИКЛАР и ЦИКЛАР

Ароматическая фракция	Выход фракции в кг на 1 тонну C ₄	
	в процессе БИЦИКЛАР (с метаном)	по технологии ЦИКЛАР (без метана)
Бензол	350	200
Толуол	320	220
Фракция C ₈	95	80
Фракция C ₉₊	40	25
Нафталин	240	50
Метилнафталины	390	60
Диметилнафталины	240	20

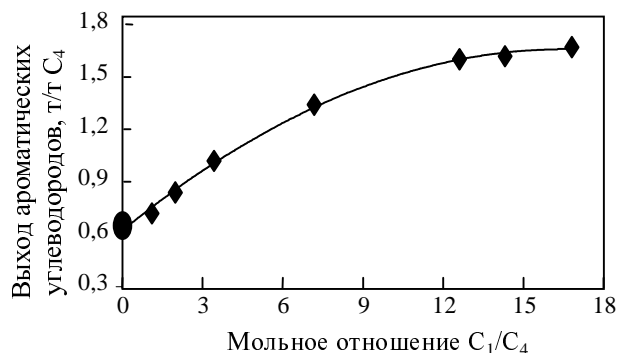


Рис. 3. Зависимость выхода ароматических углеводородов в процессе БИЦИКЛАР от мольного отношения C₁/C₄.

На рисунке показатели процесса ЦИКЛАР приведены при C₁/C₄ = 0 (превращение чистого C₄ без метана)

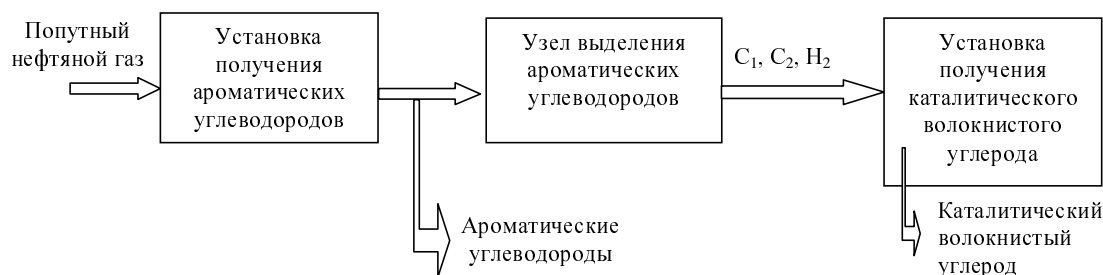


Рис. 4. Схема переработки попутного нефтяного газа с получением ароматических углеводородов и каталитического волокнистого углерода

Переработка низконапорного природного газа

В настоящее время принципиальной проблемой газовой отрасли становится добыча и использование остаточного низконапорного газа выработываемых месторождений. По мере разработки газового месторождения давление газа в пласте снижается, и в определенный момент возникает ситуация, когда низкое давление газа, поступающего из скважин, не обеспечивает подачу его в магистральные газопроводы без проведения специальных подготовительных мероприятий. Отметим, что в категорию низконапорного газа попадает 15–20% извлекаемых запасов природного газа. Сегодня в целом нет еще четкого определения того, что такое низконапорный газ, но вполне очевидно, что перспективными направлениями его использования являются энергетика, химическая промышленность, сжижение газа.

Таблица 8

Условия и результаты превращения смеси, моделирующей состав попутного нефтяного газа

Показатели	Значение
Состав исходной смеси, % (масс.)	
Пропан-бутановая фракция (мольное соотношение $C_3/C_4 = 1$)	12
Метан	80
Этан	4
Азот	4
Условия процесса	
Давление	не выше 4 атм
Температура	540–575 °С
Объемная скорость подачи смеси	800–1400 ч ⁻¹
Результаты	
Конверсия C_3 , % (масс.)	80,5
Конверсия C_4 , % (масс.)	100
Выход ароматических продуктов в расчете на превращенные C_3-C_4 , % (масс.)	85,5
Жидкие продукты, % (масс.)	
бензол	36,7
толуол	38,9
ароматические C_8	7,1
ароматические C_9+	17,3

В ближайшей перспективе следует ожидать обострения еще одной проблемы, а именно, существенное увеличение доли так называемого жирного газа в общем объеме добычи. Сейчас преимущественно добывается метановый «сухой» газ.

Институт катализа СО РАН в 2001 г. проводил поисковую работу для «ТомскГазпрома» по созданию процесса превращения остаточной пропан-бутановой фракции, содержащейся в природном газе. Переработке подвергалась смесь, моделирующая попутный нефтяной газ. Состав исходной смеси, условия процесса и полученные результаты приведены в табл. 8.

Результаты, достигнутые при совместной конверсии легких парафинов с метаном, дают основание говорить о новом пути организации производства ароматических соединений, а именно, проведение конверсии низконапорных газов непосредственно вблизи места его добычи. В рамках этой работы в Институте катализа им. Г.К. Борескова продолжают интенсивные исследования, направленные на получение эффективных промышленных катализаторов.

Разработан еще один вариант переработки попутных газов с утилизацией их до 90%. Технологическая схема (рис. 4) включает установку ароматизации углеводородов C_{3+} , узел выделения ароматических углеводородов и блок получения каталитического волокнистого углерода. Волокнистый углерод может применяться для получения высококачественных дорожных покрытий, либо как реструктуризатор почв с использованием пролонгированного удобрения, либо в качестве адсорбента.

Промышленное производство базовых катализаторов для рассматриваемых выше процессов налажено на ОАО «НЗХК» (Новосибирск) по лицензии Института катализа СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ № 2181750, 2002.
2. Ечевский Г.В. Наука и технологии в промышленности, 2002, № 2, с. 62.
3. Патент РФ № 2208626, 2003.
4. Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.Г. и др. Катализ в промышленности, 2003, т. 2, с. 60.
5. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, СО, 1986.
6. Бойко С.И., Аджиев А.Ю., Шейн О.Г., Арнаутков Ю.А. и др. Создание технологий промышленной переработки нефти и газового конденсата. Сб. докл. 3-го Международ. форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты». 8–11 апреля 2003 г. Санкт-Петербург.