

УДК 665.63-403/405 + 665.7.038 + 865.642.5

Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефтей и газовых конденсатов с применением процесса «Цеоформинг»

В. Г. СТЕПАНОВ, К. Г. ИОНЕ

Научно-инженерный центр “Цеосит” Объединенного института катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: stepanovvg@batman.sm.nsc.ru

Аннотация

Рассмотрены вопросы, касающиеся производства дизельных топлив и автобензинов на малотоннажных установках, которые предназначены для переработки нефти и газового конденсата в моторные топлива. Показано, что для большого ряда нефтяных и газоконденсатных месторождений прямогонные дизельные фракции по своим физико-химическим свойствам соответствуют требованиям нормативов, предъявляемым к дизельным топливам. В ряде случаев сортные дизельные топлива можно получать, варьируя фракционный состав и/или применяя соответствующие присадки. Для производства сортных автобензинов на малотоннажных установках наиболее оптимальным является процесс “Цеоформинг”, основанный на использовании цеолитсодержащего катализатора. Показано, что, варьируя условия ведения процесса, можно производить бензины необходимых марок (от АИ-80 до АИ-96, летних и зимних видов) из низкооктановых углеводородных фракций различного происхождения без предварительной серо- или гидроочистки и применения водородсодержащего газа. По сравнению с риформингом бензины, получающиеся в процессе цеоформинга, характеризуются более низким содержанием ароматических углеводородов, в особенности бензола.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционным первичным сырьем для производства моторных топлив – автомобильных бензинов и дизельного топлива – являются нефть и газовый конденсат. В России, несмотря на большую добычу и огромные запасы этого углеводородного сырья, надежное снабжение моторными топливами различных регионов страны – вопрос важный, особенно для районов Крайнего Севера, Сибири и Камчатки. Это связано с тем, что зачастую потребителя моторных топлив от их производителя отделяют тысячи километров. Кроме того, в ряд регионов доставка топлива может осуществляться только сезонно: либо в период навигации морским или речным транспортом, либо по зимнику автомобильным транспортом, – поэтому в этих районах возникает потребность в боль-

шом резервуарном парке для хранения ГСМ в межсезонный период. Из-за этого происходит дополнительное существенное повышение как оптовых, так и розничных цен на моторные топлива в этих регионах, что, в свою очередь, приводит к повышению затрат на эксплуатацию автотракторной техники и, как следствие, к удорожанию стоимости автотранспортных услуг и т. д.

В то же время большое число таких регионов имеет свои природные запасы углеводородного сырья: нефти и газового конденсата, – из которого на промыслах или в непосредственной близости от них на малотоннажных установках (мини-заводах) можно производить моторные топлива для обеспечения им местного автотракторного парка, а также производить не менее ликвидные котельные топлива.

ТАБЛИЦА 1

Свойства прямогонных дизельных фракций некоторых газоконденсатных и нефтяных месторождений России и СНГ

Месторождения	Интервал выкипания, °С	Температура, °С		Плотность, кг/м ³	Массовая доля общей серы*, %	Цетановое число
		помут- нения	засты- вания			
1	2	3	4	5	6	7
Газоконденсатные						
Астраханское	160–300	–30	–38	825	0.92	56
«	161–360	–4	–17	839	1.36	46.5
Березанское	180–360	+15	–2	874		50
Беурдешик	180–300	–20	<–20	834		54
Вуктылское	180–300		–36	806	0.04	56
Гугурутли	180–260	–20	<–20	808		47
Ефремовское	180–330		–20	813	0.04	
Жанажол	170–340		–28	806	0.26	46
Заполярье (Сеноман)	200–290	–65		872	0.012	
Карачаганак	170–310	–20	–25	824	0.58	57
Ковьктинское	133–295	–44	–61	758	0.04	51
Кирпичли	150–310	–3	–17	833		44
«	180–321	+2	–8	845		42
Лугинецкое	150–340		–40	789	<0.01	>56
«	200–340		–32	807	<0.01	>56
Марковское	300–360	–6	–22	803		63
Мастах	132–306		–38.9	829	0.003	45.9
«	165–289	–48	–56.5	824	0.01	45.6
«	161–311	–26	–37.6	841	0.01	47.1
«	186–296	–28	–37	852	0.01	46.8
«	165–347		–6	853	0.01	49.4
Медвежье (Сеноман)	210–327	–68		869	0.012	37
Наип	180–300	–15	<–20		0.03	54
Пунгинское	180–310	–30	–38	808		40
Самбургское	188–355	–7	–26	826	0.045	51
Средневиллойское	120–290	–18	–41	816	0.01	45.0
«	156–279	–22	–35	809	0.01	41.1
Теджен	150–302	–14	<–15			54
Уренгойское (Валанжин)	120–309		–45	784	0.0135	40
«	140–319		–36	799		45
«	175–298	–25	–37	827	0.01	47.6
Усть-Виллойское	200–320	–60		859		35
Шатлык	150–344	+4	–3	797		54
«	180–346		–1	794	0.04	62
Шебелинское	180–306	–13	–30	807	0.02	58
Южно-Соленинское	120–275	–32	–62	817	0.05	37.2
Нефтяные						
Белозерское	150–350		–13	820	0.13	54
«	180–350		–9	829	0.14	50
Верх-Тарское	130–330	–23	–28	795	0.1	46

ТАБЛИЦА 1 (Продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
Воробьевское	140–320		–27	824	0.03	55
«	140–350		–23	825	0.05	55
«	180–350		–17	836	0.07	54
Юрубченское	117–341	–28	–36	789	0.04	54
«	120–288	–36	–45	783	0.03	51
Требования						
ГОСТ 305–82		не выше:	не выше:	не более:	не более:	не ниже:
Марка Л		–5	–10	860	0.2/0.5	45
Марка З:						
для умеренной климатической зоны		–25	–35	840	0.2/0.5	45
для холодной климатической зоны		–35	–45	840	0.2/0.5	45
Марка А		Не норм.	–55	830	0.4	45

Примечание. Здесь и в табл. 3: Данные получены из большого количества литературных источников, перечисление которых невозможно из-за ограниченного объема настоящей статьи.

*Первое значение – для вида 1, второе – для вида 2.

ПРОИЗВОДСТВО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Прямогонные дизельные фракции (ПДФ) получают путем ректификации нефти или газового конденсата с выделением соответствующих фракций. Причем газовый конденсат по сравнению с нефтью является экономически более выгодным сырьем для производства моторных топлив, так как в нем массовая доля светлых нефтепродуктов, т. е. прямогонных бензиновой и дизельной фракций, может достигать 95–100 %, тогда как в нефтях эта величина составляет 30–70 %.

Для использования в качестве моторного топлива прямогонные дизельные фракции должны соответствовать целому ряду требований, предъявляемых стандартами к дизельным топливам. Как нефти, так и газовые конденсаты различных месторождений могут значительно отличаться по групповому, фракционному составам и физико-химическим свойствам, поэтому полученные из них прямогонные дизельные фракции также имеют существенные различия (табл. 1). Видно, что массовая доля общей серы в ПДФ нефтей и газоконденсатов различных месторождений может изменяться от тысячных долей процента до 1.55 %, цетановые числа составляют 35–63 пунктов, температура помутнения колеблется от +15 до –60 °С, температура застывания – от –1 до –62 °С и ниже.

Кроме того, из данных табл. 1 следует, что прямогонные дизельные фракции большинства газоконденсатных и нефтяных месторождений по цетановому числу, температурам помутнения и застывания, содержанию общей серы и плотности соответствуют требованиям действующего ГОСТ 305–82, что позволяет рассматривать их в качестве потенциального дизельного топлива различных марок.

Создание мини-заводов по производству моторных топлив может быть целесообразным и тогда, когда качество прямогонных дизельных фракций не отвечает требованиям стандарта по каким-нибудь показателям, но эти показатели могут быть доведены до соответствующего уровня при незначительных дополнительных затратах или при изменении фракционного состава дизельной фракции. Так, если цетановое число ПДФ ниже 45 на 1–4 пункта, то его можно повысить до значения, требуемого стандартом, добавив к ним промоторы воспламенения [1]. В ряде случаев, когда ПДФ имеют низкие температуры помутнения и застывания, повышения цетанового числа можно добиться путем изменения фракционного состава топлива в сторону его утяжеления (естественно, в рамках требований стандарта), что хорошо видно на примере ПДФ газового конденсата Уренгойского месторождения (см. табл. 1). В случае высоких температур помутнения и застыва-

ния ПДФ для их понижения применяют депрессорные присадки и диспергаторы парафинов [1]. Если ПДФ имеют высокие, с запасом, цетановые числа, понизить температуры помутнения и застывания можно, варьируя фракционный состав топлива в сторону его облегчения (в рамках требований стандарта), как, например, в случае ПДФ газового конденсата месторождения Мастах (см. табл. 1). Возможно и одновременное применение нескольких из перечисленных выше методов.

Понижение температур помутнения и застывания дизельных фракций возможно и в результате их депарафинизации, осуществляемой либо с применением селективных растворителей или карбамида, либо адсорбцией на цеолитах типа А, либо путем каталитической переработки [2]. Но осуществление данных технологий на промысловых мини-заводах ведет к существенному усложнению производства и, на наш взгляд, делать это нецелесообразно. В данной работе мы не рассматриваем и вопрос, связанный с производством дизельных топлив из сернистого сырья. Серу из него можно удалять либо путем димеркаптанизации топлива щелочами [2], либо используя гомогенные или гетерогенные катализаторы [3], либо путем глубокого каталитического обессеривания с применением классических процессов гидроочистки. Малотоннажное производство на таких установках дизельного топлива из сернистого сырья, вероятно, будет нерентабельным, так как для его осуществления потребуются существенные затраты на стадию сероочистки дизельных фракций, а для варианта гидроочистки, ко всему прочему, необходимо еще и наличие водорода.

Следует отметить, что существуют катализаторы на основе цеолита типа пентасила, позволяющие производить обессеривание углеводородных фракций без применения водородсодержащего газа [4–7]. При переработке дизельных фракций на таких катализаторах, кроме снижения содержания общей серы, понижаются и температуры помутнения и застывания [7, 8]. Однако при этом происходит и существенное уменьшение цетанового числа дизельных фракций (рис. 1), что позволяет перерабатывать таким образом в сортное дизтопливо только ПДФ, имеющие значитель-

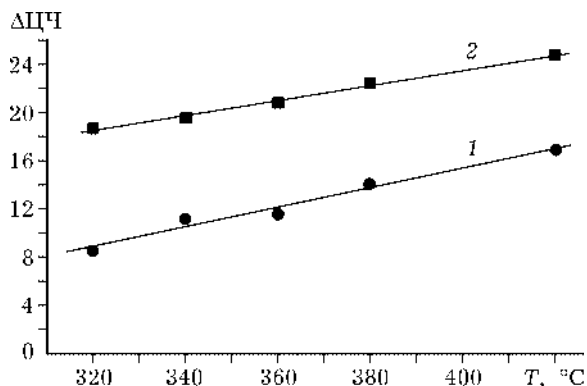


Рис. 1. Влияние температуры реакции на снижение цетанового числа n -парафинов C_9 – C_{20} (Δ ЦЧ) при превращении прямогонных дизельных фракций верх-тарской нефти (1) и жанажолского газового конденсата (2) на катализаторе типа ИК-30. $P = 1$ МПа, $W = 2$ ч⁻¹. Цетановое число исходных фракций равно 46.

ный запас по цетановому числу, и существенно сужает сырьевую базу.

В целом из вышесказанного следует, что при соответствии требованиям стандарта по содержанию общей серы из прямогонных дизельных фракций большинства месторождений нефти и газового конденсата на промысловых малотоннажных установках можно производить по малозатратным технологиям сортные дизельные топлива различных марок, варьируя их фракционный состав и применяя соответствующие присадки.

ПРОИЗВОДСТВО АВТОБЕНЗИНОВ

Современные автобензины в зависимости от марки имеют октановые числа от 76 до 88 ММ (от 80 до 98 ИМ), а массовая доля общей серы в них в зависимости от стандарта не должна превышать 0.015–0.10 %. Существуют ограничения и по компонентному составу и составу добавляемых антидетонационных присадок (табл. 2).

Составы и другие показатели качества прямогонных бензиновых фракций (ПБФ) нефтей и газовых конденсатов различных месторождений, как и в случае дизельных фракций, существенно различаются (табл. 3). Массовая доля общей серы в прямогонных бензинах в зависимости от месторождения колеблется в широких пределах – практически от следовых количеств до 1 % и выше. Уг-

ТАБЛИЦА 2

Требования к неэтилированным автомобильным бензинам.

Марка бензина	Октановое число, ММ/ИМ, не ниже	Массовая доля серы, %, не более	Объемная доля, %, не более				Концентрация, г/дм ³ , не более			
			Ароматические углеводороды	Бензол	Олефиновые углеводороды	МТБЭ* N-метиланилин [1]	Свинец	Марганец	Железо [1]	
По ГОСТ 2084-77:										
А-76	76/не норм.	0.10	55*	Не норм.	25**	–	–	0.013	–	–
АИ-93	85/93	0.10	55*	Не норм.	25**	–	–	0.013	–	–
АИ-95	85/95	0.10	55*	Не норм.	25**	–	–	0.013	–	–
По ТУ 38.001165-97:										
АИ-80	76.0/80.0	0.05	55*	Не норм.	25**	–	1.3	0.013	–	0.038
АИ-92	83.0/92.0	0.05	55*	Не норм.	25**	–	1.3	0.013	–	0.038
АИ-96	85.0/96.0	0.05	55*	Не норм.	25**	–	1.3	0.013	–	0.038
По ГОСТ Р 51105-97:										
Нормаль-80	76.0/80.0	0.05	55*	5	25**	15**	1.3	0.010	0.050	0.038
Регуляр-91	82.5/91.0	0.05	55*	5	25**	15**	1.3	0.010	0.018	0.038
Премиум-95	85.0/95.0	0.05	55*	5	25**	15**	1.3	0.010	–	0.038
Супер-98	88.0/98.0	0.05	55*	5	25**	15**	1.3	0.010	–	0.038
По ГОСТ Р 51866-2002:										
Регуляр Евро-92	83/92	0.015	42.0	1.0	21.0	15***	1.3	0.005	–	0.038
Премиум Евро-95	85/95	0.015	42.0	1.0	18.0	15***	1.3	0.005	–	0.038
Супер Евро-98	88/98	0.015	42.0	1.0	18.0	15***	1.3	0.005	–	0.038

*Метил-трет-бутиловый эфир.

**По КМКО (комплекс методов квалификационной оценки) [9].

***По ГОСТ Р 51866-2002 объемная доля кислородсодержащих соединений, %, не более: метанол – 3, этанол – 5, изопропанол – 10, изобутанол – 10, третбутанол – 7, эфиры C₅₊ – 15, другие моноспирты и эфиры – 10, но при этом массовая доля кислорода – не более 2.7.

ТАБЛИЦА 3

Состав и свойства прямогонных бензиновых фракций различных газоконденсатных и нефтяных месторождений России и СНГ

Месторождения	Интервал выкипания фракции, °С	Плотность, кг/м ³	Массовая доля общей серы, %	Углеводородный состав, %			Октановое число, ММ
				Аромати- ческие	Парафи- новые*	Нафте- новые	
1	2	3	4	5	6	7	8
Газоконденсатные							
Астраханское	46-141	714	0.24				50.4
«	53-179	738	0.35				44
Березанское	51-150						73.2
«	55-200						70.8
Беурдешик	78-170	764		25	46	29	56.0
Бованенковское	46-118	707		17	47	43	71.6
Василковское	58-169	732	<0.01	4	27/34	35	
Верхнечонское**	н.к.-180	685	<0.01				45
«	н.к.-180	709	<0.01				53
Вуктылское	51-200						50.7
«	44-150						54.8
«	76-180	739		15	59	26	49
«	28-200		0.022	12	56	32	51.4
Гугурутли	70-160	761		21	47	33	54.2
Жанажол	40-170	733	0.29	13	-/29		54
Калиновое	35-146	724	<0.01	9	-/35		
Карачаганак	58-214	730	0.27	19	-/32		
Кирпичли	58-141	763		37	32	31	71.0
«	59-171	769		37	34	29	67.7
Лугинецкое	28-150	722		~1	~73	~26	55
«	28-200	728		~3	~75	~22	49
Марковское	39-150						50.2
«	41-200						45.0
Мастах	66-158	755	0.02	14	14	72	70.0
«	45-177	737	0.002	15	15	70	67.0
«	40-136	735		13	9	78	70.1
«	43-163	736		12	7	81	69.1
«	45-177	737		10	6	84	67
«	34-167	721		4			76.8
Наип	100-174	777		27	37	36	57.7
«	98-140	768		29	35	36	62.5
Некрасовское	44-150		<0.01				71.8
«	66-153	758	<0.01	29	18/18	35	70.7
Оренбургское	102-174	745		17	61	22	48.1
«	85-180	739	1.092	14	70	16	
«	36-154	688	1.15	16	-/31		
Прибрежное	36-195	705	0.005	8	71	21	57
Пунгинское	47-150						68.4
«	59-200			2			66.5

ТАБЛИЦА 3 (Продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Самбургское	47-176	740	0.03	7	37/31	25	
«	79-185	747	0.03	11	62	27	47
Средневиллойское	45-146		0.006	15			
«	40-220	747	<0.01	18	-/23		
Собинское	35-145	674		4	-/41		
Соленинское	48-149	739		6	-/9		
Среднеазиатское	105-182	776		25	42	33	56.1
Ставропольское	84-174	767		28	36	36	64.1
Уренгойское	42-150						66.0
«	47-200			10	-/29		60.8
«	28-143	647	0.1	5	-/25		65.0
«	43-137	712	0.1	2	-/22		67.0
«	31-201	744	0.1				56.0
«	28-109						73.0
Усть-Виллойское	40-150						73.6
«	45-200						72.0
Харасавэй	67-140	737	<0.01	<1	~33	~66	58.1
Шатлык	67-149	732		18	66	16	50.2
«	86-175	743		12	78	10	31.2
Шебелинское	45-150	742		19	-/23		63.0
«	49-200						59.0
«	78-166	735					56-58
Нефтяные							
Верх-Тарское	35-175	685	0.02	4	-/34		64
Воробьевское	н.к.-150	731	<0.01	12	32/25	31	
Вынгапуровское	31-190	702	<0.1	10	-/37		
Джерское	28-180						55.5
«	28-200				-/28		53.5
Долинское	28-180						56.6
«	28-200				-/20		50.0
Жетыбайское	28-180						37.0
«	28-200				-/33		31.0
Котуртепинское	28-180						57.0
«	28-200				-/15		51.5
Ромашкинское	28-180						48
«	28-200				61		40
Самотлорское	28-180						53.4
«	28-200				-/28		51.6
Средневазюганское	35-160	695	<0.02				62
«	37-180	733	<0.02				59
«	28-180	708	0.05	7	30/32	31	
Троицко-Анастасиевское	28-180						72.0
«	28-200				19		65.7
Усть-Балыкское	28-180						39.6
«	28-200				-/25		34.8

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
Усть-Тегусское	42–150	703		4	–/36		
Шаимское	28–180						47.8
«	28–200				56		41.5
Эхабинское	28–180				–/9		67.2
«	28–200						64.0
Юрубченское	35–115	671	0.011				51
«	37–153	683	0.012				48
«	36–146	686	0.013				46

*В числителе приведена массовая доля изопарафинов, в знаменателе – *n*-парафинов.

** С разных горизонтов.

леводородный состав также меняется в широком интервале: массовая доля ароматических углеводородов – от 1 до 28 %, нафтеновых – от 9 до 84 %, парафиновых – от 6 до 78 %. Такие колебания углеводородного состава прямогонных бензинов приводят к большому размаху значений их октановых чисел – от 31 до 66 пунктов по ММ, а для очень малого ряда месторождений – до 72 ММ (см. табл. 3). В связи с этим возможность непосредственного использования прямогонных бензиновых фракций в качестве автобензинов существенно ограничена требованиями действующих стандартов, в первую очередь из-за их низких октановых чисел.

В целом улучшения антидетонационных свойств, т. е. повышения октановых чисел прямогонных бензиновых фракций, можно добиться несколькими путями: добавлением антидетонационных присадок; компаундированием с высокооктановыми компонентами (кислородсодержащими соединениями, алкилатами, риформатами и т. п.); применением процессов нефтепереработки и нефтехимии (риформинг, процессы изомеризации и т. д.).

Компаундирование

Повышение октановых чисел путем добавления в прямогонный, т. е. базовый, бензин антидетонационных присадок и октаноповышающих добавок кажется, на первый взгляд, наиболее простым и технологичным. В настоящее время в России при производстве автомобильных бензинов в качестве антидетонаторов и октаноповышающих добавок допущены к применению присадки на основе: фер-

роцена – алкилферроцены и диметилферроценилкарбинол (присадки типа ФК-3, ФК-4); соединений марганца – циклопентадиенилтрикарбонил и метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца (присадки типа Нитек) – и ароматические амины (присадки АДА, “Экстралин”). При использовании только одного из этих антидетонаторов и октаноповышающих добавок в разрешенных количествах (см. табл. 2) прирост октанового числа бензинов не превышает 2–6 пунктов [1], что не позволяет получать автобензины из ПБФ из-за их низких октановых чисел. Так, например, применяя для компаундирования базового бензина наиболее эффективный для этих целей N-метиланилин (ОЧ = 250 ММ и 280 ИМ [1]) при максимально допустимой объемной доле его в получаемом продукте, равной 1.3 %, для получения бензина типа АИ-80 октановое число базового бензина должно быть не ниже 74 ММ (рис. 2, кривая 1). Применяя одновременно две или три из допущенных к применению в России антидетонационных присадок, можно получить прирост ОЧ прямогонных бензинов на 6–8 пунктов, что только в очень редких случаях позволит производить из ПБФ автобензины типа АИ-80.

Производство из прямогонных бензиновых фракций автобензинов марок АИ-80 и АИ-91 можно осуществить путем компаундирования с высокооктановыми компонентами. Из них наиболее доступны различные фракции ароматических углеводородов и метилтретбутиловый эфир (МТБЭ). Однако при этом необходимо учитывать существующие ограничения по содержанию в бензине как ароматических углеводородов, в том числе бензола,

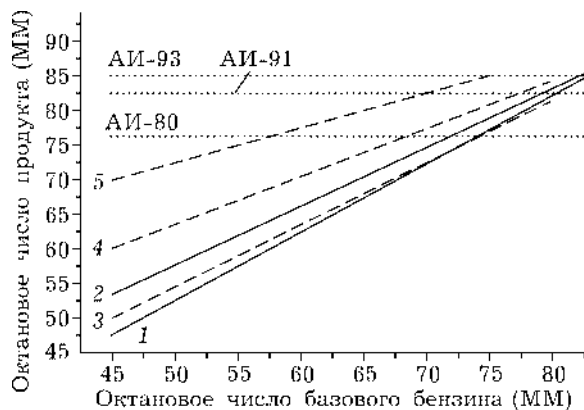


Рис. 2. Влияние исходного октанового числа базового бензина на расчетное октановое число продукта при компаундировании с высокооктановыми компонентами и октаноповышающими добавками: 1 – с N-метиланилином (при максимально допустимых 1,3 об. %); 2 – с метилтретбутиловым эфиром (при максимально допустимых 15 об. %); 3–5 – с 10 (3), 30 (4) и 50 об. % (5) высокооктанового компонента – ароматической фракции с ОЧ = 95 ММ.

так и МТВЭ (см. табл. 2). Кроме того, при производстве автобензинов из прямогонных бензинов путем их компаундирования с высокооктановыми компонентами требуются значительные количества последних (см. рис. 2, кривые 2–5).

Термокаталитические процессы

Значительного улучшения антидетонационных свойств прямогонных бензиновых фракций нефтей и газовых конденсатов и снижения содержания в них общей серы можно достичь в результате применения термокаталитических процессов. Это позволяет не только повысить октановое число производимого бензина, но и перевести серу из сероорганических соединений в сероводород, который далее легко отделяется от получаемого бензина.

Основным промышленным процессом получения высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов является риформинг и его разновидности [10, 11]. Процесс осуществляют при температурах 450–500 °С в среде водородсодержащего газа. Катализаторы риформинга весьма чувствительны к серо- и азотсодержащим соединениям сырья, в связи с чем необходимо проводить предварительную

глубокую гидроочистку сырья. Получаемые бензиновые фракции содержат 50–70 мас. % ароматических углеводородов и много бензола (массовая доля 7–15 %). Содержание бензола в бензинах, получаемых риформингом, значительно превышает максимальную объемную долю (5 %), допускаемую требованиями ГОСТ Р 51105–97 и 51313–99 к автобензинам, что требует последующего удаления бензольной фракции из риформатов путем ректификации последних. В отдаленных регионах применять установки риформинга в составе мини-заводов по производству моторных топлив средней мощности целесообразно только при переработке сернистого сырья – нефти и газового конденсата, – когда необходима гидроочистка от серы получаемого дизельного топлива, а в составе малотоннажных промысловых мини-заводов – не оправданно с экономической точки зрения.

Повышение октанового числа бензиновых фракций возможно и в результате процессов изомеризации, обычно осуществляемых в среде водорода [10, 12, 13]. Используемые при этом катализаторы, как правило, чувствительны к серосодержащим соединениям сырья, поэтому необходимо проводить предварительную глубокую гидроочистку сырья. Наиболее широко процессы изомеризации применяют для повышения октанового числа узких фракций, содержащих в основном пентаны и гексаны и выкипающих до 62–85 °С, с целью получения высокооктанового компонента бензина, а при изомеризации широких бензиновых фракций прирост октанового числа составляет всего 4–6 пунктов. Для осуществления процесса в среде водорода необходимо иметь его источник, поэтому установки изомеризации бензиновых фракций обычно работают в сочетании с установками риформинга. Установки изомеризации целесообразно создавать только в составе крупных нефтеперерабатывающих заводов, имеющих установки риформинга и гидроочистки.

Для реализации в составах промысловых мини-заводов по производству автобензинов наиболее приемлем процесс “Цеоформинг” [14–18]. Благодаря использованию цеолитсодержащего катализатора типа ИК-30, нет необходимости проводить предварительную

ТАБЛИЦА 4

Выход автобензинов при цеоформинге прямогонных бензиновых фракций нефтей и газовых конденсатов различных месторождений

Месторождение, нефть	Природа сырья	Интервал выкипания, °С	Выход бензина (массовая доля), %		
			АИ-80	АИ-91	АИ-95
Аганское	Конденсат попутных газов	28–135	78–81	59–64	50–55
Василковское	Газовый конденсат	55–190	80–84	68–73	60–64
Воробьевское	Нефть	36–180	82–86	68–72	60–63
Верх-Тарское	«	45–190	82–86	69–73	60–64
Вынгапуровское	«	31–190	84–86	69–73	62–64
Западно-Сибирская*	«	35–180	82–85	69–72	62–64
«	«	70–175	87–90	74–77	65–68
Жанажол	Газовый конденсат	40–170	88–90	75–77	67–70
Иракская*	Нефть	34–140	84–88	70–74	62–65
Калининградская*	«	47–168	82–86	68–72	62–66
Калиновое	Газовый конденсат	35–146	79–83	66–70	57–61
Карачаганакское	«	45–215	90–94	77–81	68–72
Лугинецкое	«	45–160	78–82	65–69	58–61
Мастах	«	35–140	84–88	71–75	62–66
Мубарекское	«	35–190	90–93	78–81	69–72
«	«	35–250	90–93	85–88	77–80
Некрасовское	«	45–150	86–89	71–73	64–66
«	«	36–180	89–93	73–77	65–69
Оренбургское	«	35–160	86–90	73–77	65–68
Прибрежное	«	35–195	79–83	66–70	57–62
Самбургское	«	47–176	80–84	67–71	58–62
Собинское	«	35–150	70–74	55–59	46–51
Соленинское	«	48–149	83–87	70–73	61–64
Средневасюганское	Нефть	28–180	82–86	67–71	58–62
Средневиллойское	Газовый конденсат	40–220	92–95	80–83	70–74
Уренгойское	«	30–120	78–82	65–69	56–60
«	«	45–140	80–84	67–71	58–62
«	«	40–160	84–88	71–75	62–66
Черноерковское	«	36–185	79–83	66–70	57–62
Шебелинское	«	40–160	90–94	79–81	70–73

*Усредненная нефть.

серо- или гидроочистку сырья. Кроме того, можно перерабатывать любое выкипающее до 120–250 °С углеводородное сырье в автобензины различных марок (от АИ-80 до АИ-96) без дополнительного их компаундирования и применения антидетонаторов (табл. 4).

Процесс “Цеоформинг”

Процесс “Цеоформинг” основан на применении катализатора типа ИК-30, приготовлен-

ного на основе синтетического высококремнеземистого цеолита, рецептура которого разработана в Институте катализа СО РАН [19–24]. Катализаторы типа ИК-30 обладают определенными кислотными и молекулярно-ситовыми свойствами, которые обеспечивают глубокое превращение *n*-парафинов (наиболее низкооктановые компоненты) и олефинов, умеренное превращение монометилпарафинов и нафтенов. Сильноразветвленные изопарафины (наиболее высокооктановые

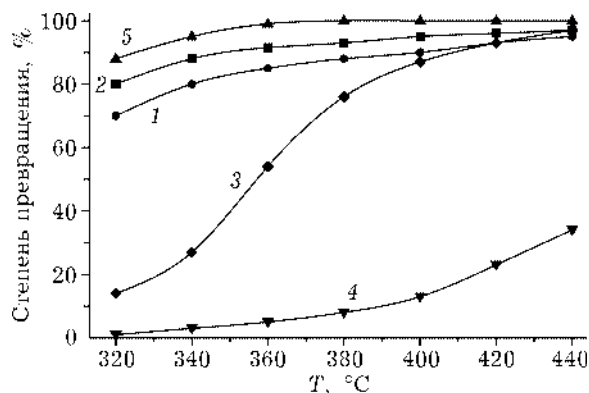


Рис. 3. Влияние температуры реакции на степень превращения индивидуальных углеводородов при цеоформинге *n*-гексана (1), *n*-нонана (2), циклогексана (3), изооктана (4) и гексена-1 (5) на катализаторе ИК-30-1. $P = 1$ МПа, $W = 2$ ч⁻¹.

компоненты сырья) в условиях ведения процесса практически не превращаются (рис. 3).

В целом при превращении углеводородных фракций с ужесточением режима переработки, например при повышении температуры реакции, вследствие повышения газообразования выход бензиновых фракций снижается. Однако при этом состав получаемых бензинов кардинально меняется: снижается содержание *n*-парафинов и нафтенов и возрастает доля высокооктановых компонентов – изопарафинов и ароматических углеводородов (рис. 4), в результате чего происходит

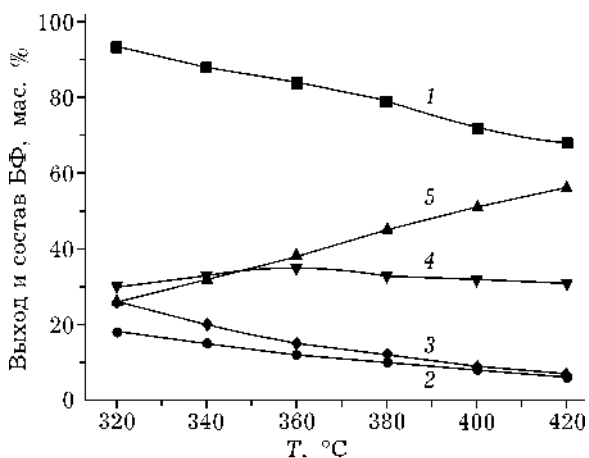


Рис. 4. Влияние температуры реакции на выход и групповой состав бензиновой фракции (БФ) при цеоформинге прямогонной бензиновой фракции средневилюйского газового конденсата на катализаторе ИК-30-1 ($P = 1$ МПа, $W = 2$ ч⁻¹): 1 – выход БФ; 2–5 – содержание в БФ *n*-парафинов (2), нафтенов (3), изопарафинов (4) и ароматических углеводородов (5).

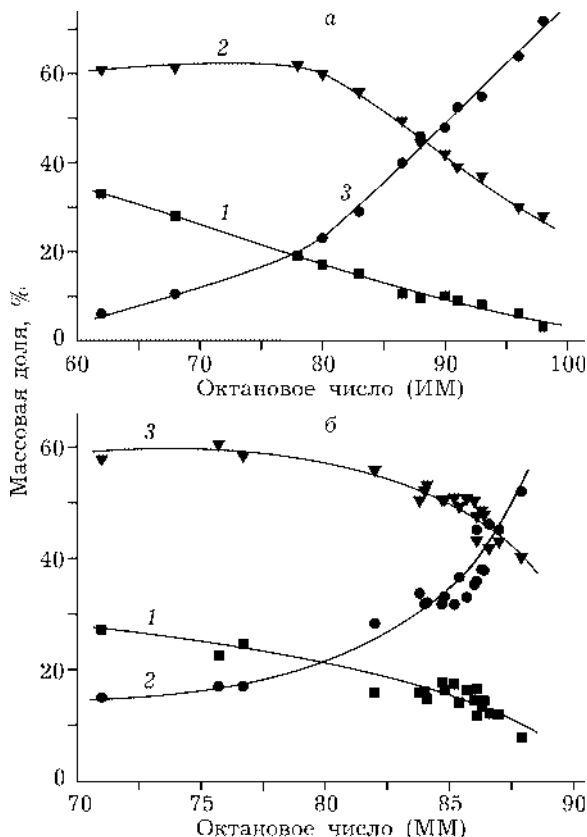


Рис. 5. Зависимость между октановым числом и групповым составом бензинов цеоформинга прямогонных бензиновых фракций уренгойского газового конденсата (а), нефти НПЗ Glimar (б): 1–3 – содержание в бензине цеоформинга *n*-парафинов (1), ароматических углеводородов (2) и изопарафинов + нафтенов (3).

повышение октанового числа углеводородных фракций от 40–60 ММ до 85–88.

Выход бензина, полученного в процессе цеоформинга, с фиксированным групповым составом и, как следствие, октановым числом зависит от состава исходного сырья и при переработке прямогонных бензиновых фракций нефтей и газовых конденсатов различных месторождений может существенно различаться (см. табл. 4). Октановые числа самих бензинов определяются их групповым составом, причем для каждого типа сырья существует своя индивидуальная зависимость между групповыми составами полученных в процессе цеоформинга бензинов и их антидетонационными свойствами (рис. 5, а и б).

Характерная особенность катализаторов типа ИК-30 и, как следствие, самого процесса цеоформинга заключается в том, что можно производить бензины с пониженным по

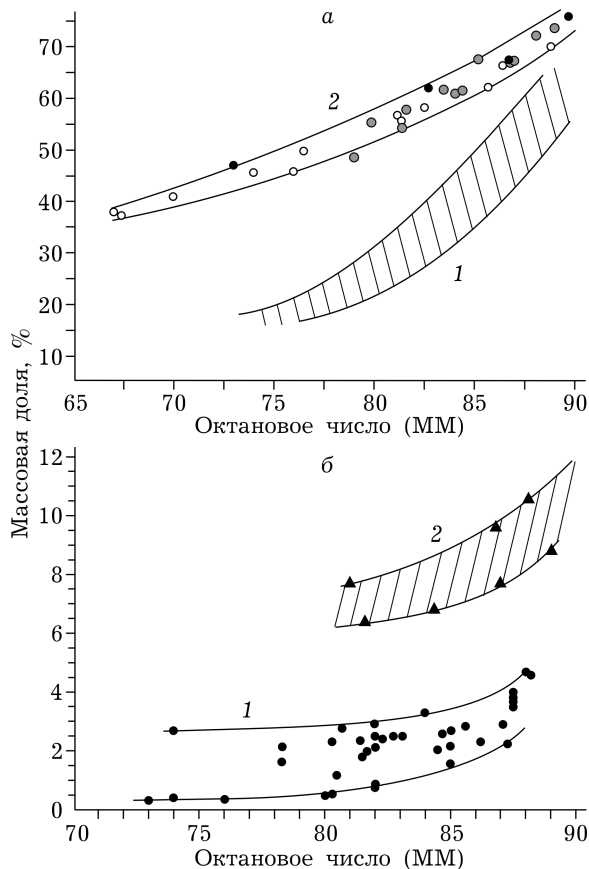


Рис. 6. Области изменения содержания ароматических углеводородов (а) и бензола (б) в бензинах цеоформинга (1) и риформинга (2) в зависимости от октанового числа бензина.

сравнению с риформингом содержанием ароматических углеводородов (рис. 6, а), в особенности бензола (см. рис. 6, б). Массовая доля бензола в них составляет 0,5–5 % (при риформинге – 7–15 %) и зависит от условий проведения процесса и природы исходного сырья, но даже для жестких режимов получения бензина она не превышает 3–5 % и может быть еще снижена относительно его содержания в исходном сырье (рис. 7). Это связано с различными механизмами превращения углеводородов: на металлических катализаторах, применяемых при риформинге, превращение углеводородов происходит по окислительно-восстановительному механизму, а на цеолитсодержащем катализаторе типа ИК-30 – по кислотно-основному.

Катализаторы типа ИК-30 обеспечивают глубокое превращение олефинов, что позволяет производить продукцию с низким содержанием непредельных углеводородов (0,5–

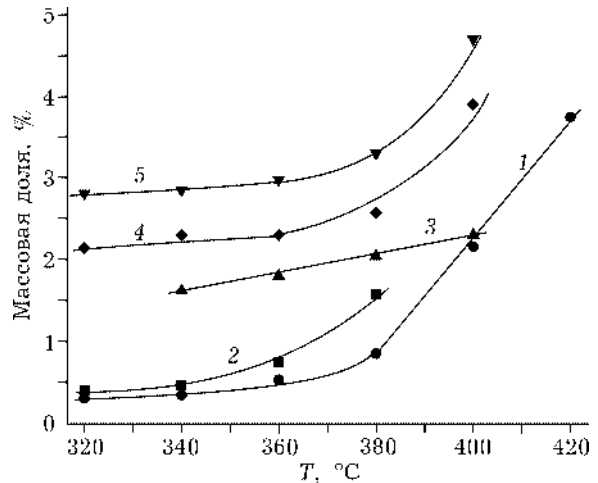


Рис. 7. Влияние температуры реакции на содержание бензола в бензинах цеоформинга различных прямогонных бензиновых фракций на катализаторе ИК-30 ($P = 1$ МПа, $W = 2$ ч⁻¹). Массовая доля бензола в исходном сырье, %: 0,20 (1), 0,55 (2), 2,33 (3), 3,5 (4) и 3,83 (5).

2 мас. %). В связи с этим получаемые бензины характеризуются высоким индукционным периодом и в отличие от каталитического крекинга не требуют добавления к ним антиокислителей и стабилизаторов.

Большим достоинством применяемого при цеоформинге катализатора является его стойкость к сернистым соединениям, всегда (в той или иной концентрации) присутствующим в нефтях и газовых конденсатах. Сероорганические соединения сырья на катализаторах типа ИК-30 превращаются в парафиновые, ароматические углеводороды и сероводород, который далее отделяется от бензина на стадии сепарации и ректификации вместе с углеводородными газами. Это позволяет производить из серосодержащего сырья высокооктановые бензины, соответствующие требованиям стандартов по содержанию общей серы (рис. 8), без предварительной сероочистки сырья и применения водородсодержащего газа.

Процесс “Цеоформинг” внедрен в промышленности в России и за рубежом. На основе разработок НИЦ “Цеосит” ОИК СО РАН (исходные данные и регламенты на проектирование) в настоящее время действуют:

– с 1992 г. на Нижневартовском ГПЗ первая опытно-промышленная установка [25] мощностью 5 тыс. т/г, сырье – стабильный газовый бензин;

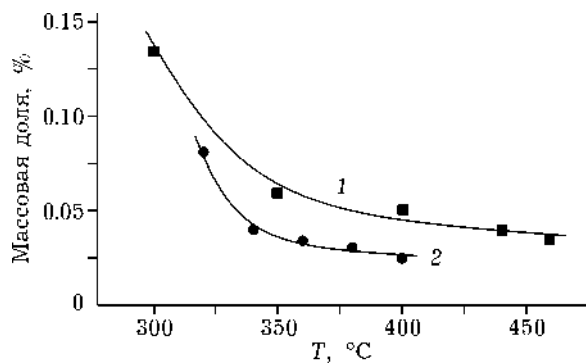


Рис. 8. Влияние температуры реакции на остаточное содержание общей серы в жидких катализаторах цеоформинга при превращении прямогонных бензиновых фракций оренбургского (1) и жанажолского (2) газовых конденсатов на катализаторе типа ИК-30 ($P = 1$ МПа, $W = 2$ ч⁻¹). Исходная массовая доля общей серы, %: 1.15 (1) и 0.32 (2).

– с 1997 г. на НПЗ Glimar (Горлице, Польша) установка мощностью 40 тыс. т/г, сырье – прямогонный нефтяной бензин (рис. 9);

– с 1998 г. на Сосногорском ГПЗ установка мощностью 30 тыс. т/г, сырье – прямогонный бензин газового конденсата [26];

– с 2002 г. на ООО «Виртуоз» (ПО «Азот», Рустави, Грузия) установка мощностью 30 тыс. т/г, сырье – различные углеводородные фракции, выкипающие в интервале 35–220 °С.

Поскольку на установках цеоформинга без дополнительного оборудования можно получать сжиженный углеводородный газ, в том числе марки СПБТ (ГОСТ 20448–90) и марок СПБТ или ПБА (ГОСТ Р 52087–2003), на приведенных выше установках целевыми продуктами являются автобензины типа АИ-80, АИ-92, АИ-95, Eurosuper-95 и сжиженный газ. В настоящее время на разных стадиях разработки и строительства находится ряд установок цеоформинга мощностью от 5 до 520 тыс. т/г для различных предприятий России, Киргизии, Украины и Саудовской Аравии.

Технология цеоформинга довольно проста, характеризуется относительно низкими удельными нормами расхода основных и вспомогательных материалов и с экономической точки зрения высокоэффективна. Это позволяет создавать и эксплуатировать установки цеоформинга различной мощности в составах мини-заводов по производству моторных топлив в отдаленных районах вблизи газоконденсатных и нефтяных месторождений для обеспечения моторным топливом (автобензинами и дизтопливом) данных регионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В России, несмотря на большие запасы и интенсивную добычу углеводородного сырья, вопрос надежного снабжения моторными топливами различных регионов страны, прежде всего районов Крайнего Севера, Сибири и Камчатки, затруднен, так как потребителя моторных топлив от их производителя отделяют тысячи километров.

На лабораторном, пилотном и промышленном уровнях показано, что на катализаторе типа ИК-30 в процессе цеоформинга осуществима переработка бензиновых фракций в высокооктановый бензин с октановым числом 80–95 ИМ. На установках цеоформинга без дополнительного оборудования можно получать и сжиженный газ марки СПБТ по ГОСТ 20448–90, а также марок СПБТ и ПБА по ГОСТ Р 52087–2003.

Относительно низкие эксплуатационные затраты и капитальные вложения для установок цеоформинга, а также простота технологии процесса, его меньшая взрыво- и пожароопасность (отсутствие водорода), низкая чувствительность катализатора к составу и качеству сырья делают процесс рентабельным и более предпочтительным для реализации на малотоннажных установках мощностью 5–100 тыс. т/год, расположенных вдали от крупных нефтеперерабатывающих заводов, вблизи удаленных газоконденсатных или нефтяных месторождений, для обеспечения данных регионов моторным топливом (автобензинами и дизтопливом). В составе НПЗ возможна эксплуатация установок цеоформинга и большей мощности – до 500 тыс. т/год по сырью цеоформинга.

Выполнен анализ качества большого числа прямогонных дизельных фракций, и показано, что во многих случаях прямогонные дизельные фракции сибирских нефтей и газовых конденсатов уже являются товарным продуктом, поскольку соответствуют требованиям ГОСТ 305–82, предъявляемым к дизельным топливам.

При одновременном каталитическом превращении в одном реакторе бензиновой и дизельной фракций в результате их переработки происходит снижение выхода и цетанового

числа дизельных фракций, что кроме ухудшения их качества приводит еще и к необоснованному снижению ресурсов дизельного топлива.

В настоящее время на разных стадиях разработки и строительства находится ряд установок получения бензинов процессом цеоформинга и дизельных фракций мощностью от 5 до 520 тыс. т/год для различных предприятий России, Киргизии, Украины, Белоруссии и Саудовской Аравии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. М. Данилов, *Химия и технология топлив и масел*, 6 (2001) 43.
- 2 А. К. Мановян, *Технология первичной переработки нефти и природного газа*, Химия, Москва, 2001, 568 с.
- 3 А. М. Мазгаров, А. Ф. Вильданов, В. М. Медем и др., *Химия и технология топлив и масел*, 11 (1987) 21.
- 4 А. с. 1209707 СССР, 1986.
- 5 Г. П. Снытникова, М. Н. Радченко, В. Г. Степанов, К. Г. Ионе, *Газовая пром-сть*, 4 (1988) 54.
- 6 Г. Н. Набережная, И. Р. Измайлов, Д. Ф. Фазлиев, А. М. Мазгаров, *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1 (1989) 25.
- 7 Г. В. Ечевский, О. В. Климов, О. В. Кихтянин и др., *Катализ в пром-сти*, 2 (2003) 60.
- 8 В. Г. Степанов, К. Г. Ионе, Там же, 2 (2003) 49.
- 9 А. С. Сафонов, А. И. Ушаков, И. В. Чечкенов, *Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент*, изд. НПИКЦ, 2002, 264 с.
- 10 А. А. Гуреев, Ю. М. Жоров, Е. В. Смилович, *Производство высокооктановых бензинов*, Химия, Москва, 1981, 224 с.
- 11 Г. Н. Маслянский, Р. Н. Шапиро, *Каталитический риформинг бензинов*, Химия, Ленинград, 1985, 224 с.
- 12 Н. Р. Бурсиан, *Технология изомеризации парафиновых углеводородов*, Химия, Ленинград, 1985, 192 с.
- 13 Ю. Г. Егизаров, М. Ф. Савчиц, Э. Я. Устиловская, *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*, Наука и техника, Минск, 1989, 310 с.
- 14 В. Г. Степанов, Г. П. Снытникова, К. Г. Ионе, *Нефтехимия*, 3 (1992) 243.
- 15 В. Г. Степанов, К. Г. Ионе, *Хим. пром-сть*, 3 (1996) 59.
- 16 В. Г. Степанов, К. Г. Ионе, Там же, 10 (1999) 3.
- 17 В. Г. Степанов, К. Г. Ионе, *Химия и технология топлив и масел*, 1 (2000) 8.
- 18 В. Г. Степанов, К. Г. Ионе, Там же, 1 (2005) 3.
- 19 К. Г. Ионе, *Вестн. АН СССР*, 6 (1983) 75.
- 20 А. с. 1197354 СССР, 1985.
- 21 Л. А. Вострикова, К. Г. Ионе, *Успехи химии*, 56, 3 (1987) 393.
- 22 Пат. 1141704 РФ, 1993.
- 23 Пат. 1325892 РФ, 1993.
- 24 Пат. 2056354 РФ, 1996.
- 25 Пат. 1806171 РФ, 1993.
- 26 Пат. 2051167 РФ, 1995.