

УДК 665.656.2:664.644.4

**ВАРИАНТЫ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ
БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ**

**VARIANTS OF THE COMBINED TECHNOLOGY OF CATALYTIC
REFORMING AND ISOMERIZATION OF GASOLINE FRACTIONS**

Ахметов Т.В., Терегулова Э.И., Абдульминев К.Г., Богданова З.Х.
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
г. Уфа, Российская Федерация

T.V. Akhmetov, E.I. Teregulova, K.G. Abdulminev, Z.H. Bogdanova
FSBEI NPE Ufa state petroleum technological university, Ufa, Russian Federation
e-mail: elmira964@yandex.ru

Аннотация. Рассмотрены варианты комбинированных технологий катали- тического риформинга и изомеризации с целью выявления основных недостатков и преимуществ каждой схемы. Анализ показал, что для производства экологиче- ских чистых бензинов с октановыми числами 95 и 98 пунктов необходимо вне- дрение новых технологий. Наиболее оптимальным вариантом является комбини- рованная технология гидроизомеризации, поскольку позволяет увеличить на предприятии выработку высокооктанового неароматического компонента, ис- пользующегося для приготовления товарных бензинов стандарта Евро-4 и Евро-5. Комбинированная технология гидрирования и изомеризации легких бензиновых фракций также позволяет увеличить сырьевые ресурсы для производства автомо- бильных бензинов, вовлечением прямогонной узкой фракции 70-85 °С, которая не вовлекается в товарные автомобильные бензины из-за низкого октанового числа. Эта технология может быть реализована на существующих установках изомери- зации нефтеперерабатывающих заводов без существенных затрат путем дообору- дования установки блоком гидроизомеризации.

Abstract. Different variants of the combined technologies of catalytic reforming and isomerization for the purpose of identification of the main shortcomings and ad- vantages of each scheme was considered. The analysis showed that production of eco- logical pure gasolines with octane numbers of 95 and 98 points requires introduction of new technologies. The most optimum variant is the combined technology of a hydroisomerization as allows to increase development of the high-octane not aromatic component used for preparation of commodity gasolines at oil refinery of the Euro-4 and Euro-5 standard. The combined technology of hydrogenation and isomerization of light gasoline fractions also allows to increase raw material resources for production of

automobile gasolines, involvement of straight-run narrow fraction of 70-85 °C which isn't involved in commodity automobile gasolines because of low octane number. This technology can be realized on existing installations of an isomerization oil refineries without essential expenses by an additional equipment of installation by the hydroisomerization block.

Ключевые слова: бензин, каталитический риформинг, изомеризация, бензол, гидроизомеризация, риформат, метилциклопентан, блок стабилизации.

Keywords: gasoline, catalytic reforming, isomerization, benzene, hydroisomerization, reformat, methylcyclopentane, stabilization block.

Возрастающее потребление автомобильных бензинов вместе с постоянным ужесточением требований к их качеству обуславливает необходимость совершенствования и увеличения мощностей технологических процессов получения основных компонентов современных автобензинов. Российский рынок бензина отличается от мирового более медленным ростом внутреннего спроса и низкими требованиями к качеству бензина. Для российских бензинов характерно относительно высокое содержание прямогонного бензина и риформата и низкое содержание бензинов каталитического крекинга, изомеризата и алкилата. Также в отечественных бензинах невысока доля оксигенатов и моющих, противоизносных и антикоррозионных присадок. В общем объеме вредных выбросов в атмосферу доля от автомобильного транспорта в среднем составляет 35-40%, а в крупных городах – около 70%.

В составе отработавших газов, составляющих 50% от общего загрязнения атмосферы, присутствуют углеводороды с повышенной термодинамической устойчивостью – это, прежде всего, ароматические и непредельные соединения, представляющие значительную опасность для окружающей среды и здоровья населения. Для человека наиболее опасны углеводороды ароматического ряда, особенно – бензол и конденсированные (полициклические) ароматические углеводороды (ПАУ). Бензол, как и другие ароматические углеводороды, является причиной образования бенз- α -пирена, характеризующегося высокой канцерогенной активностью. Почти все количество бензола, поступающее в атмосферу (85-90%), выбрасывается автотранспортом.

Снижение токсичности отработавших газов автомобилей осуществляют различными путями: совершенствованием конструкций и рабочего процесса двигателей, оборудованием автомобилей системами улавливания и нейтрализации вредных выбросов, а также улучшением экологических свойств применяемых бензинов.

В 80-ых годах XX века в США, Канаде и Японии были приняты законодательные акты, запрещающие производство этилированных бензинов. В настоящее время в этих странах, а также в Бразилии и Колумбии применяют только неэтилированные бензины. В 1993 году Австралия стала первой в Европе страной, полно-

стью запретившей использование этилированного бензина. В настоящее время применение этилированного регулярного бензина запрещено в Бельгии, Дании, Люксембурге, Финляндии, Норвегии, Швейцарии и Германии. В России также взят курс на увеличение выработки неэтилированных автомобильных бензинов.

При работе двигателей наблюдается образование твердых отложений на стенках камеры сгорания, называемых нагарами. Нагарообразование в камерах сгорания вызывает значительное ухудшение мощностных и экономических показателей двигателя, повышает требования к детонационным свойствам топлив. Наблюдения показывают что, наибольшее нагарообразование дают ароматические углеводороды (АУ), присутствующие в топливе. Нагар, образующийся в результате сгорания ароматических углеводородов обладает также большой способностью вызывать калильное зажигание, чем нагар о парафиновых и нефтяных углеводородов. Присутствие ароматических углеводородов не только увеличивает абсолютное количество нагара, но и способствует образованию нагара более устойчивого против выжигания.

В связи с вышеизложенным требования к содержанию ароматических углеводородов в автобензине непрерывно ужесточаются. По действующим требованиям ЕВРО-4 содержание ароматических углеводородов в современных бензинах не должно превышать 35% об., в том числе бензола не более 1% об. А в США особый сорт реформулированного бензина уже предусматривает ограничение содержания бензола величиной 0,8% об., общих ароматических углеводородов – до 25%об.

Однако основным базовым компонентом высокооктановых товарных автобензинов является катализатор риформинга с содержанием ароматических углеводородов 60-70% об., в том числе бензола 2-6% об. Поэтому при производстве высокооктановых неароматических изокомпонентов – разбавителей.

Современные требования к экологическим свойствам автомобильных бензинов обуславливают необходимость расширения производства неароматических высокооктановых компонентов внедрением новых технологических процессов и эффективных катализаторов.

Процесс каталитического риформинга является основным процессом по производству бензина на отечественных НПЗ. В то же время ужесточение требований к автомобильным бензинам по содержанию бензола и ароматических углеводородов вынуждает производителей вводить в свои схемы установки изомеризации лёгкой нефти как одного из самых рентабельных способов получения высокооктановых и экологически чистых компонентов бензина. При этом для решения различного ряда задач (снижение себестоимости продукции, увеличение ресурса сырья изомеризации и др.) возможно комбинирование данных процессов.

В данном исследовании авторы хотели показать варианты комбинированных технологий каталитического риформинга и изомеризации с целью выявления недостатков и преимуществ каждой схемы.

Одним из вариантов подобного комбинирования является объединение нестабильных продуктов обоих процессов на общем блоке стабилизации (рисунок 1).

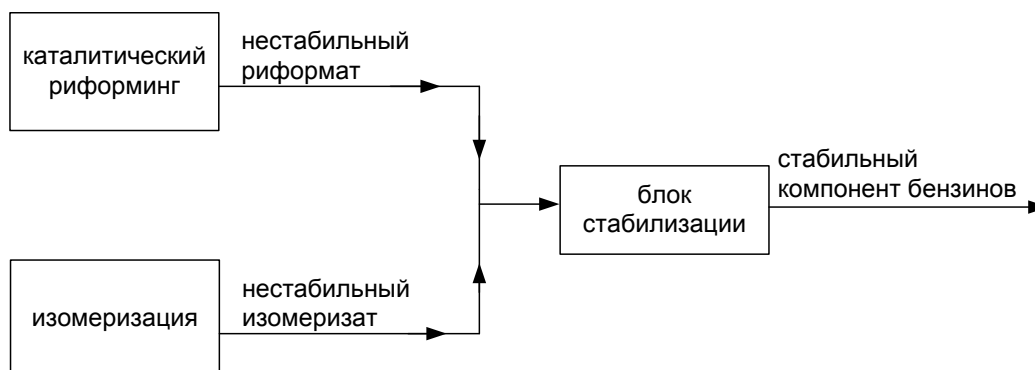


Рисунок 1. Комбинирование процессов каталитического риформинга и изомеризации общим блоком стабилизации

Использование такой схемы позволяет существенно (до 40 %) снизить капиталовложения за счёт использования в комплексе общей циркуляционной системы водородсодержащего газа и серии теплообменников [1].

Одним из вариантов комбинирования процессов изомеризации и каталитического риформинга также является выделение фракции н.к.-70 °С (сырьевой фракции процесса изомеризации) из риформатов (рисунок 2).

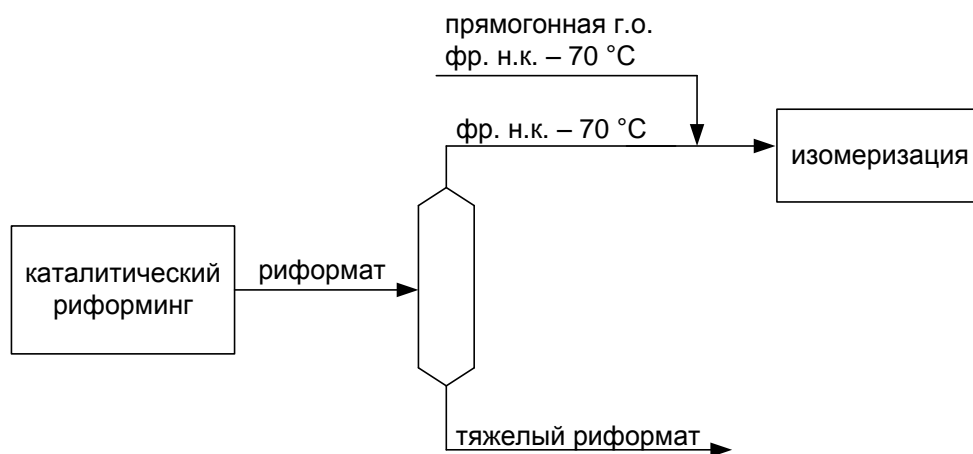


Рисунок 2. Комбинирование процессов каталитического риформинга и изомеризации выделением фракции н.к.-70 °С из риформата

Известно, что в составе риформата может содержаться до 5 % *n*-пентана и до 4 % *n*-гексана, таким образом, образуется дополнительный ресурс сырья процессов изомеризации. Кроме того, данная схема позволяет увеличить октановый бензиновый фонд предприятия, так как октановое число риформата после выделения из него углеводородов C₅ и C₆ повышается на 2-3 пункта.

Однако, данная схема не решает задачу снижения содержания бензола в товарных бензинах, так как бензол, образующийся в ходе каталитического риформинга, остаётся в тяжёлом риформате, который далее поступает для приготовления товарных бензинов.

Разработана технология, при которой на установку изомеризации в качестве дополнительного сырья направляется выделенная из риформатов фракция н.к.-85 °С либо фракция н.к.-110 °С (рисунок 3). Такая технология позволяет снизить содержание бензола в бензинах до 0,3 % (за счёт превращения его в циклогексан и частично в метилциклопентан) при сохранении октанового бензинового фонда предприятия [2]. При этом установка изомеризации должна быть оснащена двумя реакторами с различными катализаторами. В первый по ходу реактор загружается катализатор среднетемпературной изомеризации, где происходит гидрирование бензола, во второй реактор загружается катализатор низкотемпературной изомеризации, здесь более полно протекают реакции изомеризации линейных углеводородов C₅ и C₆.

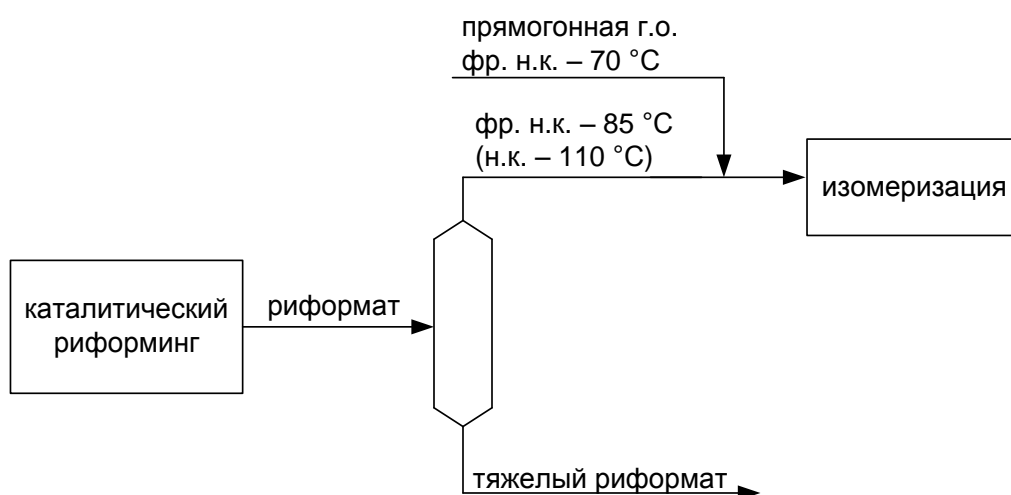


Рисунок 3. Комбинирование процессов каталитического риформинга и изомеризации выделением фракции н.к.-85 °С (110 °С) из риформата

При внедрении схем на НПЗ, (рисунки 1 - 2), остаётся неиспользованной фракция 70-85 °С. Это связано с тем, что конец кипения сырья на установках изомеризации лёгкой нефти ограничивают 70 °С, а рекомендуемое начало кипения сырья на установках каталитического риформинга должно быть не ниже 85 °С. Использованию фракции 70-85 °С в качестве компонента товарных бензинов препятствует низкое октановое число (55-60 пунктов по ИМ).

Проблему переработки фракции 70-85 °С позволяет решить внедрение комбинированной схемы гидроизомеризации, представленной на рисунке 4. Данная установка представляет собой дооборудованную дополнительным реактором установку низкотемпературной изомеризации.

В реакторе Р-1 протекает гидроизомеризация смеси бензолсодержащей фракции риформата н.к. $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и прямогонной гидроочищенной фракции $70\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом бензол гидрируется до циклогексана и частично превращается в метилциклопентан. Также протекают реакции изомеризации алканов C_5 и C_6 нормального строения, содержащихся как в головной фракции риформата, так и во фракции $70\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве катализатора реактора Р-1 можно использовать катализаторы среднетемпературной изомеризации, гидроизомеризации или риформинга. Прирост октанового числа в данном процессе может достигать 6 пунктов (в зависимости от используемого катализатора) [3].

В реакторах Р-2 и Р-3 протекает изомеризация фракции н.к. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ на низкотемпературном катализаторе, причём газо-сырьевая смесь на входе в реакторы нагревается горячим потоком, выходящим из Р-1. Продукты реакции из реакторов Р-1 и Р-3 совместно направляются на блок стабилизации.

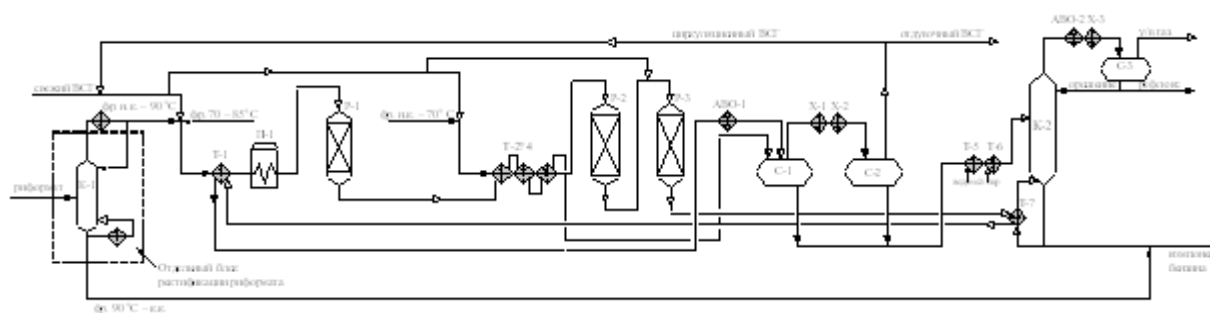


Рисунок 4. Комбинированная технология гидрирования и изомеризации лёгких бензиновых фракций:

Р-1 — реактор гидроизомеризации; Р-2, Р-3 — реакторы изомеризации;

К-1, К-2 — ректификационные колонны; Т-1, Т-7 — теплообменники;

П-1 — трубчатая печь; АВО-1, АВО-2 — аппараты воздушного охлаждения;

Х-1 - Х-3 — водяные холодильники

Реализация подобной схемы на предприятии позволит на 5-6% увеличить выработку автомобильных бензинов с доведением их до нормы Евро-4 и Евро-5 по содержанию бензола и ароматических углеводородов.

Выводы

Выявлено, что в процессе гидроизомеризации одновременно протекают реакции изомеризации как линейных алканов C_5 и C_6 , содержащихся в прямогонной фракции $70\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$, так и остаточных линейных алканов C_5 и C_6 бензолсодержащей фракции риформата.

Разработана принципиальная схема комбинированной установки гидроизомеризации бензиновых фракций.

Показана возможность нагрева сырья изомеризации горячим продуктом процесса гидроизомеризации.

Литература

1. Плюс изомеризация всей нефти // Нефть и капитал. 2008. № 4. С. 49-52.
2. Буй Чонг Хан. Получение высокооктановых автомобильных бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов: дис. канд.техн.наук. Уфа, 2008. 125 с.
3. Ахметов Т.В., Абдульминев К.Г., Марышев В.Б. Гидроизомеризация бензиновых бензолсодержащих фракций на различных катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 2. С. 14-17.

References

1. Plus all naphtha isomerization // Oil and Capital. 2008. Number 4. P. 49-52. [in Russian].
2. Bui Trong Khan. Production of high gasoline with low aromatic content: dis. Ph.D. Ufa, 2008. 125 p. [in Russian].
3. Akhmetov T.V., Abdulminev K.G., Maryshev V.B. Hydroisomerization of petrol benzol-containing fractions on various catalysts // Refining and Petrochemicals. 2011. Number 2. P. 14-17. [in Russian].

Сведения об авторах

Ахметов Т.В., канд. тех. наук, ассистент кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, Уфа, Российская Федерация
T.V. Akhmetov, Ph.D, assistant department, "The technology of oil and gas", FSBEI NPE USPTU, Ufa, Russian Federation

Терегулова Э.И., магистрант, группа МТП-21-11-01, ФГБОУ ВПО УГНТУ, Уфа, Российская Федерация
E.I. Teregulova, graduate student, a group of MTP-21-11-01, NPE USPTU, Ufa, Russian Federation

Абдульминев К.Г., д-р. тех. наук, проф. кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, Уфа, Российская Федерация
K.G. Abdulminev, Ph.D, prof. of department "The technology of oil and gas", FSBEI NPE USPTU, Ufa, Russian Federation

Богданова З.Х., бакалавр, группа БТП-09, ФГБОУ ВПО УГНТУ, Уфа, Российская Федерация
Z.H. Bogdanova, bachelor, gr. BTP-09, NPE USPTU, Ufa, Russian Federation
e-mail: elmira964@yandex.ru