

**ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВ**

И.С. Хомяков, А.М. Горшков, Е.О. Ченский

**Научный руководитель к.х.н., старший преподаватель кафедры ГРМ Хомяков И.С.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия**

В настоящее время ведется активный поиск и разработка новых технологий получения моторных топлив, альтернативных нефтяным – природные и попутные нефтяные газы, газовые конденсаты, диметиловый эфир, биогаз, биоэтанол, биодизель и другие, так как современные процессы не учитывают в полной мере реальные возможности современной техники. Однако, необходимо поэтапно подходить к решению такой глобальной проблемы, поэтому традиционные моторные топлива будут приоритетными еще, по крайней мере, 30-40 лет [4]. На их долю даже к 2030 г. будет приходиться более 80 % потребления различными типами транспортных двигателей.

Наиболее перспективным для получения высокооктановых компонентов бензинов из легкого углеводородного сырья представляется использование в качестве катализаторов наноструктурированных систем, активная составляющая которых содержит частицы, соизмеримые по своим размерам с радиусом действия межатомных сил [2-3]. В последние годы развитие различных физических и химических методов позволило получать металлы в виде наноразмерных порошков, которые получают все большее применение в нефтехимии и нефтепереработке. Интересным представляется введение различных нанопорошков металлов в высококремнеземные цеолиты типа MFI. Было показано [1], что добавление нанопорошка металла к цеолиту позволяет существенно повысить его каталитическую активность в процессе обогащения прямогонных бензиновых фракций нефти.

На данный момент, помимо классического каталитического риформинга для получения бензинов, существует еще ряд промышленных процессов конверсии смеси углеводородов состава $C_3 - C_{10}$, целью которых является получение высокооктановых компонентов бензинов или конкретно аренов. Основными из этих процессов на данный момент являются: «цеоформинг», «аромакс», «платформинг», «альфа-процесс» и «M-2-процесс». Рассмотрим подробнее некоторые промышленные процессы для переработки легкого углеводородного сырья. На данный момент и на ближайшую перспективу базовым процессом производства основного объема высокооктановых бензинов в России и за рубежом останется риформинг. Однако данный процесс является низкоселективным, в результате чего требуется набор технологических схем, который обеспечивал бы гидроочистку сырья, давление и подачу водорода.

Процесс «Цеоформинг» был разработан на основе результатов, полученных в Институте катализа СО РАН и НИЦ «Цеосит» ОИК СО РАН. Данный процесс является одним из наиболее перспективных процессов получения высокооктановых бензинов марок АИ 92 – АИ 98 из низкооктановых прямогонных бензинов. Основой технологии является каталитическое превращение различных бензиновых фракций: прямогонных бензиновых фракций газовых конденсатов, газовых бензинов, нефтей и т.п. в высокооктановые бензины на цеолитных катализаторах без применения водорода. Являясь по сути частным случаем каталитического риформинга, процесс «цеоформинг» имеет ряд очень существенных преимуществ:

- не требуется предварительная гидроочистка сырья;
- не требуется циркуляция водородсодержащего газа и связанного с ним дорогостоящего компрессорного оборудования;
- превращение сернистых соединений сырья, в том числе путем демеркаптанизации, в высокооктановые компоненты с выделением H_2S в газовую фазу;
- катализатор не содержит драгоценных металлов, является экологически безвредным;
- получаемые высокооктановые бензины содержат малое количество бензола;

Процесс также имеет существенный недостаток – относительно короткий межрегенерационный пробег, который составляет порядка 250 – 300 часов. Однако, после дезактивации катализатора его каталитическая активность может быть восстановлена при помощи окислительной регенерации.

Создание процесса «цеоформинг» привело к разработке процессов на его основе – «Биформинг» и «БИМТ» (бинарные моторные топлива). Процесс каталитической переработки нефтяных дистиллятов с температурой выкипания 35-360 °С в ВОК, зимние дизельные топлива проводимый в одну стадию, получил название БИМТ. В процессе применяются цеолитные катализаторы ИК-30-БИМТ, не содержащие благородные металлы. «БИМТ» проводят в реакторах со стационарным слоем катализатора, температура процесса 350-450 °С, давление может достигать 20 атм. Технология позволяет значительно упростить классическую схему переработки нефтяных дистиллятов, при этом уменьшается стоимость конечного продукта – высокооктанового моторного топлива. Технология «БИМТ» была успешно исследована в 2003 году на установке ОАО «Краснодар НИПИ Газпереработка» (г. Краснодар) мощностью 3-4 тыс т в год по сырью.

Процесс «Биформинг» также разработан в Институте катализа СО РАН. Данная технология сочетает в себе два процесса каталитической переработки углеводородного сырья – БИМТ и Аркон. Сначала на катализаторе ИК-30-БИМТ протекает конверсия углеводородного сырья (начало кипения 35 °С - КК 360 °С) в высокооктановые моторные топлива, зимние дизельные топлива и сжиженные газы состава $C_3 - C_4$. Затем, образовавшиеся газообразные продукты направляются в реактор процесса Аркон, для которого используется катализатор ИК-17-М. На данном катализаторе происходит преобразование газообразных продуктов в концентрат ароматических соединений. Этот метод был опробован на установке производительностью 1,5 тыс. т в год по сырью. По данной технологии происходит увеличение выхода жидких продуктов до 5 % по сравнению с обычной технологией

«БИМТ».

Процесс «Циклар» разработан компаниями UOP и British Petroleum. Сырьем для процесса являются алканы и алкены состава C_3-C_5 . В качестве катализатора используется цеолит типа MFI, модифицированный Ga. Температура процесса 475-575 °С, давление – 2-10 атм. Из-за высокой скорости закоксовывания катализатора требуется непрерывная регенерация катализатора, которая достигается за счет системы последовательных реакторов. Состав продуктов реакции слабо зависит от состава исходного сырья, в качестве которого используется пропан-бутановая фракция. Состав продуктов процесса: арены – до 64 %, H_2 – 6 %, топливный газ – около 30 %. В аренах преобладают толуол и бензол (до 41 % и до 31 %, соответственно). Конечный целевой продукт можно использовать в качестве сырья для нефтехимической промышленности или в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив. Данная технология была опробована на опытно промышленной установке компании Бритиш Петролеум.

Процесс «Аромакс» разработан компанией Шеврон (Chevron). В качестве сырья для используются углеводороды состава C_{6+} . В роли катализатора выступает система (Pt/KL), состоящая из высокодисперсной Pt, которая нанесена на калийзамещенный цеолит. Температура процесса 350-470 °С, давление 2-5 атм. Для проведения процесса необходимо присутствие водородсодержащего газа. Целевым продуктом преимущественно являются арены. Полученный продукт можно использовать в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив, а также в качестве сырья для нефтехимических процессов. Главный недостаток процесса «аромакс» – это очень высокая чувствительность катализаторов к наличию серы в исходном сырье. Поэтому для данного процесса необходима глубокая гидроочистка сырья.

Процесс «платформинг» разработан в 1949 г. компанией UOP (США). Данный процесс представляет собой разновидность каталитического риформинга. Конечным целевым продуктом являются арены, которые могут быть использованы в качестве высокооктановых добавок или как сырье для нефтехимических процессов. В качестве сырья для «платформинга» используются углеводороды состава C_{6+} . В роли катализатора используется система PtRe/ Al_2O_3 -Cl. Процесс проводят при температуре 480-500 °С и давлении 3,5 атм в присутствии H_2 . В процессе конверсии углеводородов предусматривается непрерывная регенерация катализатора. Водородсодержащего газа. Состав и выход продуктов сильно зависит от состава исходного сырья. Выход аренов может составлять порядка 72-76 %. Недостатком процесса, как и в случае «аромакс» является чувствительность катализатора к содержанию серы, в результате чего необходима гидроочистка сырья.

Процесс «M2-форминг» предложен компанией Mobil. В качестве сырья для данного процесса используются алканы и алкены состава C_3-C_6 . Целевым продуктом являются арены, которые можно использовать в качестве высокооктановых добавок к бензинам и как сырье для нефтехимических процессов. В роли катализатора для M2-форминга используется H-форма цеолитов типа MFI. Температура процесса 540-575 оС, давление от 1 до 20 атм. Объемная скорость подачи сырья варьируется в широких пределах в зависимости от типа используемого сырья. Выход жидкого катализата может составлять 54 %, а октановое число по исследовательскому методу достигает 104 пункта. Во время процесса образовавшиеся легкие углеводороды выделяют и снова направляют в реактор. Таким образом выход аренов ограничивается содержанием H_2 в исходном сырье и продуктах реакции.

«Альфа-процесс» разработан компанией Sanyo Petrochemical Ltd. (Япония). В качестве сырья используются углеводороды состава C_4-C_5 с содержанием олефинов от 30 % до 60 %. Производство высокооктановых компонентов из газов нефтепереработки, содержащих большое количество олефинов, является новым направлением нефтехимии. В роли катализатора выступает модифицированная система Zn/MFI/ Al_2O_3 . Температура процесса 480-550 °С, давление 2-5 атм, объемная скорость подачи сырья 0,9-6,5 ч⁻¹. Конечным целевым продуктом являются арены, углеводороды состава C_{5+} и отводящийся из реакции газ. В аренах преобладает БТК (бензол, толуол и ксилолы) фракция. Первая испытательная промышленная установка была построена в 1993 году в городе Окуяма (Япония). Мощность установки – 3,5 тыс. баррелей в день.

Несмотря на существование описанных промышленных процессов, на данный момент по-прежнему идет поиск и разработка современных энерго- и ресурсосберегающих технологий нефтепереработки. Использование цеолитов для создания новых каталитических систем, применяемых в процессах переработки углеводородного сырья, значительно расширяет сырьевую базу и технологические возможности для получения ценных нефтехимических продуктов.

Литература

1. Л.Н. Восмерикова, Л.М. Величина, Л.Л. Коробицына, и др. Кислотные и каталитические свойства пентасила, содержащего наночастицы различных металлов // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 9. – С. 1477-1481.
2. В.И. Ерофеев, И.С. Хомяков Конверсия прямогонных бензинов в высокооктановые бензины на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных гетерополисоединениями Мо // Успехи современного естествознания 2015. – № 8. – С. 1364 – 1368.
3. В.И Ерофеев, А.С. Медведев, И.С. Хомяков, Е.В. Ерофеева Превращения прямогонных бензинов газового конденсата в высокооктановые бензины на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных нанопорошками металлов // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 7. – С. 979-985
4. М.И. Левинбук, А.А. Бородачев Тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности и экономических особенностей нефтепереработки в России // // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 37-43.