



## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 Сущность и особенности процесса метаформинга.....	4
2 Химизм процесса метаформинга.....	8
3 Описание технологического процесса.....	10
ВЫВОДЫ.....	26
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	27

## ВВЕДЕНИЕ

В качестве топлива для автомобилей преимущественно используется бензин, несмотря на внедрение новых альтернативных видов топлива.

Для получения бензина нефть проходит ряд процессов переработки. В ходе первичной переработки нефти бензиновая фракция, как правило, отгоняется в интервале н.к. – 180°C [1]. Вторичная переработка направлена на получение высокооктановых компонентов бензина. Наиболее распространенными процессами являются риформинг, позволяющий производить богатый алкилароматикой продукт из фракции 100-180°C, и изомеризация, направленная на переработку в высокооктановый компонент фракции н.к.-62 (иногда 75) °C, а также рафинатов риформинга [2-4].

Переработка фракции 62 - 85°C (т.н. бензольной), которая содержит арены C<sub>6</sub> и некоторое количество C<sub>7</sub>, невозможна из-за низкого выхода продуктов [1,4]. Одним из процессов, позволяющих перерабатывать данную фракцию, является метаформинг – одностадийный каталитический процесс производства высокооктанового бензина из нефти и метанола [5]. Это определяет актуальность рассматриваемой работы.

Существует ряд способов переработки, которые по своей сущности, используемому сырью близки или аналогичны процессу метаформинга. Однако, ввиду относительной новизны этого процесса для нефтепереработки, многие подобные способы и установки нуждаются в конструктивном и энергетическом усовершенствовании.

Целью работы является тепловой расчёт реактора, оптимального в энергетическом отношении, а также размеров и гидравлических сопротивлений реакторного блока установки переработки стабильного газового бензина - смеси фракции 62-85 и рафинатов каталитического риформинга - с применением метанола и олефинов в качестве дополнительного сырья.

## 1 Сущность и особенности процесса метаформинга

Метаформинг – это одностадийный каталитический процесс производства высокооктановых бензинов из широкого спектра низкооктановой нефти в смеси с оксигенатом при низких операционных затратах. Процесс позволяет заменить традиционные технологии: гидрообессеривание, риформинг, изомеризацию и стадию удаления бензола, а также обходиться без стадии компаундирования. Таким образом, сокращается число блоков, задействованных в производстве товарного продукта. Помимо этого, процесс использует значительно меньше топливного газа. Эти преимущества в совокупности позволяют снизить затраты на проводимый процесс до трех раз [5,6].

Рассматриваемый процесс позволяет удалять до 90% серы без потребности в водороде и обрабатывать сырье с ее содержанием от 500 до 1000 ppm в зависимости от применяемого катализатора, что увеличивает качество и продолжительность работы двигателя автомобиля [5, 6, 7].

Однако при высокой сернистости сырья потребуется частая регенерация используемого цеолитного катализатора, что нецелесообразно. Также, если перерабатывать сырье с серосодержанием в 1000 ppm – обязательно потребуется дополнительная очистка от серы для соответствия продукта стандарту качества Евро-5 (содержание серы не более 10 ppm) [6-10].

Метаформинг снижает выбросы диоксида углерода до 320 кг/т топлива за счет уменьшения потребности в топливном газе (что, в свою очередь, связано с термодинамическими особенностями процесса) [9].

Процесс может быть использован для переработки большинства видов нефти состава  $C_4-C_{10}$  в основу бензина с ОЧИМ до 98 пунктов и низкой концентрацией аренов (в том числе, бензола). Типичным сырьем для установки метаформинга является комбинация двух видов сырья:

1. Прямогонный бензин, полученный при атмосферной перегонке сырой нефти, или стабильный газовый конденсат. Массовая доля этого вида

сырья составляет 70-85% в зависимости от целевых показателей товарной продукции и цен на местном рынке. Общие требования к данным видам сырья приведены в таблице 4.

2. Метанол, этанол, иной оксигенат (в частности, отходы спиртового производства), лёгкие олефины или их смесь. Массовая доля этого вида сырья – 15-30%.

Также можно использовать углеводородное сырьё иного происхождения, адаптированное к данному процессу. К такому сырью относятся: рафинаты риформинга; бензолсодержащие фракции (до 10%-об. бензола в сырье); узкие углеводородные фракции С6-С7 (диапазон кипения 60-85); бензины пиролиза; легкие углеводородные нафты и растворители (до 30%-об. компонентов С5), в том числе синтетического происхождения (например, продукты процесса Фишера-Тропша); легкие фракции бензинов каталитического крекинга (20-25 %-масс. олефинов); синтез-газ (для получения бензола, толуола и ксилолов).

Кроме того, процесс возможно приспособить и к работе с водными растворами метанола или этанола с содержанием воды в них до 50 %-об., а также использовать в качестве сырья промышленные полупродукты или отходы с высоким содержанием указанных спиртов [5,6,10].

В отличие от риформинга, метаформинг благодаря минимальному газообразованию позволяет довести выход товарного высокооктанового бензина до 98-100% в расчете на взятую исходную углеводородную фракцию. Процесс метаформинга протекает без использования водорода и дорогостоящих катализаторов, содержащих благородные металлы. Еще одно существенное преимущество технологии – катализат не содержит серных, азотистых и непредельных соединений [5,6, 10-12].

Технологический процесс метаформинга работает при относительно мягких операционных параметрах и аналогичен процессу гидроочистки, но вместо водорода используют оксигенат (и иногда также олефинсодержащий газ). Оксигенат необходим для повышения октанового числа. Кроме того,

процесс может обойтись без рецикла, выбросы парниковых газов сокращаются, происходит экономия энергии, процесс упрощается [5, 6,10].

В метаформинге используется катализатор на основе цеолитов из семейства пентасил, аналогичный катализатору гидроочистки нефти. Преимущество данного катализатора по сравнению с прочими процессами заключается в том, что его возможно использовать без добавления драгоценных металлов, что значительно снижает его стоимость. Катализатор находится в реакторе в стационарном состоянии.

Рассмотрим различные способы применения цеолитных катализаторов.

Известна работа [13], описывающая способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов  $C_6-C_{10}$  на модели двухстадийного процесса риформинга с применением на второй стадии высокоактивных цеолитов со структурой ZSM-5 и ZSM-11 и оксигенатов (спирты и/или простые эфиры) в качестве дополнительного сырья. Температуры контактирования  $440-550^{\circ}C$  и  $340-500^{\circ}C$  на первой и второй стадиях, давление  $0,3-4,0$  МПа, процесс проводят в присутствии водородсодержащего газа.

Известны работы [14,15], описывающие превращение углеводородной фракции 35-140 и/или кислородосодержащих органических веществ (спирты/эфиры) с получением высокооктановых компонентов бензинов, в т.ч. аренов  $C_6-C_{10}$  на катализаторе ИК-30. Превращение проводится в кожухотрубчатом реакторе при температурах контактирования  $320-650^{\circ}C$  и давлении  $0,14$  МПа.

Также представляет интерес работа [16], в которой описан способ переработки трехступенчатом реакторе фракции н.к.-205, оксигената и олефинсодержащего газа на катализаторе, представляющем собой механическую смесь двух модифицированных пентасил (ZSM-4,5,11,12, M=18-25 и M=70-90) в соотношениях от 1:1 до 1:5. Процесс проводится при температурах  $250-510^{\circ}C$  и давлении  $0,1-10$  МПа. Продукт – высокооктановый компонент бензина с содержанием аренов не более 35% и ОЧ более 90 пунктов.

Не менее актуален на сегодняшний день способ [17] переработки смеси углеводородных фракций с оксигенатом в высокооктановые компоненты топлива. Используемый катализатор - цеолит HZSM-5 с силикатным модулем  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70-81$ , устойчивый к парам воды и соединениям серы в сырье до 1000 ppm. Кроме того, олефины и диены не существенно влияют на активность или срок службы катализатора.

Активность катализатора снижается в процессе работы установки, в связи с этим катализатор периодически (один раз в 2-4 недели, в зависимости от состава сырья) подвергают регенерации путем подачи в реактор нагретой азотовоздушной смеси. При обычных условиях эксплуатации и регенерации срок жизни катализатора составляет 3-5 лет [6,10, 11,14].

Итак, процесс метаформинга – это одностадийный процесс переработки бензиновых фракций с использованием оксигенатов и/или олефинсодержащих газов в качестве дополнительного сырья на цеолитных катализаторах со структурой пентасил.

## 2 Химизм процесса метаформинга

В процессе метаформинга протекают следующие химические процессы. Метанол обезвоживается, высвобождая метильный радикал, который алкилирует бензол в толуол и превращает другие арены в алкилароматические углеводороды. Метильные радикалы могут реагировать друг с другом с образованием этильного радикала, который может этилировать ароматические соединения. Нормальные парафины и нафтены, как и в риформинге, превращаются в ароматические углеводороды в результате дегидрирования. В результате процесса получается высокооктановый бензин, богатый изопарафинами и ароматическими соединениями, с низким содержанием бензола, олефинов и конденсированных аренов [5].

Помимо алкилирования ароматики сырья, сам метанол также превращается, как показано на рисунке 1 [5, 12, 18, 19].

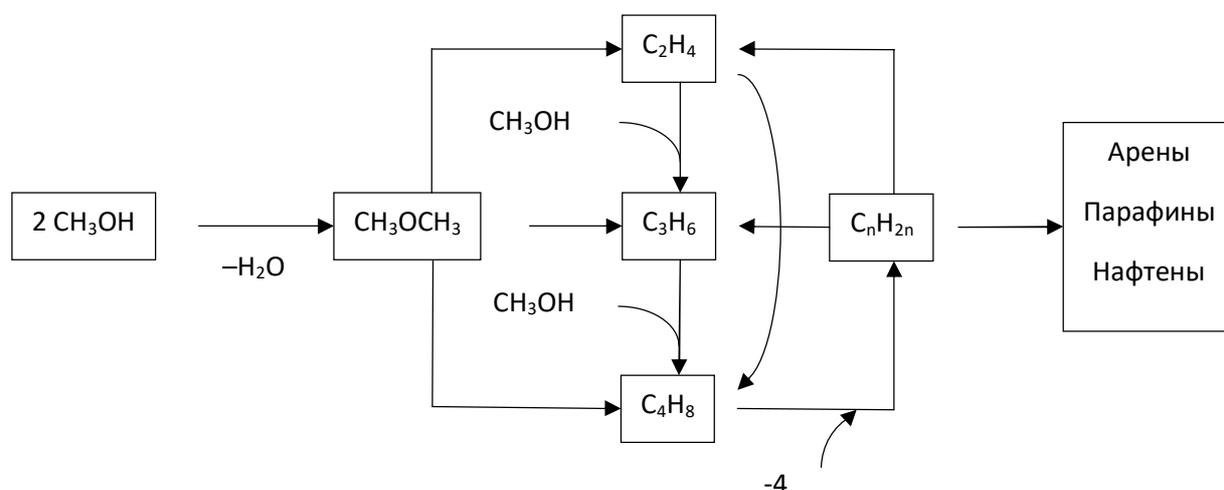


Рисунок 1 – Упрощенная схема конверсии метанола

Как видно из рисунка 1, образуется смесь высокооктановых ароматических углеводородов, нафтенов и парафинов. Олефины сырья проходят аналогичный путь превращения, образуя сложную смесь парафинов, нафтенов и ароматики, так и участвуя в реакциях алкилирования аренов. Образовавшиеся ароматические углеводороды можно дополнительно

проалкилировать; парафины и нафтены могут быть далее преобразованы в изопарафины и ароматические соединения.

В ходе процесса парафины сырья превращаются в изопарафины и ароматические соединения. Ароматизация парафинов происходит через промежуточное образование циклоалканов (рисунок 2):

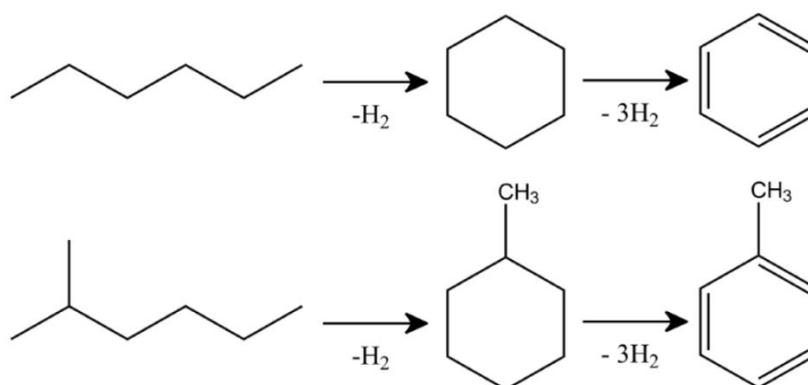


Рисунок 2 – Реакции дегидрирования n- и изо-парафинов

Нафтены в процессе метаформинга подвергаются дегидрированию с образованием ароматических соединений.

Состав продукта и эффективность преобразования зависят от содержания в исходном сырье смеси парафинов, олефинов, нафтенов и аренов. Метаформинг преобразует большую часть нормальных парафинов, нафтенов и олефинов при сохранении большей части изопарафинов. Содержание ароматики достигает 30-45% в зависимости от параметров процесса, причём селективность по бензолу низкая, тогда как по толуолу и ксилолам она высока [5,12].

Таким образом, метаформинг позволяет эффективно перерабатывать низкооктановые легкие фракции (прямогонный бензин, нефтяные конденсаты, полупродукты нефтепереработки), в высокооктановую основу бензина за счёт алкилирования содержащейся в них ароматики, а также превращения метанола, олефинов и парафинов сырья в высокооктановые арены и изопарафины.

### 3 Описание технологического процесса

Предлагаемый способ переработки позволяет сгладить температурный профиль лобового слоя катализатора в каждой из реакционных зон. В известных методах, включающих переработку оксигенатов в бензины, при подаче потока оксигената на реакционную зону, возникает резкий скачок температуры примерно в 60-120°C. Этот разогрев локализован в первой четверти катализаторного слоя, что приводит к ускорению закоксовывания катализатора в лобовом слое, а также повышает крекинг, уменьшая выход жидкого продукта. В то же время после резкого подъема температуры в лобовом слое катализатора наступает спад температуры, и 50-75 об. % используемого катализатора работают при температурах менее 360°C, что приводит к падению ОЧ производимого бензина. Предлагаемый способ и установка позволяют одновременно решить описанные выше проблемы.

Благодаря сглаживанию температурного профиля в каждой реакционной зоне достигается разогрев катализатора не более 60°C, предпочтительно не более 35°C. При этом при испытаниях в течении более 100 ч. пик разогрева распределен по первым 0.75 об. % катализатора.

Обнаружено, что за счет использования предлагаемого метода и установки, температура катализата на выходе из катализаторного слоя выше, чем температура подачи сырья на данную катализаторную зону. Такой результат позволяет использовать только одну печь в схеме предлагаемой установки, без печного и/или электрического разогрева между ступенями. Благодаря пониженной нагрузке, с задачей нагрева новых потоков сырья, подаваемых на вторую и последующие реакционные зоны, могут справиться рекуперационные теплообменники, заметно более дешевые в обслуживании и ремонте по сравнению с печами и/или электронагревателями.

В качестве технических результатов также рассматриваются:

- 1) Получение бензина с ОЧИ выше 90 ед. при содержании ароматических углеводородов в продукте не более 35 об. %;
- 2) Увеличение выхода продукта до 70 мас. % на подаваемую углеводородную фракцию;
- 3) Возможность использовать в качестве сырья олефин-содержащие газы с содержанием олефинов менее 50 мас. % без предварительного концентрирования олефинов;
- 4) Возможность использовать в качестве сырья олефин-содержащие газы, включающие водород, без дополнительного его отделения;
- 5) Возможность исключить рецикл газообразных продуктов;
- 6) Снижение потребления оксигенатов за счет частичной замены оксигената на олефин-содержащие газы.

В качестве углеводородной фракции используется бензин газовый стабильный (БГС) представляющий собой смесь бензина-рафината и фракции 62-85°C. В качестве оксигената используется метанол. В качестве олефин-содержащего газа используется сухой газ каталитического крекинга (СГКК). Установка работает в полурегенеративном режиме. Установка позволяет получать высокооктановый компонент, СУГ и топливный газ без применения дополнительных теплообменников между ступенями реактора, а рекуперировать тепло реакции для поддержания теплового баланса реакторного блока, что показано более подробно в расчётной части работы[16].

## ВЫВОДЫ

1. Составлены материальный и тепловой балансы для реакторного блока процесса метаформинга с производительностью по сырью 20945,4 т/год. Уточненное значение совокупной теплоты реакций – 60 ккал/кг – соответствует значениям, ожидаемым в соответствии с данными основного источника.
2. Установлено, что переработка процессом метаформинга фракции 62-85°C может проводиться без применения дополнительных теплообменного оборудования, за счёт межступенного ввода дополнительного сырья (сухого газа каталитического крекинга и метанола).
3. Рассчитаны основные размеры реактора: диаметр по металлу 1000 мм, диаметр по футеровке 800 мм, высота 12910 мм, высота первой, второй и третьей реакционных зон, соответственно, 2480, 4400 и 4400 мм.
4. Уточнённое значение давления на выходе из реактора не ниже взятого в начале расчёта. Потери давления не превышают допустимое значение.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.
- 2 Баннов, П. Г. Процессы переработки нефти: учебное пособие : в 1 ч. / П. Г. Баннов. – М : ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224 с.
- 3 Бабенко, Е. Н., Леденев, С. М. Анализ процесса вторичной ректификации бензиновой фракции / Е. Н. Бабенко, С. М. Леденев // Современные наукоемкие технологии. – Волгоград, 2012. – №12. – С. 57.
- 4 Кузьмина, Р. И., Фролов, М. П., Ливенцев, В. Т. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов: учебно-методическое пособие / Р. И. Кузьмина, М. П. Фролов, В. Т. Ливенцев. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 2008. – 88 с.
- 5 Sims S., Adebayo A., Lobichenko E., Lishchiner I., Malova O. Methaforming: Novel Process for Producing High-Octane Gasoline from Naphtha and Methanol at Lower CAPEX and OPEX // New Gas Technologies – Synthesis LLC. – 2017. – P. 16.
- 6 Гуреев, А. А. Производство высокооктановых бензинов / А. А. Гуреев, Ю. М. Жоров, Е. В. Смидович. – М. : Химия, 2007. – 224 с.
- 7 Sims S., Adebayo A., Lobichenko E., Lishchiner I., Malova O. Methaforming-20: Convert 21000 tpa (530 bpd) of Naphtha into High Octane Gasoline. Profit from Small Scale Naphtha Streams // New Gas Technologies – Synthesis LLC. – 2017. – P. 16.
- 8 ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия (с поправкой). – М. : Стандартинформ, 2019. – 23 с.
- 9 Нефтепереработчикам Татарстана предложили экологичную и экономичную технологию производство автобензина // Бурение и нефть. – 2020.
- 10 Долинский, С. Э. Рентабельное производство высокосортных высокооктановых бензинов из низкосортного углеводородного сырья и метанола / С. Э. Долинский // Журнал Газохимия. – 2009. – № 10. – С. 42-45.

11 Пат. 2284343 Российская Федерация. Способ получения высокооктановых бензинов / С. Э. Долинский, И. И. Израилевич, О. В. Малова. – Заявка № 2005118961/04 от 20.06.2005 ; опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27.

12 Sims S., Adebayo A., Lobichenko E., Lishchiner I., Malova O. Methaforming – 6: Processing Unit for up to 6 000 tpa (150 bpd) of Hydrocarbon Feed. Profit from Small Scale Naphtha Streams // New Gas Technologies – Synthesis LLC. – 2017. – P. 14.

13 Пат. 2704006 Российская Федерация. Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов / В. Г. Степанов. Заявка № 2019125390 от 09.08.2019 ; опубл. 23.10.2019, Бюл. № 30.

14 Пат. 2069227 Российская Федерация. Установка и способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов (варианты) / В.Г. Степанов, К.Г. Ионе. Заявка № 9494017172 от 10.05.1994; опубл. 20.11.1996.

15 Пат. 2098173 Российская Федерация. Установка каталитического получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов / В.Г. Степанов, В.Н. Сенич, К.Г. Ионе. Заявка № 96106958/04 от 09.04.1996; опубл. 10.12.1997.

16 2757120 Способ и установка для получения бензина из жидких углеводородных фракций, оксигенатов и олефин-содержащих газов / В.В. Имшенецкий, И.И. Лищинер, О.В. Малова. Заявка № 2019143926 от 29.06.2020; опубл. 11.10.2021, Бюл. 29.