

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет  
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов  
Производство высокооктановых кислородосодержащих компонентов  
бензинов

**Галиев Р.Н., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.**

Цель работы : Добыча высокооктановых кислородосодержащих компонентов бензинов

Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и в значительной мере определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля.

Основное целевое назначение каталитического крекинга - производство с максимально высоким выходом (до 50 % и более) высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов - сырья для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и метилтретбутилового эфира, а также сырья для нефтехимических производств. Получающийся в процессе легкий газойль используется обычно как компонент дизельного топлива, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклической ароматики - как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса (например, игольчатого)[1].

Оксигенатные присадки – специально синтезируемые высокооктановые кислородсодержащие соединения, кардинально улучшающие экологические характеристики бензинов.

В качестве оксигенатов могут использоваться спирты от метилового до бутиловых, их эфиры, а также другие производные, по возможности содержащие третичный атом углерода.

Вовлечение в базовый бензин оксигенатов позволяет:

- отказаться от применения высокотоксичного ТЭС и снизить загрязнение воздушного бассейна;
- снизить в бензинах содержание ароматических углеводородов, при сжигании которых образуются выхлопные газы, содержащие канцерогенные соединения;
- расширить ресурсы моторных топлив;
- повысить степень сжатия двигателя, а следовательно и его коэффициент полезного действия;
- снизить нагарообразование в двигателе.

Моторные свойства бензино – метанольных топлив и традиционных бензинов сопоставимы. Концентрация метанола в бензине изменяется от 5 до 20 %. При таких концентрациях бензино – метанольная смесь обладает удовлетворительными эксплуатационными свойствами и обеспечивает экономический эффект работы двигателя с искровым зажиганием[2].

Наиболее эффективными оксигенатами являются эфиры, синтезируемые на основе спиртов и олефинов изостроения. В качестве спирта чаще всего используют метанол, реже этанол, но могут быть использованы и спирты С3 - С4.

В настоящее время в качестве оксигенатов в бензинах используют метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), этил-третбутиловый эфир (ЭТБЭ), трет-амил-метиловый эфир (ТАМЭ), трет-амил-этиловый эфир (ТАЭЭ).

При синтезе МТБЭ протекают следующие побочные реакции:

- гидратация изобутилена с образованием трет-бутилового спирта,
- димеризация изобутилена с образованием диизобутилена.
- дегидратация метанола с образованием диметилового эфира и воды.

Реактор синтеза МТБЭ проектируют с учетом достижения максимальной конверсии, близкой к термодинамической величине. Наиболее

сложной проблемой при проектировании реактора является эффективный отвод тепла из зоны реакции.

Применяют следующие конструкции реакторов, обеспечивающие отвод тепла реакции:

- адиабатический реактор цилиндрического типа с внешним охлаждением циркулирующей реакционной смеси;
- трубчатый изотермический реактор;
- реактор реакционно-ректификационного типа с использованием тепла реакции для частичного испарения реакционной смеси[3].

Сырье – фракция С4 с установки дегидрирования изобутана или фракция С3 – С5 с установки каталитического крекинга промывается в колонне 1 водной промывки и направляется в два последовательно работающих реактора синтеза МТБЭ 2 и 3: трубчатый изотермический 2 и насадочный адиабатический 3, где суммарная конверсия изобутилена достигает 96 % (рисунок 3.1).

Продукты из второго реактора поступают в колонну 4 ректификации МТБЭ, с низа которой отводят МТБЭ, а с верха - метанолсодержащие продукты и непрореагировавшие углеводороды с остаточным содержанием МТБЭ не более 1–10-3 мас. %. Метанол из этого потока экстрагируют водой методом противоточной экстракции в колонне 5. Водный раствор метанола с низа колонны направляют в колонну ректификации 6. Углеводороды С4 отводят с верха колонны 5 и направляют в ректификационную колонну 7 для удаления диметилового эфира, воды и остаточного метанола. Кислородсодержащие соединения (КСС) отводят с верха колонны, а углеводороды С4 – с низа колонны возвращают на дегидрирование изобутана или на алкилирование.

На рисунке 3.2 представлена технологическая схема получения МТБЭ с использованием реакционно-ректификационного реактора. Сырьем данного процесса служат изобутиленовые фракции различного происхождения. Содержание изобутилена в таком сырье может изменяться от 10 до 65 %. Этот процесс используется для получения МТБЭ и (ТАМЭ) при совместной переработке фракции С4 – С5 каталитического крекинга. По технико-экономическим показателям эта технология не уступает лучшим зарубежным аналогам. Первые партии МТБЭ по данной технологии были получены в России в 1987 году.

Изобутиленовая фракция и метанол поступают в реакционно-ректификационный реактор. Теплота реакции используется для испарения отработанной фракции С4 и избыточного метанола. Недостающее для этого

тепло подводится вниз реактора через испаритель. С низа реактора отбирается товарный МТБЭ.

Отработанная фракция С4 и избыточный метанол с верха реактора поступают в колонну отмывки метанола 1. С верха колонны отбирается отработанная фракция С4, а водный раствор метанола с низа 1 поступает на разделение в ректификационную колонну 3. С верха колонны отбирается метанол, возвращаемый в процесс, а с низа отбирается вода, которая подается на верх колонны 2.

С целью расширения ассортимента высокооктановых компонентов, увеличения фонда автомобильных бензинов на НПЗ реализуются комбинированные схемы.

Комбинирование установок производства МТБЭ и сернокислотного алкилирования позволяет снизить нагрузку установок алкилирования и повысить октановое число алкилата. За последние 10 лет на 20 НПЗ мира перед установкой алкилирования размещают установки производства МТБЭ и в ближайшие годы еще будет введено в строй 25 таких совмещенных схем. Это говорит об экономической целесообразности такого решения.

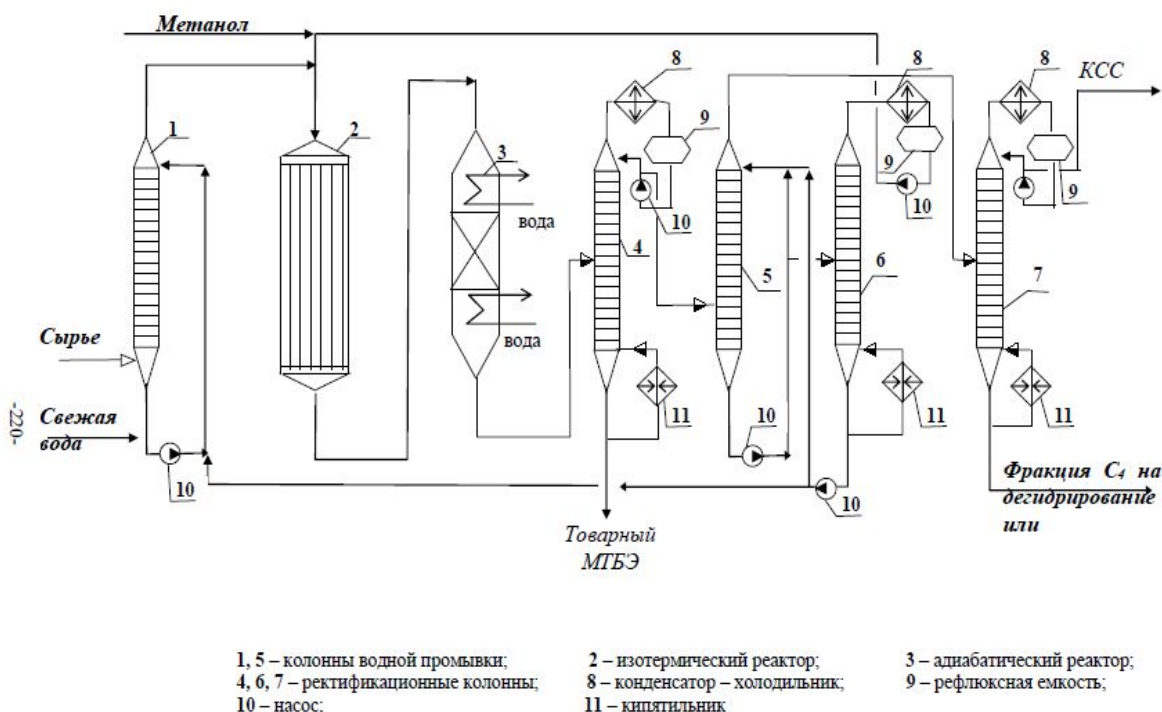
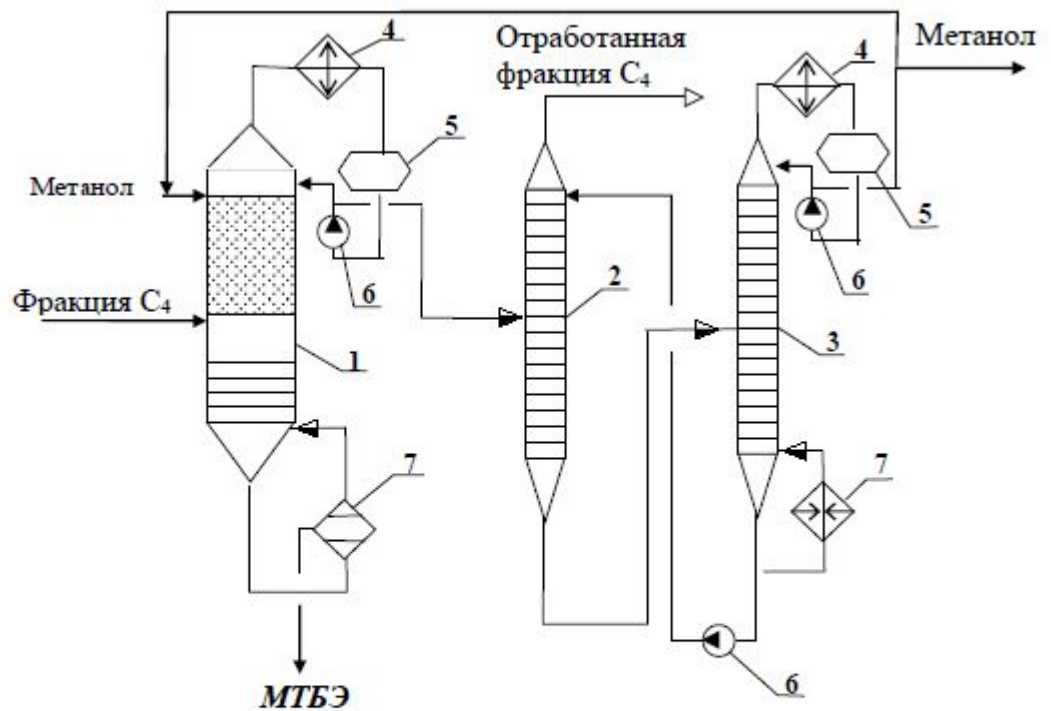


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема получения МТБЭ



- 1 – реакционно – ректификационный реактор;
- 2 – колонна отмыва отработанной фракции  $C_4$  от метанола;
- 3 – ректификационная колонна; 4 – конденсатор – холодильник;
- 5 – рефлюксная емкость; 6 – насос; 7 – кипятильник.

Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема получения *MTBE* с использованием реакционно – ректификационного реактора

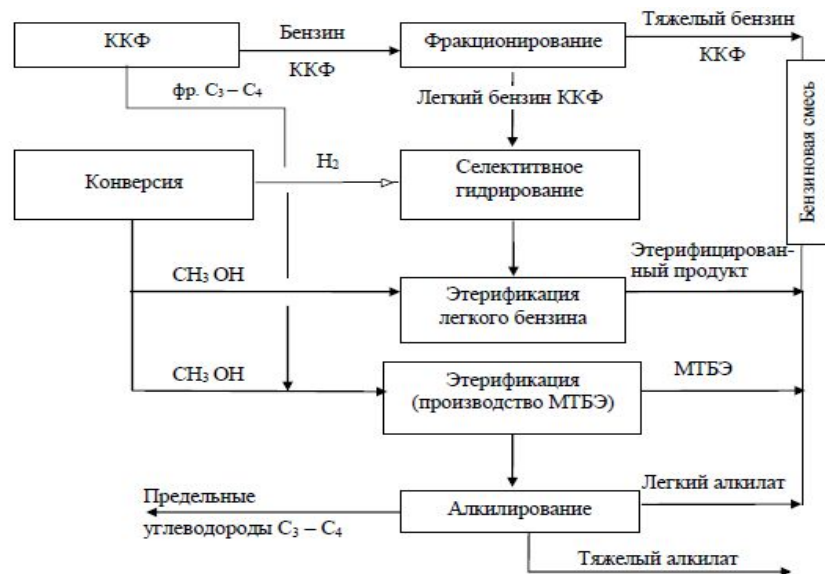
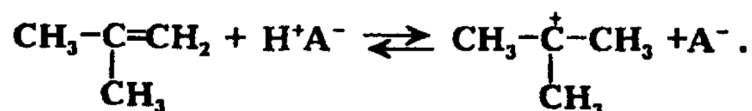


Рисунок 4 – Блок схема получения этерифицированного бензина

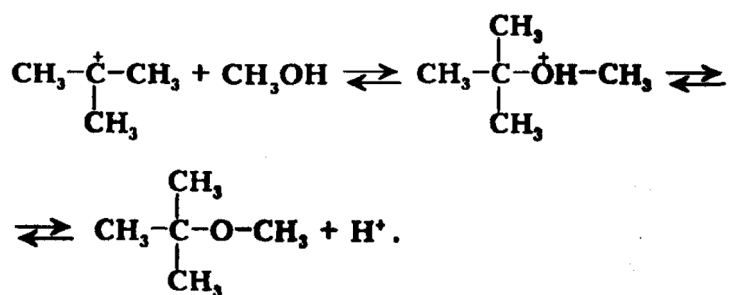
Химизм процесса.

Реакция синтеза МТБЭ из изобутилена и метанола протекает, как и С-алкилирование, по цепному карбений ионному механизму с выделением 66 кДж/моль тепла, а ее равновесие смещается вправо при повышении давления и снижении температуры.

1. Первой стадией О-алкилирования метанола изобутиленом является протонирование последнего гидрид ионом кислотного катализатора:



2. Образовавшийся третичный бутеновый карбениевый ион вступает в реакцию с метанолом (при его избытке):



- димеризация изобутена с образованием изооктидена;
- гидратация изобутилена водой, содержащейся в исходном сырье с образованием изобутилового спирта
- дегидроконденсация метанола с образованием деметилового эфира:
- если в углеводородном сырье содержится изоамилен, то при его О-алкилировании с метанолом образуется третичный амиловый эфир (ТАЭ);
- если в метаноле содержится этанол, то образуется этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ) и т.д[4].

Катализаторы О-алкилирования. Из предложенных гомогенных (серная, фосфорная, борная кислоты) и гетерогенных (оксиды алюминия, цеолиты, сульфогли и др.) кислотных катализаторов в промышленных процессах синтеза МТБЭ наибольшее распространение получили сульфированные ионообменные смолы[5].

Заключение : Таким образом на НПЗ можно получать весь объем кислородсодержащих соединений для приготовления перспективных сортов бензина. Применение такого бензина снизит выброс в атмосферу паров углеводородов при заправке автомобиля, при применении этерифицированного бензина будет более чистым выхлоп двигателя, что улучшит экологическую ситуацию.

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672 С
2. Чуракаев А.М., ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЕ ЗАВОДЫ И УСТАНОВКИ, М:1971
3. ТУ 38.103704-90. Эфир метил-трет-бутиловый (МТБЭ). Технические условия.
4. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия часть I. Первичная переработка углеводородных газов.
5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, М:Химия 1988. 592 с.