

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов
Цеоформинг

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

Цель работы : «Цеоформинг» позволяет получать высокооктановые неэтилированные автобензины, которые по своим основным эксплуатационным и физико-химическим характеристикам соответствуют автобензинам А-76 и АИ-93.

«Цеоформинг» - процесс каталитической переработки низкооктановых бензиновых фракций (прямогонные бензиновые фракции нефтей и газовых конденсатов, газовые бензины и другие фракции, выкипающие в интервале температур 35-200°С) в высокооктановые неэтилированные автобензины на цеолитсодержащих катализаторах.

В случае использования в качестве исходного сырья нефтей и газовых конденсатов переработка осуществляется на одной установке в две стадии: ректификация сырья с получением сортового дизельного топлива; производство высокооктановых бензинов с октановыми числами от 80 до 95 ИМ процессом «Цеоформинг».

«Цеоформинг» обеспечивает производство высокооктановых бензинов от АИ-80 до АИ-95, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 2084-77 и ГОСТ Р 51105-97 по всем показателям без введения каких-либо добавок и дополнительного компаундирования. Выходы товарных бензинов из низкооктановых бензиновых фракций составляют 70-85%.

В случае применения на малотоннажных установках процесс «Цеоформинг» имеет ряд существенных преимуществ перед традиционными процессами: Катализаторы разработаны на основе экологически чистой системы, не содержащей дорогостоящих благородных и тяжелых металлов;

Катализатор не чувствителен к повышенному содержанию серы, не требуется гидроочистки сырья от серы и азотсодержащих соединений;

В результате протекающих реакций превращения сернистых соединений сырья, в том числе демеркаптанизации, содержание общей серы в жидких продуктах не превышает 0.02-0.05%;

Процесс «Цеоформинг» позволяет перерабатывать широкий спектр углеводородного сырья (Тк.к. = 120-250°C);

В процессе «Цеоформинг» не используется водород и связанное с ним компрессорное оборудование;

Процесс проводится при сравнительно низких температурах (340-450°C) и давлениях (0.5-1.5 МПа), что на 20-30% уменьшает его энергоемкость;

Получаемые бензины более адаптированы к экологическим требованиям благодаря значительно меньшему содержанию ароматических углеводородов и низкому содержанию бензола, что отвечает современным стандартам;

Получаемые бензины не требуют компаундирования;

Процесс рентабелен при мощности установки от 5 000 т/год по сырью.

В результате указанных преимуществ капитальные затраты и эксплуатационные расходы значительно снижаются.[1]

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: ПБФ газовых конденсатов, газовых бензинов, нефтей и т.п. в высокооктановые бензины на ЦСК без водорода. Процесс «цеоформинг» имеет ряд очень существенных преимуществ по сравнению с основным традиционным процессом получения высокооктановых бензинов – риформингом: – 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 H₂S в

газовую фазу; – катализатор не содержит драгоценных металлов, является экологически безвредным; – получаемые высокооктановые бензины содержат малое количество бензола; – получение высокооктановых бензинов различного типа (летний, зимний) за счет регулирования давления насыщенных паров получаемого бензина; – переработка углеводородного сырья совместно с оксигенатами и олефинами; – простота технологии процесса, которая позволяет быстро регулировать технологический режим с целью получения бензинов различного класса; 24 – относительно низкие капитальные затраты и эксплуатационные расходы; – возможность реализации процесса на малотоннажных установках производства моторных топлив; – автономность работы установок позволяет использовать их в труднодоступных и удаленных местах добычи нефтепродуктов. Процесс также имеет и некоторые недостатки. Пожалуй, главным из них является относительно короткий межрегенерационный пробег, который составляет порядка 250 – 300 часов. Однако после дезактивации катализатора его каталитическая активность может быть восстановлена при помощи окислительной регенерации[3]

Процесс "Цеоформинг" - каталитический процесс переработки низкооктановых фракций различного происхождения в высокооктановые неэтилированные бензины на цеолитсодержащих катализаторах и сжиженный газ.

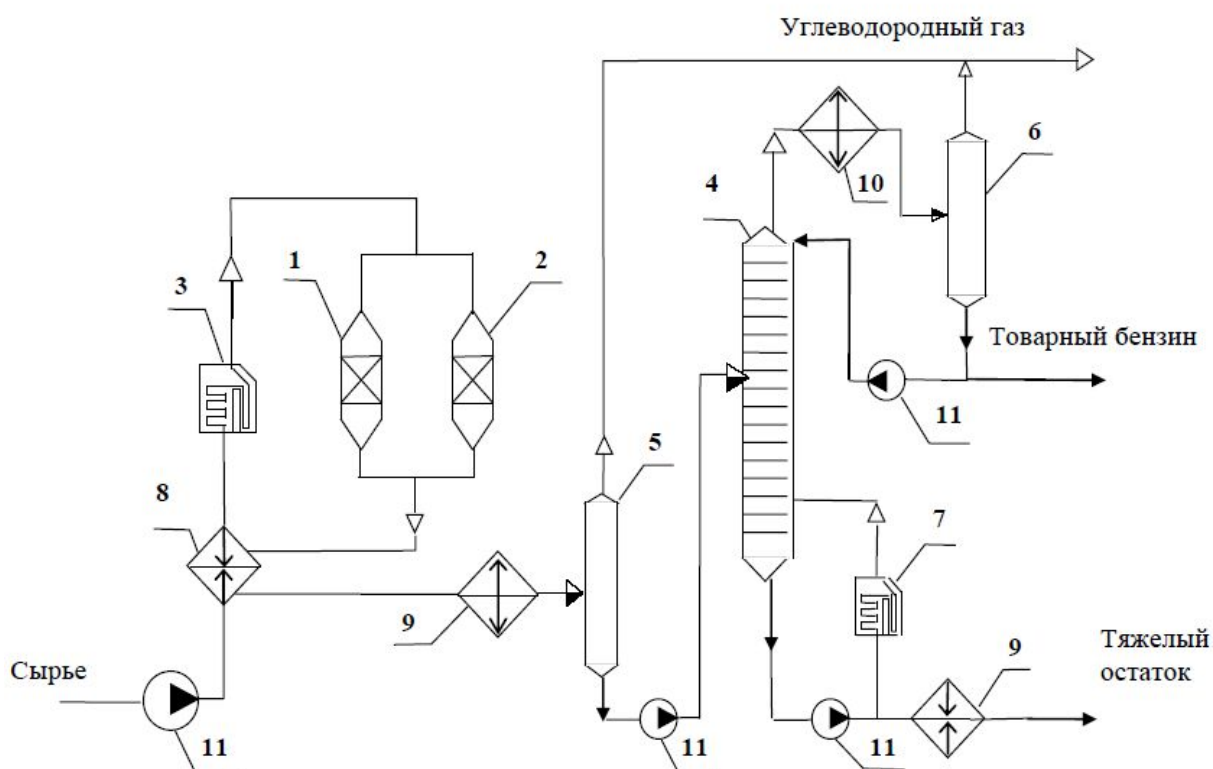
"Цеоформинг" является процессом, альтернативным традиционному методу производства высокооктановых бензинов риформингом на платиновых катализаторах при реализации на малотоннажных установках (минизаводах) в составе комплексов по переработке нефти и газового конденсата и имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с риформингом.

В зависимости от режима эксплуатации на одной и той же установке "Цеоформинг" можно получать бензины от А-76 до АИ-93. Выходы бензина зависят от состава исходного сырья и при работе в режиме получения бензина А-76 (А-80) составляют 80-95%, в режиме получения АИ-93 - 60-85%.

Количество углеводородного газа (в основном пропан-бутановая фракция) варьируется в пределах от 4 до 40% в зависимости от состава сырья и марки товарного бензина.[5]

1. Характеристики бензинов процесса «Цеоформинг».

Показатели	В режиме получения бензина	
	А-76	АИ-93
Выход бензина, %	82-85	62-65
Состав бензина, % :		
н-парафинов,	15-20	5-8
олефинов не более,	5	5
изопарафинов и нафтендов,	60-70	40-50
ароматики.	20-25	50-55
Октановое число, пунктов	76-78 (по ММ)	93 (по ИМ)
Содержание серы, не более, %	0,05	0,05



1, 2 – реакторы; 3, 7 – печи; 4 – ректификационная колонна; 5, 6 – сепараторы;
8 – теплообменники; 9 – холодильник; 10 – конденсатор – холодильник; 11 – насосы.

Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема процесса «Цеоформинг»

Таблица 2 – Основные технико-экономические показатели процесса «Цеоформинг» мощностью 20000 т в год.

Показатели	Получение бензина	
	А-76	АИ-93
Годовой выпуск продукции, т:		
Неэтилированный бензин	17000	13200
Углеводородный газ	2800	6000
Фракция выше 180 °С (сольвент)	200	800
Годовой расход электроэнергии, тыс. кВт	1300	1500
Расход азота на регенерацию, тыс. нм ³	402	112
Расход воздуха на регенерацию, тыс. нм ³	58	176
Расход воздуха для КИП и А, тыс. нм ³	2	2
Расход катализатора, т	3	6
Общий срок службы катализаторов, час	7000	5000
Численность обслуживающего персонала, человек	17	17

Лабораторная работа №5.2

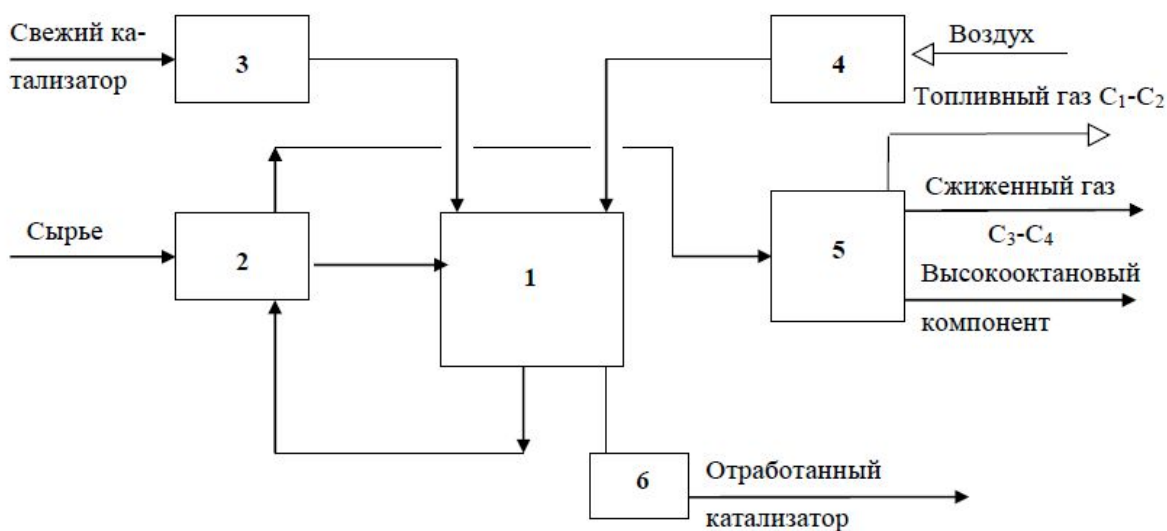
Процесс «Арбен»

Цель работы : предназначен для получения высокооктановых компонентов автобензинов и аро-матических углеводородов из прямогонных бензинов, бензиновых фракций газовых конденсатов, попутных газов, ШФЛУ, вторичных бензинов и олефинсодержащих газов нефтепереработки.

Для компенсации теплотерьер эндотермической реакции конверсии в реакторно – регенераторный блок подают небольшое количество топливного газа и воздуха.

Аналогом процесса «Циклар» можно считать и процесс «Арбен», предназначенный для получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и ароматических углеводородов из прямогонных бензинов, бензиновых фракций газовых конденсатов, попутных газов, широких фракций легких углеводородов (ШФЛУ), вторичных бензинов и олефинсодержащих газов нефтепереработки. Технология удобна для использования в районах нефтегазодобычи с недостаточно развитой транспортной сетью и промышленной инфраструктурой. Процесс проводится при температуре 400-500°С, конверсия исходного сырья составляет 40% при выходе кондиционного автобензина 70-85%. Катализатор приготавливают из

высококремнеземного цеолита со связующими и другими компонентами, не налагающими никаких ограничений по их применению, хранению и утилизации. Расход катализатора менее 0,2 кг на тонну перерабатываемого сырья.[2]



1 – реакторно-регенераторный блок; 2 – блок утилизации тепла;
 3 – бункер свежего катализатора; 4 – компрессор;
 5 – блок разделения продуктов реакции, 6 – бункер отработанного катализатора.

Рисунок 2 – Блок – схема процесса «Арбен»

Лабораторная работа №5.3

Процесс «Циклар»

Цель работы : получение ароматических углеводородов из сжиженных нефтяных газов, которые являются доступным и дешевым сырьем.

Циклар – технология переработки сжиженного природного газа в ароматические продукты утвердил возможность эффективного использования высококремнистых цеолитных катализаторов в процессах нефтехимического синтеза[4]

Фирма British Petroleum, решая проблему транспортировки сжиженного нефтяного газа с нефтепромыслов, разработала дешевую технологию его переработки в смесь бензола, толуола и ксилолов, что серьезно облегчило транспортировку жидких продуктов в места их дальнейшей переработки. В

последствии в технологии стали использовать катализаторы фирмы UOP, обеспечивающие более длительный межрегенерационный период. Этот технологический процесс получил название “Cyclar”. Процесс Циклар обеспечивает превращение сжиженного нефтяного газа в смесь жидких ароматических углеводородов в одну стадию, проводится при температуре 4250 С и давлении 0,9 – 1 МПа. Объемная скорость подачи жидкого сырья составляет 2 ч⁻¹. В процессе используется цеолитный катализатор типа пентасил, модифицированный галлием. В результате дегидрирования легких парафиновых углеводородов образуются олефины, олигомеризация которых приводит к образованию интермедиатов более высокой молекулярной массы, которые затем циклизуются в нафтеновые углеводороды. На последней стадии происходит дегидрирование нафтеновых углеводородов с получением смеси ароматических изомеров[2].

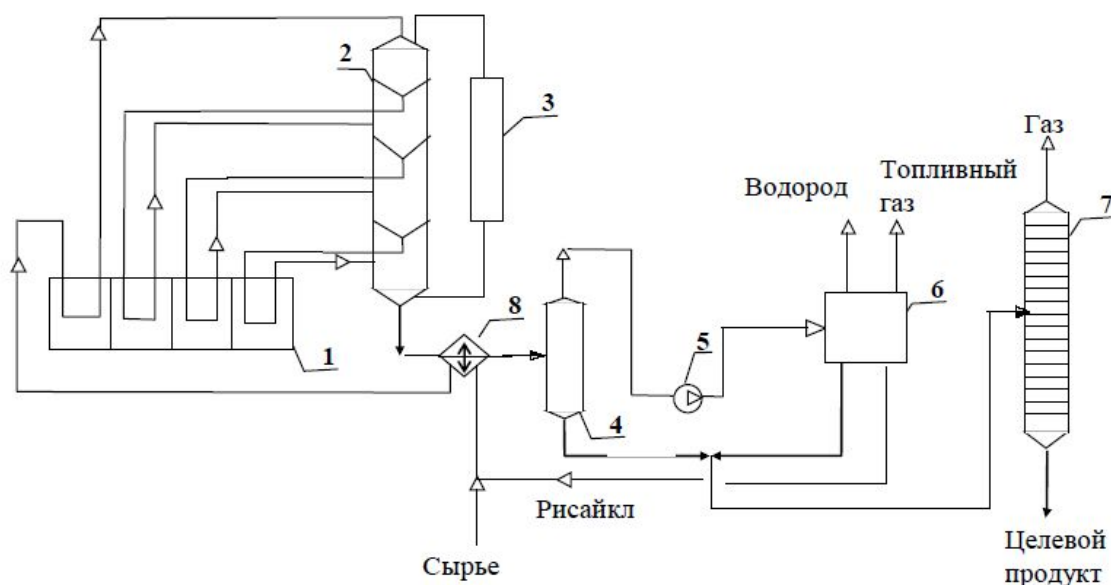
Сырьем для процесса являются алканы и алкены 26 состава C3-C5 . В качестве катализатора используется цеолит типа MFI, модифицированный Ga. Температура процесса 475-575 °С, давление – 2-10 атм. Из-за высокой скорости закоксовывания катализатора требуется непрерывной регенерация катализатора, которая достигается за счет системы последовательных реакторов. Состав продуктов реакции слабо зависит от состава исходного сырья, в качестве которого используется пропан-бутановая фракция.[3]

Получаемый в процессе жидкий продукт (концентрат бензола, толуола и ксилолов – БТК), практически не содержит парафинов C6 – C9 и может использоваться в большинстве нефтехимических процессов после простой ректификации.

Выбор сырья не оказывает определяющего значения на содержание БТК в продукте. С помощью процесса Циклар можно получить ароматику не только из парафинов C3, C4, но и из C5.

Технологическая схема процесса «Циклар» представлена на рисунке 9.1. Реакционная секция обеспечивает непрерывное образование ароматики и водорода из сжиженного нефтяного газа. Свежее сырье смешивается с

рисайклом и нагревается на входе в реактор 2 в рекуперационном теплообменнике 8 и печи 1. Сырье превращается в ароматику при пропускании через четыре секции реактора с промежуточным нагревом в печи 1. Реакторы с низким перепадом давления и радиальным потоком установлены друг над другом, что обеспечивает прохождение катализатора между секциями реактора. Реакция образования ароматики эндотермическая.



1 – печь, 2 – реактор, 3 – регенератор, 4 – сепаратор, 5 – компрессор, 6 – секция разделения, 7 – ректификационная колонна, 8 – теплообменник.

Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема процесса «Циклар».

Заключение : Процесс «Циклар» является конкурентоспособной альтернативой производству ароматики традиционными методами. Он найдет широкое распространение в районах богатых сжиженными нефтяными газами.

Литература:

1. <http://www.sibai.ru/alternativnoe-toplivo.html>
2. Маликов И.В. Каталитическая изомеризация углеводородов в присутствии носителей, модифицированных ионными жидкостями, диссертация, Астрахань: 2015

3. Хомяков И.С. Превращение бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах, диссертация, Томск: 2014
4. Калачева Л.П., Корякина В.В., Федорова А.Ф. Последствия совместной механической активации гидратов природного газа и цеолитов клиноптилолит-гейландитового ряда,
http://ogbus.ru/authors/Kalacheva/Kalacheva_2.pdf
5. <http://agpz.kz/plany-rekonstruktsij/92-tseoforming.html>