

УДК 665.656.2

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ – ПУТЬ К УВЕЛИЧЕНИЮ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВ НА СУРГУТСКОМ ЗСК

И.А. МНУШКИН, Е.Г. АХМЕТЗЯНОВ, С.К. ЧУРАКОВА, А.Е. БЕЛОУСОВ, А.В. СТУКОВ

ООО «НИПИ НГ «Петон», г. Уфа; ООО «Газпром переработка», филиал Сургутский ЗСК им. В.С. Черномырдина, г. Сургут

Для обеспечения высоких требований к качеству автомобильных бензинов, отвечающих нормам действующих Европейских стандартов EN228 (Евро-4,5) и Технического регламента [1] в настоящее время в системе производства высокооктановых бензинов активно используются продукты процессов каталитического крекинга, алкилирования и изомеризации для повышения октанового числа и регулирования давления насыщенных паров. Однако базовым компонентом в системе компаундирования бензинов в России всё ещё остаются продукты каталитического риформинга бензиновых фракций — риформаты, в которых содержится высокое количество ароматических углеводородов (65-70% мас.), в том числе бензола (2-5% мас.). Согласно действу-

ющим стандартам, содержание в бензине суммы ароматических углеводородов должно составлять не более 35% об., а бензола — не более 1% об. [1,2]. Требования действующих ГОСТов обуславливают необходимость значительного снижения содержания в составе автобензинов как бензола, так и ароматических углеводородов в целом. В связи с этим в последние годы структура бензинового фонда в России резко изменяется [3].

На Сургутском ЗСК базовым высокооктановым компонентом является риформат, содержащий значительное количество ароматических углеводородов и характеризующийся высоким показателем давления насыщенных паров. В настоящее время на заводе проблема обеспечения заданного октанового числа,

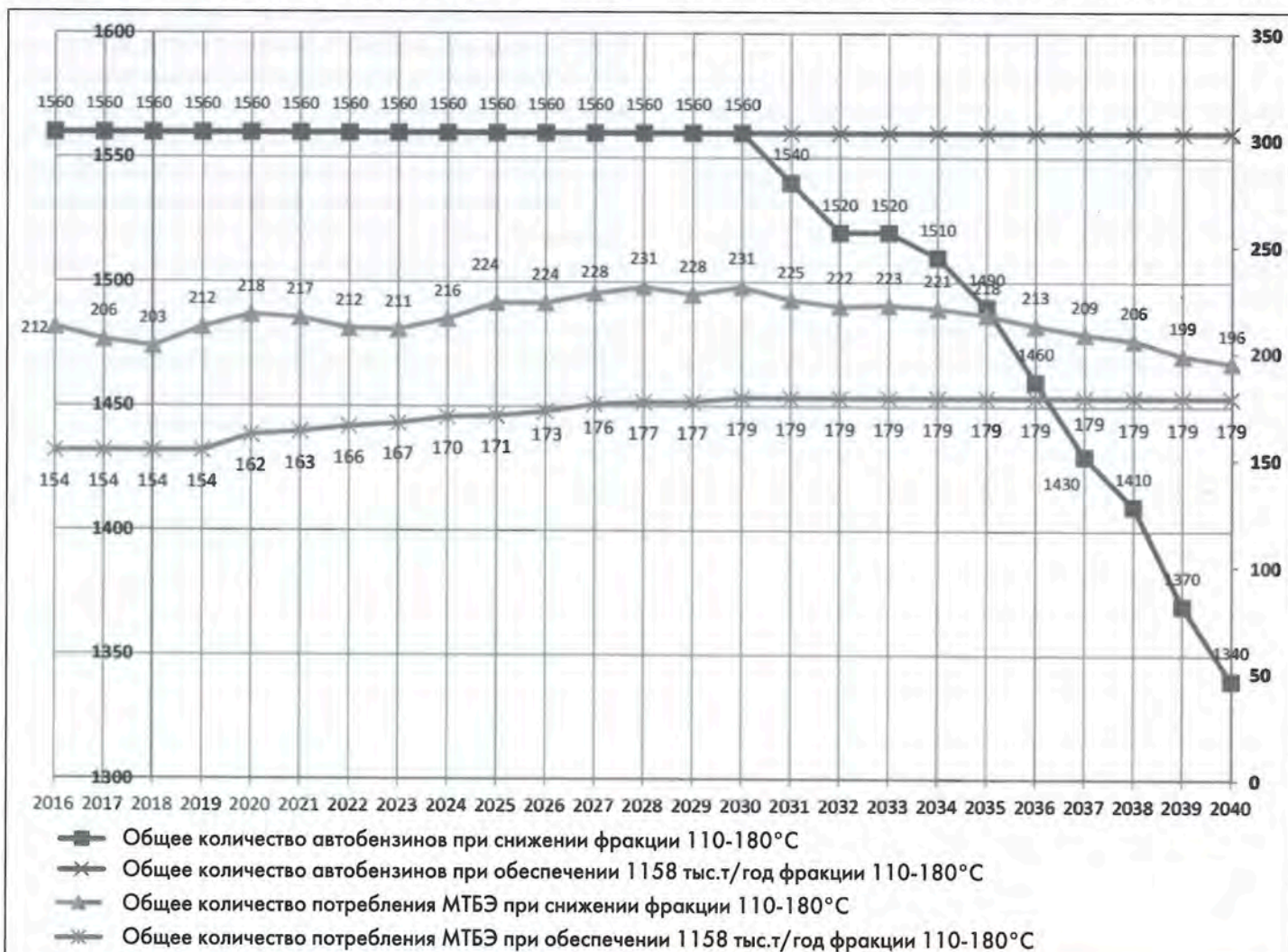


Рис. 1. Прогноз динамики изменения качества сырья на Сургутском ЗСК

регулирования давления насыщенных паров [4] и достижения требуемого фракционного состава решается за счёт добавления в бензин изопентановой фракции и метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) [5]. Фракцию изопентана получают при разделении прямогонной ШФЛУ на блоке извлечения изопентанов установки стабилизации конденсата. МТБЭ — очень дорогостоящий компонент автобензинов [3]. Вследствие того, что в системе смешения автобензинов на Сургутском ЗСК процент вовлечения метил-*трет*-бутилового эфира достаточно высокий (рис. 1), до 10-11% на общее количество вырабатываемого бензина, то его использование приводит к значительному повышению себестоимости вырабатываемого автобензина.

Согласно прогнозам, ожидаемое изменение качества сырья на Сургутском ЗСК, связанное с утяжелением фракционного состава (см. рис. 1) приведёт к тому, что к 2030-2040 гг. количество бензолобразующих компонентов в сырье установок риформинга будет увеличиваться. Это приведёт к снижению производства автомобильных бензинов, соответствующих требованиям экологического класса 5 [1] и обладающих необходимыми эксплуатационными свойствами. Поэтому проблема получения на Сургутском ЗСК высокооктановых бензинов, соответствующих самым высоким экологическим требованиям, с учётом ожидаемого изменения качества сырья является актуальной.

В связи с уникальностью поступающего на Сургутский ЗСК сырья — газового конденсата, характеризующегося высоким потенциалом светлых нефтепродуктов, реализация процесса каталитического крекинга на заводе нецелесообразна. Получать бензин с ОЧ (ИМ) 92-98 пунктов можно в результате процесса алкилирования, однако этот процесс имеет ряд серьёзных недостатков:

- сырьё для алкилирования — изобутилен получают в процессе каталитического крекинга, который не включён в схему переработки на Сургутском ЗСК, а завозить его со стороны нецелесообразно;

- применение в качестве катализатора серной кислоты приводит к необходимости строительства установки её регенерации, а также к высокой коррозии оборудования [6];

- высокий расход катализатора [6].

Таким образом, наиболее целесообразный для реализации на Сургутском ЗСК процесс — изомеризация пентан-гексановой фракции. Изомеризаты являются хорошими высокооктановыми «разбавителями» риформатов в системе компаундирования автобензинов, поскольку позволяют регулировать их фракционный состав и обеспечивать хорошие экологические показатели.

В настоящее время разработаны следующие виды изомеризации [7,8]:

- высокотемпературная (360-440°C, катализатор — алюмоплатиновый фторированный);

- среднетемпературная (250-300°C, катализатор — цеолиты);

- низкотемпературная (120-210°C, зависит от типа катализатора).

В процессе низкотемпературной изомеризации применяются катализаторы на основе хлорированной окиси алюминия (I-8 Plus, I-84 компании UOP и ATIS-2L фирмы Axens) или на основе сульфатированных оксидов металлов (L PI-100 и PI-242 компании UOP и СИ-2 компании НПП «Нефтехим») [3,9]. К преимуществам катализаторов на основе сульфатированных оксидов металлов относится их стойкость к катализаторным ядам, таким как вода, соединения азота, серы и др.

Наиболее экономически и технически целесообразным является строительство установки изомеризации лёгкой фракции бензинов первичного и вторичного происхождения с гидроизомеризацией бензола на базе катализатора СИ-2 [10]. Технология ИЗОМАЛК-2 (НПП «Нефтехим») впервые была применена в ПАО «Башнефть-Уфанефтехим» в 2003 г., где для реализации процесса изомеризации была перепрофилирована установка каталитического риформинга Л-35-5. Хорошие показатели новой установки способствовали продолжению внедрения данной каталитической системы, и к 2005 г. на данном катализаторе работали уже четыре установки. На сегодняшний день таких установок больше 10 [11]. Катализатор СИ-2 обеспечивает глубокое превращение нафтеновых углеводородов и гидрирование ароматических соединений.

В 2012 г. на заводе ПАО «Башнефть-Уфанефтехим» на установке изомеризации мощностью 300 тыс.т выполнена реконструкция фракционирующего оборудования (табл. 1, рис. 2). Технологическая система разделения продуктов изомеризации, разработанная по лицензионной технологии ПЕТОН [12], базирующейся на применении высокоэффективных контактных устройств «РЕТОН», позволила вырабатывать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов — изопентановую фракцию с ОЧ (ИМ) не ниже 91 пункта и изогексановую фракцию с ОЧ

Таблица 1

Материальный баланс установки изомеризации на заводе «Башнефть-Уфанефтехим»

Входящий поток	Расход, % мас. на сырьё	Выходящий поток	Расход, % мас. на сырьё
Сырьё (фракция 62-70°C)	100	Лёгкие углеводороды (C ₁ -C ₄)	4,64
Свежий ВСГ	3,78	Изомеризат	93,11
		Тяжёлые углеводороды (C ₇₊)	6,03
Итого	103,78	Итого	103,78



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема установки изомеризации на заводе «Башнефть-Уфанефтехим»

(ИМ) в пределах 92 пунктов. Отличительной особенностью процесса изомеризации, реализованного в ПАО «Башнефть-Уфанефтехим», является совместная изомеризация бензинов прямогонного и вторичного происхождения, не имеющая аналогов в мире. Она основана исключительно на использовании российских технологических решений и оборудования отечественных производителей. Система разделения предусматривает применение наряду с существующей колонной деизогексанизации (ДИГ) дополнительной колонны деизоопентанизации и депентанизации (ДИП-ДП). Колонна ДИП-ДП оборудована 84 клапанными тарелками «РЕТОН». В данной колонне непревращённая пентановая фракция отбирается боковым погоном и подаётся в качестве рецикла в реакторный блок установки изомеризации [12]. Это позволяет значительно увеличить степень превращения *n*-пентана и ОЧ изомеризата. В связи с включением в состав установки нового фракционирующего оборудования, предусматривающе-

го дополнительную тепловую нагрузку, установка была дооборудована новой трёхсекционной печью. Две секции предназначены для нагрева кубовых частей колонн ДИГ и ДИП-ДП, а третья — для проведения нагрева при регенерации катализатора.

Главным результатом реконструкции стало повышение октанового числа изомеризата на 3-4 пункта (с 88 до 91-92).

Основные показатели работы установки приведены ниже:

Расход рециркулирующего потока <i>n</i> -алканов, % мас. на сырьё	78,64
Содержание бензола на входе в реактор, % мас.	1,62
Содержание бензола на выходе из реактора, % мас.	0,30
ОЧ _{ИМ} изомеризата	≈ 91

После успешной реализации технологии изомеризации в ПАО «Башнефть-Уфанефтехим» было



Рис. 3. Принципиальная технологическая схема установки изомеризации на заводе «Башнефть-Новыйл»

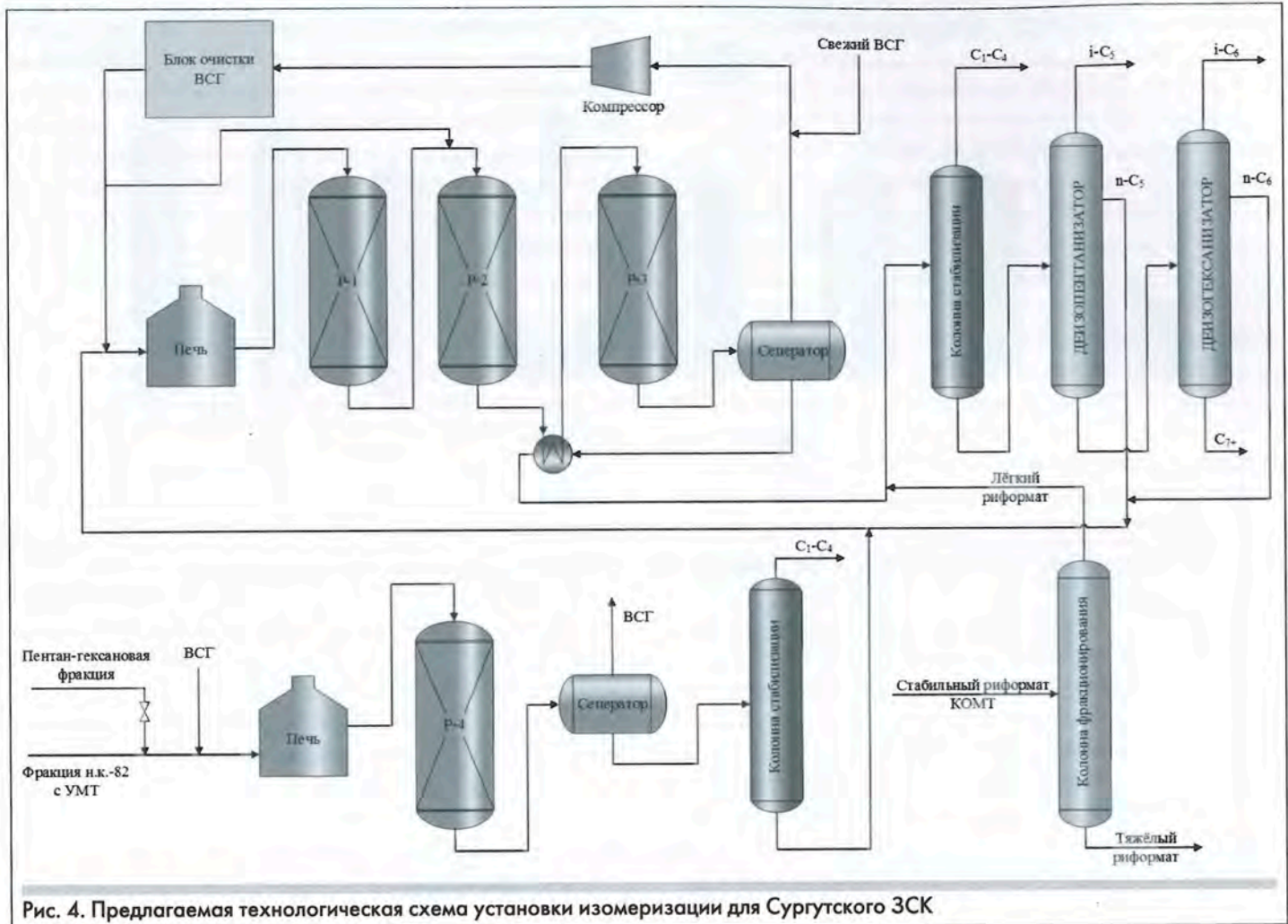


Рис. 4. Предлагаемая технологическая схема установки изомеризации для Сургутского ЗСК

принято решение о реконструкции установки изомеризации мощностью 1 млн т в ПАО «Башнефть-Новыйл» (рис. 3). В систему разделения с использованием колонны ДИГ на данной установке были включены две дополнительные колонны ДИП и ДП, массообменное оборудование для которых поставлено компанией НИПИ НГ «Петон», в том числе:

- колонна деизопентанизации, оборудованная 92 трёх- и четырёхпоточными клапанными тарелками «РЕТОН»;
- колонна депентанизации, оборудованная 77 двух- и трёхпоточными клапанными тарелками «РЕТОН».

Положительные результаты реконструкции установок изомеризации, достигнутые после реализации технических решений НПП «Нефтехим» и ООО «НИПИ НГ «Петон», показывают целесообразность применения данной технологической концепции для других предприятий, особенно таких, в которых существует проблема недостатка экологически чистых высокооктановых компонентов автомобильных бензинов.

Для реализации на Сургутском ЗСК, с учётом особенности переработки газового конденсата, предлагается схема изомеризации, включающая три реактора (рис. 4), один из которых предназначен для гидрирования ароматических соединений, содержащихся в риформате, и три ректификационные колонны: стабилизатор, ДИП-ДП и ДИГ, соглас-

но запатентованной технологии фракционирования изомеризата ООО «НИПИ НГ «Петон» [12]. Так как сырьём процесса изомеризации на Сургутском ЗСК будут служить фракция прямогонного бензина и

Таблица 2

Материальный баланс предлагаемой установки изомеризации

Входящий поток	Расход, % мас. на сырьё	Выходящий поток	Расход, % мас. на сырьё
Фракция прямогонная н.к.-82°С	29,25	Газ стабилизации	5,14
Стабильный риформат	70,75	Фракция изопентана (ОЧ _{ИМ} ≈ 91,0-91,5)	15,49
Свежий ВСГ	1,34	Фракция изогексана (ОЧ _{ИМ} ≈ 91,5-92,0)	20,19
		Тяжёлые углеводороды C ₇₊	1,16
		Тяжёлый риформат (ОЧ _{ИМ} ≈ 101-103)	59,36
Итого	101,34	Итого	101,34

фракции стабильного бензина каталитического риформинга, то технология процесса предусматривает дополнительный блок гидроочистки и колонну ректификации стабильного риформата с выделением фракции н.к.-85°C (сырья для установки изомеризации). Тяжёлый высокооктановый риформат из колонны разделения стабильного риформата предлагается направить на станцию смешения товарного бензина. Лёгкий риформат отправляется на установку изомеризации в качестве сырьевого потока. Также в схеме установки предусматривается возможность подачи в качестве сырья фракции *n*-пентана, получаемой на установке газофракционирования (БИИ УПП). Расчётный материальный баланс процесса изомеризации приведён в табл. 2.

Далее приведены основные показатели процесса:

Производительность по сырью,	490
тыс.т/год	
ОЧ (ИМ) изомеризата	> 91
Каталитическая система	СИ-2
Содержание бензола в сырье, % мас.	≤ 5,0
Содержание водорода в ВСГ	> 75
Межрегенерационный период работы катализатора, лет	6
Электроэнергия, МВт·ч	7,87
Топливный газ, нм ³ /ч	8000
ВСГ, нм ³ /ч	< 4100
Инертный газ, нм ³ /ч	< 3000
Воздух КИП, нм ³ /ч	400
Технический воздух, нм ³ /ч	< 1800

Таким образом, применение предлагаемой технологической концепции позволит вовлечь в процесс изомеризации не только первичные бензины с установки моторных топлив (УМТ), но и фракцию *n*-пентана с БИИ УПП, а также лёгкую бензиновую фракцию стабильного риформата с высоким содержанием бензола (до 25% мас. в соответствии с утяжелением и изменением динамики поступления сырья до 2040 г.), что позволит вырабатывать дополнительное количество экологически чистых компонентов высокооктановых бензинов. В качестве каталитической системы предлагается применение катализатора СИ-2 на основе сульфатированного оксида циркония (технология НПП «Нефтехим»), который не требует подачи хлорирующих агентов (тетрахлорэтилена) в процесс и, соответственно, не связан с необходимостью проектирования дополнительного блока щелочной промывки, отдельной инфраструктуры для утилизации щелочных стоков и сдувок, организации узлов хранения свежей и отработанной щёлочи. Уникальная особенность каталитической системы (стойкость к каталитическим ядам, возможность гидрирования бензола) позволит реализовать процесс изомеризации пентангексановых компонентов и гидрирования бензола в рамках одной установки на одном катализаторе. Высокая степень конверсии при катализе дополни-

тельно обеспечивается извлечением углеводородов C₅ и C₆ из циркулирующего водородсодержащего газа за счёт применения лицензионной технологии по очистке циркулирующего водорода от примесей [13], разработанной в ООО «НИПИ НГ «Петон».

Согласно данной технологии, очистку циркулирующего водорода можно осуществить разными способами: низкотемпературной сепарацией; абсорбцией; адсорбцией; мембранами.

Процессы мембранного разделения и низкотемпературной сепарации связаны с серьёзными материальными и энергетическими затратами, поэтому наиболее приемлемыми для Сургутского ЗСК могут быть абсорбционные и адсорбционные методы очистки водорода [13].

Очистка циркулирующего потока водорода от нежелательных для изомеризации компонентов позволит не только повысить конверсию, но и улучшить селективность процесса изомеризации.

Технологические решения по реализации установки изомеризации на Сургутском ЗСК позволят провести следующие мероприятия:

- полностью адаптироваться под существующую технологическую инфраструктуру завода;
- внести гибкость в производство товарной продукции;
- минимизировать потребление дорогостоящего продукта — МТБЭ, при сохранении суммарной годовой выработки автомобильных бензинов АИ-92 и АИ-95;
- разместить новую установку, базирующуюся на российском оборудовании, в пределах действующей территории Сургутского ЗСК;
- сохранить выработку бензинов с учётом ожидаемого изменения качества сырья, поступающего на переработку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».
2. Ахметзянов Д.Р., Набиев М.С., Солодова Н.Л. Методы удаления бензола из катализата риформинга // Вестник технологического университета. — 2017. — № 8. — С. 23-27.
3. Ершов М.А., Емельянов В.Е. Автомобильный бензин: концепция развития производства в России // Деловой журнал «Neftegaz.ru». — 2015. — № 4. — С. 18-23.
4. Карнаухов В.Н., Карнаухова И.В. Параметры, влияющие на пуск ДВС при низких температурах окружающего воздуха // В сб.: Проблемы функционирования систем транспорта. Матер. Всерос. науч.-практ. конф. студ., асп. и мол. учёных. — 2014. — С. 238-241.
5. Бабкин К.Д., Макаров А.Д., Облащикова И.Р. О рациональном использовании октаноповышающих добавок в условиях ужесточения экологических требований к автомобильным бензинам // Труды РГУ Нефти и газа имени И.М. Губкина. — 2016. — № 4. — С. 104-113.
6. Хамзин Ю.А., Ибрагимов А.А., Рахимов М.Н., Имаева Л.Р., Шухтеев Р.А., Смоляева А.И. Исследование технологических параметров реакции алкилирования

изобутана бутиленами в присутствии ионной жидкости // Башкирский химический журнал. — 2016. — Т. 23, № 1. — С. 14-21.

7. Гильванова Э.М., Фаизов А.Р., Чуракова С.К. Исследование термодинамических свойств для создания математической модели работы реакторного блока установки изомеризации // В сб.: Актуальные проблемы науки и техники. — 2015. — С. 279-282.

8. Турукалов М. Полная изомеризация // Нефтегазовая вертикаль. — 2008. — № 16. — С. 22-28.

9. Ясакова Е.А., Ситдикова А.В., Ахметов А.Ф. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». — 2010. — № 1. — С. 24-43.

10. Шакун А.Н., Фёдорова М.Л. Эффективность различных типов катализаторов и технологий изомеризации легких бензиновых фракций // Катализ в промышленности. — 2014. — № 5. — С. 29-37.

11. Карпенко Т.В., Федорова М.Л., Демидова Е.В., Шакун А.Н. Опыт проектирования и промышленного применения технологий изомеризации C_5-C_6 фракции «ИЗОМАЛК-2» и изомеризации *n*-бутана «ИЗОМАЛК-3» на российских и зарубежных НПЗ // Матер. международной науч.-практ. конф. «Нефтегазопереработка-2017», 2017. — С. 25-27.

12. Пат. 2533810 РФ, МПК C07C5/22. № 2013109862/04; заявл. 05.03.2013. Мнушкин И.А. Способ изомеризации легких бензиновых фракций.

13. Пат. 2540404 РФ, МПК C07C7/04. № 2013131739/04; заявл. 09.07.2013. Мнушкин И.А., Минибаева Л.К., Ибрагимов Р.Ф. Способ и установка изомеризации C_5-C_6 углеводородов с подачей очищенного циркулирующего потока водорода.

УДК 665.6/.7

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ТЕРМОКРЕКИНГА НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ (НКТ) НА ДЕЙСТВУЮЩИХ УСТАНОВКАХ ВИСБРЕКИНГА

А.А. ЯКОВЛЕВ, В.В. КОПТЕНАРМУСОВ

ООО «ЭПН», ООО «КИНЭКС», г. Санкт-Петербург

Глубина переработки нефти на российских НПЗ в 2018 г. планируется на уровне 82,2%. Прежде всего, это — результат ввода в эксплуатацию новых комплексов каталитического крекинга и гидрокрекинга вакуумного газойля и установок замедленного коксования. Основным фактором дальнейшего роста глубины переработки может стать применение эффективных методов получения светлых нефтепродуктов на базе вакуумных остатков (гудрона).

В современной нефтепереработке имеется широкий набор технологий по переработке гудрона:

- замедленное коксование;
- деасфальтизация;
- висбрекинг гудрона;
- производство нефтяных битумов;
- гидрокрекинг нефтяных остатков в кипящем слое катализатора под высоким давлением водорода (процессы H-Oil, LC-Fining, VCC, «Юнифлекс»).

Современные технологии тяжёлого гидрокрекинга нефтяных остатков обеспечивают почти полную конверсию сырья в лёгкие продукты (бензин, дизельное топливо, сжиженные газы и вакуумный газойль). Однако их применение потребует значительных инвестиционных затрат. Так, стоимость комплекса глубокой переработки нефтяных остат-

ков мощностью 2,7 млн т/год в ОАО «ТАИФ-НК» по технологии Veba Combi Cracking (VCC) оценивается в 68 млрд руб. (2,15 млрд долл. по курсу 2012 г.). Строительство комплекса, начатое в 2012 г., планируется завершить в конце 2018 г. [1,2].

В настоящее время на российских НПЗ широко применяется термический процесс — висбрекинг гудрона. Суммарная мощность промышленных установок висбрекинга составляет 27,4 млн т/год или 9,4% объёма перерабатываемой нефти. Процесс предназначен для снижения вязкости гудрона. Висбрекинг практически не увеличивает выход светлых фракций. Целесообразность его применения обусловлена экономией светлых дистиллятов для снижения вязкости товарного котельного топлива.

Учитывая значительные мощности действующих установок висбрекинга на российских НПЗ, совершенствование этого процесса имеет важное практическое значение.

Компанией ООО «КИНЕКС» совместно с кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» Самарского ГТУ предложен процесс низкотемпературного каталитического термокрекинга (НКТ) тяжёлых нефтяных остатков в присутствии суспендированного катализатора КМК [3]. Раствор