

Превращение бензиновых фракций в компоненты автомобильных бензинов на цеолитсодержащих катализаторах

Барильчук М., Ростанин Н.Н., Сергеева К.А.
ООО «САПР-НЕФТЕОРГХИМ», Москва, Россия
nefteorghim@yandex.ru

Аннотация

Целью исследовательских, конструкторских и проектных работ специалистов ООО «САПР-НЕФТЕОРГХИМ» является внедрение в производство промышленного процесса совместной переработки бензиновых фракций в смеси с кислородсодержащими соединениями (спирты C_1-C_6 — метанол, этанол, пропанола, бутанола, амиловые спирты) на цеолитсодержащем катализаторе.

В процессе исследовательских работ был получен результат, позволивший подобрать оптимальный состав катализатора на основе цеолита типа ZSM-5.

Введение в технологическую схему нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий данного процесса позволяет получать из бензинового сырья компоненты автомобильных бензинов класса 5, содержащие в своем составе индивидуального бензола — не более 1,0 % об., ароматических углеводородов (в сумме) — не более 35 % об., олефинов — не более 18 % об.

Технология (технологическая установка) позволяет получать концентрат ароматических углеводородов, изменив температурный режим и соотношение сырьевых компонентов.

Материалы и методы исследования

Цеолиты группы пентасилов типа ZSM-5. Модификации катализатора TZP-724SAPR на основе цеолита. Метанол, низкооктановая бензиновая фракция, изобутан, головка стабилизации высокооктанового компонента бензина. ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия». Технологическая установка с реакторным блоком, позволяющим

управлять процессом синтеза, газожидкостный хроматограф «Кристаллюкс-4000М» (Россия).

Ключевые слова

гидроизомеризация, цеолит, катализатор, низкооктановая бензиновая фракция, оксигенат, изобутановая фракция, высокооктановый компонент автомобильного бензина

Для цитирования

Барильчук М., Ростанин Н.Н., Сергеева К.А. Превращение бензиновых фракций в высокооктановые компоненты автомобильных бензинов на цеолитсодержащих катализаторах // Экспозиция Нефть Газ. 2024. № 2. С. 60–64. DOI: 10.24412/2076-6785-2024-2-60-64

Поступила в редакцию: 04.04.2024

OIL REFINING

UDC 665 | Original Paper

Conversion of gasoline fractions into components of gasoline based on zeolite-containing catalysts

Barilchuk M., Rostanin N.N., Sergeeva K.A.
“SAPR-NEFTEORGHIM” LLC, Moscow, Russia
nefteorghim@yandex.ru

Annotation

The purpose of research, design and design work by specialists of “SAPR-NEFTEORGHIM” LLC is to introduce into production an industrial process of joint processing of gasoline fractions mixed with oxygen-containing compounds (alcohols C_1-C_6 – methanol, ethanol, propanols, butanols, amyl alcohols) on a zeolite-containing catalyst. In the course of research work, a result was obtained that made it possible to select the optimal composition of the catalyst based on zeolite type ZSM-5. The introduction of this process into the technological scheme of petrochemical and oil refining enterprises makes it possible to obtain from gasoline raw materials components of class 5 gasoline containing individual benzene in its composition – no more than 1,0 % by volume, aromatic hydrocarbons (in total) – no more than 35 % by volume, olefins – no more than 18 % by volume.

The technology (technological installation) makes it possible to obtain a concentrate of aromatic hydrocarbons by changing the temperature regime and the ratio of raw materials.

Materials and methods

Zeolites of the pentasil group of the ZSM-5 type. Modifications of the TZP-724SAPR catalyst based on zeolite. Methanol, low-octane gasoline fraction, isobutane, the stabilization head of the high-octane component of gasoline. GOST 32513-2013 “Motor fuels. Unleaded gasoline. Technical conditions”. Technological installation with a reactor

unit allowing to control the synthesis process, gas-liquid chromatograph “Kristallux-4000M” (Russia).

Keywords

hydroisomerization, zeolite, catalyst, low-octane gasoline fraction, oxygenate, isobutane fraction, high-octane component of automobile gasoline

For citation

Barilchuk M., Rostanin N.N., Sergeeva K.A. Conversion of gasoline fractions into components of gasoline based on zeolite-containing catalysts. Exposition Oil Gas, 2024, issue 2, P. 60–64. (In Russ). DOI: 10.24412/2076-6785-2024-2-60-64

Received: 04.04.2024

Предлагаемая статья посвящена получению высокооктанового компонента товарных автомобильных бензинов соответствующего показателем ГОСТ 32513-2013 с содержанием в своем составе индивидуального бензола — не более 1,0 % об., ароматических углеводородов (в сумме) — не более 35 % об., олефинов — не более 18 % об.

Превращение бензиновых фракций в компоненты автомобильных бензинов

Принципиальное отличие предлагаемой к реализации технологии (гидроизомеризация низкооктановых бензиновых фракций) — использование смесового сырья (низкооктановой бензиновой фракции и оксигенатов) с рециклом изобутановой фракции в составе головки стабилизации.

Переработке подвергаются жидкие углеводородные фракции с температурой кипения 85–140(160) °С совместно с кислородсодержащими соединениями (предпочтительно от 20 % мас.), а именно спиртами C₁–C₆ (метанол, этанол, пропанолы, бутанолы, амиловые спирты).

Все современные разработки, включая РФ, способов переработки углеводородного сырья и кислородсодержащих соединений на цеолитсодержащих катализаторах группы пентасилов базируются на патентах и статьях фирмы Mobil Oil Corp. (США) по данной тематике, опубликованных в 70–80 годах XX века [1–10].

Разработанная специалистами ООО «СА-ПР-НЕФТЕОРГХИМ» технология [11, 12] дает возможность получить высокооктановый компонент, используемый при производстве товарных высокооктановых автомобильных бензинов АИ-92–АИ-95 (в перспективе — авиационный бензин).

Разработанный технологический процесс позволяет:

- регулировать октановые характеристики и компонентный состав конечного продукта, управляя процессом синтеза непосредственно в реакторах (температура, давление, соотношение потоков) с соответствующим распределением потоков сырья и кислородсодержащих соединений;
- оптимизировать количество образовавшихся в процессе синтеза сухих газов (метана и этана);
- увеличить межрегенерационный и эксплуатационный периоды работы цеолитсодержащего катализатора;
- загружать по высоте реактора катализаторы с отличающимися характеристиками, но дополняющими процесс необходимыми каталитическими свойствами.

Результаты превращения бензиновых фракций (процесс гидроизомеризации)

Экспериментальная работа проводилась на каталитической пилотной установке с изотермическим реактором (загрузка катализатора до 100 см³), позволяющей проводить гетерофазные реакции в неподвижном слое катализатора, регулировать состав жидкого и газообразного сырья, организовывать рецикл газообразных продуктов реакции, проводить эксперимент при температуре до 600 °С, давлении до 5,0 МПа.

Технологический режим изучаемого процесса в зависимости от состава исходного сырья:

- объемная скорость подачи — 1,0–2,0 час⁻¹;
- давление в реакторах процесса синтеза — 0,8–1,8 МПа;

- поддержание постоянства активности и селективности катализатора в процессе синтеза осуществляется температурным режимом процесса — 350–420 °С, в режиме ароматизации до 480 °С;
- соотношение (сырьевая фракция/ оксигенаты): 70–90/10–30+ % мас.;
- процесс проводится в таких условиях по температуре и объемной скорости подачи сырья, чтобы конверсия кислородсодержащей фракции была не менее 99,0 % мас.

Материальный баланс изучаемого процесса приведен в таблице 1.

Качество получаемой бензиновой фракции приведено в таблице 2.

Компонентный состав жидких продуктов может меняться в зависимости от качества исходного углеводородного сырья и соотношения (сырьевая фракция/оксигенаты), но будет удовлетворять требуемым критериям Заказчика по объемному содержанию в нем бензола, ароматических углеводородов и олефинов.

Межрегенерационный период работы катализатора до окислительной регенерации — не менее 400 часов.

Окислительная регенерация полностью восстанавливает активность, селективность по жидким продуктам и стабильность катализатора (количество кокса на катализаторе перед регенерацией — до 6 % мас.).

Гарантированный срок работы катализатора в промышленных условиях — не менее 2 лет, для экономического расчета принимается 5 лет.

Водный конденсат, образующийся в процессе синтеза, отделяется от продуктового потока в сепараторе и ректификационной колонне.

В предлагаемой к промышленной реализации установке для получения компонентов высокооктанового бензина из бензиновых фракций и оксигенатов [11, 12] используются опробованные в промышленности технологические решения и оборудование, в том числе для процесса переработки олефинсодержащих газов [13]. Процесс реализован специалистами ООО «САПР-НЕФТЕОРГХИМ» и работает более 30 лет [14].

На чертеже (рис. 1) приведен один из вариантов монтажно — технологической схемы реакторного блока синтеза и регенерации катализатора установки получения компонентов высокооктанового бензина, включающей реакторы, технологически обвязанную с ними нагревательную, теплообменную, сепарирующую, емкостную аппаратуру, оборудование для нагревания сырья, охлаждения продуктов синтеза и газов регенерации, сепарации продуктов синтеза и регенерации.

Управление качеством продуктов реакции и температурным режимом в процессе синтеза производится при помощи секционированных реакторов и оборудования, обеспечивающего подвод тепла, распределение потоков на входе в каждую катализаторную секцию и варьирование загрузки катализаторами с дополняющими каталитическими свойствами.

Азотовоздушную окислительную регенерацию для восстановления каталитических свойств катализатора в реакторах обеспечивает контур регенерации.

Технологическая схема промышленного процесса гидроизомеризации низкооктановых бензиновых фракций предполагает их превращение как с оксигенатами, так и без них.

Табл. 1. Материальный баланс процесса совместной переработки прямогонной бензиновой фракции и метанола
Tab. 1. The material balance of the process of joint processing of straight-run gasoline fraction and methanol

Наименование	% мас.
Взято:	
- прямогонная углеводородная фракция (85–160 °С)	79,0
- метанол	21,0
Итого:	100,0
Получено:	
- газообразные углеводороды, в том числе водород	12,6
- бензиновая фракция	75,7/98,0 *
- водный конденсат	11,7
Итого:	100,0

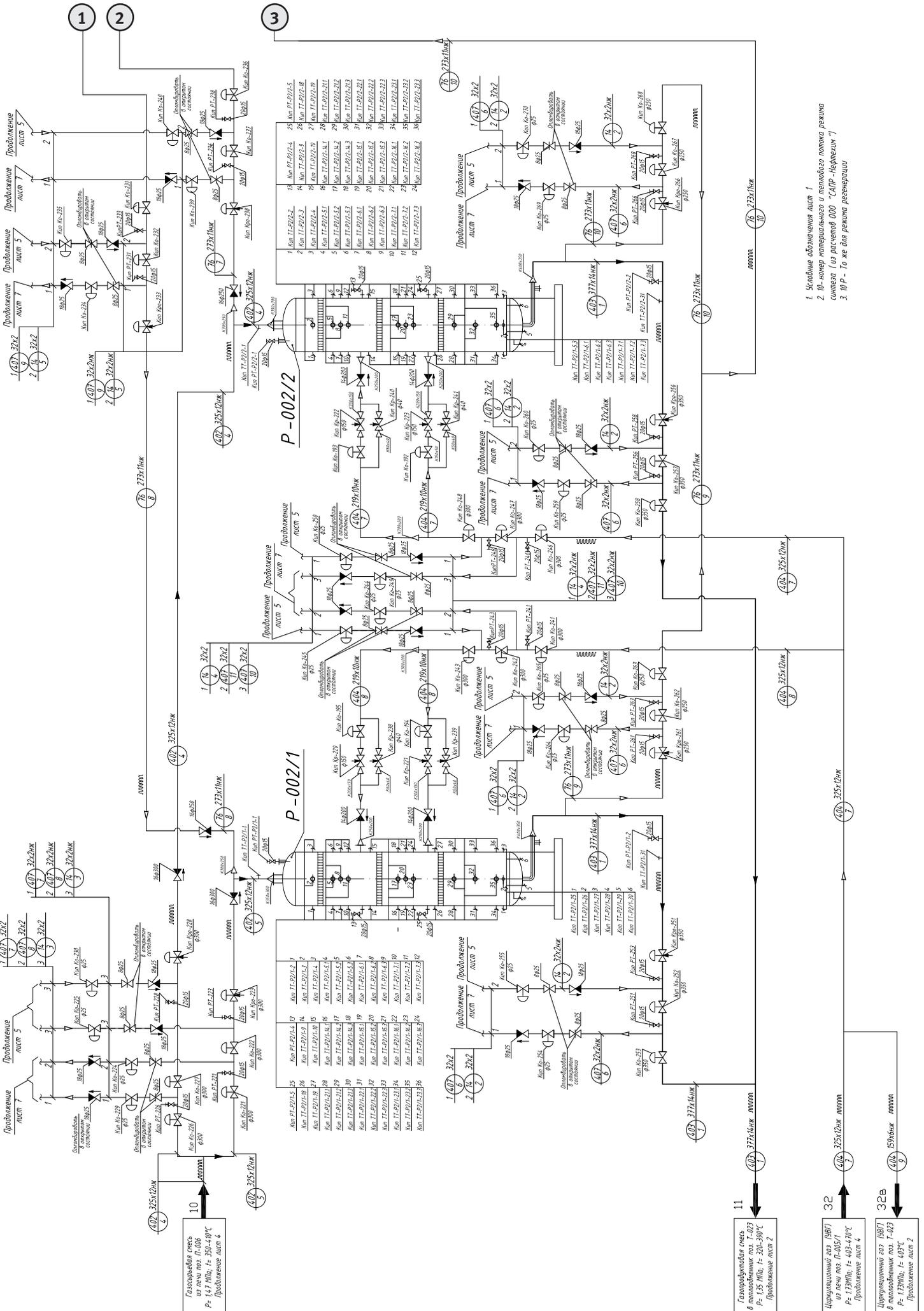
Табл. 2. Качество получаемой бензиновой фракции
Tab. 2. The quality of the resulting gasoline fraction

Показатель	Величина показателя
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	737,0
2. Содержание серы, мг/кг	5,1
3. Октановое число по:	
- исследовательскому методу	92
- моторному методу	83
4. Фракционный состав:	
- Н.К., °С	24
- 10 %, °С	48
- 50 %, °С	109
- 90 %, °С	166
- 70 °С, %	24
- 100 °С, %	43
- 150 °С, %	84
К.К., °С	221
Выход, % об.	96
Остаток в колбе, % об.	1,1
5. Содержание бензола, % об.	0,6
6. Содержание углеводородов, % об.:	
- ароматических	22,5
- парафиновых	53,6
- нафтеновых	15,6
- непредельных	3,3

Важным фактором, влияющим на технологический процесс, качество производимого синтетического продукта являются разработанные специалистами ООО «САПР-НЕФТЕОРГХИМ» катализаторы.

Основой катализаторов являются цеолиты группы пентасилов (типа ZSM-5).

Разработаны несколько модификаций катализатора TZP-724SAPR, позволяющего эффективно превращать парафиновые (в том числе бензиновую фракцию C₆-160 °С) и олефиновые углеводороды C₂–C₈ в компоненты товарных бензинов и дизельных топлив, а также получать ароматические углеводороды из углеводородного сырья C₂–C₇,



- 1. Условные обозначения лист 1
- 2. 10-номер материала и температурного режима
- 3. 10-Р - То же для режима реверсрации

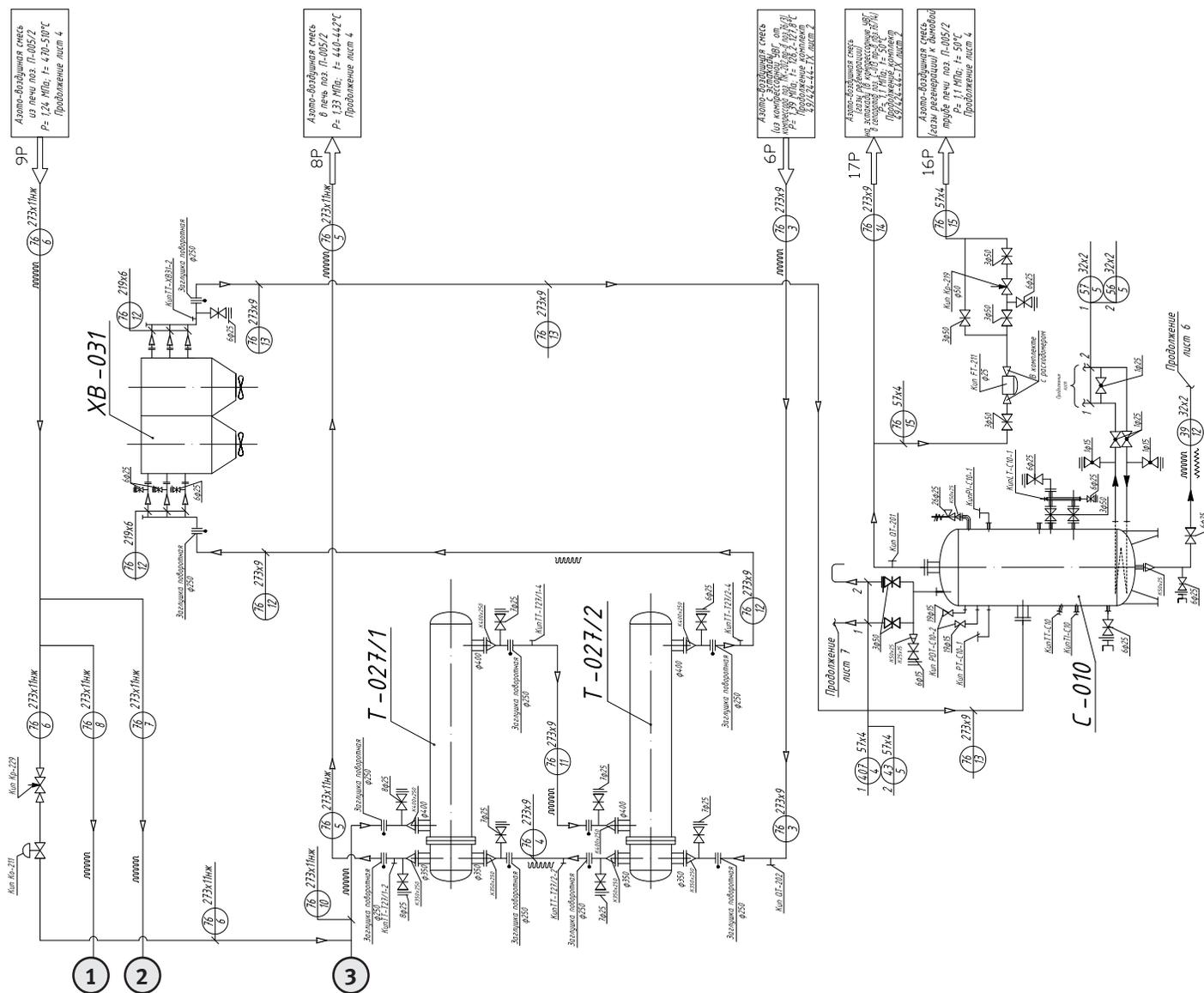


Рис. 1. Монтажно-технологическая схема установки получения компонентов высокооктанового бензина
Fig. 1. Technological scheme of the installation for the production of high-octane gasoline components

являющиеся сырьем для получения продукции с высокой добавленной стоимостью [15, 16].

Итоги

Представлена готовая для реализации в промышленном масштабе технология получения из низкооктановых бензиновых фракций и кислородсодержащих соединений компонентов автомобильных бензинов с содержанием бензола — не более 1,0 % об., ароматических углеводородов (в сумме) — не более 35,0 % об., олефинов — не более 18,0 % об.

Выводы

- Разработан эффективный цеолитсодержащий (на основе цеолитов группы пентасилов) катализатор для процесса превращения углеводородных фракций с температурой кипения 85–140(160) °С совместно с кислородсодержащими соединениями, а именно спиртами C₁–C₆ (метанол, этанол, пропанолы, бутанолы, амилловые спирты).
- Разработан промышленный процесс получения компонентов автомобильных бензинов АИ-92–АИ-95 класса 5 (ГОСТ 32513-2013) из низкооктановых бензиновых фракций и кислородсодержащих соединений.

Литература

1. Chang C.D. Hydrocarbons from methanol.

Catalysis Reviews, 1983, Vol. 25, issue 1, P. 1–118. (In Eng).

2. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасила. Успехи химии. 1983. Том LII. № 12. С. 1921–1973.

3. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов. Научно-инженерный центр «Цеосит» Объединенного института катализа СО РАН. Патент ЕВП № 003931. 2003. 9 с.

4. Ионе К.Г., Сенеч В.Н., Степанов В.Г. Установка каталитического получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов. Инженерно-техническая фирма в форме товарищества с ограниченной ответственностью «Цеоконсалт». Патент РФ № 2098173. 1996. 10 с.

5. Ечевский Г.В., Степанов В.Г., Ионе К.Г. Способ получения бензиновых фракций и ароматических углеводородов. Конструкторско-технологический институт каталитических и адсорбционных процессов на цеолитах «Цеосит» СО РАН. Патент РФ № 2103322. 1995. 10 с.

6. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических

углеводородов. Конструкторско-технологический институт каталитических и адсорбционных процессов на цеолитах «Цеосит» Сибирского отделения РАН, Патент РФ № 2137809. 1998. 8 с.

7. Снытников Г.П., Степанов В.Г., Ионе К.Г. Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов (варианты). Научно-инженерный центр «Цеосит» Объединенного института катализа СО РАН. Патент РФ № 2208624. 2001. 17 с.

8. Долинский С.Э., Лищнер И.И., Малова О.В. Способ получения высокооктановых бензинов. Патент РФ № 2284343. 2005. 10 с.

9. Тарасов А.Л., Лищнер И.И., Малова О.В., Беляев А.Ю., Виленский Л.М. Катализатор и способ совместной переработки низкооктановых углеводородных фракций и алифатических спиртов и/или диметилового эфира. Патент РФ № 2429910. 2010. 10 с.

10. Беляев А.Ю., Виленский Л.М., Лищнер И.И., Малова О.В., Тарасов А.Л. Способ и устройство получения высокооктановых бензинов путем совместной переработки углеводородных фракций и кислородсодержащего органического сырья. Патент РФ № 2567534. 2014. 10 с.

11. Барильчук М., Ростанин Н.Н., Шлейникова Е.Л. Способ олигомеризации олефинов C_2-C_{10} и комплексная установка получения высокооктановых бензинов, дизельных фракций или ароматических углеводородов из углеводородных фракций C_1-C_{10} различного состава и кислородсодержащих соединений C_1-C_6 с его использованием. Патент ЕПВ № 39642. 2018. 21 с.
12. Барильчук М., Байкова Е.А., Богданова А.А., Ростанин Н.Н., Шлейникова Е.Л. Комплексная установка для переработки смеси углеводородов C_1-C_{10} различного состава и кислородсодержащих соединений. Патент РФ № 2671568. 2016. 21 с.
13. Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н., Барильчук М.В., Ростанина Е.Д. Способ олигомеризации низших олефинов. Патент РФ № 2135547. 1998. 16 с.
14. Фалькевич Г.С., Барильчук М.В., Тарабрина Е.И., Клычмурадов А.М., Ростанин Н.Н., Нефедов Б.К. Новая технология переработки олефинсодержащих газов каталитического крекинга // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 2. С. 9–10.
15. Барильчук М., Ростанин Н.Н. Катализатор и способ превращения алифатических углеводородов C_2-C_{12} , спиртов C_1-C_5 , их эфиров или их смесей друг с другом в высокооктановый компонент автомобильного бензина или в дизельную фракцию. Патент ЕВП № 033290. 2016. 14 с.
16. Барильчук М., Ростанин Н.Н. Катализатор и способ превращения алифатических углеводородов C_2-C_{12} , спиртов C_1-C_5 , их эфиров или их смесей друг с другом в высокооктановый компонент бензина или концентрат ароматических углеводородов. Патент РФ № 2658832. 2017. 29 с.

ENGLISH

Results

Briefly presented the technology of obtaining low-octane hydrocarbon gasoline fractions with the maximum possible yield of liquid products corresponding in basic parameters to the components of automobile gasoline with a benzene content in its composition – no more than 1,0 % vol., aromatic hydrocarbons (in total) – no more than 35,0 % vol., olefins – no more than 18,0 % vol.

Conclusions

- An effective zeolite-containing (based on zeolites of the pentasil

group) catalyst has been developed for the conversion of hydrocarbon fractions with a boiling point of 85–140 (160) °C together with oxygen-containing compounds, namely, alcohols C_1-C_6 (methanol, ethanol, propanols, butanols, amyl alcohols).

- An industrial process has been developed for the production of components of automobile gasoline AI-92–AI-95 class 5 (GOST 32513-2013) from low-octane gasoline fractions and oxygen-containing compounds.

References

1. Chang C.D. Hydrocarbons from methanol. Catalysis reviews, 1983, Vol. 25, issue 1, P. 1–118. (In Eng).
2. Minachev H.M., Kondratiev D.A. Properties and application in catalysis of zeolites of the pentasil type. The successes of chemistry, 1983, Vol. III, issue 12, P. 1921–1973. (In Russ).
3. Stepanov V.G., Lone K.G. Method of obtaining high-octane gasoline fractions and aromatic hydrocarbons. Scientific and Engineering Center “Zeosit” of the Joint Institute of Catalysis SB RAS, Patent EVP № 003931, 2003, 9 p. (In Russ).
4. Lone K.G., Senich V.N., Stepanov V.G. Installation for the catalytic production of high-octane gasoline fractions and aromatic hydrocarbons. An engineering and technical company in the form of a limited liability partnership “Zeokonsalt”, RF Patent № 2098173, 1996, 10 p. (In Russ).
5. Yechevsky G.V., Stepanov V.G., Lone K.G. Method of obtaining gasoline fractions and aromatic hydrocarbons. Design and Technological Institute of Catalytic and Adsorption Processes on Zeolites “Zeosit” SB RAS, RF Patent № 2103322, 1995, 10 p. (In Russ).
6. Stepanov V.G., Lone K.G. Method of obtaining high-octane gasoline fractions and aromatic hydrocarbons. Design and Technological Institute of Catalytic and Adsorption Processes on Zeolites “Zeosit” of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, RF Patent № 2137809, 1998, 8 p. (In Russ).
7. Snytnikova G.P., Stepanov V.G., Lone K.G. Method of obtaining high-octane gasoline fractions and aromatic hydrocarbons (variants). Scientific and Engineering Center “Zeosit” of the Joint Institute of Catalysis SB RAS, RF Patent № 2208624, 2001, 17 p. (In Russ).
8. Dolinsky S.E., Lischiner I.I., Malova O.V. A method for producing high-octane gasoline. RF Patent № 2284343, 2005, 10 p. (In Russ).
9. Tarasov A.L., Lischiner I.I., Malova O.V., Belyaev A.Yu., Vilensky L.M. Catalyst and method of joint processing of low-octane hydrocarbon fractions and aliphatic alcohols and/or dimethyl ether. RF Patent № 2429910, 2010, 10 p. (In Russ).
10. Belyaev A.Yu., Vilensky L.M., Lischiner I.I., Malova O.V., Tarasov A.L. Method and device for producing high-octane gasoline by joint processing of hydrocarbon fractions and oxygen-containing organic raw materials. Patent of the Russian Federation № 2567534, 2014, 10 p. (In Russ).
11. Barilchuk M., Rostanin N.N., Shleinikova E.L. A method for oligomerization of olefins C_2-C_{10} and a complex installation for the production of high-octane gasoline, diesel fractions or aromatic hydrocarbons from hydrocarbon fractions C_1-C_{10} of various compositions and oxygen-containing compounds C_1-C_6 using it. EPO Patent № 39642, 2018, 21 p. (In Russ).
12. Barilchuk M., Baykova E.A., Bogdanova A.A., Rostanin N.N., Shleinikova E.L. Complex plant for processing a mixture of C_1-C_{10} hydrocarbons of various compositions and oxygen-containing compounds. RF Patent № 2671568, 2016, 21 p. (In Russ).
13. Falkevich G.S., Rostanin N.N., Barilchuk M.V., Rostanina E.D. The method of oligomerization of lower olefins. RF Patent № 2135547, 1998, 16 p. (In Russ).
14. Falkevich G.S., Barilchuk M.V., Tarabrina E.I., Klychmuradov A.M., Rostanin N.N., Nefedov B.K. A new technology for processing olefin-containing gases by catalytic cracking. Chemistry and technology of fuels and oils, 1999, issue 2, P. 9–10. (In Russ).
15. Barilchuk M., Rostanin N.N. A catalyst and a method for converting aliphatic hydrocarbons C_2-C_{12} , alcohols C_1-C_5 , their esters or their mixtures with each other into a high-octane component of automobile gasoline or into a diesel fraction. EUP patent № 033290, 2016, 14 p. (In Russ).
16. Barilchuk M., Rostanin N.N. A catalyst and a method for converting aliphatic hydrocarbons C_2-C_{12} , alcohols C_1-C_5 , their esters or their mixtures with each other into a high-octane component of gasoline or a concentrate of aromatic hydrocarbons. RF Patent № 2658832, 2017, 29 p. (In Russ).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ | INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Барильчук Михайло, генеральный директор,
ООО «САПР-НЕФТЕОРГХИМ», Москва, Россия
Для контактов: nefteorghim@yandex.ru

Barilchuk Mikhailo, general director, “SAPR-NEFTEORGHIM” LLC,
Moscow, Russia
Corresponding author: nefteorghim@yandex.ru

Ростанин Николай Николаевич, руководитель отдела катализаторов, ООО «САПР-НЕФТЕОРГХИМ», Москва, Россия

Rostanin Nikolay Nikolaevich, head of catalysts department,
“SAPR-NEFTEORGHIM” LLC, Moscow, Russia

Сергеева Кристина Алексеевна, главный инженер, ООО «САПР-НЕФТЕОРГХИМ», Москва, Россия

Sergeeva Kristina Alekseevna, chief engineer,
“SAPR-NEFTEORGHIM” LLC, Moscow, Russia