

АВТОБЕНЗИНЫ. Российские перспективы

Саламбек Хаджиев, академик РАН, директор ИНХС РАН
Ильяс Герзелиев, директор по науке ЗАО «ГрозНИИ»

Бурно развивающийся автомобильный парк РФ требует роста объемов моторного топлива. По данным ведущих мировых специализированных институтов, автобензин наряду с дизельным топливом останется основным видом горючего для автотранспорта как минимум до 2030 года. В то же время, забота о здоровье населения и охране окружающей среды ведет к ужесточению требований к нефтяным топливам.

Буква закона

В Российской Федерации вступили в силу новые стандарты бензинов, предусматривающие введение с января 2008 года — Евро-3 и с 2010 года — Евро-4. Эти нормы утверждены еще в октябре 2005 года правительством РФ в техническом регламенте «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ» и ограничивают содержание в автобензинах канцерогенных ароматических и олефиновых углеводородов. Так, например, содержание бензола не должно превышать 1,0 %, а содержание ароматических углеводородов не более 42 % (стандарт Евро-3), 35 % (стандарт Евро-4) и в дальнейшем 25 % (стандарт Евро-5).

Закрепление этих требований в законодательных актах требует от нефтепереработчиков РФ пересмотра углеводородного состава автобензинов (табл. 1) и, соответственно, набора технологических установок по их производству.

В бензиновом фонде РФ — более низкое среднее расчетное октановое число и

более высокое содержание ароматических углеводородов. Это связано с тем, что в состав бензина в нашей стране вовлекается больший объем низкооктановых компонентов и высокоароматизированного компонента бензина, производимого в процессе каталитического риформинга. В составе бензинового фонда РФ суще-

Таблица 1. Бензиновый фонд РФ

КОМПОНЕНТ	Содержание в бензине, % масс.		
	Россия		Евросоюз Евро-4 Евро-5
	2005	2010	
Бутаны	5,0	3,5	3,5
Бензин каталитического риформинга	52,0	42,0	24,6
Бензин каталитического крекинга	18,0	25,0	28,1
Алкилат	1,5	5,0	16,5
Изомеризат	2,0	5,0	11,6
Низкооктановые компоненты	21,5	7,0	3,5
Оксигенаты	2,0	4,0	10,8
Среднерасчетное октановое число и. м.	90,2	93,0	95,0
Содержание ароматических углеводородов	43,0	38,5	не более 35 не более 25

ственно ниже содержание высокооктановых изопарафиновых компонентов и кислородсодержащих добавок.

Мировые тенденции

Изменения углеводородного состава автобензинов (см. табл. 2) заключаются в увеличении доли изопарафинов с 20 до 45 % с соответствующим снижением содержания ароматических углеводородов с 42 до 25 %, а также в росте содержания высокооктановых добавок до 10–12 % (метил или этил-трет-бутиловый эфир, биоэтанол, биобутанол, диизопропиловый эфир и др.).

При этом производство наиболее многотоннажной добавки — МТБЭ в последнее время уменьшается из-за возможности его накопления в почве, а количество биоэтанола в бензине пока ограничено проблемами, связанными с расслоением и высокими значениями давления насыщенных паров этанола в смеси с бензином.

Изопарафины являются наиболее ценным компонентом автомобильных бензинов благодаря высоким октановым числам (93–94 по моторному методу и 96–99 по исследовательскому методу), отсутствию в своем составе ароматических, нафтеновых и непредельных углеводородов, сернистых и кислородсодержащих соединений.

Производство изопарафинов основано на реакции изомеризации легкой пентан-гексановой фракции бензинов и в открытой нашим великим соотечественником В. Н. Ипатьевым реакции алкилирования изобутана бутиленами.

Однако изопарафины, получающиеся в процессе изомеризации пентан-гексановых фракций, имеют недостаток, связанный с тем, что пределы их выкипания ниже 50 % точки кипения автобензи-

на и не «закрывают» весь его диапазон, что также ограничивает вовлечение таких изомеризатов в состав бензина. Вместе с тем изопарафины, получаемые в реакции алкилирования изобутана бутиленами, а, в ряде случаев пропиленом, лишены всех вышеперечисленных недостатков, имеют ровные характеристики октановых чисел по температурам кипения в области 40–200°C, что делает их почти идеальным компонентом автобензинов по потребительским и экологическим параметрам.

Существующие технологии

В мировой промышленности алкилат (суммарная мощность производства порядка 85 млн т в год) производится с использованием серной и фтористоводородной кислот, что решает проблемы качества автобензинов, но создает проблемы в области охраны окружающей среды и эксплуатации такого производства. Так, при сернокислотном алкилировании на каждую тонну целевого продукта — высокооктанового компонента автобензинов — образуется от 30 до 100 кг кислого гудрона, сильно загрязняющего окружающую среду. Проблемы использования в любом производстве фтористого водорода и переработки фторсодержащих отходов хорошо известны.

В последние годы, благодаря успехам в области гетерогенного катализа, появились предпосылки для создания процесса получения высококачественного алкилата по малоотходной технологии, исключающей загрязнение окружающей среды, с использованием гетерогенных катализаторов. Однако до настоящего времени экологически безопасная технология производства алкилата в промышленном масштабе не реализована.

Имеются только не испытанные в промышленности процессы:

- Fixed-bed alkylation (FBA) фирмы Haldor Topsøe;
- Alkylene фирмы UOP;
- AlkyClean фирм ABB Lummus совместно с Global AlBemarle Co.;
- ExSact фирмы Exelus и другие.

Все предлагаемые технологии не лишены недостатков. Так, некоторые используемые гетерогенные катализаторы для поддержания постоянной активности промотируются «суперкислотами» — хлористым алюминием, FSO₃H на носителе и т. п., что создает экологические проблемы и в конечном итоге требует защиты оборудования от возможной коррозии. В других случаях предложенные катализаторы имеют малый срок активной работы (4–8 часов) при низких выходах целевого продукта.

Российская разработка

Длительные работы по изучению фундаментальных основ реакции алкилирования изопарафинов, проведенные в лабораториях ИНХС им. А. В. Топчиева РАН, комплексные лабораторные и пилотные испытания, осуществленные в «ГрозНИИ», привели к разработке оригинального, не имеющего аналогов отечественного процесса алкилирования изобутана олефинами на гетерогенном катализаторе. Технологические разработки осуществляются в настоящее время вместе с исследовательскими, проектными и промышленными предприятиями НК «Роснефть», опытные испытания в реакторах с загрузкой катализатора до 1,6 м³ проводились на опытном заводе ЗАО «ГрозНИИ» и полностью подтвердили результаты пилотных испытаний.

Использование в созданном процессе селективного, высокоактивного, неток-

Таблица 2. Углеводородный состав автобензинов Евро-4 и Евро-5

КОМПОНЕНТЫ	Евро-4	Евро-5
Ароматические углеводороды	35	25
Изопарафины	39	45
Алкилциклопентаны	3	2
Циклогексан	3	2
Н-парафины	7	6
Олефины	8	10
Оксигенаты	5	10

Таблица 3. Результаты экспериментов на пилотной и опытной установке

ТИП УСТАНОВКИ	Пилотная	Опытная
Тип катализатора	Цеолит	Цеолит
Загрузка, л/кг	1/0,65	1200/780
Температура, °C	90	92
Давление, МПа	1,7	1,8
Время опыта, ч	24	36
Внешнее соотношение iC_4/C''_4	10	10
Объемная скорость подачи по олефинам, ч ⁻¹	0,150	0,148
Конверсия бутиленов	92,2	93,8
Выход алкилата от C'' ₄ в сырье	189,6	191,5
О.ч. алкилата М.М./И.М.	94/97	94/99

сичного и безвредного в экологическом отношении гетерогенного катализатора, в сочетании с оригинальным реакционным узлом обеспечивает получение высококачественного алкилата.

Селективность

В результате многолетних исследований создан оригинальный метод глубокого ионного обмена натрия в цеолитном катализаторе, что позволяет целенаправленно формировать его кислотные свойства. Разработана достаточно простая и воспроизводимая промышленная технология приготовления гетерогенных катализаторов с катионами различных элементов. Технология обеспечивает синтез образцов с высокой активностью, селективностью и стабильностью в реакции алкилирования изобутана олефинами, устойчивыми при многократных циклах окислительной регенерации. Производство катализатора может быть организовано на Ангарской катализаторной фабрике НК «Роснефть».

Реакция алкилирования изобутана олефинами сопровождается выделением значительного количества тепла (280 ккал/кг алкилата), что приводит при отсутствии специальных приемов к перегреву слоя катализатора и, соответственно, к резкому изменению селективности процесса, так как катализатор проявляет селективность в сравнительно узком температурном интервале. Это связано с тем, что в процессе используется два углеводорода, сильно различающиеся по реакционной способности, — олефин и изобутан. Причем олефин в большей степени склонен к реакциям олиго- и полимеризации, чем к целевой реакции алкилирования изопарафина. Одновременно изобутан в значительно меньшей мере способен вступать в реакцию самоконденсации и его избыток способствует подавлению олигомеризации олефинов.

С одной стороны для обеспечения селективности процесса требуется максимально высокое соотношение изобу-

тана к олефину в зоне реакции (с целью подавления побочных реакций и сглаживания температурного профиля по высоте реактора), а с другой стороны (с целью минимизации энергетических затрат) — необходимо поддерживать минимально возможное соотношение изобутана к олефину в сырье с соответствующим сокращением нагрузки на ректификацию «балластным» циркулирующим изобутаном.

В гомогенно-каталитических процессах с серной или фтористоводородной кислотами эта проблема решается путем организации интенсивного перемешивания реакционной среды, что позволяет получить «внутреннее» соотношение изобутан:олефины на уровне 500:1 при «внешнем» соотношении изобутан:олефины на уровне 10:1. Это решает проблемы обеспечения селективности реакции и экономически приемлемой нагрузки на блок ректификации. Очевидно, что подобные технологические и аппаратурные решения невозможны для гетерогенно-каталитических реакций.

Аппаратурное решение

Проблема для гетерогенно-каталитического варианта реакции была успешно решена путем создания в реакционной зоне парожидкостного состояния смеси из сырья и продуктов реакции в пленочном режиме, названном условно «алкилированием в структурированном режиме» (АСР), в сочетании с секционированным адиабатическим реактором. Известно, что секционированные адиабатические аппараты обладают большим числом степеней свободы при проектировании и управлении процессом.

Использование секционного реактора в данном случае позволяет увеличить общую концентрацию алкилата в продуктах реакции при заданном «внутреннем» соотношении изобутан:олефин. При этом возрастает межрегенерационный пробег катализатора без потери производитель-

ности и селективности. Охлаждение реактора сырьевыми потоками по его высоте дает возможность выравнивания профиля температуры. В результате в реакторе реализуется трехфазный режим процесса и «внутреннее» соотношение изобутана к олефину в зоне реакции может достигать 500:1 при «внешнем» соотношении изобутан:олефины — 10:1.

Качество продуктов алкилирования изобутана бутиленами в условиях АСР, оцененное по выходу наиболее важной для бензина фракции изооктанов C₈, существенно превосходит традиционные процессы алкилирования.

Проведенные исследования послужили основой для разработки секционированного реактора объемом загрузки катализатора до 1,6 м³. Технический проект аппарата выполнен ОАО «ВНИИНефтемаш» по исходным данным «ГрозНИИ». Реактор был смонтирован и испытан на опытном заводе в Грозном. Сырье поступало с предприятий, входящих в настоящее время в состав НК «Роснефть».

Алкилирование изобутана олефином на гетерогенном цеолитном катализаторе проводили на опытной установке при давлении 1,7 МПа, объемной скорости подачи сырья (по олефинам) 0,15 ч⁻¹, внешнем соотношении изобутан:олефин — 10:1, длительности опыта 36 ч. Продукты реакции анализировались и направлялись на фракционирование. Температура в каждой секции регулировалась подачей «холодного» изобутана и находилась в пределах 50–90°C, что соответствует расчетным температурам в адиабатическом шестисекционном реакторе.

Результаты полученных исследований показывают хорошую воспроизводимость (табл. 3) данных, полученных на пилотной и опытной установках, а также убедительно свидетельствуют о возможности проведения процесса алкилирования изобутана олефином на гетерогенных катализаторах в секционированном реакторе при выбранных условиях и возможности переноса этих данных на проектирование опытно-промышленного производства.

Стабильность катализатора

Стабильность гетерогенного цеолитного катализатора при алкилировании изобутана олефинами изучали на непрерывно действующих пилотной и опытной установках при температуре 90°C, давлении 2,5 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,15 ч⁻¹ (по олефинам), «внешнее» мольное отношение изобутан:олефин 10–12:1. Длительность каждого опыта контролировалась по проскоку олефинов на выходе из реактора, при этом оно составляло 35–40 часов.

Таблица 4. Материальный баланс процесса алкилирования

НАИМЕНОВАНИЕ	т/час	тыс. т/год	масс.%
ВЗЯТО:			
ББФ	27,5	220	78,6
Изобутан	7,5	60	21,4
ИТОГО:	35,0	280	100
ПОЛУЧЕНО:			
Бутан	2,5	20	7,1
Алкилат	32,5	260	92,9
ИТОГО:	35,0	280	100

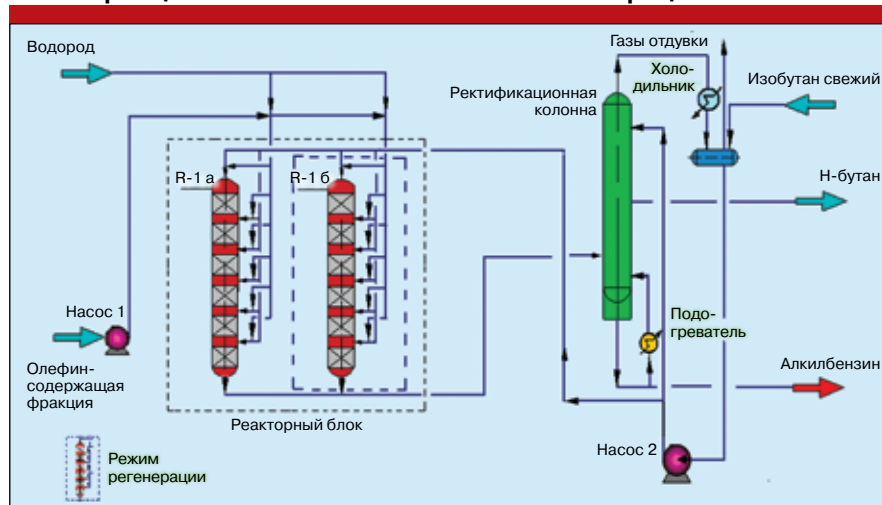
Была проверена стабильность гетерогенного катализатора к действию восстановительных регенераций в атмосфере водорода. После регенерации катализатор восстанавливает свою прежнюю активность, с такими показателями он выдержал 20 регенераций (восстановительная регенерация водородом в том же аппарате), суммарный пробег катализатора составил около 700 часов.

Особенности процесса

В разработанном оригинальном отечественном процессе заложены наиболее простые, надежные, проверенные решения и принципы, обеспечивающие оптимальные условия в целом и достижение показателей, не имеющих аналогов в мире:

- реакция алкилирования осуществляется в трехфазном режиме;
 - специальный тип реактора, разработанный под технологию настоящего процесса, а также оптимизация технологических параметров позволяет свести к минимуму образование побочных продуктов реакции и получить алкилат не только высокого качества, но и с минимальными затратами сырья и катализатора;
 - процесс проводится в реакторе с секционированной подачей реагентов, при температуре 50–90°C и давлении 1,0–1,7 МПа;
 - использование нетоксичного гетерогенного катализатора, исключающее необходимость применения специальных материалов для изготовления аппаратуры установки, а также максимальная рекуперация тепла, сокращают число единиц используемого оборудования и сводят к минимуму капитальные затраты на установку.
- По экологичности, энергозатратам и стоимости предлагаемая установка отвечает самым современным требованиям к процессам нефтепереработки, обеспечивает низкое потребление энергии, высокий выход и качество алкилата, низкие

Рис. 1. Принципиальная технологическая схема процесса



капитальные затраты (вся аппаратура из углеродистой стали), требует минимальное количество обслуживающего персонала, не дает выбросов и стоков, отрицательно влияющих на окружающую среду.

Технологическая схема

Процесс производства алкилата (рис.1) включает следующие стадии:

- алкилирование изобутана олефином;
- периодическая восстановительная регенерация катализатора;
- дистилляции образующихся продуктов.

Олефинсодержащая фракция установки каталитического крекинга (или пиролиза) забирается из сырьевого парка насосом Н-1 и разделяется на несколько (шесть-десять) потоков.

Один поток подается в реакторный блок на первую секцию реактора Р-1а, остальные части олефина поступают на секции реактора Р-1а или Р-1б. Рециркулирующий изобутан, поступающий из колонны К-1, разделяется на два потока. Первый из них подается на стадию алкилирования на первую секцию реактора

Р-1а. В реакторе в присутствии цеолитного катализатора протекает реакция алкилирования изобутана олефинами с образованием алкилата, процесс сопровождается выделением тепла. Регулирование температуры по секциям реактора осуществляется путем проведения реакции в «структурированном» режиме специальными приемами, а также с помощью «холодных» потоков «свежего» изобутана и олефина, подаваемых по секциям реактора Р-1а или Р-1б.

Продукты реакции (алкилат и рециркулирующий изобутан) из реакторного блока подаются на фракционирование в сложную колонну К-1. Рециркулирующий изобутан отгоняется вверх колонны К-1, а товарный алкилат — вниз колонны К-1. Н-бутан выводится боковым погоном и является компонентом при компаундировании бензинов.

В процессе работы катализатор теряет активность. Для поддержания ее на высоком уровне проводится восстановительная регенерация водородом в одном из реакторов (на схеме выделен пунктиром). Ввиду того, что на поверхности катализатора образуется небольшое количество продуктов уплотнения, расход водорода минимален, а операция восстановления катализатора длится во времени, достаточном чтобы переключиться на параллельный реактор.

Разработанный процесс получения алкилата на гетерогенных катализаторах вписывается в схемы существующих нефтеперерабатывающих и нефтехимических комплексов и легко интегрируется с комплексами по вторичной переработке нефтяных фракций (каталитический крекинг, пиролиз). Данная технология может быть успешно применена для развития и модернизации существующих и новых НПЗ в России и за рубежом с целью выпуска автобензинов, соответствующих самым жестким в мире экологическим стандартам. ■

Таблица 4. Оценочные показатели процесса при привязке к комплексу Г-43-107

ПАРАМЕТРЫ	
Единичная мощность по алкилату, тыс. т/год	210
Расход сырья, т/т алкилата	
- олефины (на 100 %)	1,00
- изобутан (на 100 %)	1,02
Удельная производительность катализатора, кг/м ³ ч	200–400
Октановое число алкилата, исслед. метод	96–98
Эксплуатационные расходы (за вычетом сырья и катализатора), долл./т алкилата	30–35