

РОССИЙСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

А.Н. Шакун, ОАО “НПП Нефтехим”, город Краснодар

М.Л. Федорова, ОАО “НПП Нефтехим”, город Краснодар

Современное состояние производства автомобильных бензинов в России имеет ряд особенностей. Основные из них являются общими для всей международной нефтепереработки, но есть и отличия.

Прежде всего, российские НПЗ существенно отстали от ведущих западных стран в переходе на выпуск автобензинов по стандартам ЕВРО-5 и аналогичные стандарты в Северной Америке. Но введение новых стандартов, хотя и с неоднократным отодвиганием сроков, привело к закономерному результату - доля автобензинов по экологическим классам 3, 4 и 5 постоянно возрастила на протяжении последних лет (рис.1.).

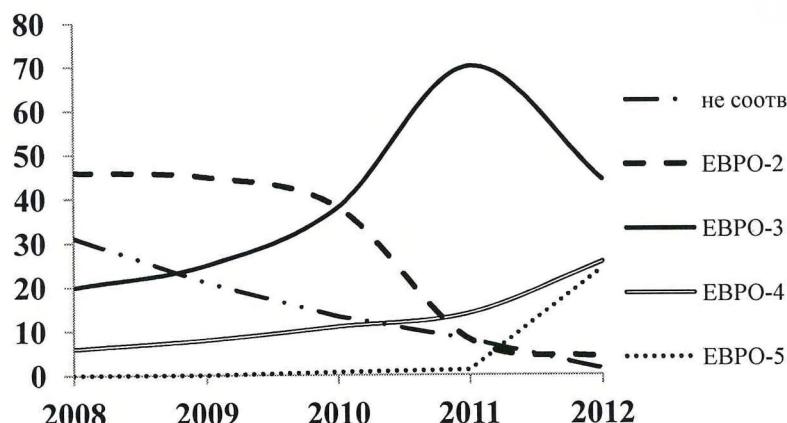


Рис.1. Доля производства автомобильных бензинов, соответствующих требованиям техрегламента.

Кроме этого, для российского рынка характерен и существенный рост общего производства автобензинов (рис.2.).

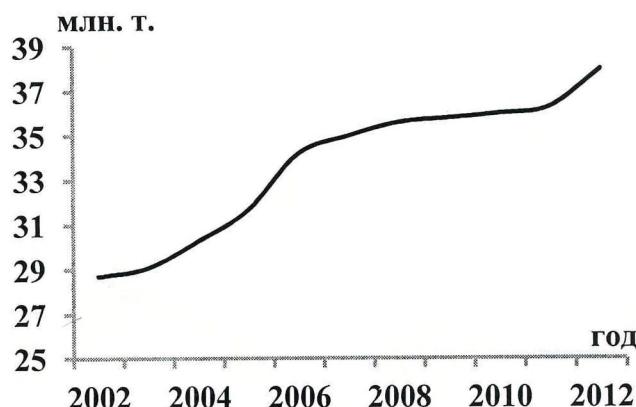


Рис.2. Динамика производства автомобильных бензинов в России.

Причиной такой положительной динамики является, как уже отмечалось, принятие новых экологических стандартов. Но техническая основа лежит в модернизации всех мощностей, производящих высокооктановые автокомпоненты. Модернизации подвергались установки каталитического риформинга, каталитического крекинга, изомеризации легких бензиновых фракций, алкилирования.

Но, следует отметить, что в российских экологических классах отсутствуют требования по октановому числу. Поэтому значительная доля автобензинов класса 4 и 5 производится с октановым числом 92 пункта, а значительная часть автобензина с ИОЧ 95 выпускается по классу 3.

Трудности перехода в России на выпуск всей товарной продукции по стандартам ЕВРО-4 и ЕВРО-5 сводятся к следующему:

- высокое содержание бензола и ароматических углеводородов в риформате – базовом компоненте высокооктановых автобензинов;
- неразвитость процессов получения высокооктановых неароматических автокомпонентов;
- высокое содержание серы и олефиновых углеводородов в бензинах каталитического крекинга;
- недостаточное октановое число общего бензинового пула на НПЗ.

Для решения вышеизложенных проблем требуются эффективные катализаторы и соответствующие технологии. Ниже обсуждаются задачи, стоящие перед нефтепереработчиками и дается оценка, какое место в решении этих задач занимают российские катализаторы и технологии.

Изомеризация C₅-C₆- фракций

Безусловно, изомеризация пентан-гексановых фракций явилась главным рычагом, позволившим сдвинуть производство автобензинов в России в область экологически чистых сортов. На рис.3. показана динамика ввода в эксплуатацию установок C₅-C₆-изомеризации. Совершенно очевидно, что увеличение производства высококачественных автобензинов пропорционально количеству ввода в эксплуатацию установок изомеризации.

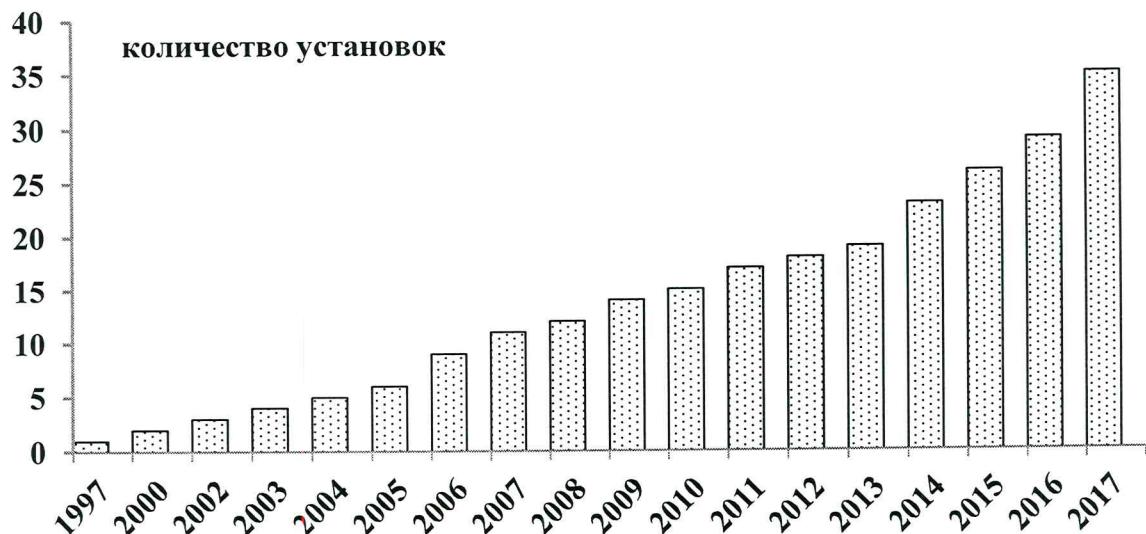


Рис.3 Динамика ввода в эксплуатацию установок C₅-C₆- изомеризации.

В последнее десятилетие Россия оказалась лидером по количеству построенных установок изомеризации. Поскольку в этом участвовали все известные мировые инжиниринговые компании, важно оценить, какие технологии изомеризации оказались наиболее востребованными. Оказалось, что наибольшую привлекательность приобрела технология на основе сульфатированных оксидных катализаторов (“Изомалк-2” и PAR-ISOM) (рис.4.). В чем причина такого положения?

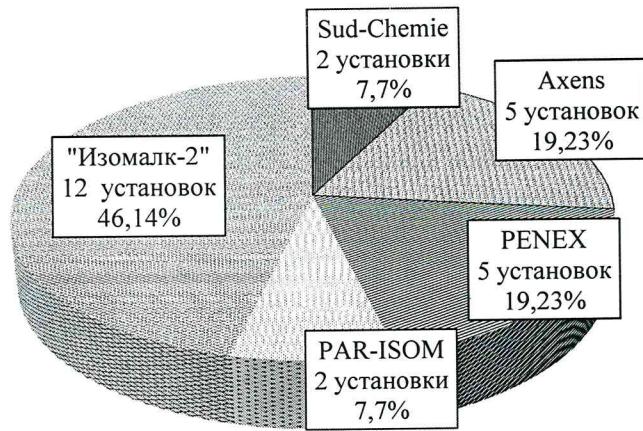


Рис.4. Доля различных технологий изомеризации в действующих и строящихся установках.

Еще относительно недавно в мировой нефтепереработке уверенно лидировали 2 технологии. Одна – на базе хлорированных алюмооксидных катализаторов, вторая – на основе цеолитных катализаторов. Первая выбиралась нефтепереработчиками для достижения максимального октанового числа, а второй отдавали предпочтение, когда были необходимы минимальные затраты. Но по мере увеличения доли изомеризации во вторичных процессах переработки бензиновых фракций стали все более заметными недостатки известных технологий.

Технология с использованием хлорированных катализаторов очень чувствительна к микропримесям каталитических ядов, требует постоянной подачи хлора для восполнения его потери во время эксплуатации и, соответственно, возникает необходимость нейтрализации кислых газов и утилизации щелочных отходов. В условиях возросшей роли изомеризации в производстве высококачественных автобензинов надежность и экологичность технологий стали важными факторами при выборе технологии.

В отличие от хлорированных катализаторов, цеолитные катализаторы мало чувствительны к примесям каталитических ядов, допускается работа даже без предварительной гидроочистки сырья, но глубина изомеризации недостаточна для достижения высокого октанового числа изомеризата “за проход”, включение же в схему установок блоков выделения и возвращения в реакторный блок низкооктановых компонентов становится малоэффективным при низкой глубине изомеризации.

На фоне роли C₅-C₆-изомеризации и имеющихся недостатков старых технологий на стыке 20-го и 21-го столетия в мировой нефтепереработке была разработана новая технология изомеризации – технология на основе сульфатированных оксидных катализаторов. Установлено, что могут быть созданы такие оксидные каталитические системы, которые не уступают по активности высокоХлорированным катализаторам, а по устойчивости к каталитическим ядам значительно их превосходят.

Важно отметить, что российская технология изомеризации “Изомалк-2” на базе

оксидного катализатора СИ-2 по ряду показателей превосходит аналогичную зарубежную технологию и благодаря этому занимает лидирующее положение.

Для подтверждения преимущества технологии "Изомалк-2" по сравнению с технологиями изомеризации на основе хлорированных и цеолитных катализаторов достаточно проанализировать два рисунка. На первом из них (рис.5.) видно, что термодинамические и кинетические ограничения для хлорированных и сульфатированных (СИ-2) катализаторов практически идентичны и значительно превосходят такие ограничения для цеолитных катализаторов.

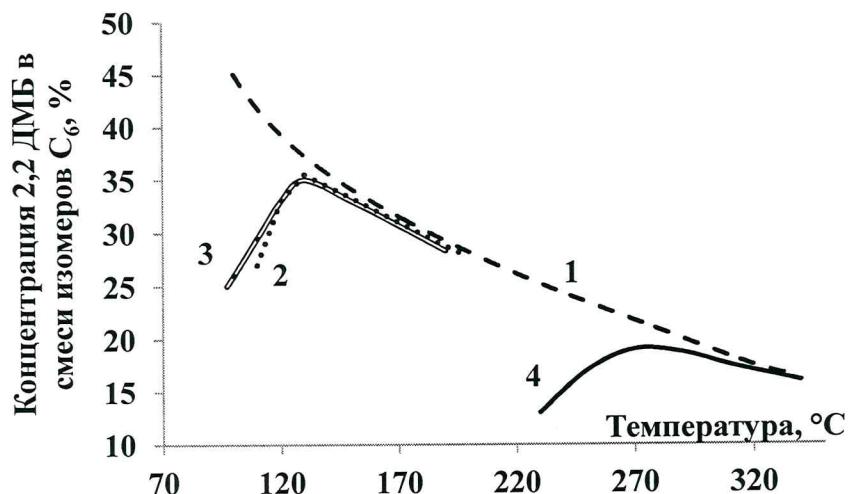


Рис.5. Термодинамические и кинетические ограничения для различных катализаторов изомеризации (1 - равновесная линия, 2 - линия СИ-2, 3 - линия для хлорированного катализатора, 4 - линия для цеолитных катализаторов).

На следующем рисунке (рис.6) показано влияние на активность хлорированных и оксидных сульфатированных катализаторов микропримесей воды в сырье.

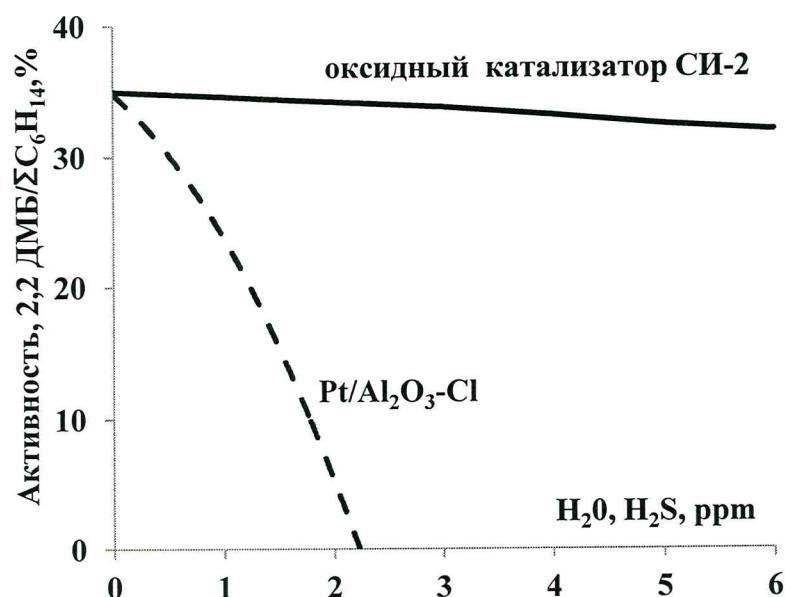


Рис. 6. Устойчивость различных катализаторов к действию микропримесей H_2O .

В таблице 1 преимущества технологии “Изомалк-2” показаны по данным эксплуатации промышленных установок (табл. 1).

Таблица 1.
Показатели работы установок изомеризации (ДИП +ДИГ) при работе на различных типах катализаторов.

№ п/п	Название	СИ-2 (Pt/ZrO ₂ -SO ₄)	Pt/Al ₂ O ₃ -Cl
1.	Температура, °C	120 – 160	120 - 160
2.	Давление, МПа	2,8 – 3,4	3,2 – 3,6
3.	Подача хлора	нет	да
4.	Продукты защелачивания	нет	да
5.	Октановое число общего изокомпонента, пункты и.м.	89-90	88,5-89,0
6.	Выход изокомпонента, %	97-98	95 - 96
7.	Выход низкооктанового изокомпонента (ИОЧ 76-78), %	0,5	3 - 4
8.	Эксплуатационные затраты, относительные	1,0	1,1

Риформинг бензиновых фракций

Несмотря на то, что платформинг бензиновых фракций позволяет получать высокооктановый автокомпонент только за счет ароматизации нафтеновых и парафиновых углеводородов, он остается базовым процессом производства автобензинов. Платформинг успешно применяется в нефтепереработке с 50-х годов 20-го столетия, но по настоящее время все еще стоят задачи по дальнейшему его усовершенствованию. Основным направлением усовершенствования процесса остается создание все более эффективных катализаторов.

Это касается как установок со стационарным слоем катализатора (полурегенеративный риформинг), так и установок с непрерывной регенерацией катализатора (CCR). Несмотря на различные подходы к созданию катализаторов для этих двух типов установок риформинга, цели остаются одинаковыми – увеличение выхода платформата за счет снижения реакций гидрокрекинга и увеличение межрегенерационного периода и срока службы катализатора. Как известно, после открытия границ на многих российских НПЗ осуществлен переход на платино-рениевые катализаторы фирм UOP и Axens. Доля российских катализаторов снизилась до 20-30 %, а на установках CCR эта цифра составляет 100 %.

В связи с таким положением перед российскими разработчиками и производителями стоит задача увеличения доли отечественных катализаторов и решить эту задачу можно только путем создания более эффективных катализаторов.

Для полурегенеративного риформинга задачей является обеспечение межрегенерационного периода 2-3 года при работе в жестком режиме – получения риформата с октановым числом 96-98 пунктов. Задача вполне по силам российским разработчикам и производителям. 50-летний опыт разработок и производства катализаторов риформинга на двух катализаторных фабриках – ЗАО “Промкатализ” и ОАО “АЗК и ОС” является серьезным аргументом. Последние марки катализаторов REF, РБ, ПР свидетельствуют о существенном росте качества.

Более сложной задачей является организация производства катализаторов для

установок риформинга с непрерывной регенерацией. Но и в этой области есть прогресс. В ЗАО “Промкатализ” на базе разработок ОАО “НПП Нефтехим” создано производство шарикового платино-оловянного катализатора.

В таблице 2 представлены основные характеристики и показатели катализаторов риформинга для стационарных и движущихся слоев, разработанных ОАО “НПП Нефтехим”.

Таблица 2.
Катализаторы риформинга бензиновых фракций.

Наименование	Катализатор для стационарного слоя	Катализатор для риформинга с непрерывной регенерацией
Марка катализатора	REF-125	RC-12
Содержание платины, %	0,25	0,25
Содержание Re, % масс.	0,4	Отс.
Содержание Sn, % масс.	Отс.	0,25
Форма	Экструдат	Шарик
Диаметр	1,4	1,8
Октановое число, пункты и.м.	96-98	102-105
Межрегенерационный период, лет	2	-
Срок службы, лет	8	7

Изомеризация C₇-фракции (70-105°C).

Изомеризация C₇-фракции всегда привлекала нефтепереработчиков как альтернатива риформингу. Но введение современных стандартов на автобензины и необходимость снижения содержания ароматических углеводородов и бензола резко повысило актуальность такого процесса.

Исследования ведутся во многих научных центрах и инжиниринговых компаниях мира, но препятствием для завершения разработки процесса является низкая селективность известных катализаторов изомеризации - в отличие от пентан-гексановых фракций изомеризация гептановой фракции на известных катализаторах протекает с сопровождением большого гидрокрекинга.

ОАО “НПП Нефтехим” является первой инжиниринговой компанией, которая объявила о завершении работ по созданию катализатора и технологии изомеризации C₇-фракции.

Основой разработки является катализатор изомеризации СИ-4, обладающий уникально высокой селективностью в изомеризации C₇-парафиновых углеводородов.

На рис. 7 показана селективность этого катализатора в сравнении с известными катализаторами, применяемыми в процессе C₅-C₆ -изомеризации.

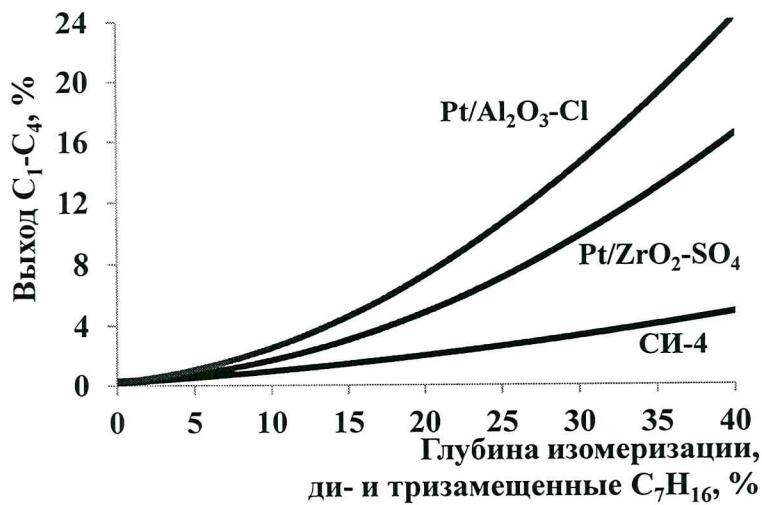


Рис. 7. Селективность различных катализаторов в изомеризации C₇-фракции.

Создание селективного катализатора позволило завершить разработку процесса изомеризации C₇- фракции “Изомалк-4”. Основные параметры и показатели процесса представлены в таблице 3, а принципиальная технологическая схема на рис.8.

Таблица 3.
Показатели процесса изомеризации C₇-фракции “Изомалк-4”.

Сырье	Фр. 70-105°C
Катализатор	Оксидный, 0,25 % Pt
Температура, °C	180-220
Давление, МПа	2,8-3,2
Объемная скорость, час ⁻¹	1,0-2,0
Октановое число изомеризата, ИОЧ	83-85
Выход изомеризата, % масс.	93-95
Срок службы катализатора, лет	8-10

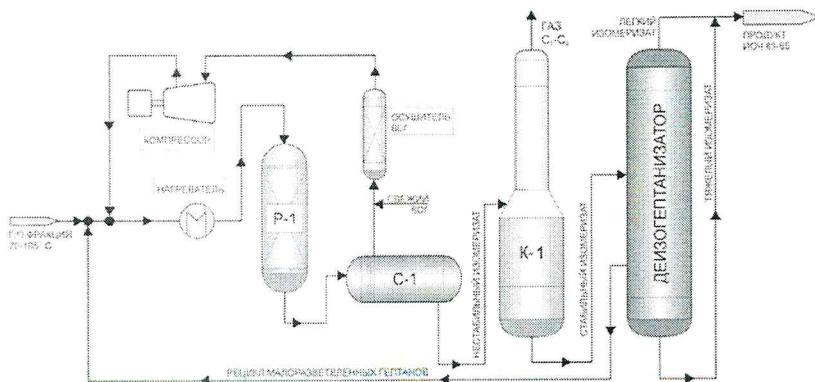


Рис.8. Принципиальная технологическая схема “Изомалк-4”.

Ниже формулируются преимущества, которые дает использование процесса изомеризации C₇- фракции для производства высококачественных автобензинов.

1. Прежде всего, включение в схему переработки процесса изомеризации C₇- фракции позволяет получать дополнительно от 10 до 15% высокооктанового неароматического автокомпонента. Фактически речь идет о замене ароматического концентрата, каким является риформат, на неароматический изомеризат и, как следствие, это приводит к снижению содержания ароматических углеводородов в товарных бензинах.

2. Еще более высокое значение процесс изомеризации C₇-фракции приобретает в связи со значительным снижением концентрации бензола в автобензинах. Это обусловлено минимизацией бензолобразующих в сырье риформинга и, соответственно, сокращением бензола в риформате.

3. Увеличение выработки автокомпонентов и товарных бензинов за счет увеличения селективности переработки широкой бензиновой фракции. Выделение средней фракции 70-105°C увеличивает селективность риформинга. Кроме этого, процесс изомеризации фр. 70-105 °C протекает с более высоким выходом катализата по сравнению с каталитическим риформингом.

4. Возможность производства автобензинов по стандартам ЕВРО-5 без МТБЭ и других дорогостоящих неароматических автокомпонентов или со значительным их сокращением.

Блок-схема переработки широкой бензиновой фракции с изомеризацией фр. НК-70°C, изомеризацией фр. 70-105 °C и риформингом фр. 105-180 °C показана на рис.9.

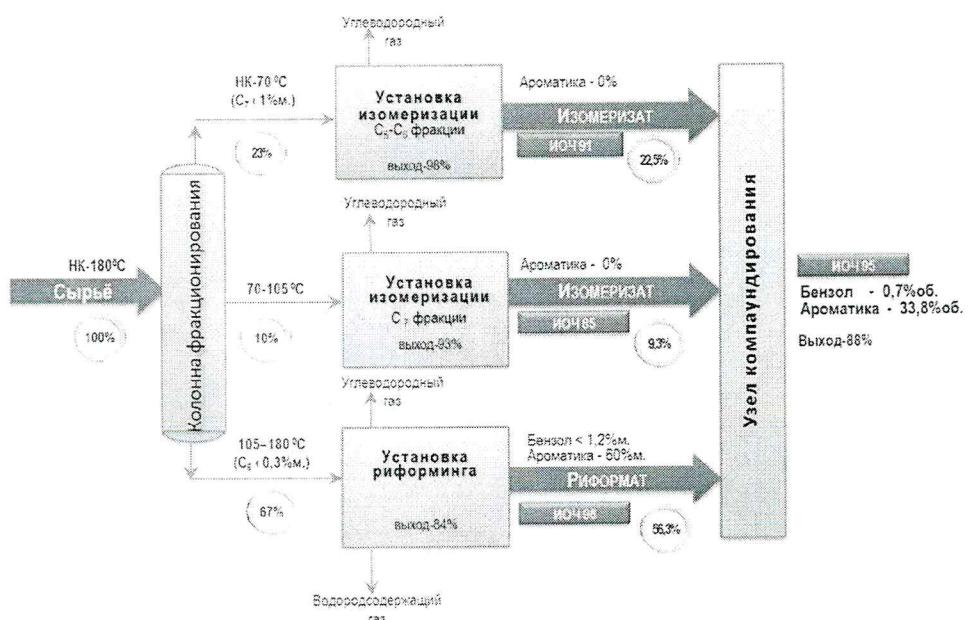


Рис. 9. Блок-схема переработки фр. НК-180°C с использованием технологий изомеризации "Изомалк-2", "Изомалк-4" и риформинга фр. 105-180 °C.

В заключение следует отметить, что на российских НПЗ достигнут значительный прогресс в производстве высококачественных автобензинов. Дальнейшее совершенствование производства автобензинов следует осуществлять путем оптимизации переработки, ориентируясь на новые катализаторы и технологии, позволяющие снижать эксплуатационные затраты.

Сохраняется высокая актуальность C₅-C₆ изомеризации. Процесс будет дальше развиваться в направлении увеличения октанового числа изокомпонента до 90-92 пунктов и снижения эксплуатационных затрат. Российская технология изомеризации “Изомалк-2” занимает лидирующее положение среди всех известных технологий.

Дальнейшее увеличение выработки высококачественных бензинов возможно за счет внедрения процесса изомеризации C₇-фракции. Российская технология изомеризации фр. 70-105 °C планируется к внедрению на нескольких НПЗ.