

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Оценка возможности переработки бензиновой фракции 62 – 100°C
процессом метаформинга**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

наименование факультета, института

Карповой Юлии Романовны

Научный руководитель

к.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2022

ВВЕДЕНИЕ

Бакалаврская работа содержит 54 страницы, 14 таблиц, 14 рисунков (включая 2 в приложениях), 47 литературных источников, чертёж технологической схемы установки и реактора.

Для автомобилей одним из основных видов топлива является бензин, несмотря на различные новые технологии и внедрение новых альтернативных видов топлива.

Для получения бензина нефть должна пройти ряд преобразований на НПЗ. Интервалы кипения отгоняемых фракций нефти при ректификации определяются набором установок. Так бензиновую фракцию на НПЗ отгоняют в интервале н.к. – 180°C.

После первичной переработки нефти большинство отечественных НПЗ для получения высокооктановой основы бензина используют каталитические процессы риформинга и изомеризации.

Каталитический риформинг предназначен для получения основного компонента автомобильных бензинов – риформата. Сырьем процесса является бензиновая фракция 100 – 180°C, соответствующая углеводородам C₇ – C₉.

Экологически чистым бензиновым компонентом, производимым НПЗ, считается продукт процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций – изомеризат. Сырье процесса изомеризации – фракция н.к. – 62°C (иногда н.к. – 70°C или н.к. – 75°C) и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном парафины и нафтены C₅ и C₆.

Основными компонентами фракции 62 – 100°C являются ароматические углеводороды C₆ и C₇ с содержанием небольшого количества C₈, из-за чего на сегодняшний день данная фракция не востребована для получения бензина.

Рассматриваемую фракцию желательно включить в нефтепереработку для получения бензинового компонента с высоким октановым числом. Одним из перспективных процессов, потенциально позволяющих это сделать, является метаформинг – одностадийный каталитический процесс производства

высокооктановых бензинов из нефти и метанола без предварительной подготовки сырья. В этом заключается актуальность данной работы.

Целью работы является проведение технологического расчета реакторного блока установки «Метаформинг» бензиновой фракции 62 – 100°С.

В связи с этим, при выполнении бакалаврской работы основными задачами были:

- Изучить эффективность использования процесса «Метаформинг», по сравнению с существующими традиционными процессами переработки бензиновых фракций.
- Определить материальный и тепловые балансы реакторного блока метаформинга, выполнить гидравлический расчет..
- Выполнить технологический расчет основных параметров реакторного блока установки «Метаформинг».

Бакалаврская работа состоит из двух глав: «Литературный обзор» и «Экспериментальная часть технологического расчета».

Литературный обзор состоит из пяти подразделов:

1. Технологии переработки бензиновых фракций.
2. Виды сырья для переработки метаформингом.
3. Катализатор метаформинга.
4. Химизм процесса метаформинга.
5. Влияние параметров на метаформирование.

Технологический расчет состоит из шести подразделов:

1. Технологический процесс установки «Метаформинг».
2. Исходные данные для расчета.
3. Материальный баланс установки метаформирования.
4. Тепловой баланс реактора.
5. Определение размеров реактора.
6. Гидравлический расчет реактора.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе бакалаврской работы осуществлен поиск литературных данных для сравнения процесса метаформинга с традиционными процессами переработки бензиновых фракций, проанализированы данные о назначении рассматриваемого процесса, его химизма и параметров.

Известно, что бензиновые фракции прямой гонки практически всех нефтей обладают низкими октановыми числами – в интервалах 46 – 56 пунктов. Существует несколько широко применяемых технологий с использованием катализатора для переработки данных фракций с получением высокооктанового бензинового компонента: риформинг прямогонной бензиновой фракции 100 – 180°C, различные виды риформинга (платформинг, цеоформинг), изомеризация прямогонной бензиновой фракции н.к. – 62°C.

Сырьём процесса изомеризации являются лёгкие прямогонные бензиновые фракции, преимущественно содержащие парафины нормального строения $C_5 - C_6$. Назначение процесса – переработка пентан-гексановой фракции в высокооктановый компонент товарного бензина путем превращения парафинов в парафины изостроения в среде водорода на бифункциональных катализаторах.

Изомеризаты отличаются от других продуктов переработки минимальной разницей между ОЧИМ и ОЧММ, что представляет собой важное потребительское свойство и обеспечивает высокое значение дорожного октанового числа. Продукты изомеризации обладают высокой детонационной стойкостью и испаряемостью, что обуславливает их исключительную ценность в качестве высокооктановых компонентов неэтилированных автобензинов.

При схеме процесса «за проход» ОЧИМ изомеризата не превышает 84 пунктов, поэтому для повышения ОЧ используют схемы с рециклом нормальных пентанов и гексанов. Это отражается на стоимости технологии при строительстве установки (происходит увеличение капитальных затрат).

Основной компонент бензина получают на установках каталитического риформинга при переработке прямогонной бензиновой фракции 100 (105) –

180°C. Для получения бензинового компонента фракцию 62 – 100°C, как правило, не риформируют из-за низкого выхода аренов, а отправляют на нефтехимический синтез.

Раньше сырьем процесса риформинга считалась бензиновая фракция 62 – 180°C, до недавнего времени – фракция 85 – 180°C. Риформат содержал до 3 – 5%-мас. бензола, что с точки зрения экологии нежелательного. Нежелательный компонент научились удалять, «пожертвовав» бензольной и толуольной фракцией.

Как и при изомеризации, главный недостаток катализатора рассматриваемого процесса – высокая стоимость платины и чувствительность к каталитическим ядам. Другие недостатки процесса: присутствие в продуктах легких УВГ (C₁-C₄) из-за реакций крекинга углеводородов; для установок со стационарным слоем катализатора – необходимость периодической регенерации; невысокая вариативность по перерабатываемому сырью из-за риска увеличения содержания бензола в риформате.

На сегодняшний день в классическом катриформинге фракцию 62 – 100°C не подвергают переработке с целью получения бензинового компонента. Одним из процессов, позволяющих перерабатывать рассматриваемую фракцию, является метаформинг.

Метаформинг – это одностадийный каталитический процесс производства высокооктановых бензинов из широкого спектра низкооктановой нефти в смеси с оксигенатом при низких операционных затратах. Процесс позволяет заменить традиционные технологии: сероочистку, риформинг, изомеризацию и стадию удаления бензола, тем самым сокращая затраты на проводимый процесс до трех раз.

Известно, что повышенное содержание соединений серы в бензине способствует ускоренному износу ДВС, увеличивает нагарообразование и оказывает существенное влияние на загрязнение окружающей среды: непосредственно – выбросы сернистого ангидрида, косвенно – снижение эффективности каталитического нейтрализатора выхлопных газов. Поэтому

содержание серы в бензине должно быть минимальным. Рассматриваемый процесс позволяет удалять до 90% серы без потребности в водороде и обрабатывать сырье с ее содержанием до 1000 ppm.

Однако, важно понимать, что рассматриваемый процесс не всегда может полностью заменять сероочистку углеводородного сырья, в противном случае – потребуется частая регенерация используемого цеолитного катализатора, что нецелесообразно.

Процесс может быть использован для переработки большинства видов нефти состава C₄-C₁₀ в основу бензина с содержанием ОЧИМ до 98 пунктов и низким концентратом аренов (в том числе, бензола). В отличие от риформинга, метаформинг позволяет довести выход товарного высокооктанового бензина до 98-100% в расчете на взятую исходную углеводородную фракцию. Процесс метаформинга протекает без использования водорода и дорогостоящих катализаторов, содержащих благородные металлы; товарный бензин производится, минуя стадию компаундирования, а газообразование сведено к минимуму. Еще одно существенное преимущество технологии – катализат не содержит серных, азотистых и непредельных соединений.

Важная отличительная черта процесса метаформинга заключается в том, что катализатор не содержит драгоценных металлов. В большинстве аналогичных процессах потребность в драгоценных металлах слишком высока и это сильно сказывается на итоговой стоимости катализатора. Помимо стоимости увеличивается и чувствительность этих катализаторов к ядам и высоким температурам.

Таким образом, метаформинг является технологически простым процессом и позволяет работать с широким диапазоном исходного сырья.

Во второй главе бакалаврской работы описан технологический процесс установки метаформирования, для реакторного блока метаформинга выполнен расчет материального и теплового баланса, гидравлический расчет, определены основные размеры реакторов, приведены чертеж технологической схемы и реактора.

Технологический процесс метаформинга работает при относительно мягких операционных параметрах и аналогичен процессу гидроочистки, но вместо водорода используют оксигенат, в качестве которого рекомендуют использовать метанол. Кроме того, в технологии отсутствует компрессор рецикла, поэтому процесс упрощается: выбросы парниковых газов сокращаются, происходит экономия энергии.

Реактор метаформинга представляет собой многоступенчатый адиабатический реактор с неподвижным слоем с впрыском метанола между каждым слоем катализатора. В верхней части в каждом слое реактора протекают преимущественно экзотермические реакции, в основном дегидратация метанола. В нижней части каждого слоя происходят эндотермические реакции. Общий тепловой эффект незначительно эндотермический или незначительно экзотермический в зависимости от отношения метанола к сырью.

Реакция дегидратации, которая является экзотермической, протекает быстрее, чем эндотермическая реакция нафтенов (реакции дегидрирования). Это приводит к раннему повышению температуры в каждом слое катализатора. Метанол вводят на нескольких ступенях реактора, чтобы выровнять температуру по всему объему реактора. Это увеличивает селективность процесса и продлевает срок службы катализатора и его время между регенерациями.

Для нефтеперерабатывающих предприятий с широким диапазоном потоков низкооктановой нефти, метаформинг обеспечивает эффективное и выгодное альтернативное решение с минимальной подготовкой сырья и умеренными капитальными и эксплуатационными затратами для достижения выхода высокооктановых продуктов. Кроме того, процесс может быть легко реализован путем модернизации неработающего гидроочистителя или полурегенеративного преобразования в метаформер.

Схема процесса состоит из реактора метаформинга и колонны стабилизации продукта. Процесс метаформирования основан на обширных исследованиях и разработках в области катализа и проектирования процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были определены основные размеры, произведены тепловой и гидравлический расчеты реакторного блока установки «Метаформинг» производительностью 17514 т/год метаформата. Блок состоит из двух реакторов полочного типа со стационарным слоем цеолитного катализатора HZSM-5, сырье в реактора подается параллельно. Выход метаформата бензиновой фракции 62 – 100°C составил 83,4%-мас. от поданного сырья и 67,5%-мас. от общей загрузки. ОЧИМ метаформата – 90 пунктов, содержание ароматических углеводородов – 33,0%-мас. (включая менее 0,7%-мас. бензола).

Основные параметры реакторов:

- объем рабочей зоны – $V_p = 1,0 \text{ м}^3$;
- высота рабочей зоны – $H = 2,0 \text{ м}$;
- внутренний диаметр – $d = 0,8 \text{ м}$.

Исходя из всего вышеизложенного, мы делаем выводы:

1) во-первых, бензиновая фракция 62 – 100°C может быть переработана процессом метаформинга, по качеству полученный метаформат близок к риформату, но если из процесса риформинга для получения бензинового компонента данную фракцию исключили из-за содержания бензола более 5 %-масс., то процесс метаформинга можно адаптировать для регулирования необходимого количества ароматики (включая бензол) в метаформате за счет корректирования параметров процесса;

2) во-вторых, метаформинг можно рассматривать в качестве мини-НПЗ для переработки небольших объемов низкооктанового сырья в высокооктановое, или как одну из установок на действующем нефте- или газоперерабатывающем производстве, или как дополнение к установкам синтеза жидких углеводородов;

3) в-третьих, процесс метаформинга по технологическим и конструктивным решениям не уступает традиционным процессам нефтепереработки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.
- 2 Баннов, П. Г. Процессы переработки нефти: учебное пособие : в 1 ч. / П. Г. Баннов. – М : ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224 с.
- 3 Бабенко, Е. Н., Леденев, С. М. Анализ процесса вторичной ректификации бензиновой фракции / Е. Н. Бабенко, С. М. Леденев // Современные наукоемкие технологии. – Волгоград, 2012. – №12. – С. 57.
- 4 Кузьмина, Р. И., Фролов, М. П., Ливенцев, В. Т. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов: учебно-методическое пособие / Р. И. Кузьмина, М. П. Фролов, В. Т. Ливенцев. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 2008. – 88 с.
- 5 Sims S., Adebayo A., Lobichenko E., Lishchiner I., Malova O. Methaforming: Novel Process for Producing High-Octane Gasoline from Naphtha and Methanol at Lower CAPEX and OPEX // New Gas Technologies – Synthesis LLC. – 2017. – P. 16.
- 6 Капустин, В. М., Гуреев, А. А. Технология переработки нефти. Физико-химические процессы. В 2 ч. Ч. 4 / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М.: Химия, 2015. – 400 с.
- 7 Гуреев, А. А. Производство высокооктановых бензинов / А. А. Гуреев, Ю. М. Жоров, Е. В. Смидович. – М. : Химия, 2007. – 224 с.
- 8 Боруцкий, П. Н., Подклетнова, Н.М. Каталитические процессы изомеризации и дегидрирования углеводородов для производства изокомпонентов бензинов / П. Н. Боруцкий, Н. М. Подклетнова // Катализ в промышленности. – 2003. – №2. – С. 86-88.
- 9 Кузьмина, Р. И., Ливенцев, В. Т., Севостьянов, В. П. Каталитические процессы нефтехимии / Р. И. Кузьмина, В. Т. Ливенцев, В. П. Севостьянов. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 2003. – 180 с.
- 10 Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом / Ясакова Е. А., Ситдикова А. В. // Нефтегазовое дело. – Салават, 2010. – С 1-19.

- 11 Кузьмина, Р. И. Каталитический риформинг углеводородов / Р. И. Кузьмина. – Саратов: Изд-во СЮИ МВД России, 2010. – 252 с.
- 12 Заботин, Л. И. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти : учебное пособие / Л. И. Заботин. – Самара : СамГТУ, 2014. – 332 с.
- 13 Sims S., Adebayo A., Lobichenko E., Lishchiner I., Malova O. Methaforming-20: Convert 21000 tpa (530 bpd) of Naphtha into High Octane Gasoline. Profit from Small Scale Naphtha Streams // New Gas Technologies – Synthesis LLC. – 2017. – P. 16.
- 14 ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия (с поправкой). – М. : Стандартинформ, 2019. – 23 с.
- 15 Возможные пути снижения выбросов углекислого газа / А. М. Гафуров [и др.] // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – Казань, 2017. – Т. 19, № 9-10. – С. 21-31.
- 16 Гафуров, А. М. Утилизация сбросной низкопотенциальной теплоты ТЭС в зимний период времени для дополнительной выработки электроэнергии / А. М. Гафуров // Энергетика Татарстана. – 2014. – № 2 (34). – С. 21-25.
- 17 Долинский, С. Э. Рентабельное производство высокосортных высокооктановых бензинов из низкосортного углеводородного сырья и метанола / С. Э. Долинский // Журнал Газохимия. – 2009. – № 10. – С. 42-45.
- 18 Магеррамов, А. М. Нефтехимия и нефтепереработка / А. М. Магеррамов, Р. А. Ахмедова, Н. Ф. Ахмедова. Баку : «Баки Университети», 2009. – 660 с.
- 19 Sims S., Adebayo A., Lobichenko E., Lishchiner I., Malova O. Methaforming – 6: Processing Unit for up to 6 000 tpa (150 bpd) of Hydrocarbon Feed. Profit from Small Scale Naphtha Streams // New Gas Technologies – Synthesis LLC. – 2017. – P. 14.
- 20 Химическая технология нефти и ее переработка : учебное пособие / А. В. Ильин, Р. Р. Давлетшин, А. И. Курамшин. – Казань : Казанский ун-т, 2018. – 80 с.
- 21 Бесков, В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии / В. С. Бесков, В. С. Сафронов. – М. : Химия, 1999. – 471 с.