Казанский (Приволжский) Федеральный Университет
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов

# Процесс «Цеоформинг»

Тухбиев Р.Ф., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.

**Цель работы**: изучение вопрос и технологий, позволяющих получить высококачественный бензин и высокооктановых компонентов, без возможности использования водорода и компрессорного оборудования

**Цель и назначение процесса «Цеоформинг»**

Компания «Цеосит» утверждает, что **«Цеоформинг»** обеспечивает производство высокооктановых бензинов от АИ-80 до АИ-95, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 2084-77 и ГОСТ Р 51105-97 по всем показателям без введения каких-либо добавок и дополнительного компаундирования. Выходы товарных бензинов из низкооктановых бензиновых фракций составляют 70-85%. [1]

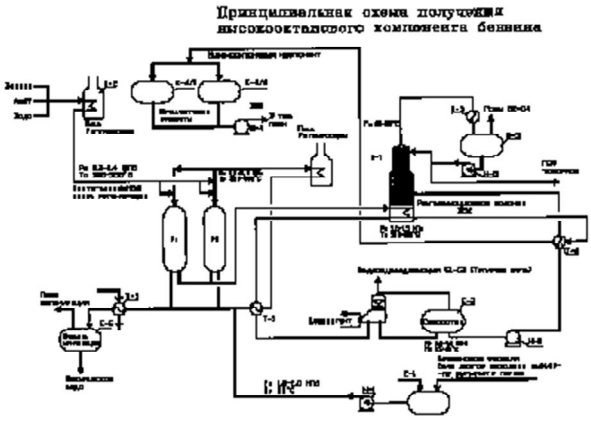
Чуракаев считает, что процесс **«Цеоформинг»** - процесс каталитической переработки низкооктановых бензиновых фракций (прямогонные бензиновые фракции нефтей и газовых конденсатов, газовые бензины и другие фракции, выкипающие в интервале температур 35-200°С) в высокооктановые неэтилированные автобензины на цеолитсодержащих катализаторах.

Другой автор отмечает, что процесс «Цеоформинг» - производство высокооктановых неэтилированных бензинов от АИ-80 до АИ-95 каталитической переработкой низкооктановых бензиновых фракций различного происхождения на цеолитных катализаторах [2]

Процесс “Цеоформинг” предназначен для каталитической переработки в высокооктановые неэтилированные бензины низкооктановых бензиновых фракций различного происхождения (газовые бензины, прямогонные бензиновые фракции газовых конденсатов, нефтей и т.п.) на катализаторах типа ИК-30, отличающихся повышенной стабильностью и селективностью действия [3]

**Принципиальная технологическая схема процесса «Цеоформинг»**

На другом рисунке показана другая принципиальная технологическая схема получения Цеориформинга




**Описание принципиальной технологической схемы процесса Цеориформинг**

Исходное сырье (БГС) из сырьевого склада поступает в емкость Е-1, откуда насосом Н-1 направляется через рекуперативный теплообменник Т-1, печь П-1, где нагревается до температуры 400-4500С и с давлением 1,0-1,5 МПа поступает в реактор Р-1,2, в реакторе Р-1,2 на цеолитных катализаторах происходит процесс риформирования углеводородов и газообразных продуктов (фр. С3 -С4).

Катализат и углеводородный газ при давлении 1,0-1,5 МПа и температуре 400-4500 С подогревает кубовый продукт колонны К-1, охлаждается в теплообменнике Т-1 и поступает в конденсатор Т-4, охлаждаемый хладоагентом.

Парожидкостная смесь из конденсатора разделяется в сепараторе Е-2 на два потока. Жидкий поток, состоящий из высокооктанового компонента бензина и сжиженного газа (фр. С3-С4), насосом Н-2 направляется на разделение в ректификационную колонну К-1, а газовый поток из сепаратора Е-2, состоящий из водородосодержащего газа (ВСГ), направляют в топливную сеть предприятия.

В ректификационной колонне К-1 отгоняется фр. С3-С4, которая охлаждается и конденсируется в конденсаторе Т-3, разделяется в сепараторе Е-3, из которого жидкая фр, С3-С4 насосом Н-3 подается часть на орошение колонны К-1, остальное в товарный парк сжиженных газов.
Высокооктановый компонент бензина из куба колонны К-1 охлаждается в теплообменнике Т-2 и поступает в продуктовые емкости Е-4/1,2 и далее насосом Н-4 направляется в товарный парк на компаундирование.

Для поддержания высокой активности катализатора необходимо проводить через определенное время регенерацию катализатора. Регенерацию проводят воздушно-азотной смесью, которую подогревают в печи П-2 до температуры 450-480 С. Поток нагретого газа пропускают через реактор, после чего охлаждают в теплообменнике Т-5, сепарируют в емкости Е~5, откуда охлажденный газ сбрасывают в атмосферу, а сконденсировавшаяся вода направляется на очистку.

**Теоретические основы процесса «Цеоформинг»**

Компания **«Цеосит»** разрабатывают и реализуют в промышленности новые технологии переработки углеводородного сырья в моторные топлива и ценные химические продукты.

Главные технологические процессы производства бензина-каталитический крекинг и каталитический риформинг. Среди них наиболее приоритетными на сегодняшний день является цеоформинг- процесс переработки низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановые компоненты топлива на цеолитосодержащих катализаторах. Также отмечается автором , что перспективными катализаторами для такого типа процессов являются высококремнеземные цеолиты типа пентаксил, которые гораздо более активны, селективны и стабильны. [1]

Основные преимущества данной технологии заключаются в следующем:
-Катализаторы разработаны на основе экологически чистой системы, не содержащей дорогостоящих благородных и тяжелых металлов;
-Катализатор не чувствителен к повышенному содержанию серы, не требуется гидроочистки сырья от серы и азотсодержащих соединений;
-В результате протекающих реакций превращения сернистых соединений сырья, в том числе демеркаптанизации, содержание общей серы в жидких продуктах не превышает 0.02-0.05%;
-Процесс «Цеоформинг» позволяет перерабатывать широкий спектр углеводородного сырья ($T_{к.к.}$ = 120-250°С);
-В процессе «Цеоформинг» не используется водород и связанное с ним компрессорное оборудование;
-Процесс проводится при сравнительно низких температурах (340-450°С) и давлениях (0.5-1.5 МПа), что на 20-30% уменьшает его энергоемкость;
-Получаемые бензины более адаптированы к экологическим требованиям благодаря значительно меньшему содержанию ароматических углеводородов и низкому содержанию бензола, что отвечает современным стандартам;
-Получаемые бензины не требуют компаундирования;
-Процесс рентабелен при мощности установки от 5 000 т/год по сырью.
С экономической точки зрения данная технология имеет следующие технико-экономические преимущества

В отличие от традиционного процесса получения бензинов - риформинга не требуется:
− наличия водорода и связанного с ним компрессорного оборудования;
− стадии гидроочистки от серы и азотсодержащих соединений;
− дорогостоящих платиновых катализаторов;
− высокооктановых добавок. [3]

Перечисленные преимущества резко уменьшают капитальные затраты и эксплуатационные расходы и позволяют создавать рентабельные установки мощностью от 5 тысяч тонн в год по сырью и выше.

Наиболее простым способом переработки указанных углеводородных фракций является отгонка из них бензиновых фракций, выкипающих в пределах температур, определяемых ГОСТами на бензины и последующее компаундирование с высокооктановыми добавками (например, с рафинатом платформинга, тетраэтилсвинцом или метил,-трет.-бутиловым эфиром).

Известны различные способы переработки таких углеводородных фракций (прямогонных бензинов, газовых конденсатов, компрессатов и широких фракций легких углеводородов - ШФЛУ) методом каталитической переработки в высокооктановые бензины.

Р.М.Заец отмечает, что данная технология была внедрена и используются на Нижневартовском газоперерабатывающем комплексе. Установка каталитической конверсии низкооктановых жидких углеводородов в высокойоктановые на цеолитсодержащем катализатореИК$30, используемая на «НижневартовскомГПК», представляет собой объект 1 категории взрывопожароопасности в силу специфики са$ мой технологии каталитической конверсии [4]

Операторы должны обладать доведенными практически до автоматизма навыками диагностирования возможных отклонений от нормального режима, выявления их причин, прогнозирования возможных последствий, принятия и реализации решений по парированию
опасной ситуации или смягчению ее последствий. В этой связи обучение и тренинг операторов занимают практически столь же важное место, как и технические мероприятия по повышению надежности и безопасности процессов «Цеоформинга», тем более, что по существующей статистике человеческий фактор составляет причину более чем 70% аварий в нефтегазоперерабатывающем и нефтехимическом комплексе [4]

**Основное сырье, продукты, основная продукция**

В качестве сырья можно использовать: низкооктановые углеводородные фракции, полученные из нефтей и газовых конденсатов, газовый бензин, углеводородные фракции вторичного происхож-дения нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимических производств, олефины С2 – С3, спирты. Возможна переработка углеводородных фракций, содержащих до 1,0 мас. % серы.

Проведем сравнительный анализ процессов риформинга и цеориформинга, приведенных в таблице 1.

| Параметры | Цеоформинг | Риформинг |
|---|---|---|
| Температура реакции, °С | 305-460 | 480-550 |
| Давление, атм. | 5-15 | 10-30 |
| Водородное хозяйство | не требуется | необходимо |
| Гидроочистка сырья | не требуется | необходимо |
| Сырье | Углеводороды С-200°С; олефинсодержащие газы; кислородосодержащие соединения | Углеводороды С-180°С (нафтенового основания) |
| Катализатор | Не содержит благородных металлов, экологически безвреден | Содержит Pt, Pd и может содержать другие тяжелые металлы |
| Состав конечного продукта | Высооктановый бензин, готовый к применению; Содержание бензола - 2-4% | Высокооктановый ароматический компонент бензина, требующий компаудирования; Содержание бензола - 7-15% |
| Выход целевого продукта: - на фр. 35-160°С - на фр. 70-180°С | Автобензин: А-76 АИ-93 *Евро-супер-95 80-90% 60-75% 85-90% 75-85% 73-83% | Выходы бензинов зависят от условий компаудировнаия |
| Допустимое содержание серы в сырье | до 1-1,5% мас. | менее 0,001% мас. |
| Содержание серы в продукте | не более 0310% мас. | не более 0,001% мас. |

В качестве сырья, помимо фракций нефти, могут быть использованы олефин-содержащие газы крекинга и пиролиза и кислородсодержащие органические соединении

**Химизм процесса Цеориформинг**

Процесс «Цеоформинг» основан на реакциях каталитического превращения парафиновых и нафтеновых углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах. В процессе «Цеоформинг» реакции расщепления С-С связей, изомеризации, перераспределения водорода и алкилирования исходных углеводородов и промежуточных соединений приводят к превращению низкооктановых углеводородов (неразветвленных парафинов и нафтенов) в высокооктановые компоненты (изо-парафины, арены). В процессе цеоформинга происходит также превращение сернистых соединений сырья, в том числе путем демеркаптанизации, в высокооктановые компоненты с выделением H2 S в газовую фазу. Результатом процесса является повышение октанового числа прямогонного бензина с 45-60 ОЧ ММ до 72-86 ОЧ ММ (76-95 ИМ) с десульфуризацией до 0.02-0.05% содержания серы и получение дизельных фракций с низкой температурой застывания. Выход готовых продуктов зависит от типа, качества и фракционного состава сырья и режима эксплуатации установки. В режиме получения бензинов АИ-80 выход бензина достигает 80-92%, в режиме АИ-92 – 70-80% на поданное сырье. Вторым продуктом является сжиженный газ.

**Режим проведения процесса Цеориформинг**

В зависимости от режима эксплуатации на одной и той же установке можно получать бензины марок А-76 и АИ-93. Выход бензина при работе в режиме получения бензина с октановым числом 76 составляет 80-85%, в режиме получения бензина с октановым числом 93 — 60-65%. Остальное - пропан-бутановая фракция для бытового отопления.

| | |
|---|---|
| Температура реакции, °С | 350-450 |
| Давление, МПа | 0,5-1,5 |
| Объемная скорость подачи сырья, $м^3/м^3$ катализат. х час | 2-4 |

## Процесс Арбен

**Цель и назначение процесса Арбен**

Процесс Арбен является также альтернативным источником получения мотороного топлива, и получения бензина.

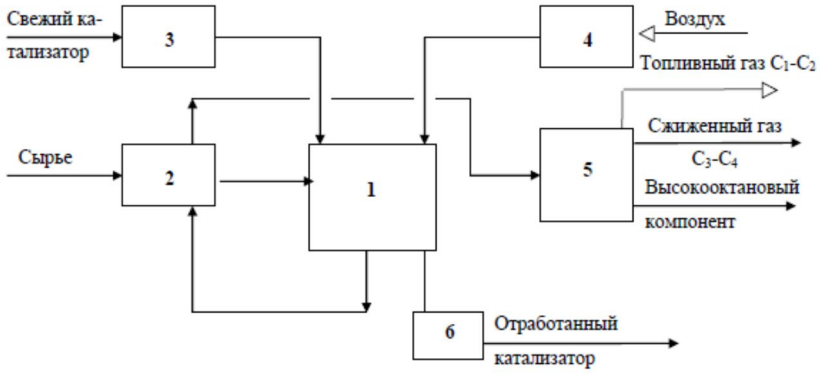
**Гучигов в своей статье говорит о том, что** процесс «Арбен» предназначен для получения высокооктановых компонентов автобензинов и ароматических углеводородов из прямогонных бензинов,

бензиновых фракций газовых конденсатов, попутных газов, ШФЛУ, вторичных бензинов и олефинсодержащих газов нефтепереработки [2]

Козин также в своей книге подтверждает о том, что процесс Арбен применяется для получения высокооктановых компонентов ароматических углеводородов из бензина [7]

**Технологическая схема процесса Арбен**

Простота технологической схемы процесса подкрепляется простотой и компактностью технологического оборудования, что позволяет использовать установки «Арбен» в полевых, промысловых условиях.




1 – реакторно-регенераторный блок; 2 – блок утилизации тепла;
3 – бункер свежего катализатора; 4 – компрессор;
5 – блок разделения продуктов реакции, 6 – бункер отработанного катализатора.

Рисунок 2 – **Блок – схема процесса «Арбен»**

## Описание технологической схемы процесса Арбен

Сырье подается в реакторно-регенераторный блок ***1*** через блок утилизации тепла ***2***, где оно нагревается реакционной смесью. В реакторно-регенератном блоке в кипящем слое катализатора при температуре 400 – 500 $^{o}$C сырье конвертируется и в смеси с газами регенерации поступает в блок разделения ***5***. Разделение происходит на бензиновую фракцию, сжиженный газ и топливный газ.

Состав фракций может изменяться в зависимости от назначения установки, вида сырья, требований к продукту и др., соответственно изменяются схема установки и конструкции аппаратов.

**Теоретическая часть процесса Арбен**

Процесс «Арбен» удобен для использования его в районах нефтегазодобычи с недостаточно развитой транспортной сетью и промышленной инфраструктурой. Этот процесс основан на деструкции исходных молекул на катализаторе с последующей ароматизацией и изомеризацией продуктов деструкции. Оптимальная степень конверсии исходного сырья составляет 40 % при выходе кондиционного автобензина 70—85 %. Влиять на соотношение продуктов реакции в зависимости от исходного сырья можно подбором катализатора и выбором режимов ведения процесса и регенерации катализатора.

Катализатор приготовляют из высококремнистого цеолита со связующими и другими компонентами, не налагающими никаких ограничений по их применению, хранению и утилизации. Отработанный катализатор совершенно безвреден и не представляет экологической опасности

Процесс Циклар

**Цель и назначение процесса Циклар**

Процесс Циклар обеспечивает превращение сжиженного нефтяного газа в смесь жидких ароматических углеводородов в одну стадию, проводится при температуре 4250 С и давлении 0,9 – 1 МПа.

**Гучигов в своей статье отмечает, что** для получения ароматических углеводородов из сжиженных нефтяных газов, которые являются доступным и дешевым сырьем [2]

Процесс «Циклар» предназначен для переработ ки сжиженных газов непосредственно в жидкие ароматические углеводороды за один проход.

**Теоретическая часть процесса Циклар**

Фирма British Petroleum, решая проблему транспортировки сжиженного нефтяного газа с нефтепромыслов, разработала дешевую технологию его переработки в смесь бензола, толуола и ксилолов, что серьезно облегчило транспортировку жидких продуктов в места их дальнейшей переработки. В последствии в технологии стали использовать катализаторы фирмы UOP, обеспечивающие более длительный межрегенерационный период. Этот технологический процесс получил название “Cyclar” [9].

Объемная скорость подачи жидкого сырья составляет 2 ч -1. В процессе используется цеолитный катализатор типа пентасил, модифицированный галлием[8]. В результате дегидрирования легких парафиновых углеводородов образуются олефины, олигомеризация которых приводит к образованию интермедиатов более высокой молекулярной массы, которые затем циклизуются в нафтеновые

углеводороды. На последней стадии происходит дегидрирование нафтеновых углеводородов с получением смеси ароматических изомеров.

Технология переработки легких парафинов в ароматические углеводороды и водород разработана фирмами British Petroleum и UOP в 1984 году. Процесс БП-ЮОП Циклар (BP-UOP Cyclar) представляет собой единственную в настоящее время промышленно реализованную технологию переработки пропана и бутана в нефтехимические марки бензола, толуола и ксилолов (БТК).

Первая промышленная установка процесса Циклар была построена в 1997 году и была рекомендована в эксплуатацию лишь в 2003 году в Саудовской Аравии. Основной особенностью данного процесса является сложность и повышенная стоимость, заключающаяся в использовании реактора с движущимся слоем катализатора, включающего систему рециркуляции катализатора, а также в применении системы непрерывной регенерации закоксованного катализатора. Наличие такой сложной конструкции реактора объяснятся невысокой стабильностью действия примененного цеолитсодержащего катализатора, что находит отражение в быстром падении выхода ароматических продуктов.

Для облегчения и удешевления технологии ароматизации необходимо реализовать ее в реакторах с неподвижным слоем катализатора. При создании эффективного катализатора для процесса ароматизации легких парафиновых углеводородов в неподвижном слое существуют три основные проблемы.

1.Дезактивация катализатора коксовыми отложениями.

2.Нежелательное образование метана и этана в результате крекинга или реакции гидрогенолиза.

3.Трудность закрепления модифицирующего гидродегидрирующего компонента необходимой дисперсности и в необходимом состоянии в активной кислотной матрице.

Заметное снижение коксообразования позволит повысить время межрегенерационного пробега, общий срок службы катализатора и перейти на стационарный слой катализатора. Уменьшение селективности по маршруту образования метана и этана позволит увеличить выход целевых продуктов, то есть эффективность процесса в целом. Закрепление модифицирующего элемента в дисперсном и активном состоянии позволит разработать высокоэффективный катализатор процесса ароматизации легких углеводородов.

Основными российскими разработками технологии переработки легких парафинов в ароматические углеводороды являются процесс Алканар (разработчик НПО «Грознефтехим»), процесс Алифар (разработчик НПО «Леннефтехим»), процесс ароматизации, разработанный ООО «САПР-Нефтехим».

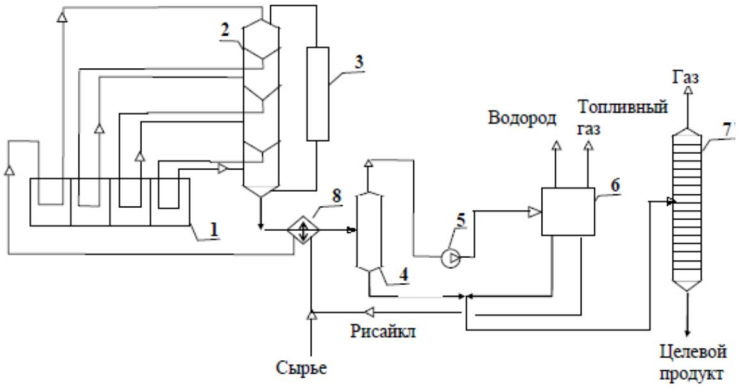
В процессе Циклар пропан и бутан превращаются в ароматические углеводороды с использованием специальной каталитической системы. Сначала парафиновые углеводороды дегидрируются сообразованием олефинов, последние реагируют друг с другом с образованием более длинных углеводородных цепей, которые затем в результате реакций превращаются в нафтены. Циклизация протекает в присутствии специального модифицированного цеолитного катализатора, содержащего инертное связующее с промотором на основе неблагородного металла. Получаемый в процессе жидкий продукт (концентрат бензола, толуола, ксилолов – БТК), практически не содержит парафинов и может использоваться в большинстве нефтехимических процессов после простой ректификации.

## Основное сырье, продукты процесса Циклар

Выбор сырья не оказывает решающего значения на содержание БТК в продукте. С помощью процесса Циклар можно получать ароматику не только из парафинов $C_3$. $C_4$, но и из $C_5$

Технология является срав нительно новой и позволяет расширить использование сжиженных газов для производства ценных ароматических соединений (бензол, толуол и ксилол), используемых в нефтехимической про мышленности. При эксплуатации установки в режиме низкого давления суммарный выход ароматических соединений возрастает с 61 % масс. для свежего сырья, состоящего полностью из пропана, до 66 % масс. — для бутанового сырья, с соответствую щим снижением количества вырабатываемого топливного газа. Для сырья, со стоящего из смеси пропана и бутана, вы ходы продуктов могут быть рассчитаны с помощью линейной интерполяции. Из бутанового сырья получают продукт, который содержит меньше бензола и боль ше ксилолов по сравнению с продуктом, полученным из пропана. Жидкий продукт, полученный как из пропанового, так и из бутанового сырья, содержит примерно 91 % бензола, толуола и ксилолов, 9 % тяжелых ароматических соединений.

**Принципиальная технологическая схема процесса Циклар**




1 – печь, 2 – реактор, 3 – регенератор, 4 – сепаратор, 5 – компрессор, 6 – секция разделения, 7 – ректификационная колонна, 8 – теплообменник.

Рисунок 3 – **Принципиальная технологическая схема процесса «Циклар».**

**Описание принципиальной схемы процесса Циклар**

Реакционная секция обеспечивает непрерывное образование ароматики и водорода из сжиженного нефтяного газа. Све-жее сырье смешивается с рисайклом и нагревается на входе в реактор ***2*** в рекуперационном тепло-обменнике ***8*** и печи ***1***. Сырье превращается в ароматику при пропускании через четыре секции реак-тора с промежуточным нагревом в печи ***1***. Реакторы с низким перепадом давления и радиальным потоком установлены друг над другом, что обеспечивает прохождение катализатора между секциями реактора. Реакция образования ароматики эндотермическая.

Реакционная смесь, уходящая с низа реактора, отдает свое тепло в рекуперационном теплообменнике ***8***, конденсируется и разделяется в сепараторе ***4***. Газ из сепаратора ***4*** компремируется в компрессоре ***5*** и подается в секцию разделения ***6***, где выделяется водород, топливный газ, рисайкл сме-шивается со свежим сырьем, а концентрат БТК совместно с жидкостью из сепаратора подается в рек-тификационную колонну ***7***. Сверху колонны ***7*** уходит газ, а целевой продукт БТК отбирается в виде кубовой жидкости.

**Вывод**

Проведя сравнительный анализ таких технологий как Цеориформинг, Арбен и Циклар можно сказать о том, что данные технологии являются конкурентоспособными по отношению к другим технологиям в качестве получения моторного топлива, высококачественного бензина при наименьших затратах. Понятие терминов, принципиальной технологической схемы, предназначение и методы многими авторами совпадают, различий практически нет.

**Список использованной литературы**

1.Научно-инженерный центр «Цеосит» Объединенного института катализа СО РАН, просп. Ак. Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, 630090

2.Гучигов М.Ш. Современные технологии производства компоненотов моторных топлив

3.Агентство научно-технической информации. Научно-техническая библиотека. Процесс Цеориформинг

4.Заец, Р.М. Использование современных интерактивных учебных программных комплексов в повышении квалмфмкации обслуживающего персонала в газоперерабатывающих и нефтехимичеких производств

5.Татаркина А.И. Превращение прямогонных бензинов газового конденсата на модифицированных цеолитных катализаторах.

6.Степанов, В.Г. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефтей и газовых конденсатов с применением процесса Цеоформинг

7.Козин В. Г., Солодова Н. Л., Башкирцева Н. Ю., Абдуллин А. И. Современные технологии производства компонентов моторных топлив. Казань, 2009.328 с.

8.Маликов, И.В. Каталитическая изомеризация углеводородов в присутствии носителей, модифицированных ионными жидкостями

Словарь глоссарий

| Термин | Определение | Термин | Определение |
|---|---|---|---|
| сырье | добытые полезные ископаемые и другие природные ресурсы, произведенные из них материалы,подлежащие дальнейшей переработке. | raw | extracted mineral resources and other natural resources produced from them the materials to be further processed |
| Октановое число | показатель, характеризующий детонационную стойкость топлива (способность топлива противостоять самовоспламенению при сжатии) для двигателей внутреннего сгорания. | antiknock rating | the index that characterizes the detonation resistance of the fuel (the ability of fuel to resist spontaneous combustion under compression) for internal combustion engines. |
| Ректификационная колонна | цилиндрический вертикальный сосуд постоянного или переменного сечения, оснащенный внутренними тепло- и массообменными устройствами и вспомогательными узлами[1], предназначенный для разделения жидких смесей на фракции, каждая из которых содержит вещества с близкой температурой кипения. | distillation column | vertical cylindrical vessel of constant or variable section, equipped with internal heat - and mass-transfer devices and auxiliary nodes[1], designed for the separation of liquid mixtures into fractions, each of which contains substances with close boiling points. |
| деструкция | общее назв. процессов, протекающих с разрывом хим. связей в макромолекулах и приводящих к уменьшению степени полимеризации или мол. массы полимера. | disrupture | General name. processes break chemical. relationships in macromolecules and lead to the decrease of the degree of polymerization or maul. weight of the polymer. |
| остаток | то та часть материала, вещества, продукта и т. п., которую не использовали, не израсходовали | diethylin | then the part material, substance, product, etc., which are not used, not spent |