

УДК 542.973:544.478-03:547.31/-39

СИНТЕЗ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ИЗ СО И Н₂ ЧЕРЕЗ ОКСИГЕНАТЫ

© 2015 г. Д. А. Ионин, Н. В. Колесниченко, З. М. Букина, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: nvk@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 01.10.2015 г.

Технология производства на цеолитах бензиновых фракций (синтетических углеводородов) из синтез-газа (СИ-газа) через стадию получения оксигенатов, разработанная ИНХС РАН, отличается от применяемой в классическом MTG-процессе компании “ExxonMobil” тем, что стадии получения оксигенатов и БФ интегрированы в один контур. В новой технологии в составе синтетических углеводородов в зависимости от отношения Н₂/СО в СИ-газе содержится от 6 до 27 мас. % ароматических углеводородов (бензол и дурол ≤ 2 мас. %). При использовании СИ-газа с Н₂/СО ≤ 3.5 в парогазовой смеси, поступающей на стадию получения бензиновых фракций, наблюдается повышенное содержание метанола (MeOH) и при исчерпывающей конверсии диметилового эфира (ДМЭ) отмечена неполная конверсия MeOH. С целью повышения степени вовлечения MeOH в процесс синтеза бензиновых фракций изучено влияние различных параметров на конверсию MeOH и ДМЭ. Показано, что изменение состава свежего СИ-газа оказывает более заметное влияние на конверсию MeOH, чем на конверсию ДМЭ в синтетические углеводороды и усиливается с увеличением массовой скорости подачи MeOH. Если в составе парогазовой смеси, поступающей из реактора получения оксигенатов на стадию получения бензиновых фракций, присутствует более 50 мас. % MeOH, то для повышения селективности по бензиновым фракциям синтез необходимо проводить при меньших значениях массовой скорости подачи оксигенатов, чем в случае, когда парогазовая смесь содержит только ДМЭ.

Ключевые слова: синтез-газ, оксигенаты, синтетические углеводороды, синтетическое топливо, бензиновые фракции, цеолитный катализатор.

DOI: 10.7868/S0028242115020112

Современные технологии превращения углеводородсодержащего сырья, в первую очередь угля, природного и попутного газа в жидкие углеводороды (GTL) находят все большее промышленное применение в производстве синтетической нефти, синтетических топлив и сырья для нефтехимии. Наряду со строительством предприятий, базирующихся на технологии синтеза Фишера–Тропша [1], в производстве базового компонента высокооктанового бензина реализуется процесс получения бензиновых фракций (бензина) из метанола “процесс MTG”, впервые разработанный фирмой “Mobil Oil Corp.” [2] Это процесс с последовательными стадиями, для проведения которых СИ-газ компримируют до 100 атм перед подачей в контур синтеза метанола, а затем уже сконденсированный метанол вновь испаряют и частично дегидратируют перед подачей в блок синтеза бензина. В результате получают БФ с октановым числом ОЧ 90–92 (по исслед. методу) и высоким, до 12 мас. %, содержанием олефинов. Данный процесс доведен до промышленного внедрения [3, 4].

Усовершенствованные технологии получения бензиновых фракций из СИ-газа разработаны ИНХС РАН [5] и компанией “Haldor Topsoe” (про-

цесс TIGAS) [6]. Они отличаются от классического MTG-процесса компании ExxonMobil тем, что все стадии получения оксигенатов и БФ интегрированы в один контур. Объединение в одном реакторе синтеза метанола и ДМЭ позволяет снизить рабочее давление на данной стадии до 50 атм практически без потерь по основным показателям процесса. В технологии ИНХС РАН для этой цели разработан специальный катализатор [7]. В технологии компании “Haldor Topsoe” при этом же давлении производится и СИ-газ [6], и бензин с ОЧИ 89–90. При этом содержание ароматических углеводородов в бензине достигает более 20%, в т.ч. дурола до 10%; для снижения концентрации последнего используют стадию гидрооблагораживания на металлооксидных катализаторах при 180°C. Наиболее предпочтительным состав СИ-газа по данному процессу является газ соотношения Н₂/СО ≤ 1.

В технологии ИНХС РАН содержание ароматических углеводородов в БФ может колебаться от 6 до 27 мас. и зависит от условий процесса и состава СИ-газа. Наблюдается невысокое содержание нежелательных компонентов (бензол, дурол ≤ 2 мас. %) и непредельных углеводородов (≤ 1 мас. %). Катали-

затор, разработанный для этого процесса, при непрерывной работе не теряет активность в течение 600 ч и имеет общий срок службы не менее 24 мес. Испытания осуществлены при переработке СИ-газа с отношением $H_2/CO \leq 1.8$. В случае использования в парогазовой смеси, поступающей в реактор получения бензинов, СИ-газа с отношением $H_2/CO \leq 3.5$, в продуктах наблюдается повышенное содержание метанола и при практически полной конверсии ДМЭ отмечена неполная конверсия MeOH.

С целью повышения степени вовлечения MeOH в процесс получения БФ из оксигенатов было изучено влияние различных параметров процесса на конверсию MeOH и ДМЭ в бензиновую фракцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конверсию ДМЭ и MeOH проводили в микропилотной проточно-циркуляционной установке высокого давления при температуре 340°C , давлении смеси до 10 МПа [8]. Ее основные узлы — реактор с двумя приемниками-сепараторами, узел смешения компонентов, циркуляционный насос и газовые часы.

Опыты проводили по следующей схеме: катализатор синтеза бензина после загрузки в реактор подвергали восстановлению в течение 2-х ч в токе водорода при давлении 0.1 МПа и температуре 380°C , после чего температуру снижали до рабочей 340°C и подавали оксигенаты. Синтез проводили в непрерывном режиме в течение 70–80 ч, меняя каждые 24 ч параметры процесса.

В ходе экспериментов непосредственно измеряли следующие технологические параметры: расход входящего и выходящего из реактора синтеза газа в л/ч, температуру в реакторе ($^\circ\text{C}$), давление в реакторе (МПа). Каждые 4 ч проводили анализ входящего и выходящего из реактора синтеза углеводородов газа, а из приемников-сепараторов снимали жидкие продукты реакции, измеряли объем водного и органического слоя. Принятая методика испытаний активности позволяет контролировать стабильность работы катализатора в течение всего периода испытаний. По окончании испытаний определяли массу и объем водного и органического слоев жидкого продукта синтеза.

В результате синтеза углеводородов из оксигенатов образуется набор продуктов, включающий газообразные и БФ, реакционную воду.

Отходящие из реактора газы помимо входящих и непрореагировавших компонентов СИ-газа, содержат легкие углеводороды C_1 – C_4 , а также небольшие количества углеводородов (УВ) C_5 – C_7 . Анализ сдуваемого газа проводили на хроматографе Chrom-5 с использованием комбинированной набивной колонки с сорбентом Полисорб-1, модифицированным Carbowax-3000 в режиме програм-

мированного подъема температуры колонки от 50 до 180°C ; детектор ПИД. Точность определения концентрации отдельных компонентов газовой смеси не ниже 5 отн. %.

Содержание CO, CO_2 и CH_4 в исходном и отходящем газах определяли на колонке, заполненной активированным углем (СТК). Анализ проводили на хроматографе Кристалл-2000М, детектор — катарометр. Содержание метанола и воды в газе, а также метанола в воде определяли на колонке Poragras при температуре 90°C . Точность определения — не ниже 5 отн. %.

Анализ БФ проводили на хроматографе “Кристаллюкс 4000М” с ПИД на капиллярной колонке Petrocol ($100\text{ м} \times 0.325 \times 0.5\text{ мкм}$) в режиме программирования температуры (35 – 250°C , скорость нагрева $2^\circ/\text{мин}$), газ-носитель — гелий (скорость — 2 мл/мин). Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin. По результатам экспериментов проводили расчет конверсии оксигенатов и селективности по жидким углеводородам.

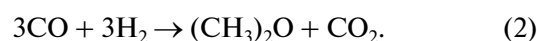
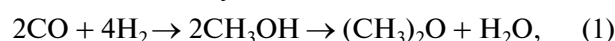
Общее количество углеводородов вычисляли для всего времени испытаний по результатам анализа газообразных и жидких углеводородов. Их количество в газовой фазе рассчитывали, суммируя индивидуально определяемые углеводороды (для метана, этана и этилена) и группы углеводородов C_3 – C_7 .

В качестве катализатора был использован цинк-палладиевый цеолитсодержащий катализатор для процесса получения высокооктанового бензина из СИ-газа через ДМЭ, приготовленный на основе цеолита NH_4 -ZSM-5 (производство ОАО “АЗК и ОС”) [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведен состав БФ, полученных при работе в двухреакторной установке в проточно-циркуляционном режиме, с использованием на стадии получения оксигенатов СИ-газа различного состава. СИ-газ с отношением $H_2/CO = 3.5$ соответствует составу газа, получаемого паровым риформингом метана [10].

В зависимости от состава СИ-газа, поступающего в реактор синтеза ДМЭ, образованию ДМЭ сопутствует образование воды или CO_2 ; при этом при повышенном содержании водорода в исходной смеси наблюдается увеличение выхода метанола:



Как видно из табл. 1, использование СИ-газа с отношением $H_2/CO = 3.5$ позволяет не только практически полностью подавить нежелательную реакцию образования CO_2 , но и повысить выход

Таблица 1. Синтез жидких углеводородов из синтез-газа разного состава через оксигенаты* ($T = 340^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа, подача свежего синтез-газа 30 л/ч, сдвиг 10 л/час, катализатор стадии получения оксигенатов – медь-цинк-хромовый [9], катализатор стадии получения бензина – цинк-палладиевый)

$(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$	СО ₂ в прод. реакции, об. %	Селективность (S), мас. %		Состав БФ, мас. %			
		газ	бензин	изо-парафины	n-парафины	цикло-парафины	ароматич. УВ
3.5 (паровой риформинг СН ₄)	отсутст.	76	24	77.7	9.2	7.0	6.1
1.7 (парциальное окисление СН ₄)	12–13	25	75	71.8	10.8	7.6	9.8

* Данные получены в едином проточно-циркуляционном режиме работы двухмодульного реакционного узла.

Таблица 2. Влияние содержания метанола на конверсию диметилового эфира ($T = 340^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа, сдвиг 5 л/ч, общее содержание оксигенатов в парогазовой смеси 20 об. %). Состав синтез-газа, об. %: N₂ – 4, СО – 20, СО₂ – 3, Н₂ – 73

№ пп	Содержание MeOH в смеси с ДМЭ, мас. %	Суммарная $W_{\text{DMЭ и MeOH}}$, ч ⁻¹	Суммарная конверсия оксигенатов, %	S по бензину, %	Состав БФ, мас. %	
					изо-парафины	ароматические УВ
1	0	2.7	97	79	71	8
2		5.3	95	81	68	14
3	20	2.7	96	76	73	12
4		5.3	93	74	62	19
5	50	2.7	95	72	67	16
6		5.3	93	69	64	19
7	100	2.7	96	64	66	20
8		5.3	92	60	65	22

изо-парафинов, а также резко снизить содержание ароматических углеводородов. Такую углеводородную смесь можно рассматривать как аналог легкой нефти или газового конденсата (ГК) и она может быть использована для закачки в нефтепровод в качестве продукта переработки попутного нефтяного газа.

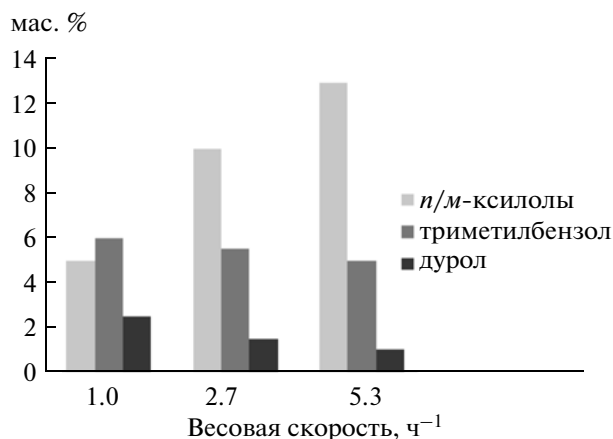
Однако при таком соотношении Н₂/СО наблюдается невысокая селективность по БФ. Селективность по бензину снизилась с 75 до 24 мас. %. Одновременно на стадии получения оксигенатов наблюдается повышенное образование MeOH. При этом имеет место неполная его конверсия на стадии получения бензина, вследствие чего большая часть его остается в водном слое жидкого продукта.

Высокий выход метанола при использовании СИ-газа с повышенным отношением Н₂/СО на первой стадии обусловлен, вероятнее всего, преимущественным протеканием реакции согласно вышеприведенному уравнению 1. Низкие значения селективности по бензину на второй стадии могут быть вызваны влиянием разных факторов, в частности высоким содержанием воды и/или метанола в парогазовой смеси после реактора синтеза ДМЭ, низкой концентрацией СО и высокой концентрацией водорода в циркулирующем газе. По-

ниженная конверсия метанола, по-видимому, связана с недостаточным временем контакта и влиянием высокого содержания воды в циркулирующем газе.

Было исследовано влияние содержания метанола в парогазовой смеси, поступающей на стадию синтеза бензина, на конверсию ДМЭ, а также на выход и состав БФ. Эксперименты проводили на автономной микропилотной установке синтеза бензина с циркуляционным контуром, используя в качестве сырья ДМЭ, MeOH, смесь ДМЭ/MeOH в различном соотношении и СИ-газ с отношением Н₂/СО ≥ 3.5 в качестве сопутствующего газа. Исследования проводили при массовой скорости подачи оксигенатов (ДМЭ и/или MeOH) 2.7 и 5.3 ч⁻¹. Полученные данные представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, повышение содержания MeOH в исходной смеси до 20 мас. % незначительно влияет на конверсию оксигенатов, но заметно влияет на селективность образования и состав БФ. С увеличением содержания MeOH более 20 мас. % в смеси происходит существенное снижение селективности по БФ; при этом наблюдается повышение доли ароматических соединений и снижение содержания изо-парафинов. Для обеспечения селективности по БФ не менее 75 мас. % содержание



Влияние массовой скорости подачи смеси ДМЭ – МеОН (соотношение 1/1) на распределение алкилбензолов (условия см. в табл. 2).

МеОН в парогазовой смеси, поступающей на вход реактора синтеза углеводов, должно быть менее 50 мас. %.

Важно отметить, что, если содержание ароматических соединений в БФ меняется незначительно с увеличением времени контакта (уменьшением массовой скорости оксигенатов), то распределение метилзамещенных бензолов существенно зависит от времени контакта (рисунок). Повышение массовой нагрузки оксигенатов приводит также к снижению нежелательного побочного продукта – дурола.

Существенное влияние на селективность образования БФ может оказывать концентрация СО в циркулирующем газе. В ранее проведенных исследованиях было показано, что с увеличением содержания в циркуляционном газе СО селективность по БФ возрастала. При суммарном содержании СО и СО₂ в циркулирующем газе ниже 5 об. % равновесие МеОН–ДМЭ смещается в сторону образова-

ния МеОН [11] как в условиях синтеза ДМЭ, так и в условиях синтеза БФ.

Поскольку при работе в двухреакторной установки в реактор синтеза бензина из реактора синтеза оксигенатов поступает смесь, содержащая как ДМЭ, так и метанол, то были проведены исследования по влиянию разного состава СИ-газа на конверсию как ДМЭ, так и метанола. Полученные данные представлены в табл. 3 и табл. 4.

Как видно из табл. 3 с увеличением доли водорода в СИ-газе конверсия ДМЭ практически не меняется, но при этом существенно меняется селективность образования и состав БФ: уменьшается содержание ароматических УВ и повышается содержание *изо*-парафинов. Высокое парциальное давление водорода, по всей видимости, способствует гидрированию образовавшихся в результате первичных реакций олигомеров олефинов *изо*-строения с образованием *изо*-алканов и препятствует дальнейшему образованию ароматических углеводородов. Изменение массовой скорости подачи ДМЭ практически в два раза приводит к увеличению селективности образования БФ, но не оказывает существенного влияния на состав получаемых углеводородов.

В отличие от конверсии ДМЭ при конверсии МеОН (табл. 4) с повышением концентрации водорода в составе СИ-газа наблюдается снижение селективности по БФ, но при этом их состав практически не меняется. Особенно значительно изменяется образование БФ при конверсии МеОН в атмосфере водорода. В этом случае с повышением массовой скорости подачи МеОН резко снижается селективность по бензину, наблюдается рост образования газообразных углеводородов С₁–С₄ с высоким содержанием метана.

Согласно литературным данным [12], образование метана в условиях реакции может происходить за счет гидридного переноса между метоксичасти-

Таблица 3. Влияние состава синтез-газа на конверсию ДМЭ, селективность образования и состав БФ. Конверсия ДМЭ 97–99.8%. ($T = 340^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа, сдвиг 5 л/ч)

№ пп	$W_{\text{ДМЭ}}, \text{ч}^{-1}$	Состав свежего синтез-газа, об. %				$S_{\text{по бензину}}, \text{мас. \%}$	Состав БФ, мас. %			
		N ₂	СО	СО ₂	H ₂		<i>изо</i> -парафины	<i>n</i> -парафины	цикл. парафины	ароматич. УВ (дурол)
1	2.7	6	34	3	57	80	57	7	7	29 (1.5)
2	1.3	4	20	3	73	72	71	11	11	7 (0.4)
3	2.7	4	20	3	73	78	71	11	10	8 (0.5)
4	5.3	4	20	3	73	81	68	9	9	14 (0.8)
5	1.3	0	0	0	100	51	75	10	8	7 (0.3)
6	2.7	0	0	0	100	62	73	11	7	8 (0.2)

Таблица 4. Влияние состава синтез-газа на конверсию метанола ($T = 340^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа, сдув 5 л/ч)

№ пп	W_{MeOH} , ч ⁻¹	Состав свежего синтез-газа, об. %				S по бензину, %	Состав БФ, %				
		N ₂	CO	CO ₂	H ₂		изо-парафины	n-парафины	циклич. парафины	ароматич. УВ	дурол
1	1.6	4	33	3	60	72	56	7	10	24	1.4
2	3.2	4	33	3	60	68	55	6	6	28	0.9
3	1.6	4	20	3	73	69	67	8	6	18	0.7
4	3.2	4	20	3	73	64	66	7	6	21	0.5
5	1.6	0	0	0	100	46	72	11	9	8	0.4
6	3.2	0	0	0	100	18	70	11	9	9	0.2

Таблица 5. Влияние состава сопутствующего газа на селективность по БФ в превращении смеси MeOH–DMЭ–вода (соотношение DMЭ–H₂O–MeOH в мас. %: 50–32–18; $T = 340^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа, отдув 5 л/ч)

№ пп	Состав свежего синтез-газа, об. %				$W_{\text{DMЭ и MeOH}}$, ч ⁻¹	W_{MeOH} , ч ⁻¹	S по бензину, мас. %	Состав БФ, мас. %			
	N ₂	CO	CO ₂	H ₂				изо-парафины	n-парафины	циклич. парафины	ароматич. УВ
1	4	20	3	73	3.9	1.6	79	67	8	10	15
2	0	0	0	100	3.9	1.6	78	72	8	8	12
3	0	0	0	100	7.8	3.2	15	70	9	7	14

пами и MeOH (схема 1), а также за счет деметилирования метилзамещенных бензолов или даже кокса (схема 2).

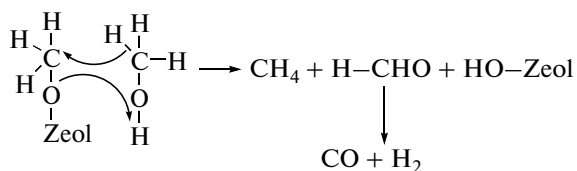


Схема 1. Образование метана.

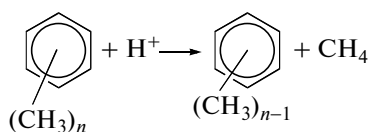


Схема 2. Деметилирование бензолов.

Если рассматривать деметилирование метилзамещенных бензолов в качестве пути образования метана, то с увеличением времени контакта распределение алкилзамещенных бензолов смешалось бы в сторону ди- и триметилбензолов. Однако реальная картина (см. рисунок) показывает, что увеличение времени контакта смещает распределение ароматических продуктов в сторону образования дуrolа.

На основании полученных результатов можно сказать, что при работе на совмещенной установке

получения БФ изменение состава свежего СИ-газа, поступающего на стадию получения оксигенатов, оказывает более заметное влияние на конверсию метанола, чем на конверсию DMЭ в бензиновую фракцию. При этом это влияние усиливается при более высоком значении массовой скорости подачи метанола.

Поскольку в реактор синтеза бензина из реактора синтеза оксигенатов поступает смесь, содержащая не только DMЭ, MeOH, но и воду, то были проведены исследования по влиянию разного состава циркулирующего газа на конверсию тройной смеси MeOH–вода–DMЭ, которая аналогична по составу реальной смеси, образующейся в реакторе синтеза оксигенатов при работе в двухреакторной установке в проточно-циркуляционном режиме, и использованы два состава циркулирующего газа – СИ-газ (состава в об. %: N₂ – 4, CO – 20, CO₂ – 3, H₂ – 73) и водород. Результаты представлены в табл. 5. Из таблицы видно, что в присутствии смеси MeOH–DMЭ–вода при пониженной массовой скорости подачи MeOH, равной 1.6 ч⁻¹, наблюдается высокая селективность по БФ (78–79%), которая остается высокой независимо от состава сопутствующего газа.

Таким образом, при работе в двухреакторной установке в проточно-циркуляционном режиме с использованием СИ-газа с высоким отношением

H_2/CO возможно получение БФ (легкой нефти) с низким содержанием ароматических углеводородов, приемлемой для закачки в магистральный нефтепровод. При этом, если в составе парогазовой смеси, поступающей из реактора получения оксигенатов на стадию получения бензиновых фракций, присутствует $MeOH$ более 50 мас. %, то для повышения селективности по БФ необходимо синтез проводить при меньших значениях массовой скорости подачи оксигенатов, чем в случае, когда парогазовая смесь содержит только ДМЭ.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60714X0025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bell A.T.* // Catal. Rev. 1981. V. 23. P. 203.
2. *Mills G.A.* // Chem. Techn. 1977. P. 418.
3. *Мастепанов А.М.* // Нефтегазовая вертикаль. 2008. № 3. С. 23.
4. *Cho W., Ju W.S., Lee S.H., Kim B.J., Lee K.J., Yan B.Y., Baek Y.S.* Development of KOGAS DME Process // Proc. of 2nd Asian DME Conference. September 18–20. 2005. Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China.
5. *Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А., Графова Г.М., Лин Г.И.* // Патент РФ № 2442767. 2010.
6. *Hansen J.B., Voss B., Joensen F., Sigurdardottir I.D.* Large scale manufacture of dimethyl ether – a new alternative diesel fuel from natural gas // SAE Paper 950063. 1995.
7. *Сливинский Е.В., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Розовский А.Я., Лин Г.И., Колбановский Ю.А., Платэ Н.А.* // Патент РФ № 2248341. 2005.
8. *Китаев Л.Е., Букина З.М., Ющенко В.В., Ионин Д.А., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 3. С. 396.
9. *Розовский А.Я., Лин Г.И., Соболевский В.С.* // Патент РФ № 2218988. 2002.
10. *Маркова Н.А., Колесниченко Н.В., Ионин Д.А., Букина З.М., Кулумбегов Р.В., Хаджиев С.Н.* // Экологич. вестник России. 2012. № 1. С. 28.
11. *Розовский А.Я.* Диметиловый эфир – дизельное топливо XXI века // Международная школа “Инженерно-химическая наука для передовых технологий”. Тр. третьей сессии. Казань. РФ. 1997. С. 110.
12. *Fougerit J.M., Gnep N.S., Guisnet M.* // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V. 29. P. 79.