

Казанский Федеральный Университет

Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов¹

Kazan Federal University,

Department of high-viscosity oils and natural bitumen

**Учебное пособие. Серия: Процессы и аппараты нефте- и газохимической
переработки.**

Изомеризация углеводородного сырья

Study guide. Series: Processes and devices of oil and gas chemical processing.

Isomerization of hydrocarbon raw materials

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich¹

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich²

Валиев Динар Зиннурович, Valiev Dinar Zinnurovich³

кандидат технических наук,

доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов¹,

доктор технических наук, профессор,

заведующий кафедрой технологии нефти, газа и углеродных материалов²

старший преподаватель кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов³

Казань, Россия

УДК 665.656.2. Шифр научной специальности ВАК: 1.4.12. «Нефтехимия»

kemalov@mail.ru, alim.kemalov@mail.ru, valievdz@bk.ru

Аннотация: В данной работе рассмотрен процесс изомеризации углеводородного сырья. Цель изомеризационных процессов в нефтепереработке - повышение октанового числа нефтяных фракций путем превращения парафинов нормального строения в их изомеры, имеющие более высокое октановое число. Сырьём процесса изомеризации служат лёгкие прямогонные фракции, продукцией – изомеризат, который направляется на смешение с катализатами риформинга и каталитического крекинга. Изомеризат процесса содержит смесь легкокипящих высокооктановых парафиновых углеводородов, при компаундировании с риформентом снижает долю ароматических углеводородов (в том числе и бензола), увеличивает октановую характеристику лёгкой части автобензинов, улучшает фракционный состав товарных бензинов.

Annotation: In this paper, the process of isomerization of hydrocarbon raw materials is considered. The purpose of isomerization processes in oil refining is to increase the octane number of petroleum fractions by converting paraffins of normal structure into their isomers having a higher octane number. The raw materials of the isomerization process are light straight-run fractions, the products are isomerizate, which is sent for mixing with reforming and catalytic cracking catalysts. The isomerization process contains a mixture of low-boiling high-octane paraffin hydrocarbons, when compounded with reformat reduces the proportion of aromatic hydrocarbons (including benzene), increases the octane characteristic of the light part of gasoline, improves the fractional composition of commercial gasoline

Ключевые слова: легкие прямогонные фракции, смесь легкокипящих высокооктановых парафиновых углеводородов, риформат, изомеризация, катализаторы, ароматические углеводороды, схемы процесса

Keywords: light straight-run fractions, a mixture of low-boiling high-octane paraffin hydrocarbons, reformat, isomerization, catalysts, aromatic hydrocarbons, process diagrams

СТРУКТУРА ПРАКТИКУМА (STRUCTURE OF THE WORKSHOP)

I часть. Теоретическая часть практикума. Описание технологического процесса.

1. Название процесса.
2. Цель процесса.
3. Основные продукты и полупродукты процесса, привести таблицу с требованиями ГОСТ / ТУ / EN / ASTM.
4. Режим процесса (температура, продолжительность, циркуляция катализатора, тип катализатора, парциальное давление и тд.).
5. Состав сырья, продукта.
6. Основные превращения и химизм протекающих реакций.
7. Основные продукты реакций процесса.
Физико - химические свойства (таблица).
8. Материальный и тепловой балансы
(таблица - литературные данные / результат индивидуального расчета).
9. Экономическое обоснование процесса - лит данные.
10. Автоматизация процесса.
11. Принципиальная технологическая схема.
12. Нефтегазовые компании, в которых применим данный процесс.

II часть. Согласно индивидуального варианта нефти, ее состава и характеристик провести поверочный расчет технологического процесса, основываясь на примере расчета.

III часть. Термины и определения, неизвестные характеристики представить в терминологическом словаре (русский язык / английский язык / Национальный родной язык общения).

IV часть. Составление перечня достигнутых инженерно – технологических нефтегазовых профессиональных компетенций, реализуемых при разработке и решения практикума.

V часть. Опубликование результатов практикума в научно – техническом журнале кафедры ВВН и ПБ – «Технологии энергоносителей и углеродных материалов».

ВВЕДЕНИЕ (INTRODUCTION)

Цель изомеризационных процессов в нефтепереработке - улучшение антидетонационных свойств авиационных и автомобильных бензинов. В нефтеперерабатывающей промышленности их начали применять для получения изобутана из *n*-бутана. Изобутан далее алкилировали бутиленами и в результате получали 2,2,4-триметилпентан (изооктан). Рост производства автомобильных бензинов и все возрастающие требования к его антидетонационным свойствам потребовали значительного увеличения мощностей каталитического риформинга бензиновых фракций 80-180°C. В результате, как показано выше, получается высокооктановый компонент с большим содержанием ароматических углеводородов. В высококачественных автомобильных бензинах АИ-93 и АИ-98 должно содержаться от 25 до 45% изопарафиновых углеводородов, которые получают в процессах алкилирования и изомеризации. Добавление их к высокоароматизированным компонентам бензина каталитического крекинга и риформинга позволяет улучшить эксплуатационные свойства указанных бензинов. Поэтому с увеличением производства бензинов АИ-93 и АИ-98 необходимо наращивать мощности этих производств.

Цель изомеризационных процессов в нефтепереработке - повышение октанового числа нефтяных фракций путем превращения парафинов нормального строения в их изомеры, имеющие более высокое октановое число. Сырьём являются лёгкие прямогонные фракции, продукцией – изомеризат, который направляется на смешение с катализатами риформинга и каталитического крекинга. Изомеризат, содержащий смесь легкокипящих высокооктановых парафиновых углеводородов, при компаундировании с риформатом снижает долю ароматических углеводородов (в том числе и бензола), увеличивает октановую характеристику лёгкой части автобензинов, улучшает фракционный состав товарных бензинов. Применение изомеризата в качестве компонента товарного топлива также благоприятно влияет на экологические характеристики автомобильных бензинов. По технико – экономическим показателям, процесс изомеризации лёгких бензиновых фракций

является высокорентабельным. В настоящее время товарные бензины доводят до необходимого октанового числа добавлением монометиланилина (ММА) и метил-третбутилового эфира (МТБЭ). Чтобы уменьшить использование присадок, повышающих октановые числа автобензинов, следует использовать как компонент товарного бензина продукт каталитической изомеризации фракции $C_5 - C_6$, применение которого в качестве компонента автомобильного топлива повышает октановое число, в отличие от прямогонного бензина (парафиновых углеводородов). Поэтому, производство автобензинов в России в последнее время характеризуется увеличением доли неэтилированных высокооктановых бензинов с ИОЧ 92 пункта и выше, получаемых на различных установках, в том числе и установках каталитической изомеризации. Большинство российских НПЗ топливного направления не имеют мощностей по каталитическому крекингу и пиролизу, а соответственно и сырья для процессов алкилирования, полимеризации и производства эфиров. По этой причине для них процесс изомеризации пентан-гексановых фракций является наиболее перспективным способом как для повышения октанового числа выпускаемых бензинов в целом, так и для повышения их качества. На данный момент только чуть более чем на половине крупных российских нефтеперерабатывающих заводов существуют установки по производству изомеризата. А это значит, что рынок изомеризата в ближайшие годы будет только расти. В мире существует множество различных схем получения изомеризата. Самыми распространенными являются схемы с рециклами, которые позволяют получать продукты с высокими октановыми числами – порядка 89-91 пунктов по исследовательскому методу. Главным недостатком таких схем является наличие рецикла. Из-за него увеличиваются энергетические затраты на проведение процесса изомеризации. Одним из новых вариантов, появившемся в последние годы, является проведение процесса в сложной совмещённой колонне реакционно-ректификационного типа.

Благодаря такому аппаратурному оформлению процесса изомеризации удаётся снизить энергетические затраты и сохранить качество продукции на высоком уровне.

В настоящее время товарные бензины доводят до необходимого октанового числа добавлением монометиланилина (ММА) и метил-третбутилового эфира (МТБЭ). Чтобы уменьшить использование присадок, повышающих октановые числа автобензинов, следует использовать как компонент товарного бензина продукт каталитической изомеризации фракции $C_5 - C_6$, применение которого в качестве компонента автомобильного топлива повышает октановое число, в отличие от прямогонного бензина (парафиновых углеводородов). Поэтому, производство автобензинов в России в последнее время характеризуется увеличением доли неэтилированных высокооктановых бензинов с ИОЧ 92 пункта и выше, получаемых на различных установках, в том числе и установках каталитической изомеризации.

Большинство российских НПЗ топливного направления не имеют мощностей по каталитическому крекингу и пиролизу, а соответственно и сырья для процессов алкилирования, полимеризации и производства эфиров. По этой причине для них процесс изомеризации пентан-гексановых фракций является наиболее перспективным способом как для повышения октанового числа выпускаемых бензинов в целом, так и для повышения их качества.

Изомеризат, содержащий смесь легкокипящих высокооктановых парафиновых углеводородов, при компаундировании с риформатом снижает долю ароматических углеводородов (в том числе и бензола), увеличивает октановую характеристику лёгкой части автобензинов, улучшает фракционный состав товарных бензинов.

Применение изомеризата в качестве компонента товарного топлива также благоприятно влияет на экологические характеристики автомобильных бензинов. Кроме того, по технико-экономическим показателям, процесс изомеризации лёгких бензиновых фракций является высокорентабельным

1. Теоретические основы процесса изомеризации

Процесс изомеризации парафиновых углеводородов предназначен для повышения октанового числа пентан-гексановых фракций бензинов, выкипающих до 70°C, и получения индивидуальных парафиновых углеводородов - изобутана и изопентана - из *n*-бутана и *n*-пентана с целью увеличения ресурсов сырья при синтезе изопренового каучука, для процесса алкилирования и получения изобутилена при синтезе метил-трет-бутилового эфира. Изопентаны и изогексаны используются как компоненты автомобильного бензина. Цель изомеризационных процессов в нефтепереработке - улучшение антидетонационных свойств авиационных и автомобильных бензинов. В нефтеперерабатывающей промышленности их начали применять для получения изобутана из *n*-бутана. Изобутан далее алкилировали бутиленами и в результате получали 2,2,4-триметилпентан (изооктан). Рост производства автомобильных бензинов и все возрастающие требования к его антидетонационным свойствам потребовали значительного увеличения мощностей каталитического риформинга бензиновых фракций 80-180°C. В результате, как показано выше, получается высокооктановый компонент с большим содержанием ароматических углеводородов. Получают углеводороды со сравнительно высоким октановым числом изостроения. При изомеризации пентановой фракции получают продукт с более высоким октановым числом. Изомеризация *n*-пентана представляет интерес не только для нефтеперерабатывающей, но и для нефтехимической промышленности, так как изопентан дегидрированием можно превратить в изопрен - сырье для каучука. Таким образом, изомеризация может служить как для производства высокооктановых бензинов, так и для получения ценных синтетических каучуков. Высокая детонационная стойкость и высокая испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C₅-C₆ делают их исключительно ценными компонентами высокосортных бензинов. Особенно высоки октановые числа смешения (по исследовательскому методу) изомеризатов с ароматизированными компонентами. Если принять октановое число продукта изомеризации фракций углеводородов C₅-C₆ за 98, то в

указанных смесях оно возрастает до 103-104. По этому показателю изомеризат лишь незначительно уступает продукту алкилирования изобутана бутиленами.

Большая ценность процесса изомеризации заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты - фракция н. к. - 62°C и рафинаты каталитического риформинга. В этом сырье содержится в основном пентановая и гексановая фракции. Это сырье, а также фракции C₅ и C₆, получаемые с ГФУ, и ЦГФУ, изомеризуются в среде водорода в присутствии катализатора. Получают углеводороды со сравнительно высоким октановым числом изостроения. При изомеризации пентановой фракции получают продукт с более высоким октановым числом. Изомеризация н-пентана представляет интерес не только для нефтеперерабатывающей, но и для нефтехимической промышленности, так как изопентан дегидрированием можно превратить в изопрен - сырье для каучука.

Изомеризация может служить как для производства высокооктановых бензинов, так и для получения ценных синтетических каучуков. Высокая детонационная стойкость и высокая испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C₅-C₆ делают их исключительно ценными компонентами высокосортных бензинов. Особенно высоки октановые числа смешения (по исследовательскому методу) изомеризатов с ароматизированными компонентами. Если принять октановое число продукта изомеризации фракций углеводородов C₅-C₆ за 98, то в указанных смесях оно возрастает до 103-104. По этому показателю изомеризат лишь незначительно уступает продукту алкилирования изобутана бутиленами.

Изомеризация — это превращение одного изомера в другой. Изомеризация приводит к получению соединения с иным расположением атомов или групп, но при этом не происходит изменение состава и молекулярной массы соединения. В литературе изомеризацию часто называют перегруппировкой. 1). Данный процесс несколько напоминает каталитический риформинг, с той разницей, что здесь происходит только превращение парафинов в изопарафины. При этом установка изомеризации бутана построена с иной целью, чем установки изомеризации парафинов C₅ и C₆. В настоящее время требования к качеству

автомобильных бензинов ужесточились в связи с борьбой за сохранение окружающей среды. Чтобы ограничить вредные выбросы в атмосферу, необходимо снизить содержание ароматических углеводородов в бензинах и отказаться от добавления тетраэтилсвинца, применение которого не только затрудняет дожиг выхлопных газов на платиновых катализаторах, но и подвергает большой опасности человеческое здоровье и саму жизнь. Наряду с этим большое внимание уделяется эксплуатационным характеристикам автобензинов, требованиям которых отвечают так называемые «реформулированные» (компаундированные) бензины. Базовыми компонентами таких автобензинов являются: бензины каталитического риформинга, крекинга, алкилбензин и изомеризаты лёгких (пентан-гексановых) бензиновых фракций.

В настоящее время требования к качеству автомобильных бензинов ужесточились в связи с борьбой за сохранение окружающей среды. Чтобы ограничить вредные выбросы в атмосферу, необходимо снизить содержание ароматических углеводородов в бензинах и отказаться от добавления тетраэтилсвинца, применение которого не только затрудняет дожиг выхлопных газов на платиновых катализаторах, но и подвергает большой опасности человеческое здоровье и саму жизнь. Наряду с этим большое внимание уделяется эксплуатационным характеристикам автобензинов, требованиям которых отвечают так называемые «реформулированные» (компаундированные) бензины. Базовыми компонентами таких автобензинов являются: бензины каталитического риформинга, крекинга, алкилбензин и изомеризаты лёгких (пентан-гексановых) бензиновых фракций. Потребность в изомеризате, как компоненте автомобильных бензинов, постоянно увеличивается. В связи с принятием нового технического регламента на территории Российской Федерации, ужесточающего экологические требования к автомобильным бензинам, включая ограничения по содержанию ароматических соединений и, в частности, бензола.

По этим причинам возникает необходимость строительства новых установок изомеризации.

В высококачественных автомобильных бензинах АИ-93 и АИ-98 должно содержаться от 25 до 45% изопарафиновых углеводородов, которые получают в процессах алкилирования и изомеризации. Добавление их к высокоароматизированным компонентам бензина каталитического крекинга и риформинга позволяет улучшить эксплуатационные свойства указанных бензинов. Поэтому с увеличением производства бензинов АИ-93 и АИ-98 необходимо наращивать мощности этих производств.

Большая ценность процесса изомеризации заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты - фракция н. к. - 62°C и рафинаты каталитического риформинга. В этом сырье содержится в основном пентановая и гексановая фракции. Это сырье, а также фракции С5 и С6, получаемые с ГФУ, и ЦГФУ, изомеризуются в среде водорода в присутствии катализатора.

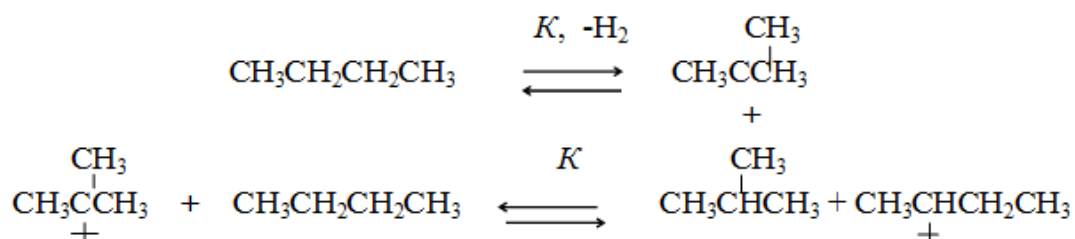
Процесс изомеризации парафиновых углеводородов предназначен для повышения октанового числа пентан-гексановых фракций бензинов, выкипающих до 70°C, и получения индивидуальных парафиновых углеводородов - изобутана и изопентана - из *n*-бутана и *n*-пентана с целью увеличения ресурсов сырья при синтезе изопренового каучука, для процесса алкилирования и получения изобутилена при синтезе метил-трет-бутилового эфира. Изопентаны и изогексаны используются как компоненты автомобильного бензина.

Реакции изомеризации, являясь равновесными, происходят без изменения объёма, поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры. Низкие температуры благоприятствуют образованию изопарафиновых углеводородов и получению смесей углеводородов с высокими октановыми числами. Изомеризация протекает с небольшим экзотермическим эффектом - от 2 до 20 кДж/моль; теплота изомеризации мало изменяется с температурой. При расчёте равновесных составов по значениям констант равновесия учитывают лишь наиболее вероятно образующиеся изомеры. Например, в продуктах изомеризации *n*-пентана на всех катализаторах из трёх теоретически возможных изомеров были обнаружены только *n*-пентан и изопентан.

Изомеризация парафиновых углеводородов сопровождаются побочными реакциями крекинга и диспропорционирования; для подавления этих реакций и

поддержания активности катализатора на постоянном уровне процесс проводится при давлении водорода 2-4 МПа и циркуляции водородсодержащего газа. Кинетика и механизм реакции зависят от типа катализатора и условий проведения реакции. Процессы изомеризации на катализаторах, содержащих металлы VIII группы, происходит по следующим основным схемам.

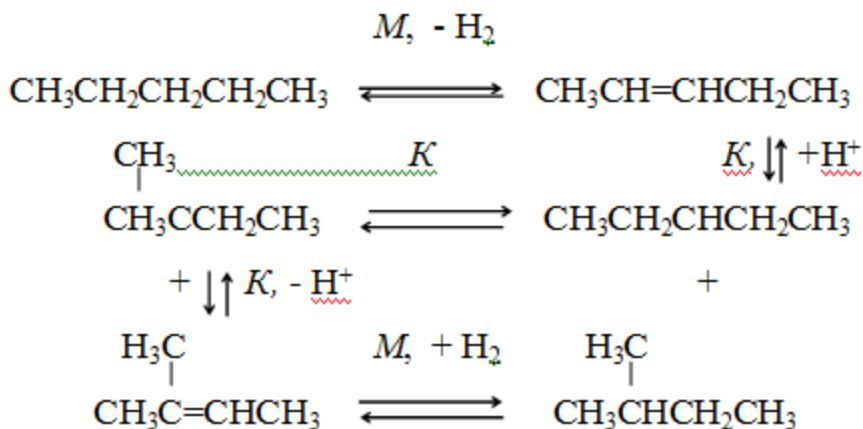
На катализаторах с сильной кислотностью носителя изомеризация протекает на кислотных центрах, а роль металла сводится к ограничению образования кокса и предохранению от дезактивации кислотных центров, благодаря процессам образования более активного атомарного водорода в зоне каталитической конверсии. Примером может служить изомеризация парафиновых углеводородов на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном хлором:



где К - кислотные центры.

На катализаторах с низкой кислотностью носителя изомеризация происходит на металлических центрах и механизм реакции зависит от размера кристаллита металла. При этом увеличением размера кристаллита замедляет стадию внутренней диффузии атомарного водорода и смещает механизм в область бифункционального катализа (вариант 3). Напротив, уменьшение размера кристаллита приводит к ускорению стадии внутренней диффузии атомарного водорода и смещает механизм в сторону низкоскоростного катализа по варианту 1.

3. На бифункциональных катализаторах механизм реакции отвечает схеме, отвечающей сбалансированности скоростей различных процессов:



где М - металлические центры, К - кислотные центры.

Современные промышленные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов являются каталитическими бифункциональными системами металл - носитель. В качестве металлического компонента катализатора используются платина или палладий, в качестве носителя - фторированную или хлорированную окись алюминий, аморфные или кристаллические алюмосиликаты. Механизм действия и условия работы катализатора зависят от природы носителя и способа его промотирования. Алюмоплатиновые катализаторы (промотированы фтором), позволяющие осуществить процесс изомеризации при 360-420 °С, называются высокотемпературными; металл-цеолитные катализаторы, которые используются при 230-380 °С (в зависимости от типа применяемого цеолита) - среднетемпературные. Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные хлором, применяются при 100-200 °С - низкотемпературные. Наибольшее значение для изомеризации С₄-С₆ углеводородов получили низко- и высокотемпературные процессы.

Температура является основным фактором, определяющим равновесное содержание изомеров в продуктах реакции. Термодинамически процесс изомеризации низкотемпературный, причём низкие температуры способствуют образованию более разветвлённых изомеров и соответственно более высокооктановых компонентов. Температура процесса определяется в первую очередь активностью катализатора и должна строго выдерживаться в технологическом процессе. Подъём температуры осуществляется по мере необходимости с учётом обеспечения заданной характеристики изомеризата по октановому числу, а также степени отработки ресурса катализатора.

Значительное повышение температуры при достижении термодинамического равновесия изопентанов и нормального пентана может привести к быстрому закоксовыванию катализатора.

Изомеризация парафинов протекает при парциальном давлении паров углеводородов 0,5-1,0 МПа и парциальном давлении водорода 2-3 МПа. Давление водорода создаётся путём циркуляции водородсодержащего газа. Для уменьшения отложений кокса на катализаторе предусматривается системы свежим водородсодержащим газом. При этом процесс изомеризации парафиновых углеводородов тормозится при избыточном парциальном давлении водорода. Повышение давления парафиновых углеводородов приводит к заметному торможению реакции, а снижение давления менее 1,5-2,0 МПа - к быстрому закоксовыванию катализатора и потере его активности.

Объёмная скорость подачи сырья определяется отношением объёма сырья к объёму катализатора. Увеличение объёмной скорости приводит к уменьшению выхода изомеров и увеличению рециркулята (возврат непрореагировавшего н-пентана в процессе). Как уменьшение, так и увеличение объёмной скорости приводит к ухудшению эксплуатационных показателей получаемых продуктов.

Изменение времени контакта влияет на степень изомеризации, практически не изменяя её селективность. Последнее связано с малой скоростью побочных процессов.

Современные катализаторы обладают достаточной селективностью для изомеризации парафиновых углеводородов $C_4 - C_6$, не корродируют аппаратуру и не чувствительны к присутствию ароматических углеводородов, так как последние подвергаются каталитическому гидрированию с образованием изомерных циклогексанов. Наличие серы в сырье приводит к отравлению катализатора, поэтому сырьё подвергают обессериванию.

Один из недостатков промотированных хлором бифункциональных катализаторов - их низкая активность при температурах ниже $380^{\circ}C$, поэтому добавление платины, палладия или редкоземельных металлов на цеолите типа У позволяют снизить как температуру активизации каталитической системы, равно как и общую температуру процесса до $300^{\circ}C$.

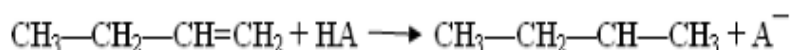
Окислительную регенерацию катализатора проводят азот-воздушной смесью, которой предшествует освобождение реакторного блока от паров углеводородов продувкой инертным газом. Регенерация алюмоплатинового катализатора проводится аналогично регенерации катализатора установок каталитического крекинга в три стадии ступенчатым повышением температуры:

- ая стадия - 300 ÷ 350°C с выжигом до 25% масс. кокса;
- ая стадия - 380 ÷ 420°C с выжигом дополнительно 25% масс. кокса;
- ая стадия - 450 ÷ 520°C с выжигом остаточного количества кокса.

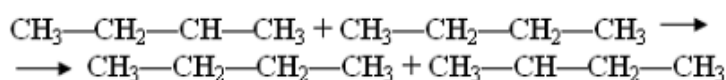
После выжига кокса в реакторе производится прокаливание катализатора до 500°C.

Механизм изомеризации

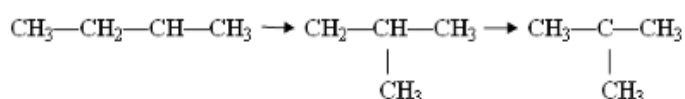
Как уже показывалось, реакции изомеризации углеводородов в присутствии кислотных катализаторов протекают по карбоний-ионному механизму. Рассмотрим изомеризацию *n*-бутана. Для иницирования реакции достаточно присутствия в сырье следов олефинов. Протон катализатора образует с олефином карбоний-ион:



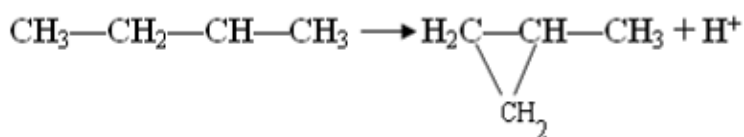
Карбоний-ион вступает во взаимодействие с молекулой *n*-бутана, в результате чего происходит образование нового карбоний-иона из *n*-бутана:



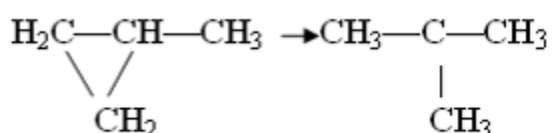
Этот карбоний-ион далее превращается в устойчивый третичный карбоний-ион:



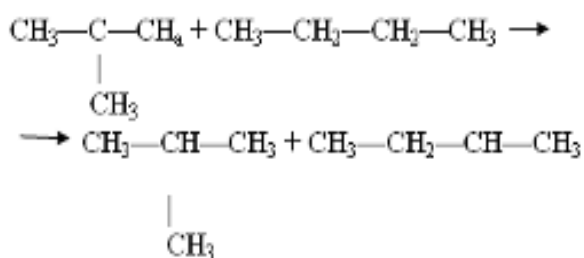
Третичный карбоний-ион может образовываться и через стадию промежуточного циклического углеводорода:



Циклический углеводород разрывается по связи между метиленовыми группами, и к освободившейся связи присоединяется - протон:



Образовавшийся тем или другим путем третичный карбоний-ион продолжает цепную реакцию с новыми молекулами *n*-бутана; при этом получается изобутан:



За последнее время в качестве катализатора стали применять платину, обработанную хлорсодержащими органическими соединениями, Активность катализатора поддерживают дополнительным вводом HCl, а также постепенным повышением температуры до 160°C. Механизм изомеризации кислотного компонента подробно описан в литературе.

Изомеризация парафиновых углеводородов на твердом катализаторе идет по двум направлениям: гидрирование-дегидрирование и собственно изомеризация. Когда молекула углеводорода достигает катализатора, один из атомов водорода этой молекулы адсорбируется на металлическом центре, а связанный с ним атом углерода-на кислотном центре. Адсорбированная молекула изомеризуется и под действием молекулярного водорода покидает каталитическую поверхность.

Катализаторы изомеризации

Катализаторы изомеризации должны обеспечивать оптимальную скорость реакции при минимальной температуре процесса. Это особенно важно, так как с понижением температуры изомеризации увеличивается выход изомеров и снижается интенсивность нежелательных побочных реакций - крекинга и диспропорционирования.

Для предотвращения коксообразования изомеризацию проводят в среде водорода и под давлением. Промышленные процессы ведут в следующих условиях:

Температура, °С	66-480
Давление, <i>ат</i>	14-105
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1-2
Отношение водород: сырье, <i>моль/моль</i>	от 1: 1 до 6: 1

Катализаторы можно разделить на пять основных групп: катализаторы Фриделя - Крафта, сульфид вольфрама, бифункциональные катализаторы, синтетические цеолиты с благородными металлами (включая добавки редкоземельных металлов) и комплексные катализаторы (комбинирование бифункциональных и цеолитсодержащих катализаторов с катализаторами Фриделя - Крафта).

Катализаторы Фриделя-Крафтса в большинстве случаев содержат безводный хлористый алюминий (иногда с треххлористой сурьмой) в виде комплекса с углеводородами, активированного хлористым водородом. Изомеризацию с использованием катализаторов Фриделя - Крафта можно осуществлять при 20 *ат* и 40 - 120°С и даже при 24-50°С (катализаторы на основе хлористого брома). Однако промышленные процессы с этими катализаторами не нашли широкого применения. Недостатками катализаторов Фриделя-Крафтса являются чрезмерная их реакционная способность, которая приводит к плохой селективности, большая коррозионность и увеличение интенсивности побочных реакций, значительно возрастающих по мере использования сырья с большим молекулярным весом.

Сульфид вольфрама из сульфидных катализаторов оказался наиболее активным и избирательным при умеренных температурах реакции (около 400°C). Степень изомеризации к-гексана на нем достигала 60% при незначительном расщеплении углеводорода. Для обеспечения стабильной работы катализатора в системе необходимо поддерживать давление не ниже 40 ат. Скорость реакции возрастает с увеличением парциального давления углеводорода. Так, при увеличении парциального давления нормального бутана в 4 раза скорость изомеризации углеводорода повышается в 2 раза.

Важно отметить, что наличие в сырье нафтеновых углеводородов (до 20-25%), сернистых соединений и влаги не ухудшает показателей процесса. Применение водорода, несмотря на то что он тормозит реакцию изомеризации на сульфиде вольфрама, необходимо, так как он препятствует закоксовыванию катализатора.

Бифункциональные катализаторы относятся к типу катализаторов риформинга - это платина или палладий на окиси алюминия. Однако иногда в качестве носителя берут алюмосиликат или смесь алюминия и окиси бора. Эти катализаторы обладают достаточной селективностью для изомеризации парафиновых углеводородов C₅-C₆, что отличает их от катализаторов Фриделя-Крафтса, но активность их очень низкая, поэтому приходится повышать температуру.

Активность бифункционального катализатора может быть увеличена, а рабочие температуры снижены, если повысить кислотность носителя. Этого можно достичь, используя алюмосиликат или окись алюминия на борсодержащем носителе.

Влияние носителей на температуру процесса иллюстрируют следующие данные:

Носитель	Температура, °C
Окись алюминия	454-510
Алюмосиликат	370-454
Окись алюминия и окись бора	315-370

Повышение кислотности бифункционального катализатора достигается также обработкой его хлорсодержащими органическими соединениями, а поддержание кислотности - путем введения в систему HCl.

Синтетические цеолиты с благородными металлами - платиной или палладием, а также с добавками редкоземельных металлов основаны на применении кристаллических алюмосиликатов - цеолитов. Эти катализаторы очень активны при изомеризации *n*-пентана и *n*-гексана. Платина или палладий, нанесенные на цеолит типа Y, позволяют вести процесс изомеризации при 315-343°C, т.е. примерно на 150°C ниже, чем при использовании окиси алюминия в качестве носителя. Применение же платины на моделеците позволяет поддерживать такую же активность катализатора при еще более низкой температуре (260°C). Опыты на катализаторах с различным содержанием платины показали, что даже минимальная концентрация платины обеспечивает высокую эффективность изомеризации парафиновых углеводородов. Обычно содержание платины или палладия колеблется от 0,3 до 0,6%.

Ниже приведены данные об изомеризации *n*-пентана при 425°C, давлении 35 ат и степени превращения ~ 35% в присутствии катализаторов с различным содержанием платины; в качестве носителя была использована окись алюминия, обработанная фтором.

Таблица 1 - Изомеризации *n*-пентана при 425°C, давлении 35 ат и степени превращения ~ 35%

Содержание платины, %	Содержание фтора, %	Константа скорости
0,1	0,9	2
0,3	0,1	2
0,4	0,9	15
0,6	0,9	16
0,9	0,9	13
1,5	0,9	16

Комплексные катализаторы сочетают преимущества бифункциональных и цеолитсодержащих катализаторов (которые часто называют катализаторами гидроизомеризации) с достоинствами катализаторов Фриделя - Крафта, позволяющих проводить процесс при более низких температурах. Комплексные катализаторы можно использовать при 90-200°C. С их помощью достигаются почти равновесные выходы изопентанов и изогексанов. Селективность их высока: побочно образуется лишь незначительное количество парафинов C₁-C₄. Однако следует иметь в виду, что входящий обычно в состав комплексных катализаторов хлористый алюминий гигроскопичен; рано или поздно он гидролизуется, а образовавшаяся гидроокись алюминия осаждается внутри пор катализатора, уменьшая их объем и затрудняя регенерацию. В связи с этим комплексные катализаторы не нашли применения в процессах изомеризации, осуществляемых на нефтеперерабатывающих заводах. Лучше для изомеризации использовать цеолитсодержащие бифункциональные катализаторы.

Основные параметры процесса

Параметры процесса во многом зависят от природы сырья и применяемого катализатора. Рассмотрим основные факторы технологического режима: температуру, давление и объемную скорость.

Влияние температуры. С повышением температуры интенсивность изомеризации возрастает, но до определенного предела. Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению реакций гидрокрекинга с образованием легких углеводородов. Гидрокрекинг сопровождается увеличением расхода водорода; в продуктах реакции содержатся преимущественно компоненты нормального строения. С повышением температуры изомеризации н-пентана от 350 до 375°C выход изопентана возрастает более чем в 1,5 раза. Однако дальнейшее повышение температуры-до 400°C приводит к возрастанию реакций гидрокрекинга и снижению выхода изопентана.

Влияние давления. Теоретически давление не должно оказывать влияния на выход продуктов изомеризации н-пентана, так как реакция протекает без

изменения объема реакционной смеси. Однако по некоторым данным с уменьшением давления в интервале от 30 ат до атмосферного выход изопентана возрастает. Наиболее отчетливо это проявляется при пониженных температурах. По мере повышения температуры влияние давления на реакцию ослабевает. Так, над катализатором CaY + платина при 350 °С снижение давления с 30 до 15 ат способствует увеличению выхода изопентана на 7%, а при 375°С - на 3,6%. При атмосферном давлении изомеризация практически не идет - происходит интенсивный крекинг. Отмечается, что продолжительная работа катализатора при пониженном давлении (15 ат) заметно снижает его активность вследствие отложений кокса; при давлении же 30 ат через 110 ч работы активность катализатора остается на прежнем уровне.

Влияние объемной скорости. При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают одинаковое влияние. В практически важном интервале увеличение объемной скорости вдвое равноценно повышению требуемой температуры процесса примерно на 8-11°С.

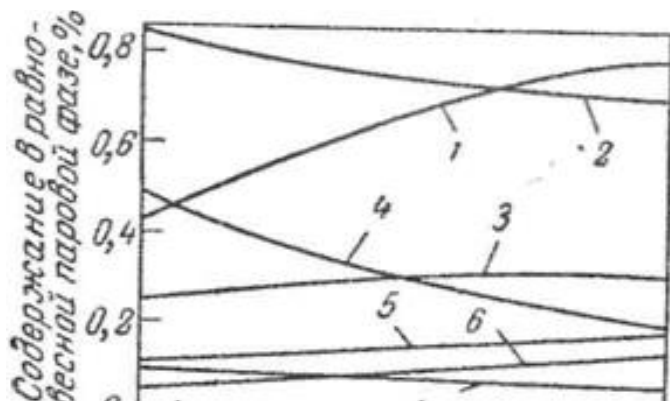


Рисунок 1 - Зависимость равновесного состава фракций C₅-C₆ от температуры

Равновесие при изомеризации. Известно, что содержание парафинов изостроения в изомеризате возрастает с понижением температуры реакции. Поэтому понятен интерес к катализаторам, позволяющим проводить изомеризацию при низких температурах - не выше 200°С. Равновесный состав продуктов изомеризации пентанов менее подвержен влиянию температуры, чем в случае гексанов. На рис.1 представлена зависимость равновесного состава фракции C₅-C₆ от температуры. Для достижения наивысшей детонационной

стойкости продукта изомеризацию циклических углеводородов целесообразнее проводить при высоких, а не при низких температурах, так как высокие температуры сдвигают равновесие в сторону увеличения выхода более высокооктанового углеводорода-метилциклопентана. Однако в целом при изомеризации широкой фракции C_6 снижение температуры дает лучшие результаты. Ведь содержание циклических углеводородов в большинстве фракций C_6 обычно не столь велико, чтобы этот фактор играл существенную роль.

Скорость изомеризации парафиновых углеводородов возрастает с увеличением их молекулярного веса. Так, на сульфиде вольфрама относительные скорости изомеризации были следующими:

	При 340°C	При 360°C
<i>n</i> -Пентан	1	1
<i>n</i> -Гексан	2,1	1,9
<i>n</i> -Гептан	3,1	2,9
<i>n</i> -Октан	4,2	-

При анализе этих данных было сделано заключение о том, что предпочтительнее подвергать изомеризации эти фракции отдельно (даже при работе на платиновых катализаторах).

При производстве ароматических углеводородов методом каталитического риформинга в качестве головного погона получают смешанную пентан-гексановую фракцию. Разделение этой фракции (так же, как и фракции углеводородов C_5 - C_6) требует больших затрат.

Влияние серы, воды и ароматических углеводородов. Лишь в редких случаях прямогонные пентан-гексановые фракции направляют на изомеризацию без предварительного обессеривания. Из некоторых видов сырья серу можно удалять относительно дешевыми способами, например щелочной или адсорбционной очисткой на молекулярных ситах. Вода, как и сера, является каталитическим ядом, поэтому в технологических схемах и на промышленных установках предусматривают осушку сырья перед изомеризацией. Если в сырье содержатся ароматические углеводороды (в частности, бензол), их можно предварительно выделить одним из имеющихся методов. Однако это не обязательно, так как при изомеризации они гидрируются с образованием циклогексана.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Охрана труда и окружающей среды

Рассматривается установка изомеризации PRIS с точки зрения охраны труда обслуживающего персонала.

Опасные и вредные производственные факторы

Опасным называется производственный фактор, воздействие которого на работающего в определенных условиях приводит к травме или другому резкому ухудшению здоровья. Если производственный фактор приводит к заболеванию или к снижению работоспособности, то его считают вредным. В зависимости от уровня и продолжительности воздействия вредный производственный фактор может стать опасным.

Вредные и опасные производственные факторы на установке изомеризации PRIS описаны в таблице А.1.

Таблица А.1 – Характеристика физико-химических, пожаровзрывоопасных и токсичных свойств сырья, готового продукта

Вещества	Физико-химические свойства				Пожаровзрывоопасные свойства						Токсические свойства	
	Агрегатное состояние	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м ³	Температура, °С		Пределы распространения					
					вспышки	Самовоспламенения	температурные, °С		концентрационные, % об.			
							нижний	верхний	нижний	верхний	Класс опасности	ПДК р.з., мг/м ³
Углеводородный газ	газ	-150	-	700-1700	-	230-470	-	-	1,8	9,5		
Фр. нк-62°С	жидкость	50-62	-60	710	52	257	-36	-7	1,0	6,0	4	300
Изомеризат	жидкость	67	-50	730-740	54	212	-20	-2	1,2	6,5	4	400
Водород	газ	-66,7	-86,91	0,0899	-	-	-	-	4	74	1	10
Риформат	жидкость	80-120	-34	760-780	70	296	-5	14	1,4	7,5	4	600

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Технико-экономическая оценка результатов исследования

Технико-экономические параметры исследовательской работы оценены по двум критериям: произведен анализ бюджетных потребностей и временных ресурсов. Себестоимость проведения научно-исследовательских разработок рассчитана исходя из затрат на отдельные статьи расходов.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Стандартизация

В таблицах приведены стандарты, которые были использованы при написании работы.

Заключение (Conclusions)

Применение изомеризата в качестве компонента товарного топлива также благоприятно влияет на экологические характеристики автомобильных бензинов. По технико – экономическим показателям, процесс изомеризации лёгких бензиновых фракций является высокорентабельным. В настоящее время товарные бензины доводят до необходимого октанового числа добавлением монометиланилина (ММА) и метил-третбутилового эфира (МТБЭ). Чтобы уменьшить использование присадок, повышающих октановые числа автобензинов, следует использовать как компонент товарного бензина продукт каталитической изомеризации фракции $C_5 - C_6$, применение которого в качестве компонента автомобильного топлива повышает октановое число, в отличие от прямогонного бензина (парафиновых углеводородов). Поэтому, производство автобензинов в России в последнее время характеризуется увеличением доли неэтилированных высокооктановых бензинов с ИОЧ 92 пункта и выше, получаемых на различных установках, в том числе и установках каталитической изомеризации.

Конфликт интересов (Conflict of interest)

Авторы подтверждают, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

Библиография (References):

1. Рабочие инструкции «Изомеризация нефти» для ОАО Хабаровский НПЗ. Зюд-Хеми Групп. 2003г.
2. Бурсиан Н.Р. «Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л. Химия, 1885г.»
3. Жоров Ю.М. «Изомеризация углеводородов. Химия и технология. М. Химия, 1983г.»
4. Кузнецов А.А., Судаков Е.Н., Кагерман С.М. «Расчёты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности» Л. Химия 1974г.-344с.
5. К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков «Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности». М. Химия 1987
6. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под редакцией Дытнерского Ю.И. : Химия 1991 - 469с.
7. А.С. Тимонин «Основы конструирования и расчёта химико-технологического и природоохранного оборудования. Справочник. Издание 2-е переработанное и дополненное. Том 1, издательство Н. Бочкарёвой, Калуга 2002г.
8. Шкатов Е.Ф., Шувалов В.В. «Основы автоматизации технологических процессов химических производств. Учебник для техникумов» М.: Химия 1998, 304с. Ил.
9. Танатаров М.А., Ахметов А.Ф., Шипикин В.В, Георгиевский В.Ю. Производство неэтилированных бензинов // Тематический обзор – М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1981. – 76 с.
10. Хаимова Т.Г., Мхитарова Д.А. Изомеризация как эффективный путь производства высокооктановых компонентов бензина // Информационно-аналитический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2005. – 80 с.
11. Турукалов М. Полная изомеризация // Нефтегазовая вертикаль. – 2008. –№ 16. – с. 22-28.
12. IFP Training. Isomerization of Light Gasoline // ENSPM Formation Industry, 2008.
13. Бруно Домерг, Лоран Ватрипон. Дальнейшее развитие технологии изомеризации

парафинов // Нефтепереработка и нефтехимия – 2001. – № 4. – с. 15-27.

14. Воевода Н.В. Повышение октановых чисел бензинов // Информационно-аналитический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 114 с.

15. Мартин Хантер ЮОП Лимитед. Процесс изомеризации и катализаторы – ключевое решение для удовлетворения спроса на бензин // 7-я Конференция выставка по технологиям нефтепереработки России и стран СНГ. UOP LLC, <http://www.uop.com>.

16. Бруно Домерг, Лоран Ватрипон. Передовые решения для процессов изомеризации парафинов // Нефтепереработка и нефтехимия – 2003. – № 7. – с. 3-9.

17. Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов // Катализ в химической и нефтехимической промышленности – 2006. – № 5. – с. 31-41.

18. Буй Чонг Хан, Нгуен Ван Ты, Ахметов А.Ф. Сравнительный анализ различных схем изомеризации пентан-гексановой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия – 2008. – № 2 – С. 22-25.

19. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Шарова Е.С., Чеканцев Н.В., Полубоярцев Д.С. Компьютерное прогнозирование работы промышленных катализаторов процессов риформинга и изомеризации углеводородов бензиновой фракции учебное пособие Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 129 с.

20. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М., Гостоптахнадат, 1963.

21. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. Л.: Химия, 1974.

22. Николаев В.В., Бусыгин И.Г., Бусыгина Н.В., Паламарчук В.С., Туманян Б.П. Основные процессы химической переработки газа. М.: Недра, 1996.

23. Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. М.: Химия, 1973.