

Химическая технология топлива и углеродных материалов

Лекция № 5

Каталитическая изомеризация пентан-гексановой фракции

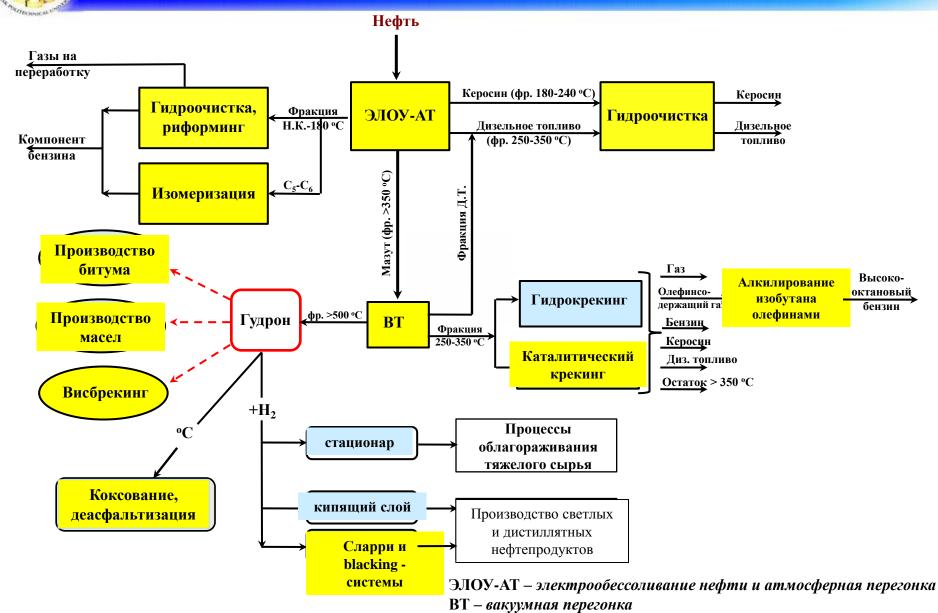
Лектор – к.т.н., доцент отделения химической инженерии Кривцова Н.И.

Разработчик лекционного материала – к.т.н.,

доцент отделения химической инженерии Юрьев Е.М.



Поточная схема завода с глубокой переработкой сернистой нефти





Классификация и назначение гидрокаталитических процессов

- 1. Гидрокаталитические процессы реформирования нефтяного сырья:
 - а) каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (*каталитический риформинг*);
 - б) *каталитическая изомеризация* легких (C₅-C₆) алканов.
- 2. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:
 - а) гидроочистка топливных фракций;
 - б) гидрообессеривание высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов и нефтяных остатков). Эти процессы предназначены для удаления из нефтяного сырья гетероорганических соединений.
- 3. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:
 - а) **селективный гидрокрекинг** нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью повышения октановых чисел автобензинов и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации;



Классификация и назначение гидрокаталитических процессов

- 3. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:
 - б) легкий гидрокрекинг
 - вакуумных газойлей для повышения содержания изопарафиновых углеводородов в бензинах;
 - низкооктановых бензинов для гидроподготовки сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;
 - в) **глубокий гидрокрекинг** дистиллятного сырья (вакуумных газойлей) и нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти;
- 4. Специальные процессы гидрирования и облагораживания нефтяных фракций:
 - а) гидродеароматизация реактивных топлив и масляных дистиллятов;
 - б) *гидрирование алкенов* с целью повышения окислительной стойкости нефтяных фракций;

Распространение ГК-процессов обусловлено следующими причинами:

- непрерывным увеличением в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей;
- ужесточением требований по охране природы и к качеству товарных нефтепродуктов;
- развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов и предварительным глубоким гидрооблагораживанием сырья (например, для процессов каталитического риформинга и крекинга);
- необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти;



Общая информация

- Изомеризация приводит к получению соединения с иным расположением атомов или групп, но при этом не происходит изменение состава и молекулярной массы соединения.
- Реакции изомеризации углеводородов возможны благодаря **изомерии**, т. е. явлению, заключающемуся в существовании нескольких соединений с одинаковыми молекулярной массой, количественным и качественным составом, но различающимися физическими и химическими свойствами. Такие соединения называют изомерами.

A STATE OF THE STA

Назначение процесса

- Реакции изомеризации широко используются для получения дефицитных изомеров как низших, так и высших парафинов (изоалканов).
- Разветвленные парафины C_5 – C_6 имеют высокие октановые числа и являются хорошими компонентами автомобильных бензинов.
- **Изопентан и изобутан** являются ценным сырьем для получения синтетических каучуков (*например, изопрена*). Изобутан используется также для получения алкилбензина, высокооктановых эфиров (МТБЭ).
- Изомеризация высших алканов способствует снижению температуры застывания дизельного топлива, моторных масел.

$$CH_3$$
 CH_2
 $HC = C$
 $HC =$

С точки зрения нефтепереработчика:

Каталитический риформинг:

(тяжелые низкооктановые бензины + бензины термических процессов) → (ароматизированные высокооктановые бензины)

Каталитическая изомеризация:

(легкие прямогонные и вторичные н-алканы) → (высокооктановые изоалканы – ароматика)

Сырье и продукты изомеризации

Сырье:

- (*лучшее*) Пентан-гексановые фракции из газоконденсата и с установок ГФУ;
- Легкие прямогонные бензины;
- Бензины-рафинаты (т.е. после экстракции аренов из продукта KP_a);
- Легкие бензины ГК;

Характеристики изомеризата:

- ИОЧ 68-83;
- Не содержит ароматики и олефинов;
- Не содержит серы;

Технологические особенности изомеризации:

- Малые капитальные и текущие затраты;
- Выход продукта близок к 100 %;
- Низкое потребление водорода;

Сырье изомеризации	н.к62 °С	н.к70 °С
Основной реагент	Пентан	Пентан + гексан
МОЧ сырья/продукта	73 / 90	69 / 84
ДНП сырья/продукта, кПа	125 / 136	80 / 97



- Получаемый изомеризат обладает крайне высоким ОЧ 81 (*разница между* ИОЧ и МОЧ 2-3 п.);
- Подходит для улучшения ОЧ легкой части бензина (н.к.-100 °С);
- Для уменьшения разницы между ИОЧ и МОЧ в товарном бензине;
- Для повышения октанового индекса (то же самое, что и ОЧ);
- Для снижения содержания ароматики и, в частности, бензола;
- Для выравнивания значений октановых чисел по всей массе испаряемого

топлива;

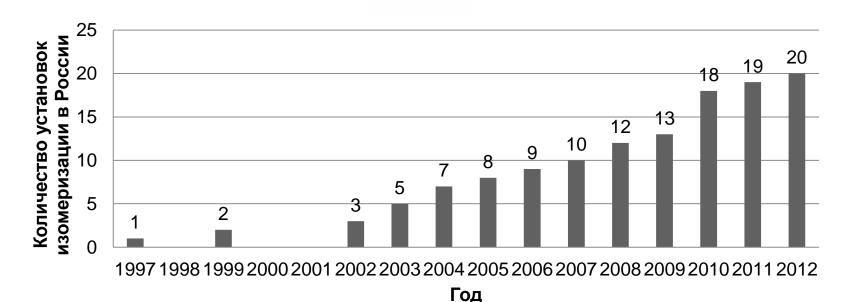
00 100 - 90 -		
80 - 80 70 -		
60- 50-		Объем разгонки, %
	10 20 30 40	50 60 70 80

Распределение ИОЧ в типичном риформате (данные IFP)

			•	
Вещество	ОЧМ	ОЧИ	ДНП, кПа	T _{кип} , °С
Метан	110,0	107,5		
Пропан	100,0	105,7		
Бутан	91,0	93,6		
Изобутан	99,0	101,1		
Н-Пентан	61,7	61,7	104	36,0
2-Метилбутан	90,3	92,3	138	28,0
2,2-диметилбутан	92	96	69	50
Н-гексан	25	26	35	69
2,3-диметилбутан		84	48	58
2-метилпентан	73	74	48	60
3-метилпентан	73	74	41	63
2,2,3-Триметилбутан	101,0	105,0		



- Процесс изомеризации **является одним из самых рентабельных** способов получения высокооктановых компонентов бензинов с улучшенными экологическими свойствами.
- Актуальность установок изомеризации также возросла с введением новых сверхжестких ограничений на экологические свойства автомобильных бензинов, включая ограничение по фракционному составу, содержанию ароматических соединений и бензола. Установки изомеризации позволяют получить топливо с характеристиками, отвечающими жестким стандартам ЕВРО-5.
- В связи с принятием нового технического регламента, в России, начиная с 2002 года, наблюдается период активного ввода в эксплуатацию установок изомеризации на российских НПЗ.





- Суммарная мощность процессов: 55 млн. т изомеризата в год, 50 % мощностей в США, 30 % в Европе, ок. 14 % в России;
- Прогнозный сценарий развития мощностей установок изомеризации на НПЗ России на 2014-2020 (год/мощность)

Предприятия	Год	Мощность, тыс. т/год
Астраханский ГПЗ	2015	300
Ачинский НПЗ	2016	500
Газпром нефтехим Салават	2018	434
Киришинефтеоргсинтез	2017	400
Куйбышевский НПЗ	2015	280
Новокуйбышевский НПЗ	2015	280
Орскнефтеоргсинтез	2017	300
Рязанская НПК	2016	350
Сургутский ЗСК	2016	350
Туапсинский НПЗ	2017	800



В целом, для промышленного процесса изомеризации пентан-гексановой фракции прямогонных бензинов характерны следующие типы реакций:

• Изомеризация парафинов

$$H_3C$$
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 CH_3

• Размыкание колец нафтеновых соединений



• Насыщение бензола

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_4 \\ CH_5 \\ CH$$

А также побочные реакции:

• Гидрокрекинг

$$n-C_6H_{14} \xrightarrow{+H_2} 2C_3H_8$$
 $n-C_6H_{14} \xrightarrow{+H_2} C_2H_6 + C_4H_{10}$

• Трансалкилирование нафтенов

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_2
 CH_3
 CH_3
 CH_3



Реакции изомеризации парафинов

- являются обратимыми,
- протекают без изменения объема,
- с небольшим экзотермическим эффектом (6-8 кДж/моль).

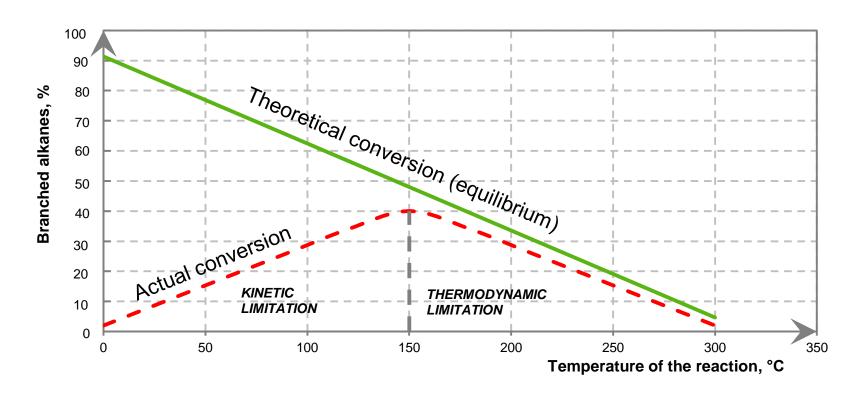
Термодинамическое равновесие зависит только от температуры:

- **низкие температуры** благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров и получению изомеризата с более высокими октановыми числами.
- увеличение температуры всегда соответствует увеличению скорости реакции;
- **при низкой температуре** процесса действительный выход изокомпонентов будет намного ниже равновесного из-за низкой реакционной скорости;
- и, наоборот, **при высоких температурах** к равновесному выходу легче приблизиться из-за высокой скорости реакции, но выход низкий (!!!).

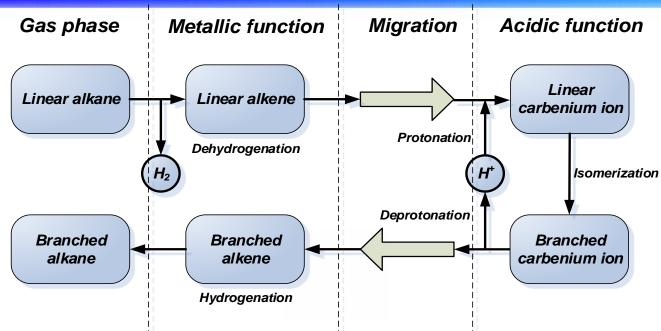
Причем, равновесное содержание изомеров (при данной температуре) тем выше, чем выше число атомов С.



Таким образом, при высоких температурах выход изопарафинов ограничивается термодинамическим равновесием, а при низких температурах – низкой скоростью реакции (кинетическое ограничение).







Процесс изомеризации протекает на бифункциональных катализаторах по следующей схеме:

- 1. Вначале происходит дегидрирование н-парафина на металлических центрах катализатора.
- 2. Образовавшийся олефин на кислотном центре превращается в карбений-ион, который легко изомеризуется.
- 3. Изомерные карбений-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины.
- 4. Олефины затем гидрируются на металлических центрах катализаторов изомеризации.



Температура

- С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела.
- Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к усилению реакций гидрокрекинга с образованием лёгких газов. При этом возрастает расход водорода, а выход изомеров снижается.

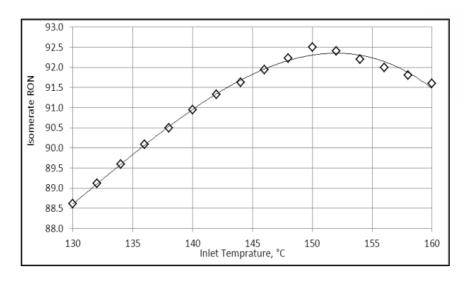


Рис. 1. Влияние температуры на октановое число (ОЧИ) изомеризата

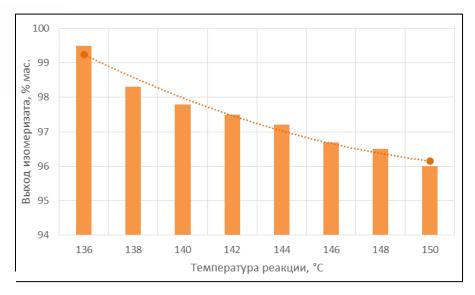


Рис. 2. Выход изомеризата в зависимости от температуры



Давление

- Повышение давления при прочих идентичных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации и ОЧ изомеризата.
- Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования.
- Выше 4 МПа скорость коксообразования почти не меняется;

Параметр		Знач	ение	
Давление, МПа	0,63	2,2	2,2	4,9
Температура, °С	316	316	344	345
Степень превращения, % мольн.	60,7	32	65,6	33,5
Выход изогексанов, % мольн.	49,8	31,3	59,2	31
Селективность	0,82	0,98	0,9	0,93



Объемная скорость подачи сырья

При постоянной степени превращения время контакта и температура оказывают антибатное влияние на скорость изомеризации.

Например, для сохранения степени превращения при увеличении объемной скорости вдвое потребуется повышение температуры процесса примерно на 8-11 °C.

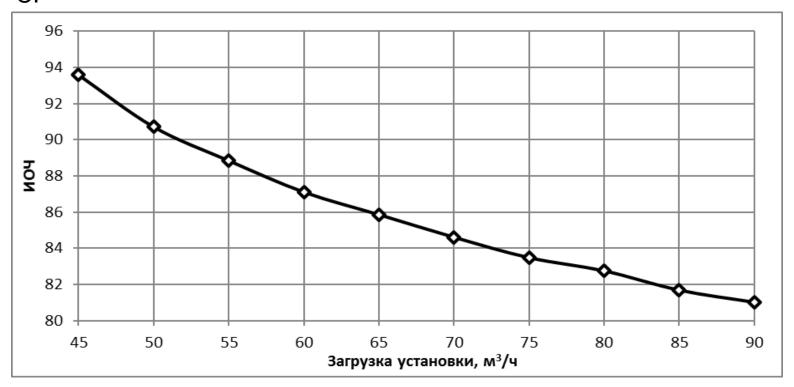


Рис. 3. ОЧИ изомеризата в зависимости от загрузки установки по сырью



Состав перерабатываемого сырья

Исследование влияния состава перерабатываемого сырья проводилось при постоянных технологических параметрах процесса: загрузка реакторного блока 85 м³/ч, температура на входе в первый реактор 137 °C, давление 32 атм. В зависимости от состава перерабатываемого сырья ИОЧ изомеризата может изменяться в пределах 2-2,2 пунктов.

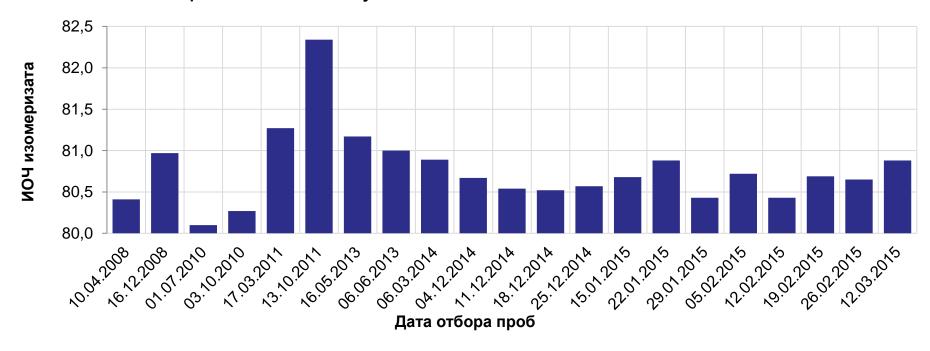


Рис. 4. Влияние состава перерабатываемого сырья на ОЧИ изомеризата



В настоящее время разработано 3 типа промышленных процессов изомеризации:

Высокотемпературн ая изомеризация

- Алюмоплатиновые фторированные катализаторы
- Температура 360-440 °C

Среднетемпературн ая изомеризация

- Платиноцеолитные катализаторы
- Температура 250-300 °C

Низкотемпературна я изомеризация

- Платина на оксиде алюминия, промотированная хлором, или на сульфатированном оксиде циркония
- Температура 120-210 °C



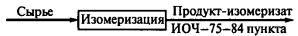
Показатели процесса изомеризации фракции н.к.-62 °C

Показатели	Al-Pt-Cl	Pt-цеолит	Al-Pt-F
Параметры процесса:			
Температура, °С	120-220	230-280	360-440
Давление, МПа	2,1-4,0	1,6-3,0	3,5-3,9
ОСПС, ч ⁻¹	0,8-3,0	1,0-3,0	0,6-2,0
Мольное отношение H ₂ : сырье	1:4	1:4	(0,5-3):1
Выход изомеризата, %	98	93-97	95-97
МОЧ изомеризата	82-83	78-80	78-80
Содержание примесей в сырье, ppm, не более:			
Сера	0,5	0,5	0,01
Влага	0,1-0,5	10	-



I. Базовые схемы без рециркуляции («за проход»)

1. Без блока выделения изопентановой фракции из сырья

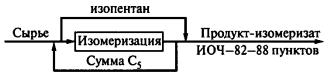


2. С блоком выделения изопентановой фракции из сырья изопентан



II. Схемы с рециркуляцией

1. С рециркуляцией фракции н-пентана

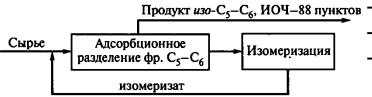


2. С рециркуляцией н-пентана и н-гексана



III. Схемы с адсорбционным выделением н-пентана и н-гексана

1. Адсорбционное разделение сырьевого потока



2. Адсорбционное разделение продуктового потока

Ключевые особенности различных схем:

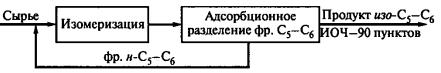
- ВСГ: циркуляция или однократная подача H₂ («на проход»);
- Рецикл низкооктановых продуктов (н-пентана и некоторых изогексанов);
- Установка может быть получена реконструкцией установки катриформинга;

Выбор схемы зависит от:

- Структуры компонентного состава бензинов;
- Рынка сбыта:
- Стратегической программы завода;

Как выделить рециркулят?

- Адсорбция в паровой фазе (процесс IsoSiv);
- Адсорбция в жидкой фазе (процесс Molex);
- Последовательная разгонка (фракционирование);
- Разгонка + адсорбция.





Установка изомеризации представляет собой **технологическую систему**, состоящую из взаимосвязанных технологическими потоками блоков:

- **блок подготовки сырья** (как правило, включает гидроочистку сырья, стабилизацию гидрогенизата в отпарной колонне, а также может включать адсорбционную очистку сырья на молекулярных ситах);
- **блок четкой ректификации сырья** изомеризации и/или полученного изомеризата;
- **блок изомеризации** (как правило, включает, непосредственно, реакторный блок и узел осушки циркулирующего газа);
- блок стабилизации полученного изомеризата;

	НизкоТ.	НизкоТ.	СреднеТ.	ВысокоТ.
Пример технологии	UOP (Par-Isom), НПП «Нефтехим» (Isomalk-2)	UOP (процесс Penex) и Axens	UOP (HS-10), Axens (IP-632), Süd Chemie (Hysopar). Shell	-
Катализатор	Сульфатированый Pt- ZrO ₂ -SO ₄	Al-Pt-Cl	Цеолитные	Al-Pt-F
Активность кат-ра	Наиболее высокая	Наиболее высокая	Низкая	Низкая
Температура, °С	170-200	140-160	250-280	380-450
ИОЧ изомеризата	Среднее (85-89)	Высокое (87-93)	Низкое (82,1)	Среднее (83-88)
Стойкость к ядам	Устойчив к действию каталитических ядов, восстанавливает свою активность даже после краткосрочных проскоков воды до 100 ррт и серы до 5 ррт. Можно использовать без ГО.	Низкая	Высокая, регенерируются по ходу процесса	Низкая
Выход изомеризата	97-99 %	97-99 %	97,5 %	93-95 %
Срок службы, лет	10-12	3-4	3-4	3-4
Возможность регенерации	Нет	Нет	Да, по ходу процесса	Да, раз в 5-6 месяцев
Комментарий	Не требуется подача кислотных реагентов, и, соответственно, отсутствует блок защелачивания отходящих газов.	Теряют хлор, требуют введение в сырье хлорсодержащих соединений (обычно ССІ ₄) для поддержания высокой активности катализатора; Необходима щелочная промывка;	-	Требуется периодическое повышение температуры



Сравнение различных технологий

Показатели	Катализатор Рt на Al ₂ O ₃	Рt на цеолите	$Pt + ZrO_2 + SO_4$
Температурная область, °С Состав пентанов изомеризата, % (мас.):	140—160	250—280	170—200
изопентан <i>н</i> -пентан	70—78 22—30	53—62 38—47	70—75 25—30
Октановое число (МОЧ) ΣC_5 , пункты	83—84	79—80	83—84
Состав гексанов изомеризата, % (мас.):			
2,2-диметилбутан	30—36	10—16	20—27
2,3-диметилбутан	10—12	10—10,5	10—11
2-метилпентан	30—32	30—34	30—33
3-метилпентан н-гексан	12—15 6—10	20—24 18—22	18—22 11—15
Октановое число ΣC_6 (ИОЧ)	78—79	70—71	74—75

ОЧ изомеризата будет достаточно высоким, если:

- Содержание изо-C₅ будет не менее 75-80 %;
- Содержание изо-C₆ будет не менее 86-90 %;

Продукт изомеризации	Содержание, % мас.
CH ₄	1,86
C ₂ H ₆	0,10
C ₃ H ₈	0,25
i-C ₄ H ₁₀	0,98
n-C ₄ H ₁₀	0,65
C ₅ -C ₇	96,16



Высокотемпературная изомеризация

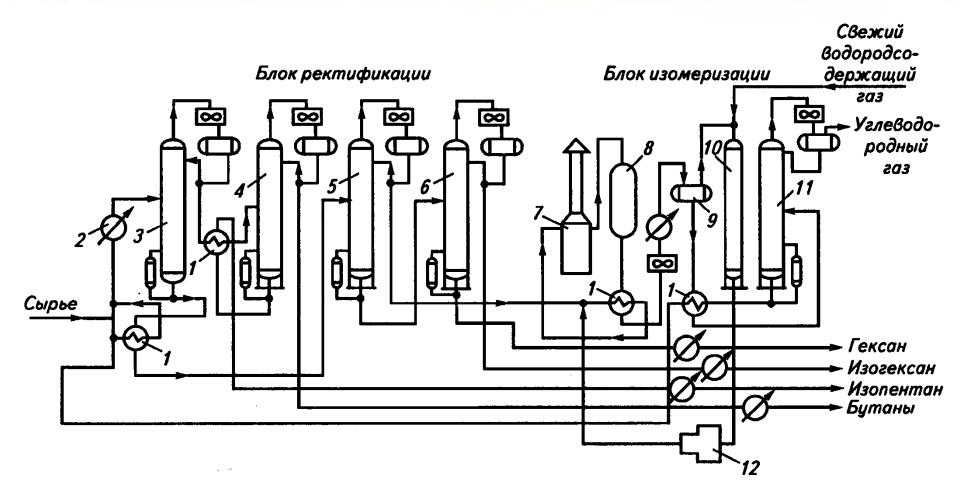


Рис. 5.12. Схема установки высокотемпературной изомеризации:

1— теплообменник; 2— холодильник; 3— изопентановая колонна; 4— бутановая колонна; 5— пентановая колонна; 6— изогексановая колонна; 7— печь; 8— реактор; 9— сепаратор; 10— адсорбер; 11— стабилизационная колонна; 12— компрессор



Низкотемпературная изомеризация

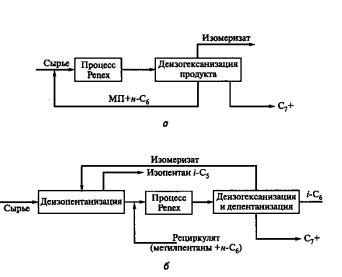


Рис. 5.14. Принципиальная схема потоков процесса Репех с дензогекс низацией (a) и денентанизацией и дензогексанизацией (δ) продукта

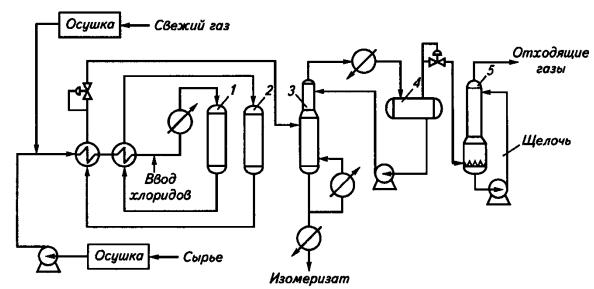


Рис. 5.13. Процесс Репех:

1, 2— реакторы; 3— колонна стабилизации; 4— сепаратор; 5— скруббер отходящих газов



Сульфатированый катализатор СИ-2 (НПО Нефтехим)

- Изомеризующая активность катализатора СИ-2 значительно выше, чем у цеолитных катализаторов и не уступает по активности хлорированным катализаторам.
- Катализатор СИ-2 устойчив к действию каталитических ядов, восстанавливает свою активность даже после краткосрочных проскоков воды до 100 ppm и серы до 5 ppm.
- Не требуется подача кислотных реагентов, и, соответственно, отсутствует блок защелачивания отходящих газов.
- Высокий выход товарного изомеризата 97-99%.
- Срок службы катализатора СИ-2 10-12 лет.
- Октановое число изокомпонента, получаемого по технологии "Изомалк-2" определяется, в основном, выбором варианта технологической схемы.





Схема Изомалк-2 «За проход»

• Отличается наименьшими капитальными и эксплуатационными затратами. Эта схема позволяет получать изокомпонент с ИОЧ от 81 до 85 пунктов, в зависимости от состава сырья, при выходе не менее 98% масс.

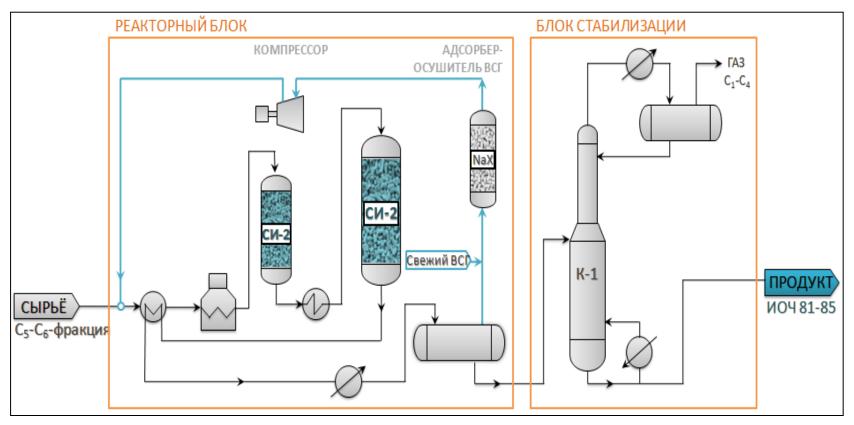


Рис. 7. Блок-схема процесса Изомалк-2 «за проход»



Катализаторы на основе хлорированной окиси алюминия

- Наиболее активны;
- Обеспечивают самый высокий выход и октановое число изомеризата;
- Теряют хлор, предусматривается введение в сырье хлорсодержащих соединений (обычно CCI₄) для поддержания высокой активности катализатора;
- Необходима щелочная промывка;
- Чувствителен к каталитическим ядам.

Основными лицензиарами этого процесса за рубежом являются UOP

(процесс Penex) и Axens.

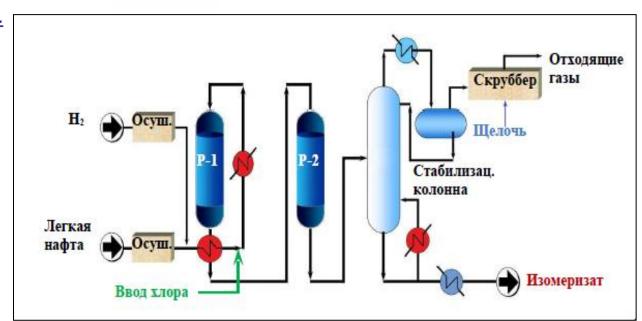
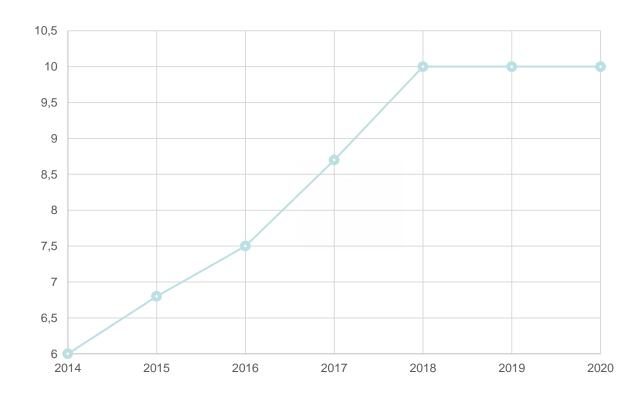


Рис. 6. Блок-схема процесса изомеризации на хлорированном катализаторе



• Прогноз производства изомеризата на НПЗ России на 2014-2020 гг.





Цеолитные катализаторы

- Наименее активны;
- Используются при более высоких температурах;
- Обеспечивают низкие октановые числа изомеризата;
- Высокая устойчивость к отравляющим примесям в сырье и способность к полной регенерации в реакторе установки.
- Основными лицензиарами процессов изомеризации на цеолитных катализаторах за рубежом являются UOP (HS-10), Axens (IP-632), Süd Chemie (Hysopar).

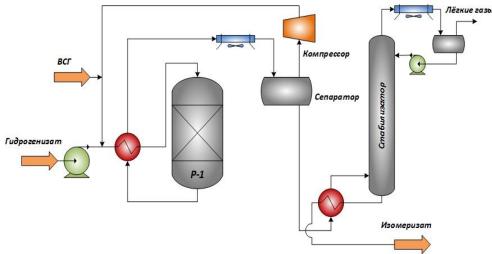
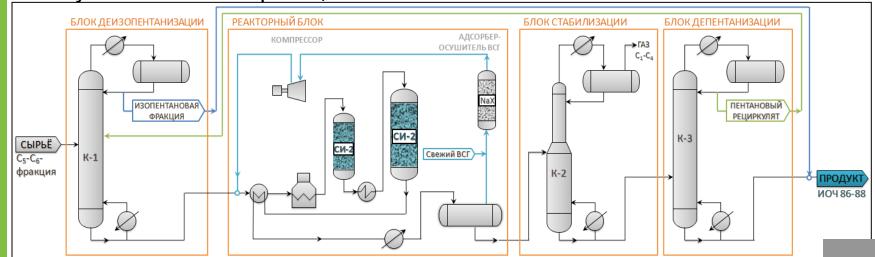


Рис. 5. Блок-схема процесса изомеризации на цеолитном катализаторе



Схема Изомалк-2 - с рециклом н-С5 (ДИП+ДП)

• Применяется для переработки сырья с содержанием пентанов 50-70 %. За счет рецикла н-пентана октановое число изокомпонента можно повысить до 86-88 пунктов по исследовательскому методу, выход изокомпонента составляет не менее 98 % масс. Схема позволяет выводить отдельно изопентановую фракцию в количестве, соответствующем содержанию пентанов в сырье установки изомеризации.



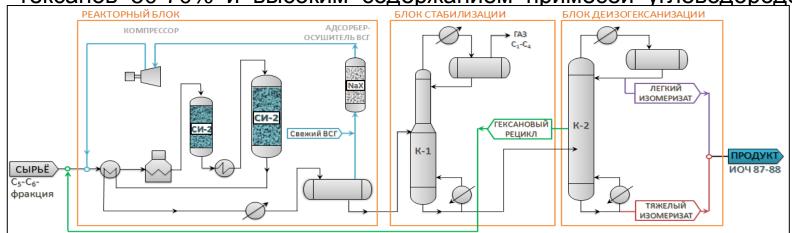
ГОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



Технологии изомеризации

Схема Изомалк-2 - с рециклом малоразветвлённых гексанов

(ДИГ) Позволяет число вырабатываемого ПОВЫСИТЬ октановое изокомпонента за счет возврата малоразветвленных гексанов на смешение с сырьем реакторного блока. По сравнению с вариантом проход" "за схема включает дополнительную деизогексанизатор и обеспечивает получение изокомпонента с ИОЧ 87-88 пунктов. Установка деизогексанизатора является оптимальным технологическим решением для переработки сырья с содержанием <u>гексанов</u> 50-70% и высоким содержанием примесей углеводородов



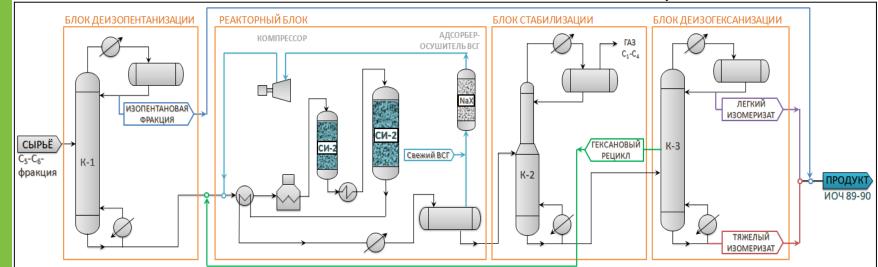
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



Технологии изомеризации

Схема Изомалк-2 с деизопентанизацией сырья и рециклом малоразветвлённых гексанов (ДИП+ДИГ)

Дооборудование схемы установки изомеризации колонной деизопентанизации сырья позволяет снизить нагрузку на реакторный блок, повысить глубину изомеризации пентана. Октановое число изокомпонента составляет 89-90 пунктов. Этот вариант установки считается одним из наиболее оптимальных технических решений.



ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



Технологии изомеризации

Схема Изомалк-2 - с рециклом н-С5 и малоразветвлённых гексанов (ДИП+ДП+ДИГ)

 Позволяет максимально использовать возможности технологии в изомеризации пентан-гексановой фракции. Октановое число изокомпонента (91-92 пункта) достигается за счет осуществления рецикла н-пентана и гексанов.

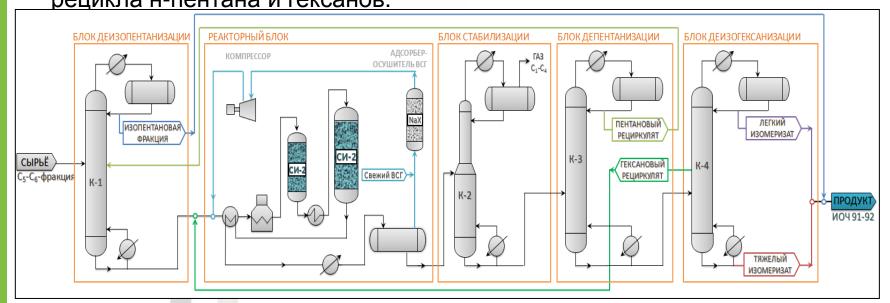




Схема Измалк-2 - ДИП+СуперДИГ

• Позволяет уменьшить капитальные и эксплуатационные затраты за счет разделения стабильного изомеризата не в двух колоннах, а в одной. Октановое число изокомпонента достигает 90,5-91,5 пунктов по исследовательскому методу. Кроме того, данная схема экономит место, занимаемое установкой.

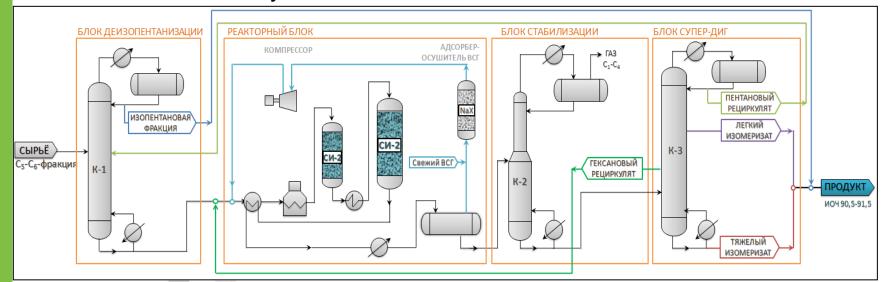


Рис. 12. Блок-схема процесса Изомалк-2 с ДИП + СуперДИГ

Технологии изомеризации н-бутана

Типовая установка изомеризации н-бутана Изомалк-3 состоит из следующих блоков:

- узел очистки и осушки сырья изомеризации – предназначен для удаления влаги из сырья изомеризации;
- реакторный блок изомеризации предназначен для протекания реакции изомеризации нормального бутана в изобутан;
- узел осушителей ВСГ предназначен для удаления влаги из водородсодержащего газа, а также из азота во время регенерации катализатора;
- блок стабилизационной колонны предназначен для удаления из полученного продукта углеводородов С1-С3 и растворенного водорода.

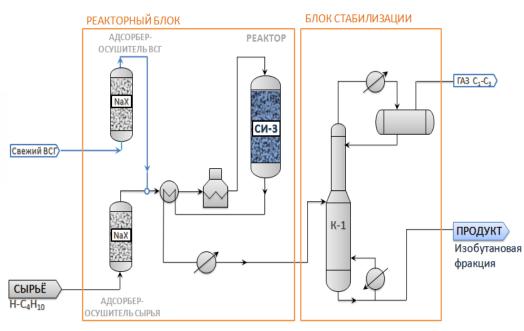


Рис. 13. Блок-схема процесса Изомалк-3



Технология изомеризации гептановой фракции

Эффективность производства высокооктановых автобензинов по стандартам EBPO-4 и EBPO-5 значительно повышается путем выделения из прямогонного бензина С7-фракции (70-105°С) и направления ее не на риформинг, а на установку изомеризации С7-фракции.

Технология изомеризации гептановой фракции (фракции 70-105°С) Изомалк-4 имеет аппаратное оформление близкое
к традиционной схеме Изомалк-2. Схема с рециркуляцией неразветвленных гептанов позволяет получать изомеризат с
октановым числом 83-85 пунктов по исследовательскому методу.

