

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ  
ПЕНТАН-  
ГЕКСАНОВОЙ  
ФРАКЦИИ**

# **ПЛАН ЛЕКЦИИ**

**1 Теоретические сведения**

**2 Основные факторы процесса**

**3 Описание установки изомеризации**

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

## Назначение

- получение высокооктановых компонентов автобензинов;
- получение сырья нефтехимии (получение изопентана для синтеза изопренового каучука)

За последние 10 лет процесс изомеризации стал одним из самых рентабельных способов получения высокооктановых и экологически чистых компонентов бензина, который широко применяется в зарубежной нефтепереработке для повышения октановых чисел бензина C<sub>5</sub>-100°С путем перегруппировки молекулярной структуры нормальных парафинов в их изомеры с более высоким октановым числом.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

## Эффективность процессов изомеризации заключается:

- в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти – фракции н. к. -62 °С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном *n*-пентаны и *n*-гексаны, которые превращаются в ходе процесса в высокооктановые компоненты.
- минимальная разница между октановыми числами по исследовательскому и моторному методам
- изомеризат считается наиболее подходящим компонентом для:
  - 1) увеличения ОЧ легкой части бензина (н.к. -100оС)
  - 2) уменьшения в товарном бензине разницы между ОЧМ и ОЧИ
  - 3) снижения общего содержания ароматических углеводородов и бензола
  - 4) выравнивания значения ОЧ бензина по всей массе испаряемого топлива

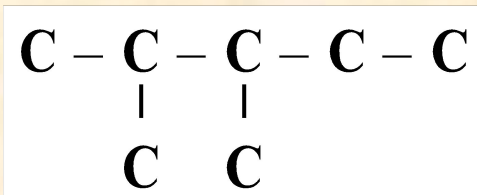
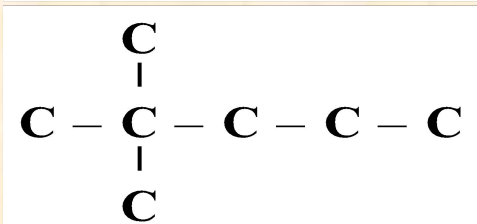
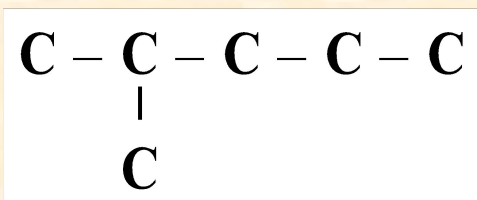
# **ФАКТОРЫ ИНВЕСТИЦИОННОЙ ПРИВЛЕКАТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ**

<b>1. Сырьевая база</b>	<b>На любом НПЗ имеется прямогонные пентан-гексановые фракции. Дополнительно – легкие фракции риформинга, гидроочистки, каткрекинга, гидрокрекинга</b>
<b>2. Содержание в продукте</b> <b>- бензола</b> <b>- ароматических углеводорода</b>	<b>Отсутствие</b> <b>Отсутствие</b>
<b>3. Фракционный состав</b>	<b>Увеличивает долю автобензина выкипающего до 100°C</b>
<b>4. Октановое число</b>	<b>ИОЧ от 82 до 92 пунктов. Выравнивает октановые числа по фракционному составу автобензина.</b>
<b>5. Эксплуатационные затраты</b>	<b>Самые низкие среди всех процессов получения высокооктановых неароматических автокомпонентов</b>

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Компонент

ОЧ



26

73,5

93,4

94,3

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Реакции изомеризации парафинов являются *обратимыми*

Протекают *без изменения объема*, с небольшим *экзотермическим эффектом* (6-8 кДж/моль).

Поэтому термодинамическое равновесие *зависит только от температуры:*

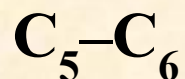
- **низкие температуры** благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров и получению изомеризата с более высокими октановыми числами.

**Равновесное содержание изомеров при данной температуре *повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле n-парафина.***

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

## Химизм процесса изомеризации

Состав равновесных смесей парафиновых углеводородов



Углеводород	Состав, % мольн.				
	при 25 °С	при 127 °С	при 227 °С	при 327 °С	при 527 °С
$C_5$ :					
<i>n</i> -пентан	3,0	11,0	18,0	24,0	32,0
метилбутан	44,0	65,0	63,0	67,0	63,0
диметилпропан	53,0	24,0	13,0	9,0	5,0
$C_6$ :					
<i>n</i> -гексан	1,3	6,3	13,0	19,0	26,0
метилпентаны	9,6	23,5	36,0	42,0	64,0
диметилбутаны	89,1	70,2	51,0	39,0	10,0



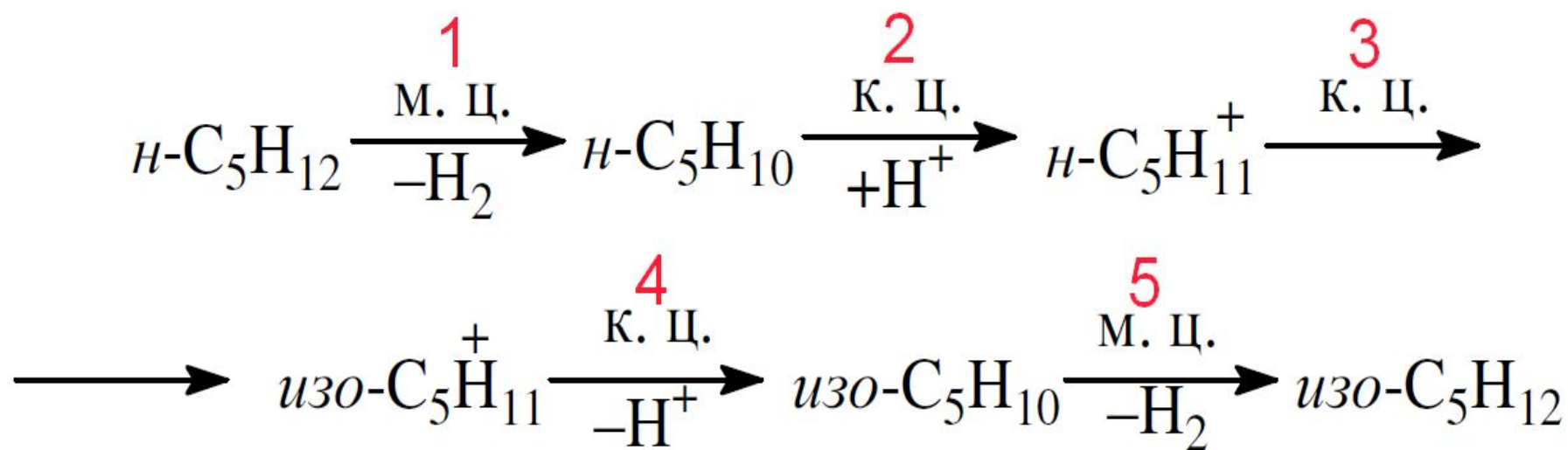
# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

## Химизм процесса изомеризации

На бифункциональных катализаторах, обладающих дегидрогидрирующей и кислотной активностями, изомеризация протекает по следующей схеме:

- 1) Вначале происходит дегидрирование *n*-парафина на металлических центрах катализатора.
- 2) Образовавшийся олефин на кислотном центре превращается в карбоний-ион.
- 3) Карбоний-ион легко изомеризуется.
- 4) Изомерные карбоний-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины.
- 5) Олефин гидрируются на металлических центрах катализатора.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ



- м.ц. – металлические центры
- к.ц. – кислотные центры

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

## Химизм процесса изомеризации

Наряду с основной реакцией в условиях изомеризации возможны следующие побочные реакции:

1 реакции гидрокрекинга;

2 реакции коксообразования;

3 реакции дегидрирования с образованием алкенов.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## Качество сырья

### Сырье

- Фракция С<sub>5</sub> и выше с ГФУ
- Фракция С<sub>5</sub> и выше (ШФЛУ) из природного газа
- Головка нк-62оС рафината каталитического риформинга (ароматического)
- Головка нк-62оС после вторичной перегонки бензина (прямогонного)

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## Качество сырья

Если **скорость изомеризации** н-пентан = 1, то у н-гексан = 2,1; н-гептан = 3,1; н-октан = 4,2.

Чтобы повысить селективность процесса, **сырьё подвергают вторичной перегонке с выделением узких фракций** и каждую фракцию изомеризуют при своих оптимальных условиях.

Бифункциональные Pt-содержащие катализаторы быстро отравляются при наличии в сырье серы, поэтому сырьё предварительно **подвергают гидроочистке**.

С целью повышения кислотных свойств катализатора обычно в сырьё **добавляют галогенопроизводные**.

В сырье ограничено содержание воды с целью предотвращения смывания этих производных, поэтому в технологических схемах предусматривают **осушку сырья и ВСГ** перед изомеризацией.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## Качество сырья

Сера, не более	0,0001% масс
Азот, не более	0,0005% масс.
Влага, не более	0,0005% масс.

- *Чем больше молекулярная масса* исходного алкана, *тем выше скорость его изомеризации.*

При низкой кислотной активности катализатора суммарная скорость реакции лимитируется образованием карбоний-ионов.

Для инициирования процесса в сырье желательно небольшое количество алкенов (до 1%).

Реакции изомеризации могут быть также инициированы путём введения в сырьё алканов с большой молекулярной массой.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## Катализаторы

**Активные центры** (металлические и кислотные) в отсутствие водорода быстро отравляются в результате закоксовывания катализатора.

Для подавления побочных реакций крекинга процесс проводят под повышенным давлением при циркуляции водородсодержащего газа.

В современных бифункциональных катализаторах изомеризации *n*-алканов в качестве

- металлического компонента используются **платина и палладий**,
- носителя – **фторированный или хлорированный оксид алюминия**, а также **алюмосиликаты или цеолиты**, внесенные в матрицу оксида алюминия.



# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## Катализаторы

- **Алюмоплатиновые фторированные катализаторы** (отечественные ИП-62 с содержанием 0,5 % Pt) - процесс изомеризации при **360...420 °С** и называются *высокотемпературными.*
- **Металцеолитные катализаторы** (отечественный ИЦК-2, содержащий 0,8 % Pt на цеолите CaY) - используются при **230-380 °С** и называются *среднетемпературными.*
- **Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные хлором** (НИП-66 и НИП-74) - применяют при **100-200 °С** и называются *низкотемпературными.*



# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## Катализаторы

### Недостатки технологии изомеризации с использованием хлорированных катализаторов:

Высокая чувствительность катализаторов к действию каталитических ядов

Требуют использования специальных методов подготовки сырья, которые влекут за собой дополнительные затраты.

Для компенсации потери хлора в катализаторах во время эксплуатации требуется постоянная подача хлора в реакционную зону (появляются хлорсодержащие сбросы с установки, требующие защелачивания и утилизации. Появляются щелочные отходы).

По мере эксплуатации и при наличии микропримесей влаги в сырье постепенно снижается активность катализатора и октановое число изомеризата (снижается на 1 пункт в сравнении с началом пробега).

Не регенерируются, общий срок службы составляет ~ 5 лет.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## Температура

Определяется видом сырья

*С увеличением температуры* скорость реакции изомеризации сначала растет, достигнув определенного предела, а затем начинают преобладать реакции гидрокрекинга, образуются газы, падает ОЧ изомеризата

При этом *возрастает расход водорода*, а *выход изомеров снижается*.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## Давление

Повышение давления при прочих равных условиях снижает глубину изомеризации, но повышает селективность процесса

Увеличение парциального давления водорода

снижает скорость дезактивации катализатора за счет торможения коксообразования

Повышение давления **свыше 4 МПа** нецелесообразно, так как при этом коксообразование практически не меняется.

Расход водорода – 0,1-0,3 % масс. на сырье.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## Давление

### Влияние давления на изомеризацию *n*-гексана

Давление, МПа	0,63	2,2	2,2	4,9	4,9
Температура, °С	316	316	344	318	345
Степень превращения, % мольн.	60,7	32,0	65,6	14,5	33,5
Выход изогексанов, % мольн.	49,8	31,3	59,2	13,1	31,0
Селективность	0,82	0,98	0,90	0,91	0,93

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ

## Основные блоки:

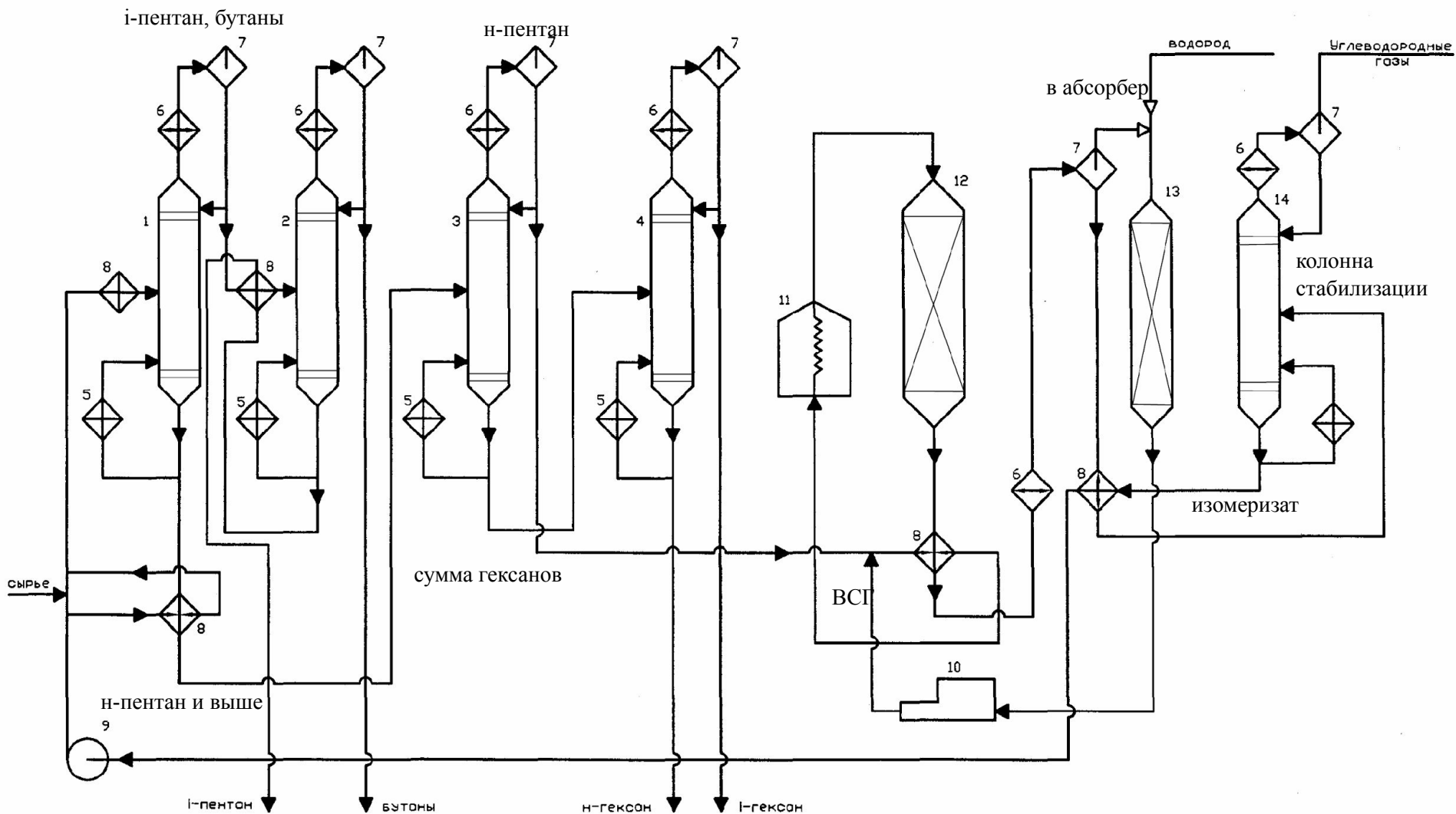
- гидроочистка сырья
- отпарка гидроочищенной сырьевой фракции
- изомеризация
- стабилизация изомеризата

## Дополнительно

- блоки выделения и рециркуляции низкооктановых компонентов (непрореагировавших и исходного сырья)

В России по состоянию на начало 2012 г. действовало 17 установок изомеризации общей мощностью 6,46 млн т/год

# УСТАНОВКА ИЗОМЕРИЗАЦИИ



# ПАРАМЕТРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Показатель	<i>Al Pt</i> - фторированный	<i>Al Pt</i> - хлорированный	<i>Pt</i> на цеолите
Температура, оС	360-440	120-220	230-280
Давление, МПа	3,5-3,9	2,1-4,0	1,6-3,0
Объемная скорость подачи сырья, ч-1	0,6-2,0	0,8-3,0	1,0-3,0
Молярное соотношение водород: сырье	(3:1)-(2:1)	1:4	1:4
Выход изомеризата, % масс.	95-97	82-83	93-97
МОЧ	78-80	82-83	78-80



# ПРОЦЕСС ИЗОМЕРИЗАЦИИ

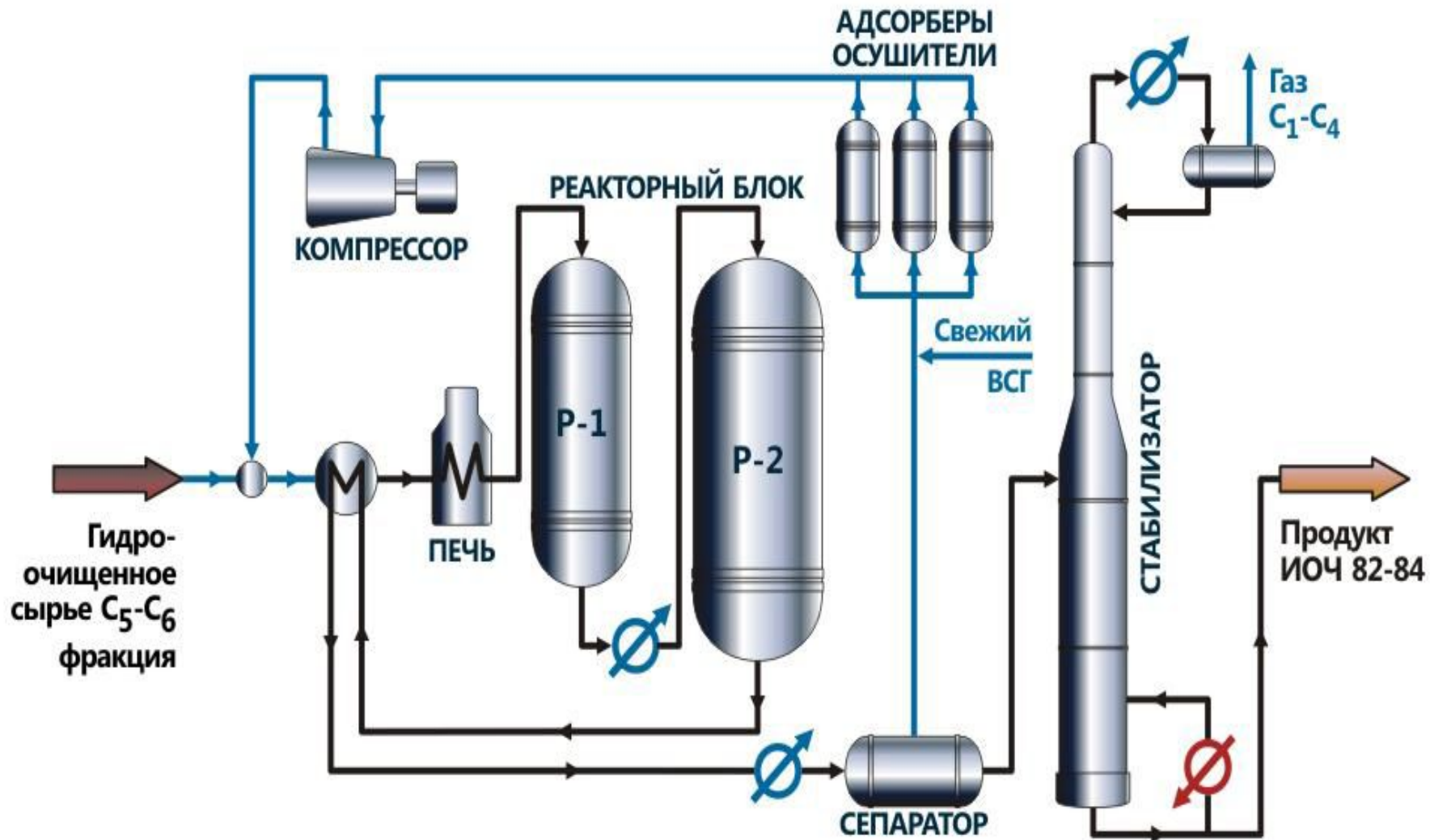
За рубежом наиболее широко используются два вида изомеризации:

- **низкотемпературная (120 °С)**, катализатор платина на хлорированном оксиде алюминия (катализатор АТ-26 – Akzo Nobel; катализатор IS632- Axens);
- **среднетемпературная (260°С)**, катализатор – платина и палладий на цеолитных носителях (катализатор ТІР – фирмы UOP; катализатор Хайзомер – фирмы Shell; Изопар – фирмы Sepsa и Sud-Chemie).

Из отечественных разработок - технология "**Изомалк-2**", фирмы "НПП Нефтехим" (г. Краснодар).



# ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА ИЗОМАЛК



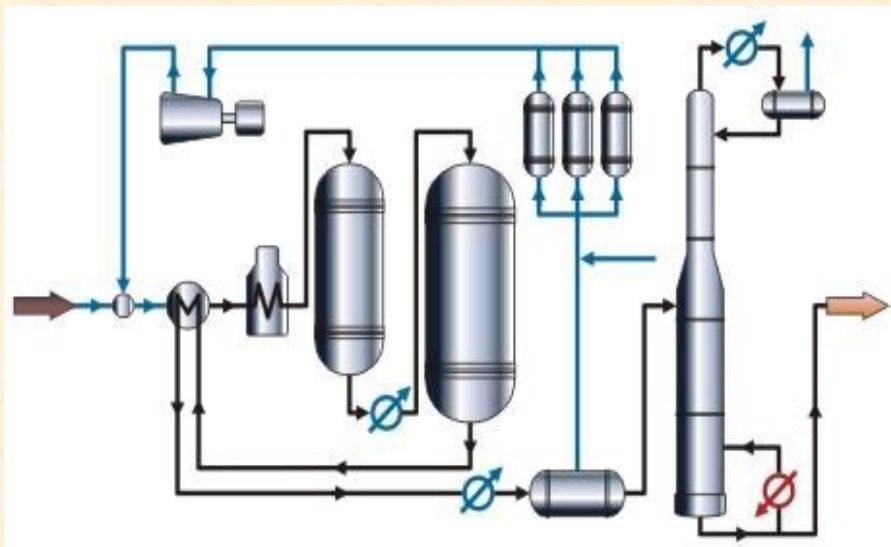
# ПРОЦЕСС ИЗОМАЛК

## "Изомалк-2" обладает преимуществами:

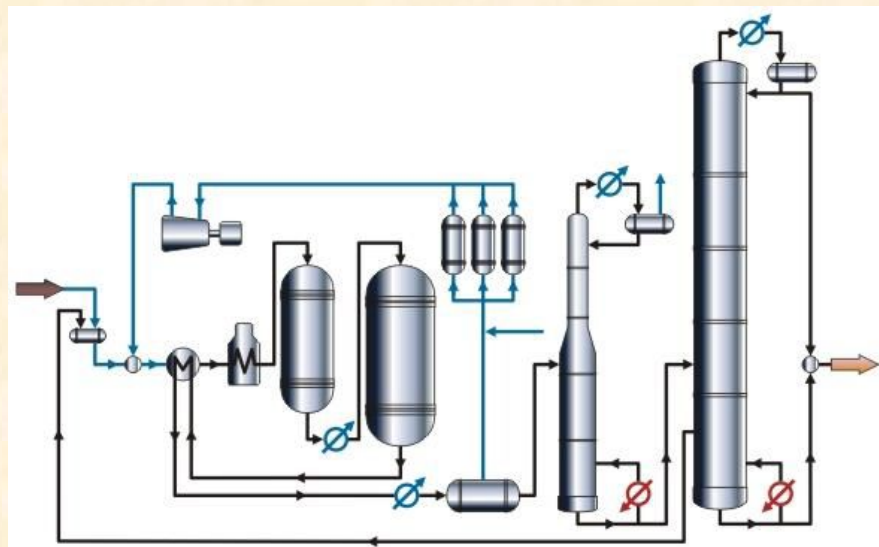
- восстанавливаемость активности катализатора (СИ-2) при проскоках каталитических ядов;
- регенерируемость катализатора с межрегенерационным периодом 5 лет;
- общий срок службы катализатора составляет 10-12 лет;
- за счет совокупности преимуществ катализатора капитальные затраты снижаются приблизительно на 10-20%.

Сравнение известных мировых технологий и катализаторов изомеризации говорит о ряде преимуществ технологии "Изомалк-2" и катализатора СИ-2.

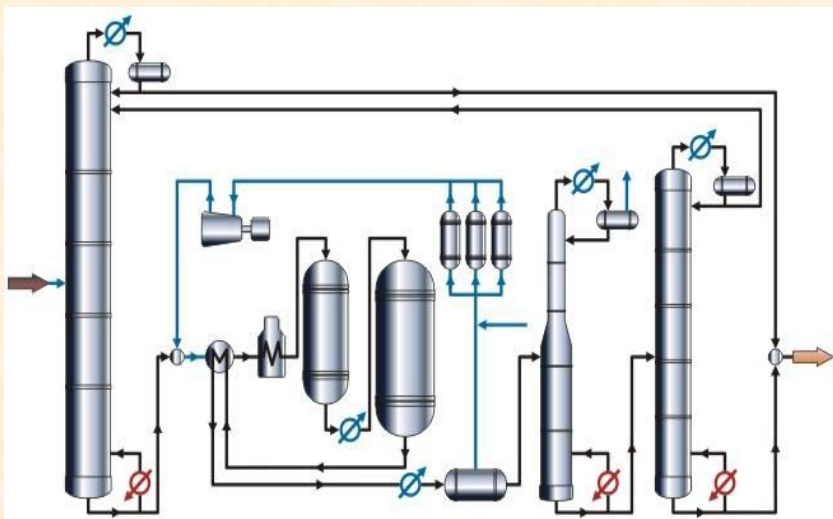
**С рециклом н-С<sub>5</sub> и С<sub>6</sub> ОЧ=82-84**



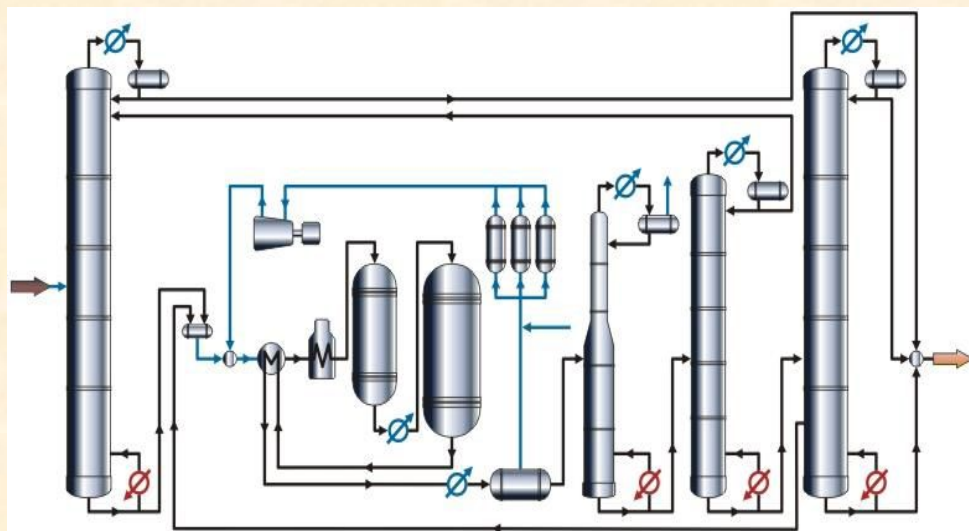
**С рециклом С<sub>6</sub> ОЧ=87-88**



**С рециклом н-С<sub>5</sub> ОЧ=83-86**



**С рециклом н-С<sub>5</sub> и С<sub>6</sub> ОЧ=91-92**



# ОКТАНОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ КОМПЛЕКСНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ С ВЫДЕЛЕНИЕМ И РЕЦИКЛОМ Н-ПАРАФИНОВ

<b>Компонент</b>	<b>МОЧ</b>	<b>ИОЧ</b>	<b>ДОЧ</b>	<b>Назначение</b>
н-пентан	62	62	62	Рецикл
<b>і-пентан</b>	<b>90</b>	<b>93</b>	<b>91,1</b>	<b>Товар</b>
н-гексан	25	25	25	Рецикл
2-метилпентан	73	75	74	Рецикл
<b>2,2 диметилбутан</b>	<b>94</b>	<b>92</b>	<b>93</b>	<b>Товар</b>
<b>2,3 диметилбутан</b>	<b>95</b>	<b>102</b>	<b>98,5</b>	<b>Товар</b>
<b>циклопентан</b>	<b>87</b>	<b>100</b>	<b>93,3</b>	<b>Товар</b>
циклогексан	77	83	80	Рецикл
метилциклопентан	81	91	86	Рецикл

# УСТАНОВКИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ В РОССИИ

Катализатор СИ-2 используется на 6-ти российских заводах

- Уфанефтехим - установка риформинга Л-35/5-300 была перепрофилирована 2003 году на процесс "Изомалк-2" «за проход». Мощность установки составляла 300 тыс. тонн в год. В 2008 году, после реконструкции, первой регенерации и дозагрузки катализатора СИ-2, установка переведена на схему с рециклом гексанов. Мощность установки сейчас составляет 500 тыс. т в год по сырью, установка вырабатывает изокомпонент с октановым числом 87-88 пунктов по и.м.;
- Уфимский НПЗ - установка изомеризации мощностью 300 тыс. тонн в год с рециклом гексанов работала на цеолитном катализаторе ИПМ-02. После замены катализатора во втором реакторе в июне 2008 года октановое число повысилось на 6 пунктов по исследовательскому методу
- Ново-Уфимский НПЗ - установка изомеризации с рециклом гексанов мощностью 500 тыс. тонн в год переведена с цеолитного катализатора IS-632 фирмы Axens на катализатор СИ-2 в апреле 2009 года. Октановое число изокомпонента возросло на 5 пунктов;
- Рязанская НПК - установка «Детол» была реконструирована сначала для процесса «Изомалк-1» на цеолитном катализаторе СИ-1, а затем, в 2005 году переведена на катализатор СИ-2 по технологии «Изомалк-2». Установка работает по схеме "за проход", октановое число составляет 83-84 пункта по исследовательскому методу, мощность установки – 450 тыс. тонн в год по сырью;
- Киришинефтеоргсинтез - установка риформинга Л-35-11/300 была реконструирована на процесс "Изомалк-2" по схеме «за проход» и пущена в 2005 году при мощности 500 тыс. т/год по сырью. На текущий момент пробег катализатора без регенерации составляет 5 лет, межрегенерационный пробег ожидается в пределах 6-7 лет, октановое число составляет 83-84 пункта по и.м.
- Омский НПЗ - после закупки лицензии UOP на процесс Repex было решено проектировать установку изомеризации по технологии "Изомалк-2". Такое решение было принято на основе сравнения экономической эффективности двух процессов. Установка в Омске мощностью 800 тыс. тонн в год по схеме с рециклами малоразветвленных гексанов и н-пентана введена в эксплуатацию в октябре 2010 г.
- 30 октября 2011 г. в Ярославнефтеоргсинтез состоялось торжественное открытие новой установки изомеризации бензиновых фракций С5-С6 "Изомалк-2" мощностью 600,8 тыс. тонн в год. Установка работает по схеме с деизопентанизацией сырья и рециклом С6.



# УСТАНОВКИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ В РОССИИ

9 установок работают на циркониевых катализаторах (7 установок – по процессу Изомалк-2 и 2 – по процессу Par-Isom),

4 установки эксплуатируются на хлорированных катализаторах

4 установки – на цеолитсодержащих катализаторах

<b>НПЗ</b>	<b>Год ввода</b>	<b>Производительность</b>	<b>Процесс</b>
<b>Орскнефтеоргсинтез</b>	<b>2012</b>	<b>300</b>	<b>Изомалк-2</b>
<b>Нижегороднефтеоргсинтез</b>		<b>440</b>	<b>Н.д.</b>
<b>Саратовский НПЗ</b>	<b>2012</b>	<b>300</b>	<b>Изомалк-2</b>
<b>Московский НПЗ</b>	<b>2012</b>	<b>650</b>	<b>Penex-DIH</b>
<b>Новокуйбышевский НПЗ</b>	<b>2013</b>	<b>500</b>	<b>Н.д.</b>
<b>Туапсинский НПЗ</b>	<b>2014</b>	<b>800</b>	<b>Par-Isom</b>
<b>Газпром нефтехим Салават</b>	<b>2014</b>	<b>434</b>	<b>Axens</b>