

ПОЛУЧЕНИЕ ОБОГАЩЕННОГО ИЗОПАРАФИНАМИ КОМПОНЕНТА БЕНЗИНА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Выполнил: студент гр. ХТЛ-м-о-15-1

Дында Виталий

Цели и задачи работы

Цель работы: выявление наиболее стабильного и эффективного катализатора изомеризации в процессах получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов, а также разработка технологической схемы процесса изомеризации.

Основные задачи исследования:

- Исследование превращений сырья изомеризации на различных цеолитных катализаторах.
- Изучение пористой структуры и кислотности цеолитов разных типов и выявление их связи с каталитической активностью в процессах изомеризации парафиновых углеводородов.
- Подбор активного и селективного цеолитного катализатора скелетной изомеризации.
- Определение параметров технологического режима процесса получения высокооктанового компонента, обогащенного изопарафинами.
- Разработка технологической схемы процесса изомеризации и оценка эффективности внедрения этого процесса.

Требования к качеству автомобильных бензинов



Требования к бензинам по ГОСТ Р 51866-2002

Показатель	Супер Евро-98	Премиум Евро-95	Регуляр Евро-92
ОЧИМ	98,0	95,0	92,0
ОЧММ	88,0	85,0	83,0
Концентрация свинца, мг/дм ³ , не более	5	5	5
Концентрация серы, мг/кг, не более:			
для вида I	150	150	150
для вида II	50	50	50
для вида III	10	10	10
Объемная доля углеводородов, %, не более			
олефиновых	18,0	18,0	21,0
ароматических			
для вида I	42,0	42,0	42,0
для вида II	35,0	35,0	35,0
для вида III	35,0	35,0	35,0
Объемная доля бензола, %, не более	1,0	1,0	1,0
Массовая доля кислорода, %, не более	2,7	2,7	2,7

Способы получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов

Процесс	Сырье	Продукты	Параметры процесса	Катализаторы процесса
Каталитический риформинг	бензиновые фракции 62-180 °С с низким октановым числом,	Высокооктановые компоненты бензиновых фракций и индивидуальные ароматические углеводороды ОЧ ММ = 87-92	температура 480–530 °С, давление 0,7–3,5 МПа в среде водорода, объемная скорость подачи сырья 1,5–2 ч ⁻¹	Pt на носителе Al ₂ O ₃ , промотированный Cl
Каталитический крекинг	Легкое и тяжелое дистиллятное сырье, остаточное сырье	Высокооктановые компоненты бензина и ценные сжиженные газы ОЧИМ = 88-90	температура 500–550 °С, давление 0,15–0,2 МПа, объемная скорость подачи сырья 18–20 ч ⁻¹	Цеолитсодержащие , матрица – алюмосиликаты, вспомогательные компоненты
Алкилирование изобутана олефинами	Изобутан, бутан-бутиленовая фракция	Высокооктановый алкилат ОЧММ = 90-95	температура 1,7-18 (H ₂ SO ₄) или 21-49 °С (HF), соотношение изобутан/олефины - 6-18	HF (83-92%), H ₂ SO ₄ (88-95%)
Производство оксигенатов	бутан-бутиленовая фракция (ББФ) каталитического крекинга , метанол	Метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) ОЧММ = 100-101	температура 60–70 °С, давление 0,7–0,75 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,5ч ⁻¹ , соотношение метанол: изобутан = 10:1	Ионитные формованные катализаторы КИФ и КУ-2ФПП

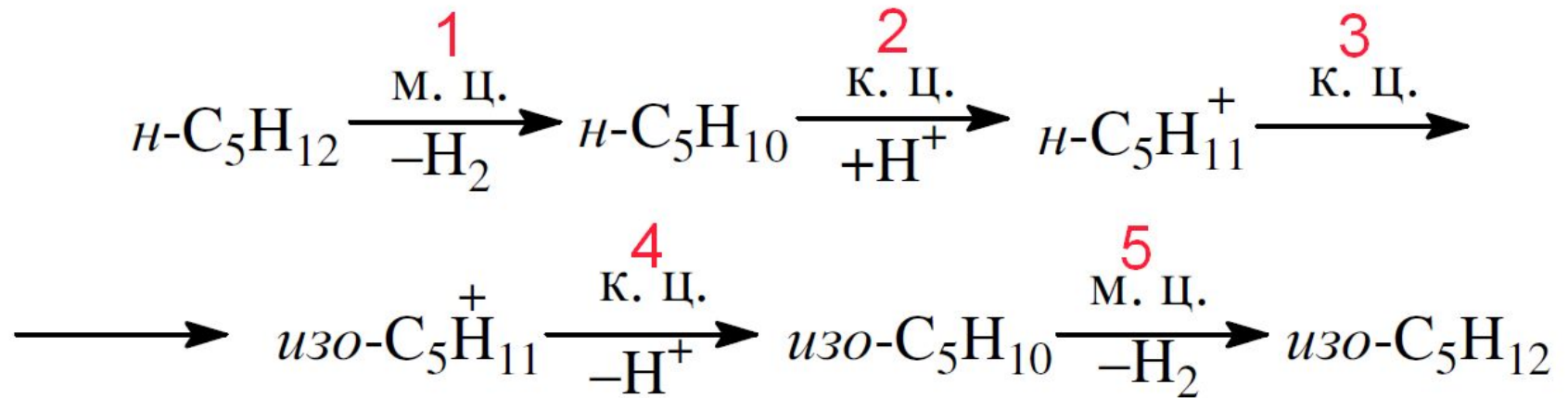
Основные параметры процесса изомеризации

Параметр	Влияние на процесс
Температура	С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела, после которого начинают преобладать реакции гидрокрекинга, а выход изомеризата снижается
Давление	Повышение давления снижает глубину, но повышает селективность изомеризации; в зависимости от свойств катализатора процесс может проводиться при 1,4 ÷ 4 МПа
Объемная скорость подачи сырья	при повышении температуры процесса на 8-11 °С объемная скорость реакции увеличивается вдвое
Время реакции	изменение времени реакции влияет на степень изомеризации, практически не изменяя при этом ее селективности

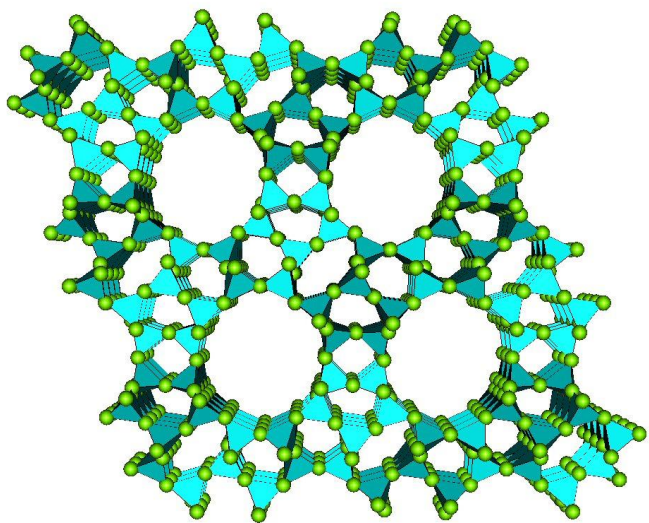
Характеристика низко- и среднетемпературных платиносодержащих катализаторов

Показатель	Тип катализатора		
	среднетемпературный Pt/цеолит (ИПМ-02)	низкотемпературный Pt/хлорированный Al_2O_3	низкотемпературный Pt/ZrO ₂ -SO ₄ (СИ-2)
Температурная область, °С	250-280	120-160	120-160
ОЧИМ при работе «за проход»	76-78	82-84	82-84
Состав пентанов в изомеризате, % масс.			
изопентан	53-65	68-78	68-78
н-пентан	35-47	22-32	22-32
Состав гексанов в изомеризате, % масс.			
2,2-диметилбутан	10-14	25-32	25-32
2,3-диметилбутан	10-10,5	10-12	10-11
2-метилпентан	30-34	30-32	30-33
3-метилпентан	20-24	12-15	12-15
н-гексан	18-22	7-11	7-11

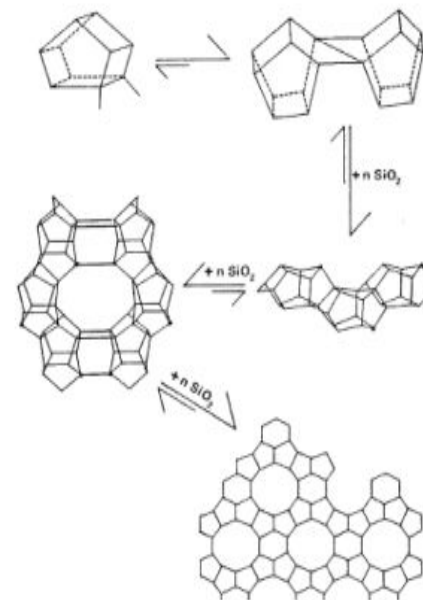
Механизм изомеризации на бифункциональных катализаторах



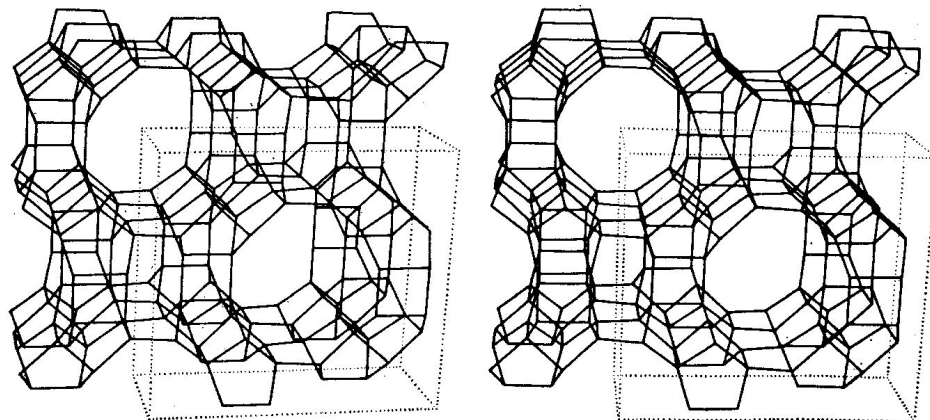
Структура цеолитсодержащих катализаторов процесса изомеризации



Цеолит БЕТА



Цеолит ZSM-5



Цеолит MOR

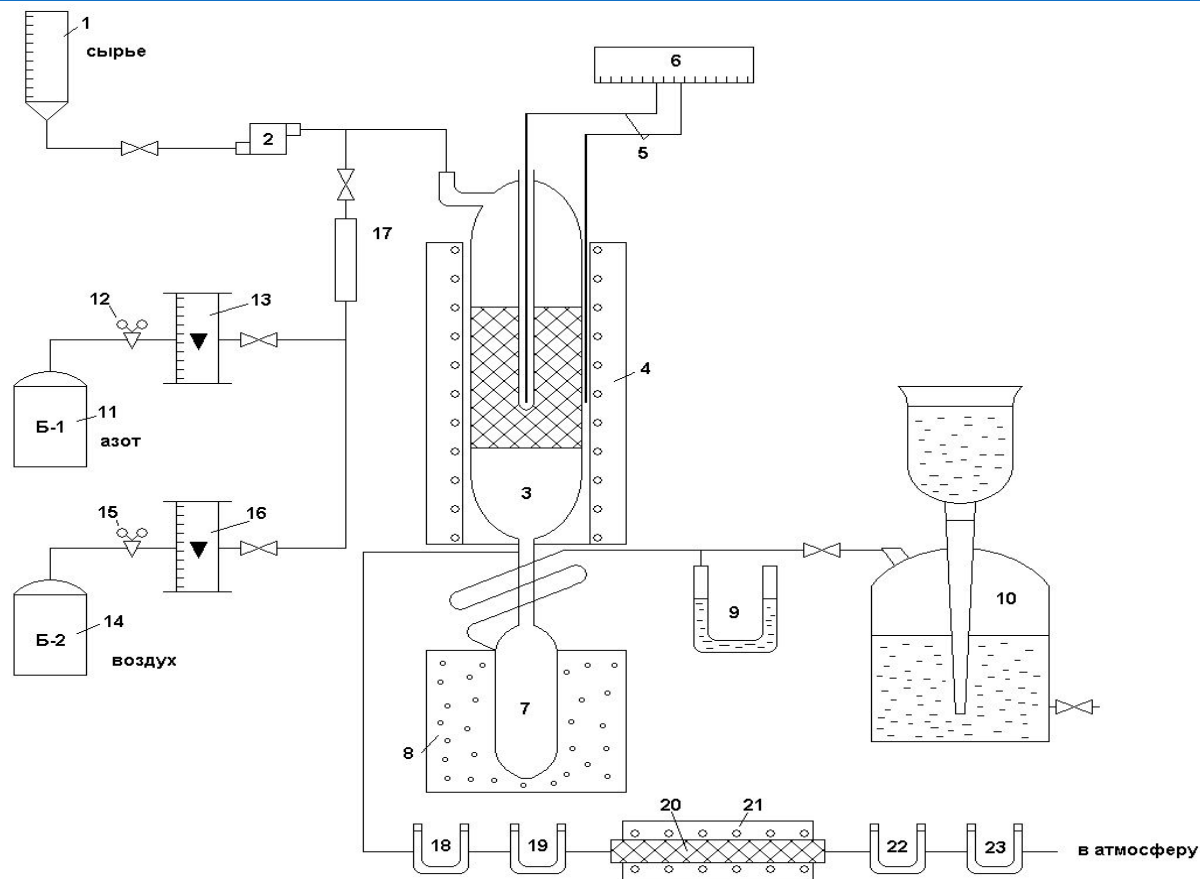
Пористая структура и кислотные свойства катализаторов

Образец	Характеристики пористой структуры		Характеристики кислотных свойств	
	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Концентрация кислотных центров а ₀ , мкмоль /г	Средняя энергия активации десорбции E _{ср} , кДж/моль
ЦВМ (ZSM-5)	390	0,237	310	150
Pt/ ЦВМ +Al ₂ O ₃	210	0,166	650	140
Ga/ ЦВМ + Al ₂ O ₃	280	0,216	720	140
BETA	560	0,670	380	127
Pt/ BETA +Al ₂ O ₃	410	0,510	420	148
Ga/ BETA+ Al ₂ O ₃	420	0,560	460	140
MOR	450	0,232	540	150
Pt/ MOR+ Al ₂ O ₃	350	0,274	620	150
Ga/ MOR +Al ₂ O ₃	370	0,290	660	147

Моделирование эксперимента. Характеристика сырья

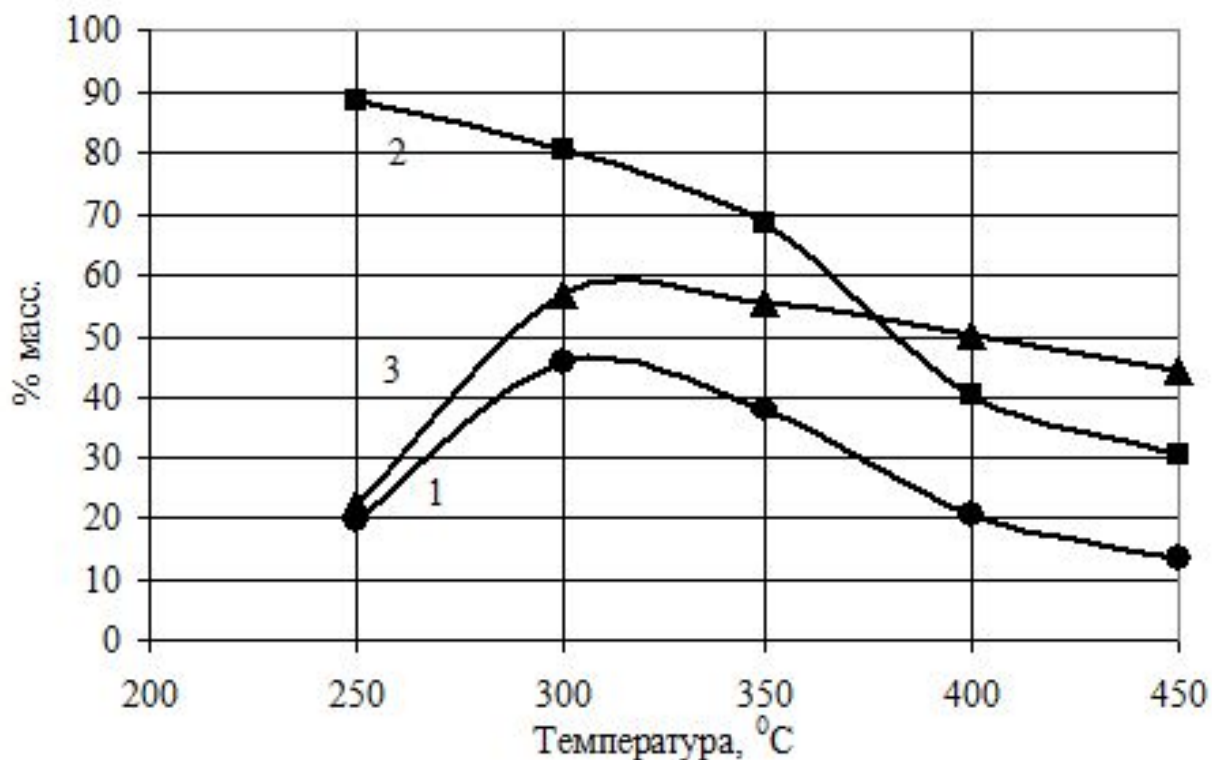
Показатели	Бензиновые фракции	
	н.к.–62°C	н.к.–85°C
Плотность при 20°C, кг/м ³	640	685
Фракционный состав		
– 10% об.	37	56
– 50% об.	44	63
– 90% об.	63	71
– к.к.	76	87
Групповой углеводородный состав, % масс.:		
– н-парафиновые	44,16	47,79
– изопарафиновые	52,90	34,24
– нафтеновые	2,27	15,22
– ароматические	0,67	2,15
ОЧММ	73	59,1

Схема экспериментальной установки



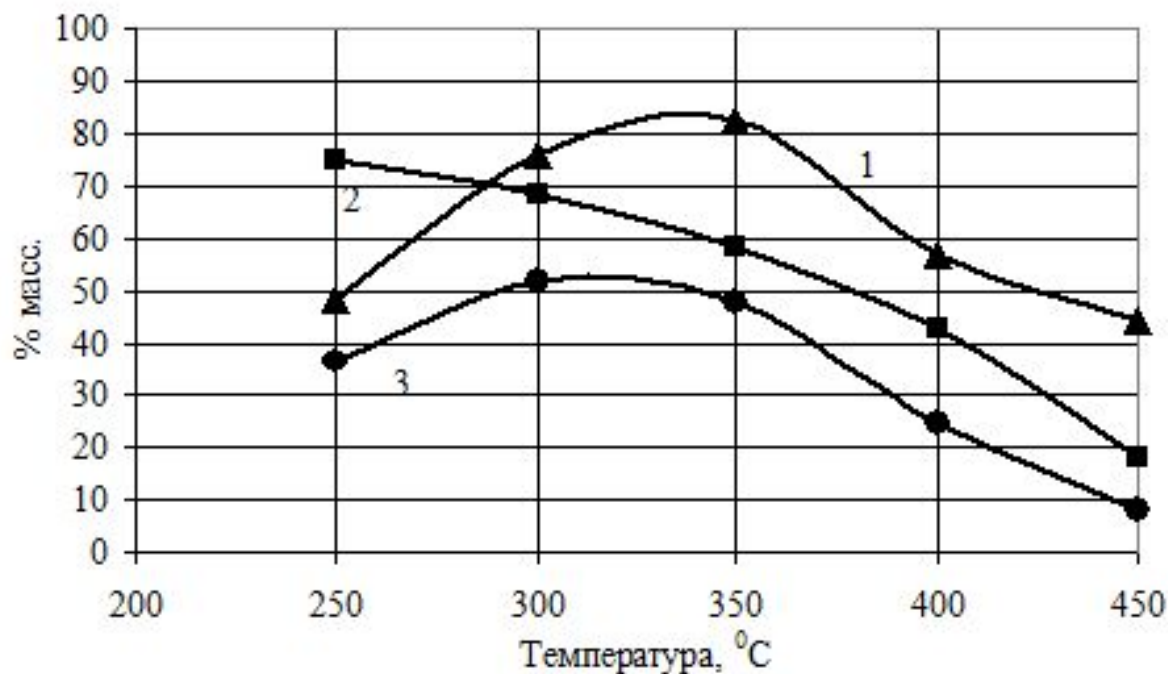
1 – мерная емкость; 2 – насос; 3 – реактор; 4 – печь; 5 – термопары; 6 – потенциометр; 7 – приемник; 8 – устройство для охлаждения; 9 – манометр; 10 – газометр; 11, 14 – баллоны; 12, 15 – редукторы; 13, 16 – ротаметр; 17 – система осушки; 18, 22 – поглотительные трубки с CaCl_2 ; 19, 23 – поглотительные трубки с аскаритом; 20 – трубка дожига с CuO ; 21 – печь дожига

Результаты превращения н-гексана на 0,5% Pt/ВЕТА



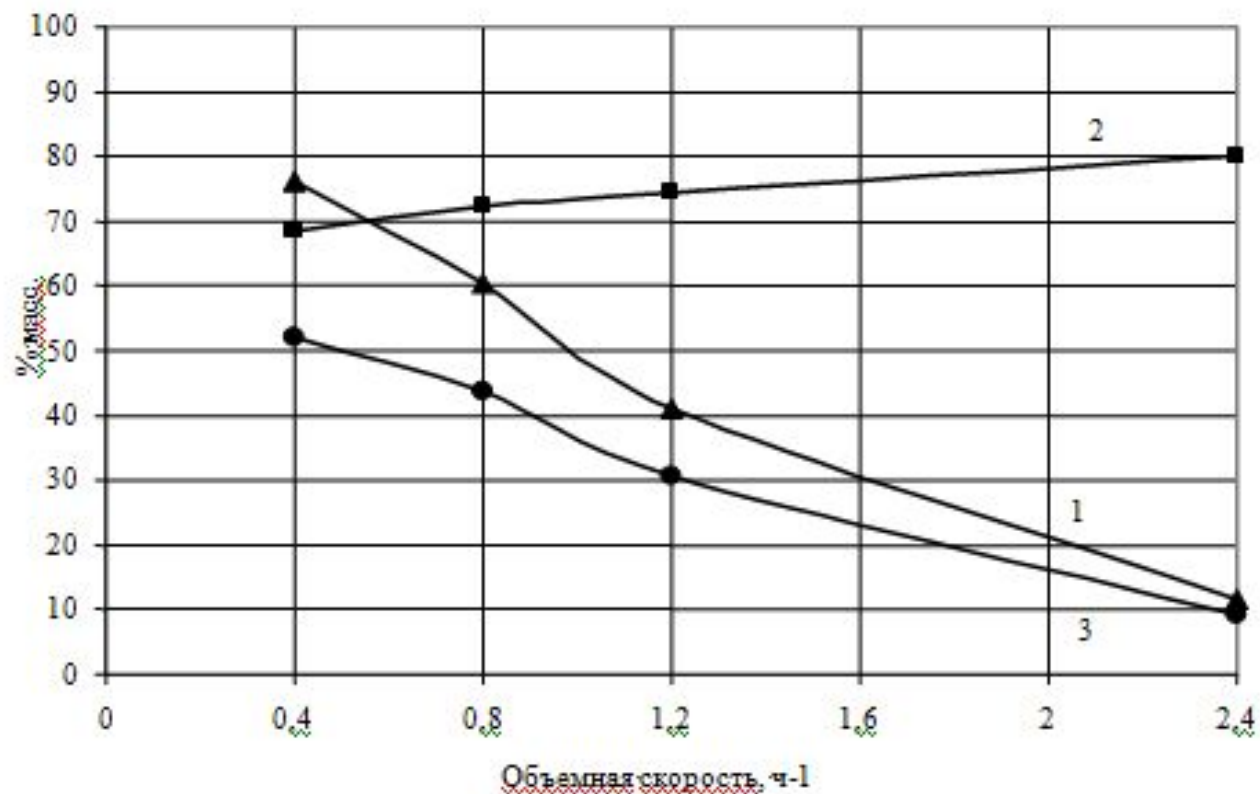
1 – конверсия н-гексана; 2 – селективность изомеризации; 3 – выход изопарафинов

Результаты превращения н-гексана на 0,5% Pt/MOR



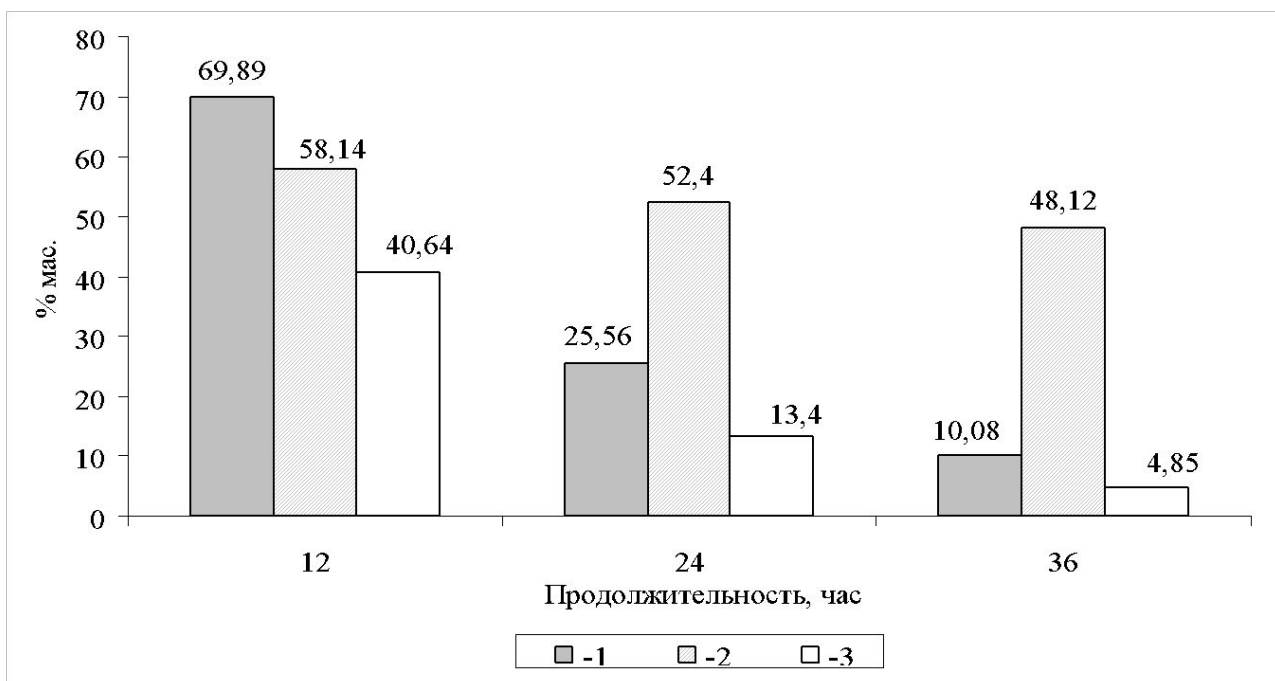
1 – конверсия н-гексана; 2 – селективность изомеризации; 3 – выход изопарафинов

Влияние объемной скорости подачи сырья на деструктивную изомеризацию н-гексана



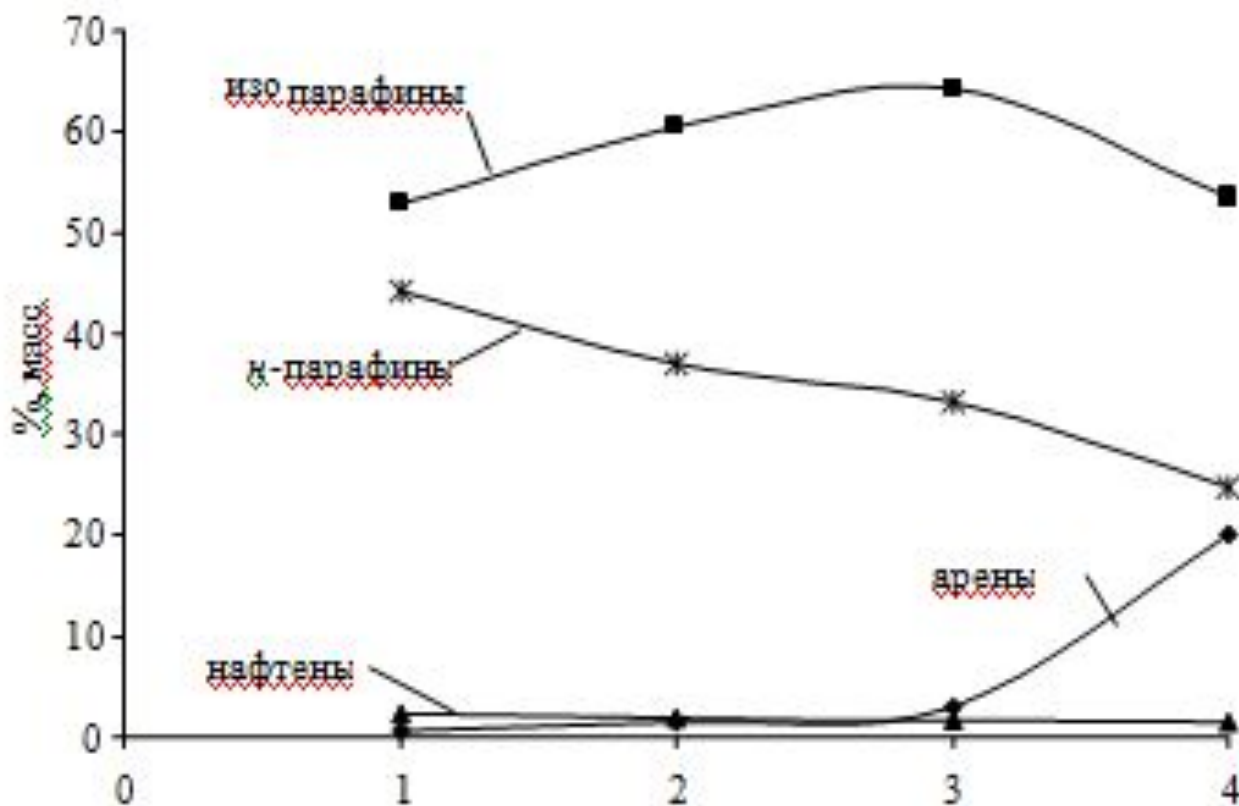
1 – конверсия н-гексана; 2 – селективность изомеризации; 3 – выход изопарафинов

Влияние продолжительности работы катализатора 0,5% Pt/MOR на результаты превращения н-гексана



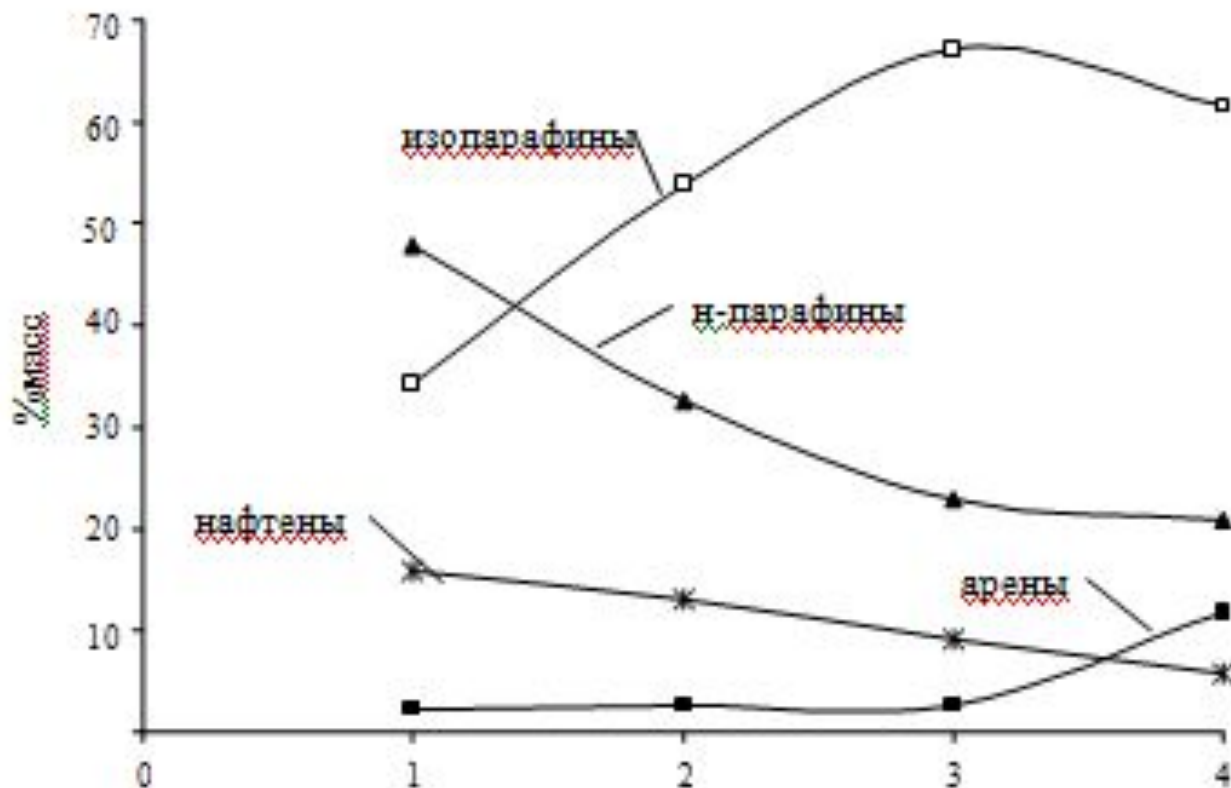
1 – конверсия н-гексана; 2 – селективность изомеризации; 3 – выход изопарафинов

Содержание углеводородов различных классов в жидких продуктах превращения для фракции н.к.–62°C



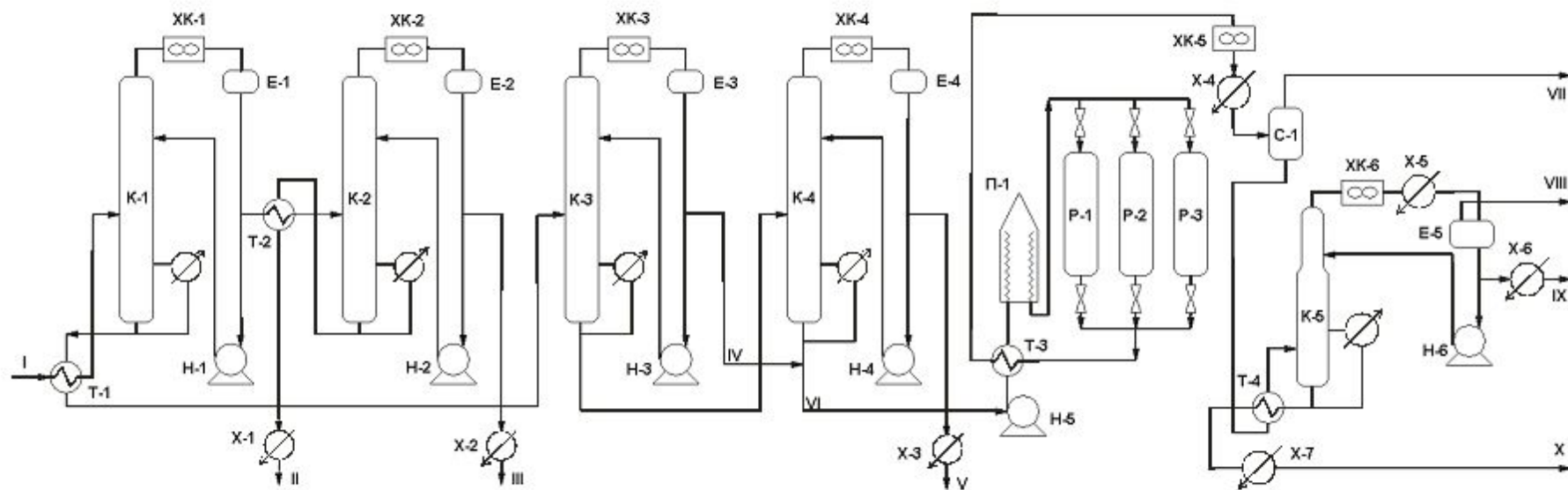
1–сырье; 2–при 250 °C; 3–при 300 °C; 4–при 350 °C

Содержание углеводородов различных классов в жидких продуктах превращения фракции н.к.-85 °С



1–сырье; 2–при 250 °С; 3–при 300 °С; 4–при 350 °С

Схема установки безводородной изомеризации фракции н.к.–85°С



Потоки: I – сырье (фракция н.к.–85°С); II – бутаны; III – изопентан; IV– н-пентан; V– изогексаны; VI – фракция C_{6+} ; VII-VIII – газы сепарации; IX– нестабильная головка; X– стабильный изомеризат

Оборудование: T-1–T-4 – теплообменники; H-1–H-6 – насосы; ХК-1–ХК-6 – воздушные холодильники-конденсаторы; X-1–X-7 – водяные холодильники; E-1–E-5 – емкости; C-1 – сепаратор; П-1 – печь; P-1–P-3 – реакторы изомеризации; K-1–K-4 – ректификационные колонны; K-5 – колонна стабилизации

Материальный баланс установки деструктивной изомеризации

Приход			Расход		
Наименование	тыс.т/г	%масс.	Наименование	тыс.т/г	%масс.
бензиновая фракция н.к. – 85 °С	200	100	Изомеризат	128,57	64,29
			Топливный газ	2,07	1,04
			Бутановая фракция	2,888	1,45
			Изопарафины C ₅ -C ₆	65,22	32,61
			Потери	1,25	0,63
Итого:	200	100	Итого:	200	100

Основные технико-экономические показатели проекта

Показатель	Количество
Объем переработки сырья, тыс.т./г	200
Товарная продукция, тыс. т/г:	198,75
Изомеризат, тыс. т/г	128,57
Топливный газ, тыс. т/г	2,07
Бутановая фракция, тыс. т/г	2,89
Фракция изопарафинов, тыс. т/г	65,22
Объем реализации продукции, млн.руб.	4963,8
Первоначальные инвестиции, млн.руб.	3000
Затраты на производство и реализацию продукции (в т.ч. амортизация), млн.руб.	4905,4
Чистая прибыль, млн. руб.	14,83
NPV, млн. руб.	-2945,27
PI	0,01824
Срок окупаемости (PP), г	54,81