

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 C5-100°C 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

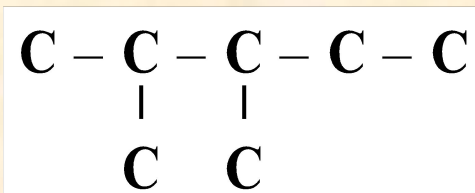
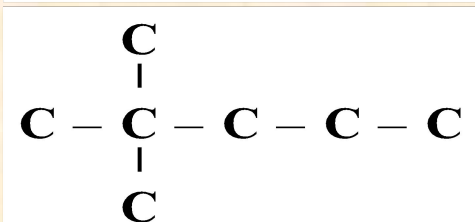
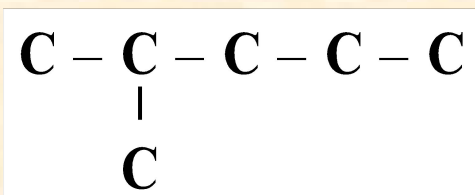
ФАКТОРЫ ИНВЕСТИЦИОННОЙ ПРИВЛЕКАТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

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

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
 C_5-C_6

Углеводород	Состав, % мольн.				
	при 25 °С	при 127 °С	при 227 °С	при 327 °С	при 527 °С
C_5 :					
н-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 :					
н-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

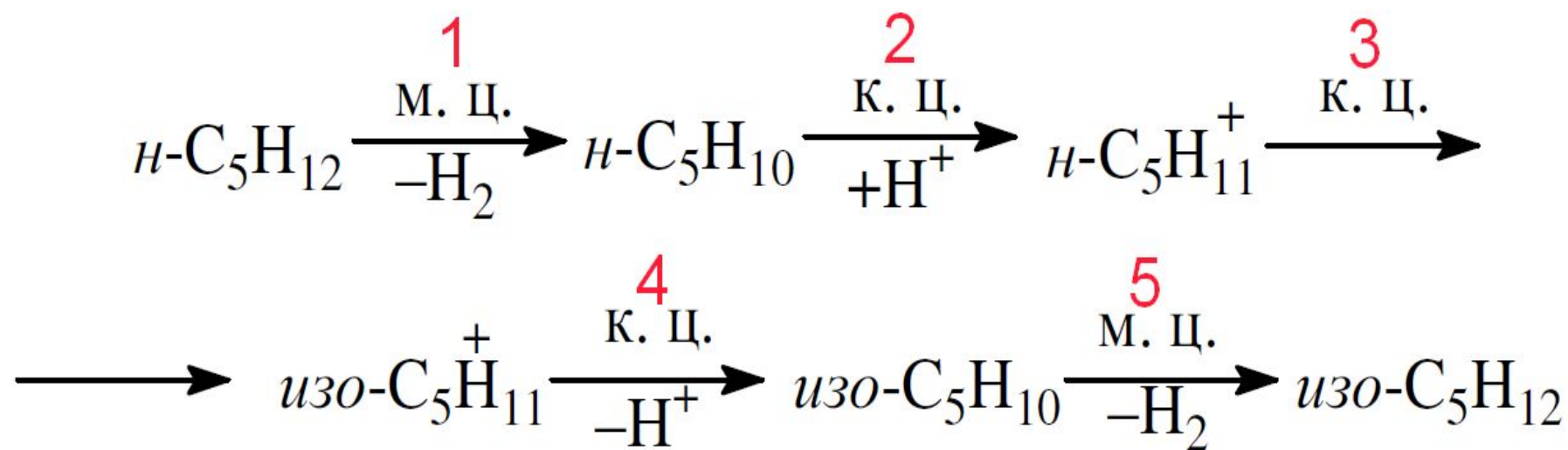
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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 гидрируется 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 C₅ и выше с ГФУ
- Фракция C₅ 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 ВСТ** 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:

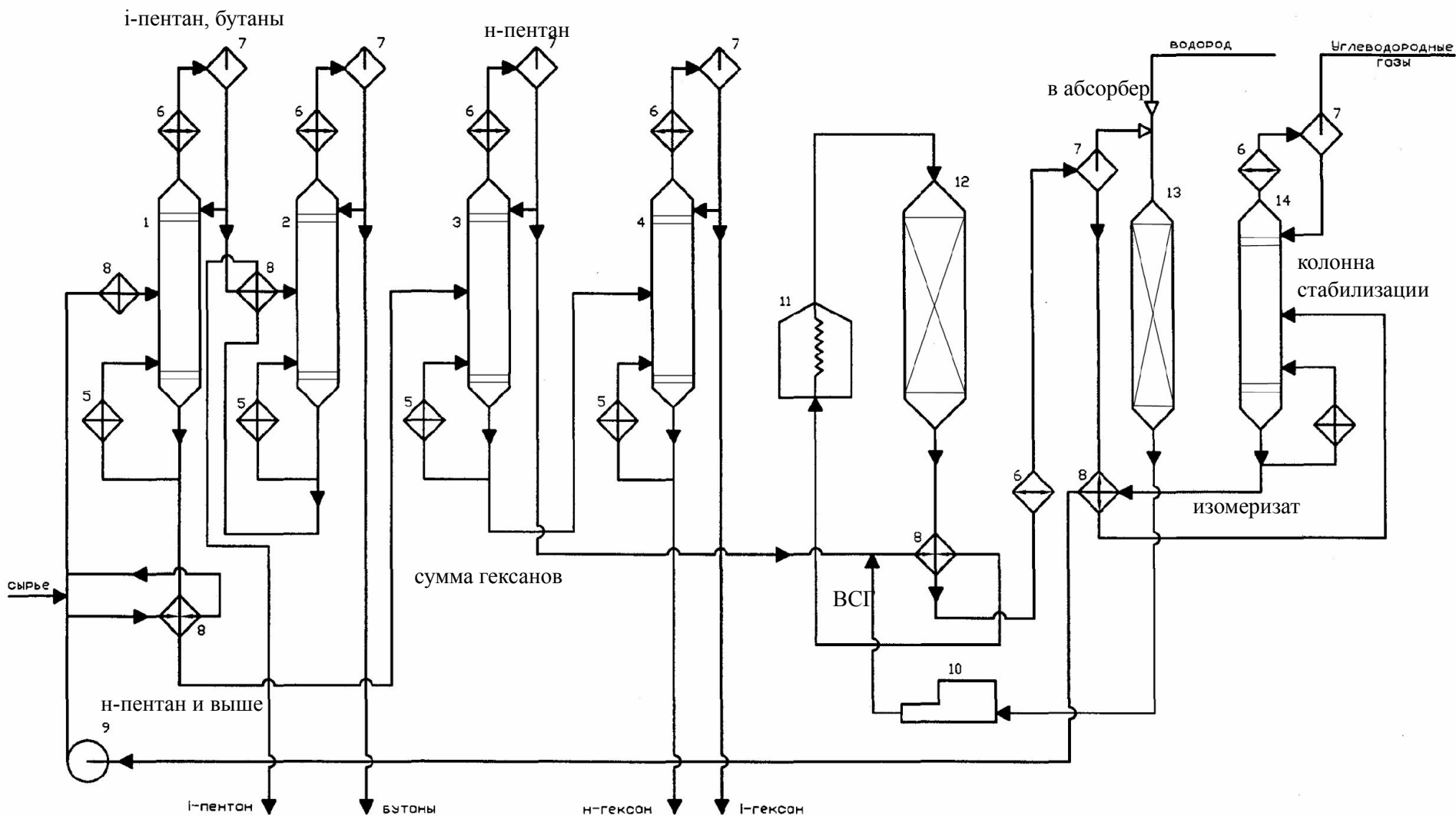
- гидроочистка сырья
- отпарка гидроочищенной сырьевой фракции
- изомеризация
- стабилизация изомеризата

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

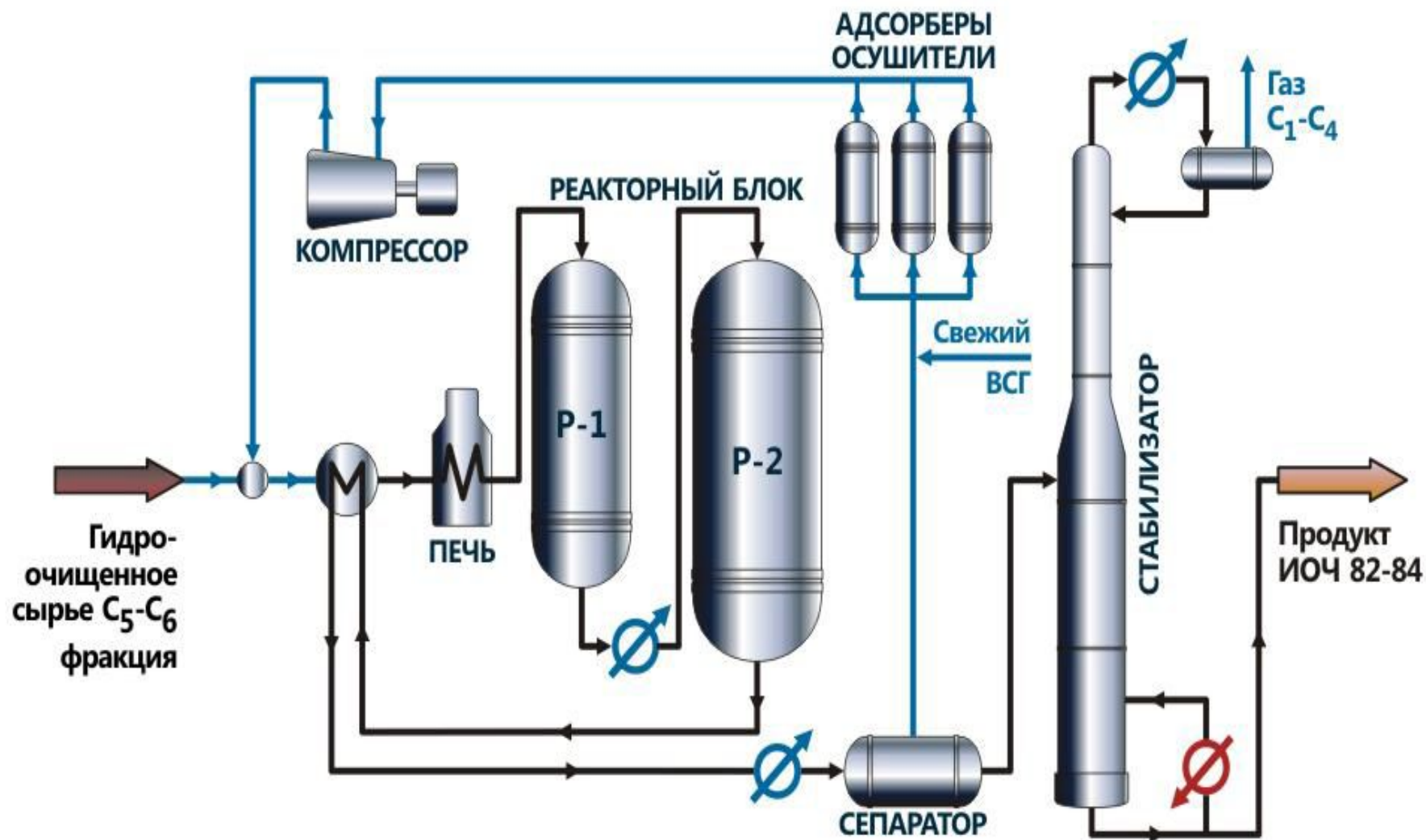
ПРОЦЕСС ИЗОМЕРИЗАЦИИ

За рубежом наиболее широко используются два вида изомеризации:

- **низкотемпературная (120 °C)**, катализатор платина на хлорированном оксиде алюминия (катализатор AT-26 – Akzo Nobel; катализатор IS632- Axens);
- **среднетемпературная (260°C)**, катализатор – платина и палладий на цеолитных носителях (катализатор TIR – 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



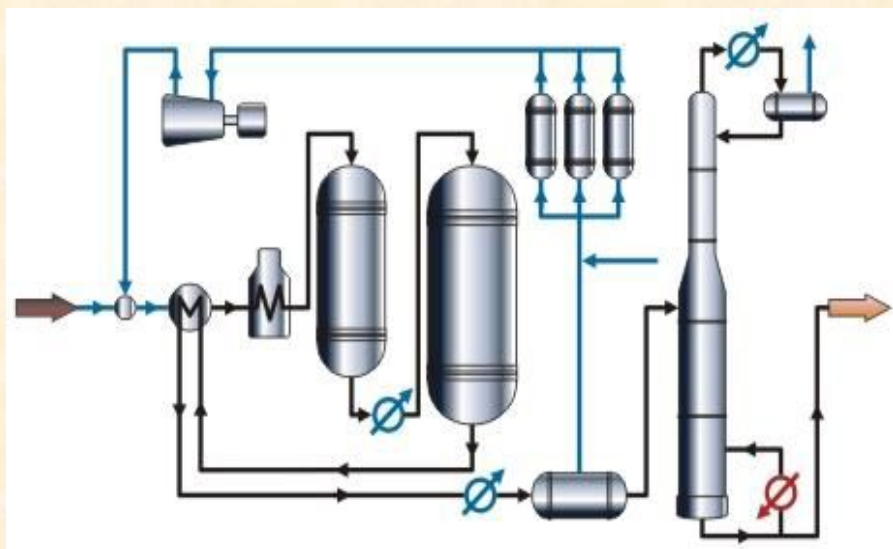
ПРОЦЕСС ИЗОМАЛК

"Изомалк-2" обладает преимуществами:

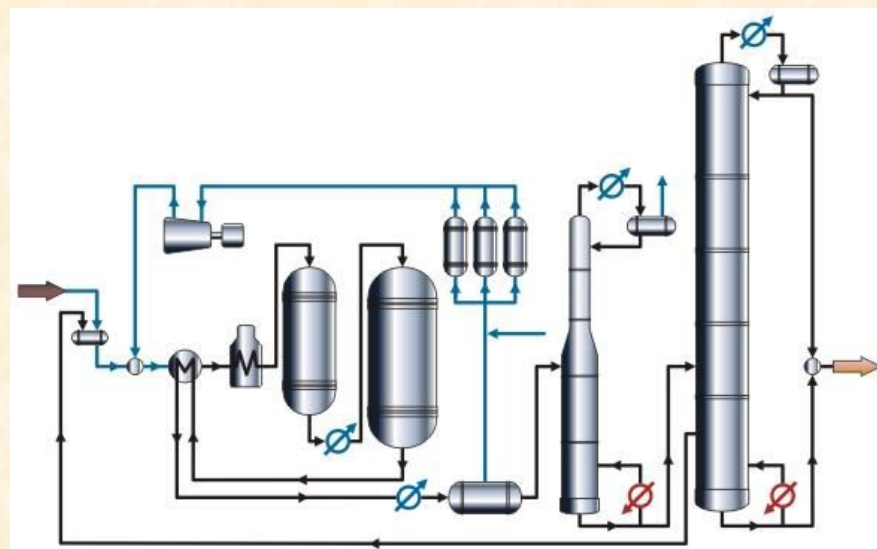
- восстанавливаемость активности катализатора (СИ-2) при проскоках каталитических ядов;
- регенерируемость катализатора с межрегенерационным периодом 5 лет;
- общий срок службы катализатора составляет 10-12 лет;
- за счет совокупности преимуществ катализатора капитальные затраты снижаются приблизительно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

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

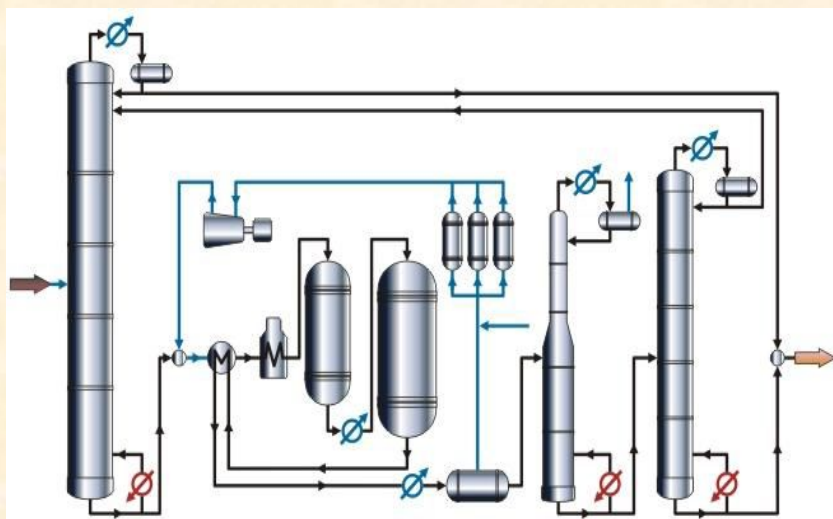
С рециклом н-С₅ и С₆ ОЧ=82-84



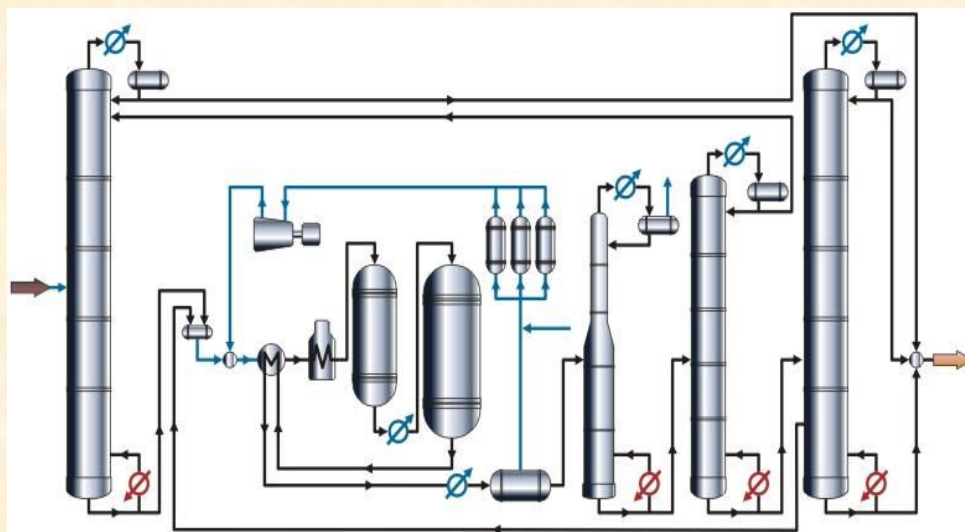
С рециклом С₆ ОЧ=87-88



С рециклом н-С₅ ОЧ=83-86



С рециклом н-С₅ и С₆ ОЧ=91-92



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

Компонент	МОЧ	ИОЧ	ДОЧ	Назначение
н-пентан	62	62	62	Рецикл
і-пентан	90	93	91,1	Товар
н-гексан	25	25	25	Рецикл
2-метилпентан	73	75	74	Рецикл
2,2 диметилбутан	94	92	93	Товар
2,3 диметилбутан	95	102	98,5	Товар
циклопентан	87	100	93,3	Товар
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 C5-C6 "Изомалк-2" мощностью 600,8 тыс. тонн в год. Установка работает по схеме с деизопентанизацией сырья и рециклом C6.

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

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