

УДК 665.656.2

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВЫХ ФРАКЦИЙ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА БЕНЗИНОВ

Прохоренко В.С., студент гр. ХОм-201, II курс
Руководитель: Боркина Г.Г., к.х.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

В 2002 году введение в действие Федерального закона «О техническом регулировании» совпало с введением в действие обновленной нормативной документации по требованиям к бензинам неэтилированным (ГОСТ Р 51105-97 и ГОСТ Р 51866–2002), что значительно отразилось на рентабельности работы многих отечественных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Предприятия, не имеющие в своём составе комплексов по производству высокооктановых компонентов, испытывали трудности по выпуску автомобильных бензинов, которые всецело соответствовали требованиям вышеприведённых стандартов по таким параметрам, как испаряемость, содержание ароматических углеводородов, бензола и серы. При одновременном ужесточении требований к экологической безопасности отечественных автомобильных бензинов в соответствии с ФЗ «О техническом регулировании» и изменении требований к их испаряемости и горючести был выявлен дефицит низкокипящих высокооктановых компонентов на многих НПЗ. В первую очередь, это относилось к предприятиям, которые в качестве базового высокооктанового компонента товарных бензинов использовали бензин риформинга (до 90% всех предприятий) [1]. Эти факторы приводят к необходимости технического перевооружения существующих производств и налаживанию выпуска высокооктановых неароматических компонентов. Среди всего доступного набора продуктов того времени, таких как алкилаты, индивидуальный углеводороды, олигомеризаты и изомеризаты, последние являлись наиболее рентабельными благодаря их низкой себестоимости относительно остальных продуктов и доступности сырья для их производства [2]. Изомеризат, помимо «экологически» чистого состава, так же обладает минимальной разницей между октановыми числами по исследовательскому и моторному методам равной примерно 2-3 пунктам, вместо 10 пунктов у риформата [3]. Совокупность всех этих фактов привела к интенсивному развитию процесса изомеризации в РФ.

Различают три типа процессов изомеризации по температурному режиму: низкотемпературную (90 - 220°C), среднетемпературную (230 - 280°C), высокотемпературную (380 - 450°C). Для сравнения октановое число получаемых изомеризатов «за проход» 80-83, 77-81 и 73-76 пунктов соответственно, а

выход изомеризатов достигает 99% при низкотемпературной изомеризации, около 97% при среднетемпературной и до 91% при высокотемпературной. Более предпочтительной является низкотемпературная изомеризация, поскольку изомеризация — это равновесный процесс имеющий небольшой экзотермический эффект, то для смещения равновесия в сторону продуктов необходимо придерживаться минимально допустимых температур проведения процесса. При низких температурах снижается доля крекинга углеводородов, что увеличивает выход целевых продуктов и продлевает срок службы катализатора, а также позволяет снизить мольное отношение водород : углеводороды до 0,03-0,07. Поскольку процесс изомеризации проводится под давлением водородсодержащего газа и слишком большое парциальное давление приводит к замедлению целевых реакций процесса, а слишком низкое парциальное давление водорода приводит к увеличению скорости закоксовывания катализатора, то низкотемпературная изомеризация позволяет снизить скорость побочных реакций отложения кокса и снизить потребность в больших количествах водорода. В связи с этим стало возможно исключить из системы циркуляционный компрессор ВСГ и организовать движение водорода «на проход», что значительно упрощает технологическую схему и снижает капитальные затраты. Однако при этом предъявляются жесткие требования к сырью установки по содержанию азота, серы, воды, углеводородов C_{7+} , олефинов и ароматических углеводородов. Равновесный процесс подразумевает протекание реакций до какого-либо равновесного состояния, что в свою очередь означает неполное превращение сырья в продукты. Для достижения требуемого октанового числа изомеризата используют несколько схем компоновки технологического оборудования для выделения нормальных алканов и метилпентанов и возвращения их на повторную переработку в реакторный блок, а также при большом содержании изопентана в сырье, выделение его перед подачей в реакторный блок.

Схемы компоновки технологического оборудования для выделения продуктов:

- схема изомеризации «на проток»

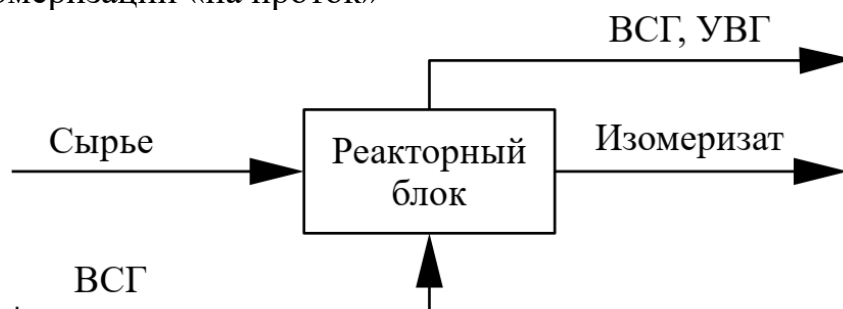


Рис. 1. Изомеризация «на проход»

- схема изомеризации с деизопентанизацией сырья и рециклом нормальных гексанов и малоразветвленных продуктов

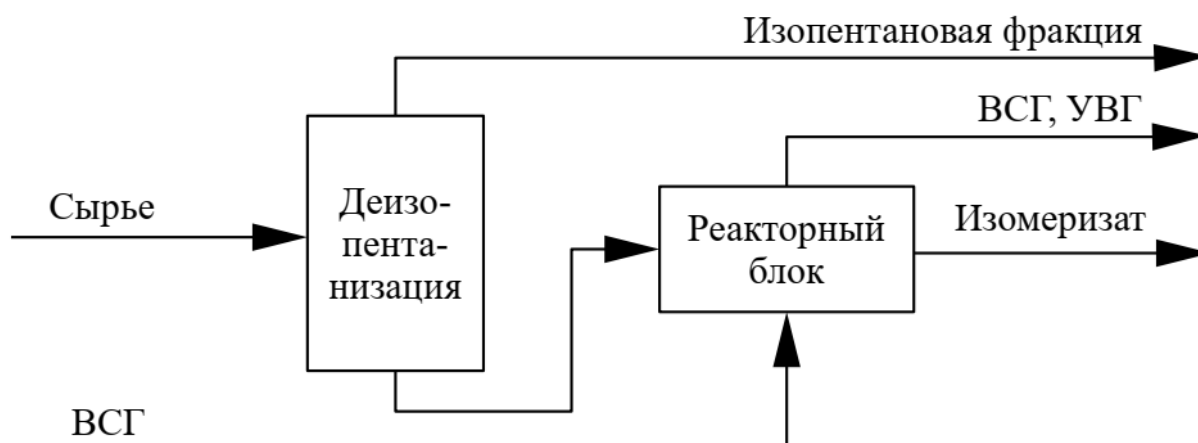


Рис. 2. Изомеризация с деизопентанизацией сырья

- схема изомеризации с рециклом нормальных гексанов и малоразветвленных продуктов (2-метилпентан и 3-метилпентан)

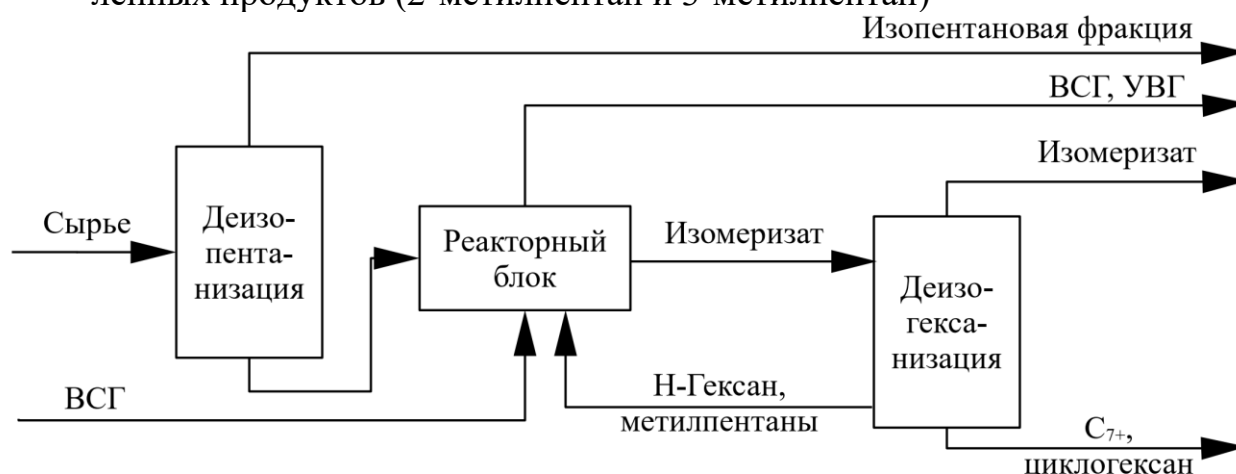


Рис.3. Изомеризация с деизопентанизацией сырья и рециклом нормальным и малоразветвлённых гексанов

- схема изомеризации с деизопентанизацией сырья и рециклом нормальных пентанов и гексанов, малоразветвленных продуктов

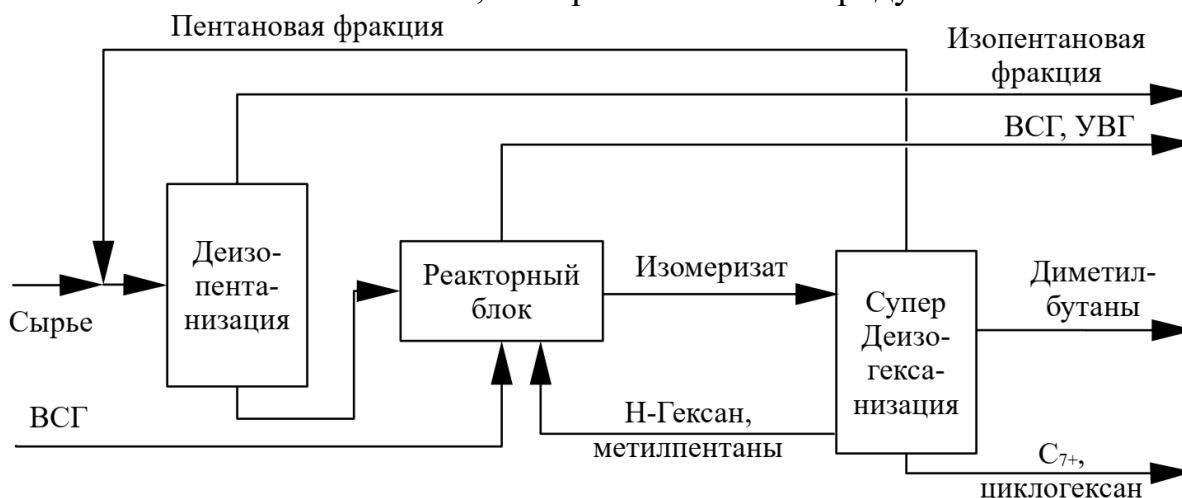


Рис.4. Изомеризация с деизопентанизацией сырья и рециклом пентанов и гексанов нормального строения и малоразветвленных гексанов

Использование последней схемы позволяет добиться октанового числа изомеризата до 92 пунктов по исследовательскому методу [5]. Этот факт позволяет снизить жесткость работы установки риформинга для снижения октанового числа получаемого риформата, что в конечном итоге позволяет серьезно снизить содержание ароматических углеводородов и бензола согласно стандартам Евро-5, а также позволяет продлить срок службы катализатора риформинга.

На сегодняшний день на территории РФ действует более 15 установок изомеризации: из которых 12 основаны на технологиях низкотемпературной изомеризации, более 3 – на технологиях среднетемпературной изомеризации. Технологии, основанные на высокотемпературной изомеризации, практически не применяются из-за низкого выхода изомеризата и его низкого октанового числа [3].

В последнее время в РФ сложилась тенденция к строительству комплексных производств, когда один комплекс включает в себя несколько различных по технологии, но связанных между собой технологическими потоками установок. Так установки изомеризации зачастую входят в один комплекс с установками риформинга и гидроочистки. Риформинг и изомеризация, входящие в комплекс, позволяют добиться большей гибкости по сырью и выпускаемой продукции комплекса. Сырьём такого комплекса является прямая бензиновая фракция Н.К. - 220°C, которая на первой стадии проходит гидроочистку, стабилизацию и фракционирование. В результате фракционирования выделяются две фракции стабильного гидроочищенного бензина: легкая Н.К. - 80°C и тяжелая 108 - 220°C. Углеводороды C₄-C₇ направляются на установку изомеризации, а углеводороды C₈₊ на риформинг, тем самым удаётся достичь низкого содержания бензола, который мог бы образоваться прямым дегидрированием циклогексана в процессе риформинга, но возникает другая проблема связанная с подбором оптимальных рабочих параметров и катализаторов на изомеризации. В комплексе таких установок катализатор изомеризации должен быть рассчитан на работу в зоне повышенных температур, поскольку реакции гидрирования бензола и циклогексана имеют сильно экзотермический эффект. Катализаторы изомеризации не рассчитаны на изомеризацию углеводородов C₇₊ и как следствие при увеличении температуры процесса возрастает доля гидрокрекинга углеводородов C₇₊ до легких углеводородных газов. В таких условиях применяется, как правило, 2-3 последовательно связанных адиабатических реактора, в первом реакторе наблюдается наибольшая разница температур на входе и выходе около 30 - 40°C, во втором и третьем разница температур около 3 - 5°C, что объясняется низким экзотермическим эффектом реакций изомеризации и свидетельствует о протекании только реакции изомеризации. Сырьё в первый по ходу реактор подается с температурой на уровне 120 - 130°C для активации реакций гидрирования бензола и нафтенов, а так же контролируемого гидрокрекинга углеводородов C₇₊, далее сырьё охлаждается за счёт теплообмена с сырьём и подается во второй реактор с температурой 105 - 110°C, далее изомеризат охлаждается и подается

в третий по ходу реактор с температурой 100 - 105°C, после чего изомеризат направляется на фракционирование в соответствии с выбранной схемой организации разделения продуктов. Такая организация технологического процесса позволяет защищать катализатор во втором и третьем реакторах от дезактивации, за счет протекания большей части побочных реакций в первом реакторе, а также позволяет заменять отработанный катализатор в первом по ходу реакторе без полной остановки установки. В таком случае сырьё направляется сразу во второй реактор, и он становится первым по ходу, а первый отключается и подготавливается для процедуры перезагрузки катализатора, после которой включается как второй по ходу реактор.

Все вышеуказанные преимущества установок низкотемпературной изомеризации подтверждаются количеством действующих установок изомеризации, в котором доминирующую позицию занимает низкотемпературная изомеризация по причине высокой эффективности процесса, рентабельности и высокого качества получаемой продукции.

Список литературы:

1. Каминский, Э.Ф. О приоритетах развития нефтепереработки в России / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин, Л.Н. Осипов [и др.] – Текст : непосредственный // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – №6. – С. 17-22.
2. Полункин, Я.М. Опыт эксплуатации новых катализаторов в производстве современных бензинов в Рязанской нефтеперерабатывающей компании / Я.М. Полункин, М.Н. Аникеев, В.А. Ромашкин [и др.] – Текст : непосредственный // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2007. – № 5. – С. 19-22.
3. ИТС 30-2017 Переработка нефти: документ по стандартизации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Росстандарта от 14 ноября 2017 г. № 2424 : дата введения 2018-05-01 – Москва: Бюро НДТ, 2017. – 635 с. – Текст : непосредственный.
4. ИТС 30-2021 Переработка нефти: документ по стандартизации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Росстандарта от 23 ноября 2021 г. № 2625 : дата введения 2022-04-01 – Москва: Бюро НДТ, 2021. – 700 с. – Текст : непосредственный.
5. Термокаталитические процессы глубокой переработки нефти : в 2 ч. Ч. 2 : учеб. пособие / Б. В. Поляков, Н. В. Андриевская ; СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск, 2020. – 94 с. – URL: <https://e.lanbook.com/book/147459> (дата обращения 30.03.2022). – Текст : электронный. – Режим доступа (для авториз. пользователей).