

УДК 665.656.2

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЛЕГКОЙ ПРЯМОГОННОЙ НАФТЫ

Шамин М.В., студент гр. ХОм-221, II курс

Научный руководитель: Пучков., к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

г. Кемерово

В настоящее время для нефтеперерабатывающих предприятий по всему миру возникают проблемы соблюдения новых норм относительно минимального содержания бензола, серы, ароматических углеводородов и свинца в бензине. Технологический процесс изомеризации играет основную роль в достижении требуемого октанового числа бензинового фонда в результате изменения характеристик бензина. Продуктовый изомеризат не содержит ароматических, бензола, серы или олефинов. Изомеризат является идеальным компонентом для смешения с риформатом для выполнения новых норм на бензин.

Катализаторы.

1) *Алюмохлоридные катализаторы*: все катализаторы изомеризации, использовавшиеся во время второй мировой войны, относились к катализатору типа Фриделя-Крафтса. Те катализаторы, которые содержали только хлористый алюминий, представляли собой комплекс углеводород/хлористый алюминий (так называемый “процесс образования шлама”), либо они производились на месте путем отложения на носитель, например, на глинозем или бокситы. Предназначались они для работы при очень низкой температуре 49-129°C с достижением наиболее благоприятного равновесного состава, характерного для данной температуры.

В данной технологии возникали проблемы с утилизацией шлама, которые считались обременительными даже в то время, когда еще не существовали четкие современные представления об охране окружающей среды. В процессе с неподвижным слоем иногда наблюдались совершенно непредсказуемые изменения в объемах изомеризации.

2) *Катализаторы гидроизомеризации (температура выше 199°C)*: проблемы эксплуатации, характерные для установок изомеризации типа Фриделя-Крафтса во время второй мировой войны; появление катализитического риформинга, который не только обеспечил надежный источник водорода для

нефтеперерабатывающих заводов, но и продемонстрировал целесообразность применения в широких масштабах катализаторов, содержащих благородные металлы – все это вместе привело в 1950-х годах к бурному развитию процессов гидроизомеризации. Как правило, катализаторы в этих процессах содержали благородный металл и некоторую часть галоида; рабочая температура была в пределах примерно от 299°C до величины, близкой к температуре катализитического риформинга; рециркулирующий водород использовался для предотвращения коксования катализатора, а промотор не применялся вообще или ограничивался следовым содержанием. В целом для этих катализаторов не требовалось особо сухое сырье, но низкое содержание серы в сырье обеспечивало реальное преимущество. В большинстве случаев достигались условия, довольно близкие к равновесному состоянию, характерному для конкретной рабочей температуры катализатора.

Однако из-за высокой рабочей температуры и, следовательно, низкой степени превращения в изопарафины произошла быстрая замена этих высокотемпературных катализаторов на низкотемпературные катализаторы третьего поколения.

3) *Катализаторы гидроизомеризации (температура ниже 199°C):* для классификации низкотемпературных катализаторов довольно произвольно установлена рабочая температура ниже 199°C. Как правило, к ним относятся катализаторы с неподвижным слоем, содержащие благородный металл на носителе и компонент для обеспечения каталитической кислотной функции. Они используются в водородной атмосфере и могут содержать промотор катализатора, концентрация которого в реакторе может варьироваться от миллионных частей до значительно более высоких значений. Для всех них обычно требуется сухое малосернистое сырье, однако они могут существенно отличаться по их стойкости к углеводородам определенных видов и молекулярного веса. Гидрокрекинг до легких газов обычно является слабым, поэтому достигается высокий выход жидких продуктов. Данный тип катализатора используется на установках Пенекс. В связи с высоким октановым числом и увеличенным выходом продукта процесс Пенекс ЮОП является одной из самых распространенных технологий изомеризации.

4) *Цеолитные катализаторы гидроизомеризации (для паровой фазы):* В начале 1970-х годов был внедрен катализатор изомеризации, основанный на цеолитах. Данная система работает в паровой фазе при относительно умеренных условиях: 220-315°C и 14-31,5 кг/см² изб. Преимущества этой системы заключаются в том, что не требуется какой-либо промотор катализатора и катализатор более устойчив к таким примесям в сырье, как вода и сера. Недостатки этой системы сводятся к тому, что для нее требуется компрессор рециркулирующего газа (например, из-за высокого отношения водорода к углеводородам), из-за отложения кокса требуется периодическая регенерация, а высокая температура ограничивает степень превращения вследствие пониженной равновесной концентрации.

5) Катализаторы гидроизомеризации с сульфатами металлов: Катализаторы на основе сульфата циркония относятся к новейшим катализаторам изомеризации, причем сульфат циркония используется в качестве источника кислотных центров. Впервые он был внедрен на установке Пар-Изом в 1996 г. Активность последних катализаторов с сульфатом циркония приближается к показателям катализаторов с хлористым алюминием, но при пониженном выходе продуктов.

Наиболее распространенной технологией изомеризации является процесс Пенекс, использующий катализатор на основе платины на носителе – AlCl_3 с добавлением кислотного промотора.

Технология Пенекс. Процесс основан на катализитической изомеризации пентанов и гексанов. Реакции протекают в водородной атмосфере на неподвижном слое катализатора и в условиях, которые способствуют изомеризации и одновременно препятствуют таким нежелательным побочным реакциям, как гидрокрекинг. Благодаря простой и несложной конструкции, надежной эксплуатации для этого процесса требуется минимальный персонал и обслуживание. Рабочие параметры не являются жесткими, что подтверждается умеренным рабочим давлением, низкой температурой, высокой объемной скоростью катализатора и низким парциальным давлением водорода.

Кроме обычной гидроочистки, для процесса Пенекс не требуется ни специальной предварительной подготовки сырья, ни особо четкого или дорогостоящего предварительного фракционирования для удаления циклических соединений С6 или С7+. Процесс Пенекс обеспечивает для нефтезавода большую гибкость в выборе сырья как на стадии проектирования, так и после монтажа установки, что очень важно, поскольку технологическая схема всего нефтезавода меняется с изменением ситуации на рынке. В связи с этим в конфигурацию процесса Пенекс можно добавить колонны фракционирования перед или после установки для достижения оптимальной эксплуатации нефтезавода.

Хотя это и не является определяющим фактором для успешной реализации технологии, в процессе Пенекс обычно используется два реактора с последовательной схемой потока, причем требуемая общая загрузка катализатора равномерно распределяется между двумя аппаратами. Оба реактора являются взаимопереключаемыми, таким образом можно проводить мероприятия по замене отработанного катализатора в одном из реакторов без остановки всего процесса.

Реакции изомеризации и гидрирования бензола являются экзотермичными, что обуславливает повышение температуры в обоих реакторах. Для условий равновесия требуется, чтобы температура на выходе была настолько низкая, насколько это возможно для сохранения активности катализатора. При использовании одного реактора это привело бы к низкой температуре на входе и низкой степени изомеризации в одной части слоя катализатора. Система с двумя реакторами позволяет использовать обратный градиент темпе-

ратуры за счет охлаждения между реакторами посредством теплообмена с холодным сырьем. Следовательно, первый реактор может работать при повышенной температуре и обеспечивать повышенную скорость реакции. В результате снижается загрузка катализатора и требуемые размеры реактора. Таким образом, большая часть изомеризации выполняется в первом реакторе при высокой скорости, а заключительная часть изомеризации – при пониженной температуре в более благоприятных условиях равновесия.

Стандартный предел содержания бензола в сырье реактора процесса Пенекс составляет приблизительно 5 % об. Если концентрация бензола в сырье реактора процесса Пенекс начинает приближаться к 5 % об. или общая экзотерма в первом реакторе процесса Пенекс превышает 55°C, то перед установкой Пенекс предусматривается дополнительный реактор насыщения с целью снижения концентрация бензола на входе реакторов процесса Пенекс. Данная технологическая схема называется “Пенекс-Плюс”. Обычная технологическая схема процесса Пенекс-Плюс показана на Рис. 1.

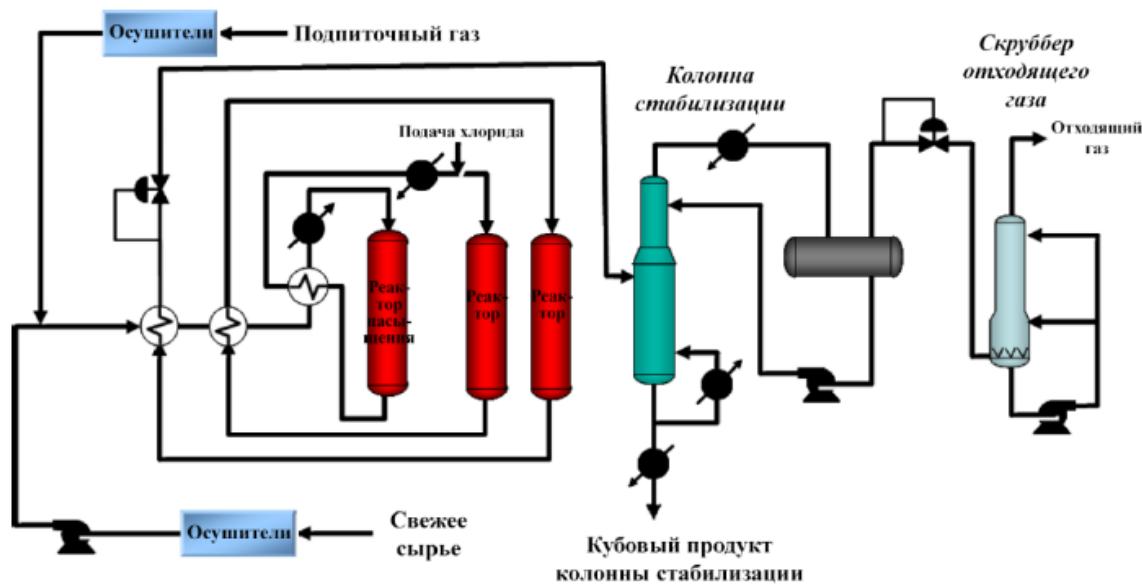


Рис. 1. Схема Пенекс-плюс

В идеальных условиях катализатор изомеризации должен превращать нормальные парафины сырья в разветвленные соединения с очень высоким октановым числом, т.е. нормальный пентан в изопентан и нормальный гексан в 2,2-диметилбутан или 2,3-диметилбутан. Однако реакция изомеризации, протеканию которой обычно способствует низкая температура, имеет равновесное ограничение.

В сырье постоянно добавляется хлоридный промотор, который превращается в реакторе в хлористый водород. Поскольку катализатор функционирует при очень малых объемах промотора (измеряемых в частях на миллион), то нет необходимости устанавливать отдельное оборудование для извлечения и повторного использования хлористого водорода, который выводится с установки с отходящим газом колонны стабилизации.

Объем отходящего газа колонны стабилизации является незначительным вследствие селективности катализатора, обеспечивающей весьма ограничительной.

ниченный гидрокрекинг пентанов и гексанов сырья. Отходящий газ колонны стабилизации содержит водород, который не был поглощен в реакторе, и легкие газы ($C_1 - C_4$), которые были введены вместе с подпиточным газом или образовались в реакторе в результате гидрокрекинга. Отходящий газ колонны стабилизации направляется в скруббер балансового газа для удаления хлористого водорода путем нейтрализации, а затем поступает в систему топливного газа нефтезавода или систему извлечения водорода.

На Рис. 2 и Рис. 3 ниже показаны упрощенные технологические схемы, соответственно, базовой установки Пенекс с рециркуляцией газа и установки Пенекс без циркуляции водорода. На этих схемах показан процесс без рециркуляции углеводородов обратно в реакторы. Типовое значение октанового числа изомеризата C_{5+} , получаемого в процессе Пенекс без рециркуляции углеводородов, находится в пределах 82 - 85 по и.м.

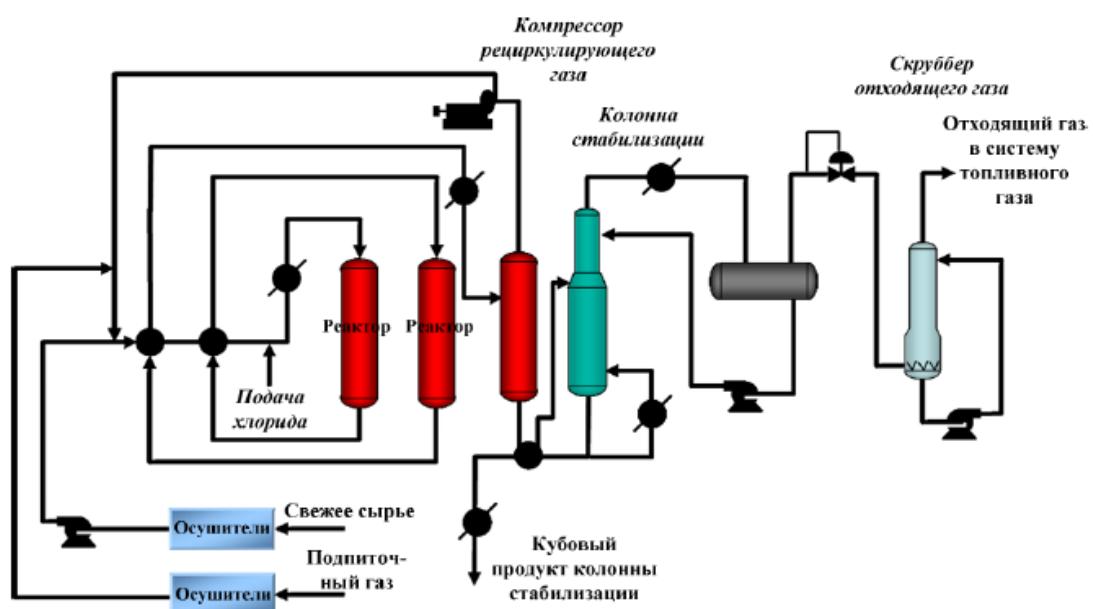


Рис. 2. Схема Пенекс с рециркуляцией ВСГ

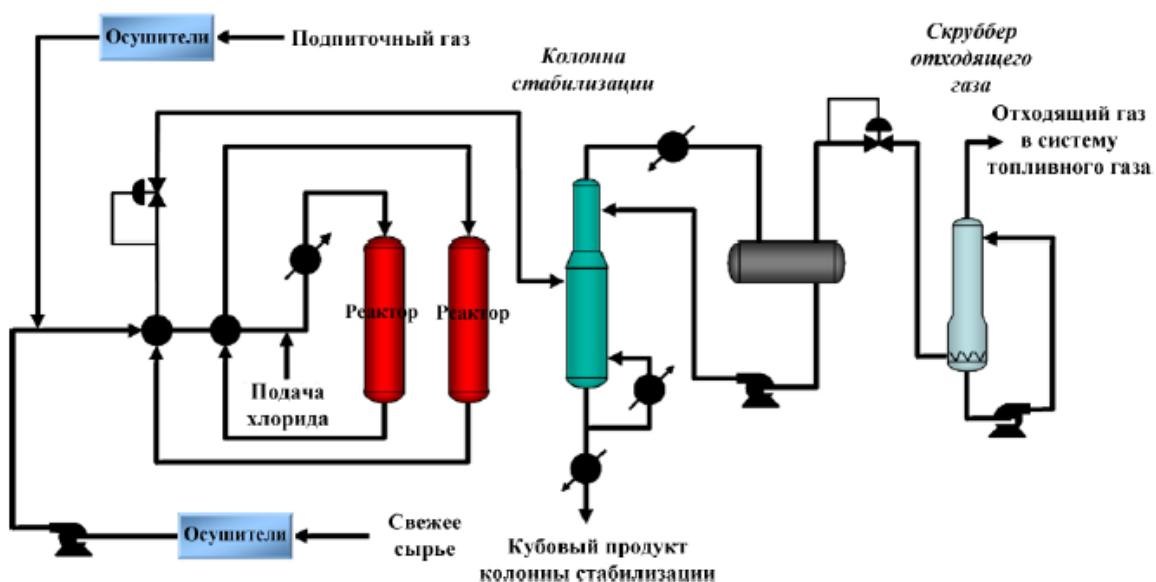


Рис. 3. Схема Пенекс без циркуляции ВСГ

Если свежее сырье, поступающее на установку Пенекс, имеет очень высокое содержание изопентанов – приблизительно 20-30 % масс. и более, то дополнительное преимущество будет обеспечиваться при использовании колонны деизопентанизации (ДИП) перед установкой Пенекс. Размеры установки можно уменьшить за счет исключения изопентанов из сырья установки Пенекс. Если направлять изопентан в реакторы процесса Пенекс, то он будет в основном занимать объем и выходить непревращенным с продуктами изомеризата. На Рис. 4 показана технологическая схема процесса ДИП/Пенекс.

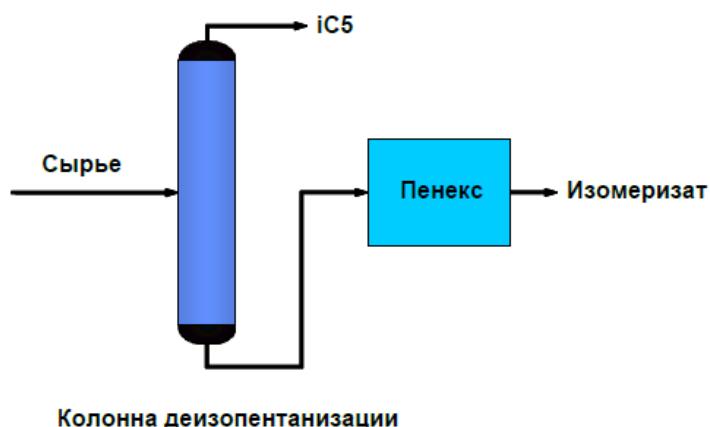


Рис. 4. Схема ДИП/Пенекс

Если свежее сырье, поступающее на установку Пенекс, имеет высокое содержание суммарных компонентов C_6 , то дополнительное преимущество по октановому числу будет обеспечиваться при использовании колонны деизогексанизации (ДИГ) после установки Пенекс. Нормальный гексан и часть метилпентана отбираются из колонны боковым погоном и направляются обратно в реакторы для дальнейшей переработки. Небольшой поток кубового продукта колонны деизогексанизации можно направлять на смешение бензинов или на установку риформинга. Типовое значение октанового числа изомеризата C_5^+ в процессе Пенекс/ДИГ находится в пределах 87-89 по и.м. Технологическая схема процесса Пенекс/ДИГ представлена на Рис. 5.

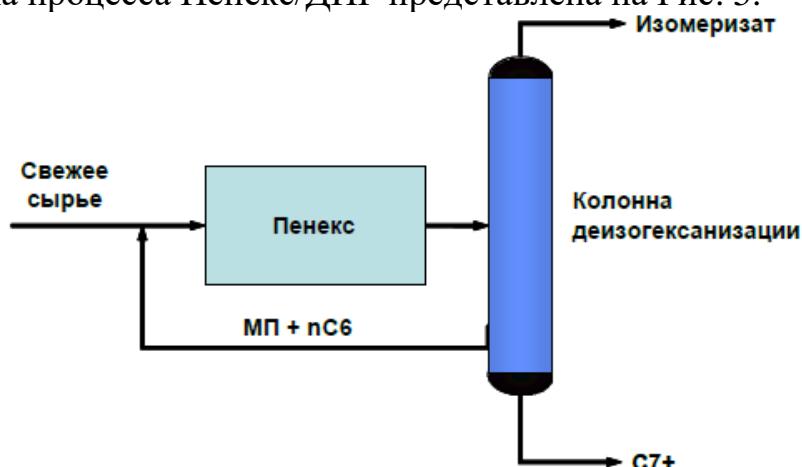


Рис. 5. Схема Пенекс/ДИГ

Если свежее сырье, поступающее на установку Пенекс, имеет высокое содержанием изопентанов с высокой концентрацией суммарных C_6 , то существует вариант, в котором колонна деизопентанизации устанавливается перед установкой Пенекс, а колонна деизогексанализации устанавливается после установки Пенекс с целью извлечения непревращенных метилпентанов и нормальных C_6 . В данной конфигурации колонну ДИГ называют «колонной супер-ДИГ» вследствие верхнего бокового погона, отбираемого помимо обычного, более нижнего бокового погона – рецикла. В данном варианте можно получать изомеризат с октановым числом 90-92 по и.м. На Рис. 6 показана схема ДИП/Пенекс/Супер-ДИГ.

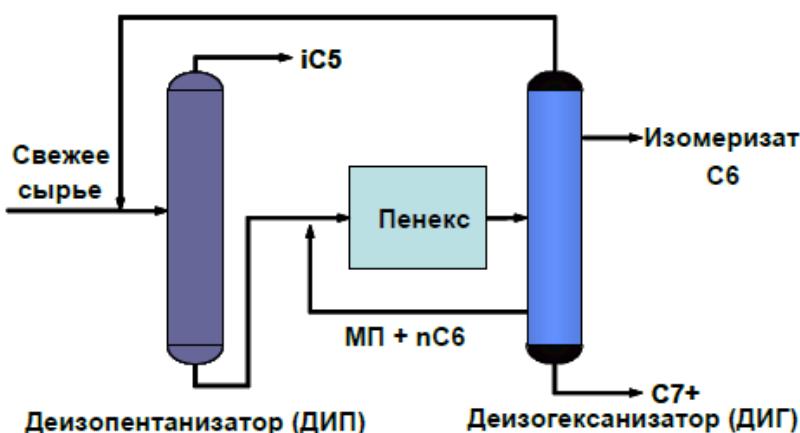


Рис. 6. Схема ДИП/Пенекс/Супер-ДИГ

Если в свежем сырье содержание нормального пентана выше, чем нормального гексана, то в таком случае целесообразно использовать процесс Молекс, для отделения изопарафинов и нафтенов от нормальных парафинов, причем нормальные парафины рециркулируются обратно в реакторы. Технология Молекс представляет собой процесс разделения на основе молекулярных сит с использованием жидкой фазы при низкой температуре. Процесс Пенекс/Молекс позволяет получать изомеризат с октановым числом 87-90 по и.м. Технологическая схема Пенекс/молекс представлена на Рис. 7.

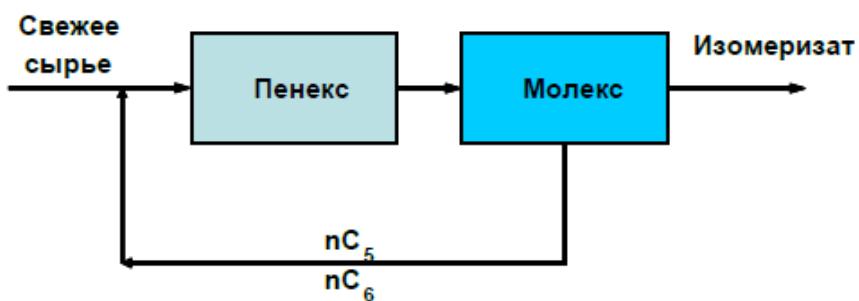


Рис. 7. Схема Пенекс/Молекс

Конкретная схема установки Пенекс зависит от состава сырья и требований по октановому числу изомеризата. Чем выше требуемая октановая характеристика, тем сложнее становится используемая схема. Диапазон октанового числа для каждой технологической схемы приведены на Рис. 8.

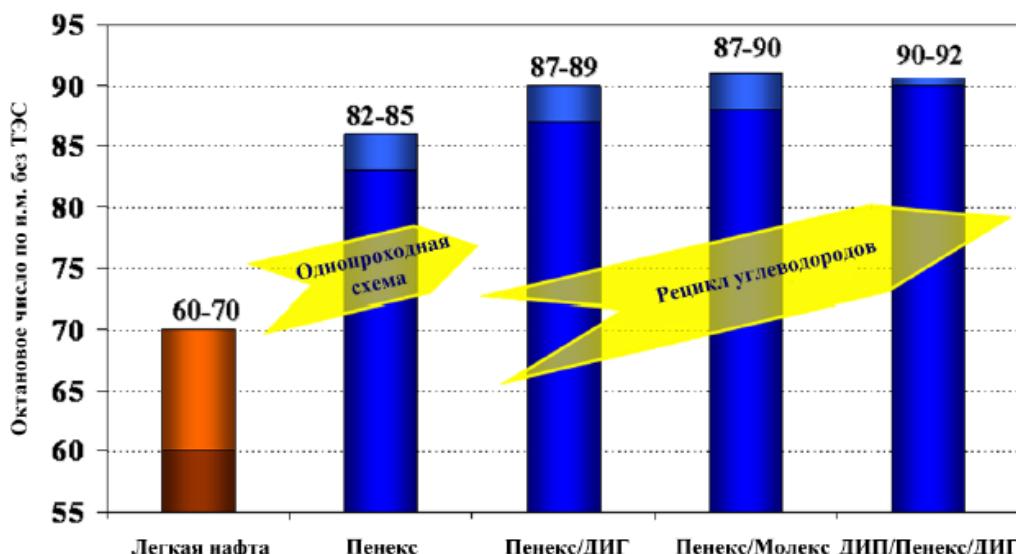


Рис. 8. Диапазон октанового числа процессов Пенекс

Список литературы:

1. Ахметов, С. А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива : учебное пособие / С. А. Ахметов. – Санкт-Петербург : Недра, 2007. – 312 с. – Текст : непосредственный.
2. Ясакова, Е.А. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом / Е.А. Ясакова, А.В. Ситдикова, А.Ф. Ахметов // Нефтегазовое дело. – 2010. – № 1. – С. 153-161.
3. Горда, Е.О. Исследование влияния рециркуляции нормальных углеводородов на эффективность процесса изомеризации / Е.О. Горда // Проблемы геологии и освоение недр. – 2011. – № 3. – С. 151-153.
4. Строкин, А.В. Основные тенденции процесса изомеризации / А.В. Строкин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 8. – С. 66-68.
5. Бигун, М.Д. Современное состояние и перспективы развития технологий изомеризации в процессах нефтепереработки / М.Д. Бигун, И.Л. Капитонова // Естественные и технические науки. – 2020. – № 5 (143). – С. 119-121.