

УДК 662.754.1/3

Билло Евгения Викторовна, студентка (КузГТУ, г. Кемерово).

Billo Evgeniya Viktorovna, student (KuzGTU, Kemerovo).

Сухаревская Евгения Сергеевна, студентка (КузГТУ, г. Кемерово).

Sukharevskaya Evgeniya Sergeevna, student (KuzGTU, Kemerovo).

Научные руководители:

Supervisors:

Папин Андрей Владимирович, канд. техн. Наук, доцент.

Papin Andrey V., C. Sc, in Engineering, assistant professor.

Игнатова Алла Юрьевна, канд. биолог. наук, доцент.

Ignatova Alla Y., C. Sc, in Biology, assistant professor.

УВЕЛИЧЕНИЕ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА ЛЁГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

INCREASED OCTANE NUMBER OF PETROL FRACTIONS LUNGS VIA ISOMERIZATION

Аннотация

В данной статье раскрываются проблемы увеличения октанового числа с помощью изомеризации. Рассматривается влияние различных факторов на процесс изомеризации. Выявляется актуальность включения в схему переработки нефти установки изомеризации легких бензиновых фракций.

Annotation

This article deals with the problem of increasing the octane number by using isomerization. The influence of various factors on the process of isomerization. It reveals the urgency inclusion in the scheme of oil processing installation of isomerization of light gasoline fractions.

В промышленном производстве всего мира постоянно ужесточаются экологических характеристик топлива. В это же время международные и российские нормативы на автобензины сильно ограничивают содержание в топливе: бензола, серы, непредельных углеводородов, общей ароматики, кислородсодержащих соединений, возрастает контроль таких показателей, как давление насыщенных паров, фракционный состав, что оказывает существенное влияние на способы получения и состав автомобильных топлив.

Современные требования увеличивают спрос на высокоэффективную технологию изомеризации легких бензиновых фракций состоящих из парафинов C5-C6 преимущественно линейного строения (н-парафинов), благодаря ее возможности снижать концентрацию бензола в бензине при сохранении или повышении октановых характеристик бензина. В каталитическом процессе изомеризации осуществляется перегруппировка

молекулярной структуры n-парафинов в их изомеры (изо-парафины) с наиболее высоким октановым числом, которые являются хорошими компонентами автомобильного топлива.

Установки изомеризации исполняют две функции: улучшение эксплуатационных и экологических характеристик автобензина. Многие нефтеперерабатывающие предприятия привлекает важное потребительское свойство изомеризата в отличие риформата минимальная разница между октановыми числами по исследовательскому (ОЧи.м.) и моторному (ОЧм.м.) методам, что делает эти процессы идеальными для совместного компаундирования. В результате смешения изомеризата и риформата выравниваются октановые характеристики бензина по всей массе испаряемого топлива и уменьшается разница между его ОЧи.м. и ОЧм.м. Компаундирование бензина с использованием изомеризата и риформата позволяет снизить общее содержание ароматических углеводородов и бензола при сохранении высокого октанового числа. В изомеризате отсутствуют сернистые соединения, олефиновые и ароматические углеводороды.

На разных НПЗ предусмотрены разные наборы технологических процессов. Обязательны перегонка сырой нефти, гидроочистка и каталитический риформинг. При таком наборе выход светлых нефтепродуктов (бензина и реактивного топлива) составляет около 40% от общего количества продукции. Эта схема нефтепереработки считается простой. Однако в условиях роста цен на нефть и нефтепродукты, а также ужесточения экологических требований особое значение приобрело увеличение выхода именно светлых нефтепродуктов. Поэтому сегодня на современных производствах активно внедряются новые технологии.

Большая эффективность происходящих процессов изомеризации состоит в использовании в сырье низкооктановых компонентов фракции нефти н.к. 62 °С и рафинаты каталитического реформинга, которые в основном содержат n-пентаны и n-гексаны. Это сырье изомеризуется в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов. Высокие детонационная стойкость и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C5 и C6 дают толчок их исключительной ценности в качестве кипящих при низких температурах высокооктановых компонентов неэтилированных автобензинов.

Актуальность включения в схему переработки нефти установки изомеризации легких бензиновых фракций обусловлена следующими задачами при получении автобензинов:

1. Ограничение ароматических углеводородов. На первом этапе ограничение составляет 42%, далее 35% и 25%.
2. Минимизация содержания бензола до 1% масс. и менее.

3. Снижение содержания серы.
4. Снижение содержания олефинов на первом этапе до 18%, далее до 4% об.
5. Увеличение доли легких углеводородов, выкипающих при $T < 100^{\circ}\text{C}$ до 40-50%.

Реакции изомеризации парафинов происходят без какого-либо изменения объёма, в связи с этим термодинамическое равновесие зависит только от температуры.

С ростом температуры в растворе «алканы-изоалканы» равновесие смещается в сторону неразветвлённых и малоразветвлённых структур, малые температуры, наоборот, не дают образовывать сильно разветвлённые изомеры и получать изомеризат с более высокими октановыми числами [2,3,5].

Понижение температуры способствует появлению более разветвленных изомеров, но при этом понижает скорость реакции. Снижение давления при низких температурах также вызывает увеличение выхода изомеров. Однако с целью повышения продолжительности работы катализатора процесс ведут под давлением водорода (водородсодержащего газа) а с повышением температуры скорость реакции изомеризации увеличивается до ограничиваемого равновесием предела. При дальнейшем повышении температуры происходит только усиление реакции гидрокрекинга с получением легких газов C1-C3. В связи с этим возрастает потребление водорода, а выход изомеров снижается [1, 2].

Кроме того, на процесс изомеризации углеводородов влияет катализатор. В зависимости от используемого катализатора будет изменяться механизм превращения сырья.

Давление не влияет на равновесие реакции изомеризации n-парафинов, оно оказывает существенное влияние на кинетику целевых и побочных реакций процесса. Повышение давления при молярном отношении водород: углеводород смещает равновесие реакции в сторону исходных веществ, в результате этого скорость изомеризации алкана при постоянном времени реакции снижается.

При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают антибатное (противоположное друг другу) влияние на скорость изомеризации. Для повышения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8-11 °C [1, 2].

Изменение времени реакции также оказывает действие на степень изомеризации, при этом никак не изменяя ее селективности (если выход

изоалканов не достигает термодинамически возможного). Это вызвано низкой скоростью сопутствующих реакций [3].

В результате того, что равновесная полнота дегидрирования нормальных алканов с повышением числа атомов углерода в молекуле поднимается, скорость изомеризации с возрастанием длины его углеродной цепи увеличивается. Содержание серы в сырье должно быть, как правило, менее 0,0002. В мире применяются несколько модификаций процесса изомеризации, которые отличаются применением разных катализаторов и условиями процесса. Первоначальные промышленные процессы изомеризации были предназначены для получения изобутана из н-бутана на хлористом алюминии, промотированном хлороводородом, при мягком температурном режиме.

Целевым назначением процессов каталитической изомеризации в нынешней нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов автобензинов или сырья нефтехимии, прежде всего изопентана для синтеза изопренового каучука. Процессы происходят с использованием бифункциональных катализаторов, обладающих дегидрогидрирующей и кислотной активностями, представляющие собой композицию металлического компонента, главным образом платины, и промотора на носителе.

Ввод в эксплуатацию установки изомеризации одновременно решает некоторые задачи:

-снижение доли автомобильного бензина с низким октановым числом в «бензиновом пуле» с 41,7 до 9,8% масс.;

-снижение содержания бензола в тяжелом риформате до 1 масс.;

-производство стабильного изомеризата с ОЧ=86 пунктов и потребление его в качестве компонента автомобильных бензинов с улучшенными характеристиками;

-организация производства экологически чистых автобензинов по нормам Евро-4 и Евро-5 в объеме 90,2 масс. [4].

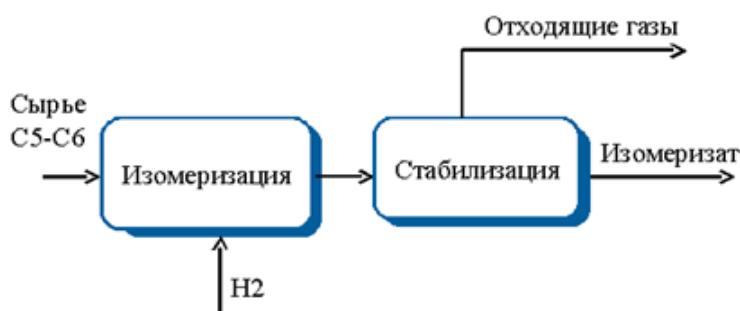


Рисунок 1. Блок-схема процесса

Процесс изомеризации является одним из наиболее рентабельных путей получения высокооктановых компонентов бензина с хорошими экологическими свойствами. Актуальность установок изомеризации также увеличилась с вводом улучшенных сверхжестких ограничений на экологические свойства автомобильных бензинов, они включают ограничение по фракционному составу, содержанию бензола и ароматических соединений. Установки позволяют предоставить топливо с характеристиками, которые отвечают современным жестким стандартам ЕВРО-4 и ЕВРО-5. Постоянное наращивание мощностей процесса изомеризации происходит за счет модернизации существующих и строительства новых установок. Также проводятся улучшение и интенсификация действующих установок изомеризации под процессы с рециркуляцией непревращенных нормальных парафинов. Сырьём изомеризации являются легкие бензиновые фракции с концом кипения от 62 °С до 85 °С. Рост октанового числа достигается за счёт увеличения доли изопарафинов. Процесс происходит, как правило, в одном или двух реакторах при температуре от 110 до 450 °С и давлении до 35 атм.

Список литературы:

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учеб. Пособие для ВУЗов. - Уфа: Изд. - «Гилем», 2002. - 672 с.
2. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Веревкин А.П, Докучаев Е.С., Малышев Ю.М. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: Учеб. Пособие / Под ред. С.А. Ахметова. - М.: «Химия», 2005 -736 с.
3. Магарил Р. 3. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов. - Л.: Химия, 1985. - 280 с.
4. Атарщиков С.В., Мириманян А.А., Мкртычев А.А. Среднетемпературный изомеризат – высокооктановый компонент автомобильного бензина // Химия и технология топлив и масел. - 2005. - №5. - С. 23-26.
5. Лapidус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А. и др. Изомеризация n-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2005. - № 7. - С. 9-12
6. Изомеризация бутана http://www.olkat.ru/izomerizaciya_butana (19.10.2016)