

А. В. Строкин, Е. И. Черкасова

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Ключевые слова: изомеризация, катализатор, технология.

Рассмотрен процесс изомеризации в целом. Произведена оценка необходимости процесса. Описаны основные типы катализаторов и передовые технологии. Проанализированы основные особенности процесса ведущих лицензиаров в мире.

Keywords: isomerization, catalyst, technology.

The process of isomerization was considered in general. Need of process was evaluated. The main types of catalysts and advanced technologies were described. The main features of the process world leading licensors were analyzed.

Введение

Изомеризация сегодня является одним из необходимых процессов для получения компонентов высокооктановых моторных топлив. Обусловлено это введением стандартов «Евро», в которых ограничивается содержание ароматических соединений, в том числе бензола. Несмотря на то, что в России переход на Евро-5 значительно затянулся по сравнению с ведущими странами Евросоюза, необходимость переоснащения и модернизации действующих установок все равно становится все более очевидной.

Изомеризация имеет очень высокие технико-экономические показатели по сравнению с другими процессами, повышающими октановое число топлива. В связи с этим интерес к такому процессу очень велик. Большое количество разработанных технологий подтверждают это.

Технологии процесса изомеризации на различных каталитических системах

Установка изомеризации представляет собой технологическую систему, состоящую из взаимосвязанных технологическими потоками блоков:

- блок подготовки сырья (в основном состоит из гидроочистки сырья, стабилизации гидрогенизата в отпарной колонне, а также может включать адсорбционную очистку сырья на молекулярных ситах);
- блок четкой ректификации сырья изомеризации и/или полученного изомеризата;
- блок изомеризации (как правило, включает непосредственно реакторный блок и узел осушки циркулирующего газа);
- блок стабилизации полученного изомеризата [1].

В настоящее время разработано три типа промышленных процессов изомеризации:

- высокотемпературная изомеризации, протекающая при 360-440°C на алюмоплатиновых фторированных катализаторах [2];
- среднетемпературная изомеризация при 250-300 °C на цеолитных катализаторах;
- низкотемпературная изомеризация на оксиде алюминия, промотированном хлором (120-180°C), и на сульфатированных оксидах металлов (180-210°C).

Цеолитные катализаторы наименее активны и используются при более высоких температурах по сравнению с катализаторами других типов, и как следствие - низкие октановые числа изомеризата. Однако они обладают высокой устойчивостью к отравляющим примесям в сырье и способностью к полной регенерации в реакторе установки.

В технологической схеме данного процесса предусматриваются огневые подогреватели для нагрева газо-сырьевой смеси до температуры реакции.

Требуется высокое отношение водорода к углеводородному сырью (наряду с изомеризацией водород тратится на гидроочистку и деароматизацию сырья), поэтому необходим компрессор для подачи циркулирующего водородсодержащего газа и сепаратор для отделения водородсодержащего газа (рис. 1).

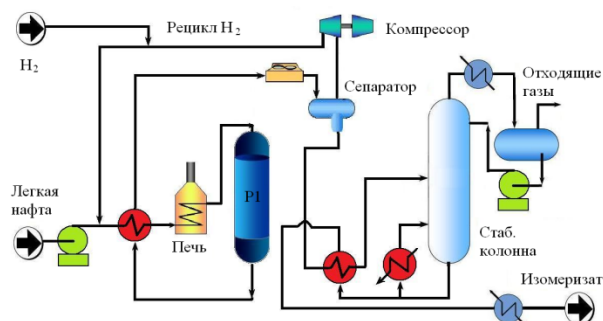


Рис. 1 - Схема процесса изомеризации на цеолитных катализаторах

Основными лицензиарами процессов изомеризации на цеолитных катализаторах за рубежом являются UOP (HS-10), Axens (IP-632), Süd Chemie (Hysopar).

В России – ОАО «НПП Нефтехим» (СИ-1, технология Изомалк-1), ООО Научно-производственная фирма «Олкат» (СИП-2А), ОАО «ВНИИНефтехим» (ИПИМ-02).

Среди цеолитных катализаторов следует выделить катализатор Hysopar (CKS Süd Chemie), который значительно превосходит все другие катализаторы по устойчивости к действию ядов в сырье (допустимое содержание серы составляет 100 ppm на постоянной основе и 200 ppm – в короткие промежутки времени) и является наиболее прогрессивным на мировом рынке цеолитных катализаторов.

Катализаторы на основе хлорированной окиси алюминия наиболее активны и обеспечивают самый высокий выход и октановое число изомеризата.

Следует отметить, что в ходе изомеризации катализаторы теряют хлор, в результате активность снижается. Поэтому предусматривается введение в сырье хлорсодержащих соединений (обычно CCl_4) для поддержания высокой активности катализатора, и как следствие необходима щелочная промывка от органического хлорида в специальных скрубберах.

Существенным недостатком является то, что данный тип катализатора очень чувствителен к каталитическим ядам (к кислородсодержащим соединениям, включая воду, и азоту) и требует обязательной предварительной гидроочистки и осушки сырья.

Кроме того, возникают проблемы при регенерации (рис. 2).

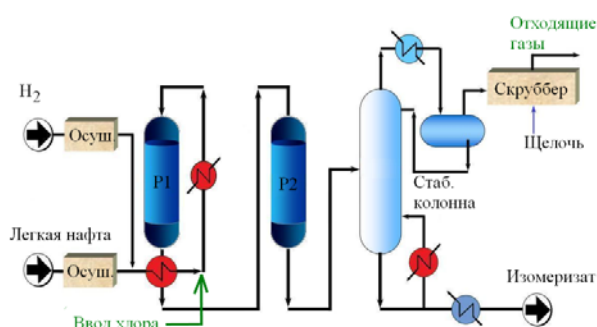


Рис. 2 - Схема процесса изомеризации на хлорированных катализаторах

Основными лицензиарами этого процесса за рубежом являются UOP и Axens.

Катализатор первого поколения у UOP, I-8, впоследствии был усовершенствован в более активный катализатор марки I-80.

Последними разработками компании UOP являются высокоэффективные катализаторы I-8 Plus, I-82, I-84 для процесса Penex и катализаторы I-122, I-124, используемые в процессе Butamer (процесс изомеризации н-бутана с целью получения сырья алкилирования – изобутана).

При разработке новых катализаторов UOP ставит цель уменьшить содержание в них платины, не теряя активности, тем самым, значительно снизить эксплуатационные расходы, что является немаловажным для современной нефтепереработки.

Катализатор IS-614A – это одна из первых разработок фирмы Axens, впоследствии на его базе был создан более совершенный катализатор – ATIS-2L – продукт совместной работы с фирмой Akzo Nobel.

ATIS-2L отличается более высокой активностью (октановое число изомеризата выше на один пункт), более низкой насыпной плотностью (загрузка катализатора снижается на 22%), меньшим на 10 % содержанием платины. Первая промышленная загрузка была в 2003г.

В России лицензиарами этого процесса являются ООО Научно-производственная фирма «Олкат» (НИП-3А), ОАО «ВНИИНефтехим» (ИП-05).

Катализаторы, содержащие сульфатированные оксиды металлов, в последние годы получили повышенный интерес, так как они сочетают в себе основные достоинства среднетемпературных и низкотемпературных катализаторов: активны и устойчивы к действию каталитических ядов, способны к регенерации.

Единственным недостатком, так же как и для цеолитных катализаторов, является необходимость в компрессоре для подачи циркулирующего водородсодержащего газа (рис. 3).

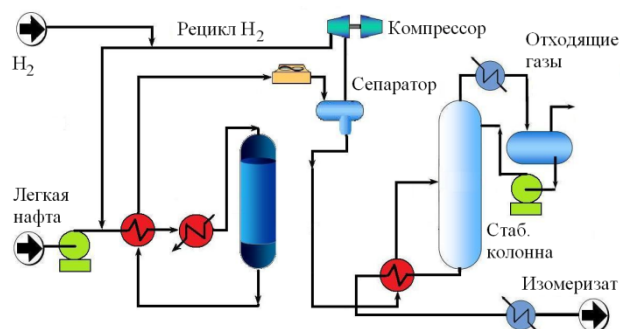


Рис. 3 - Схема процесса изомеризации на катализаторах, содержащих сульфатированный оксид циркония

Основными разработчиками катализаторов, содержащих сульфатированный оксид циркония, являются UOP (технология Par-Isom на катализаторах LPI-100 и PI-242) и ОАО «НПП Нефтехим» (технология Изомалк-2 на катализаторе СИ-2).

Катализатор СИ-2 по активности превышает PI-242 и отличается уникальной сероустойчивостью: процесс, при необходимости, можно проводить без предварительной гидроочистки сырья. В этом случае октановое число изомеризата снижается на 2 пункта, но общий срок службы (8-10 лет) не меняется, а межрегенерационный период составляет не менее 12 месяцев.

Сырье может содержать значительное количество бензола, который эффективно гидрируется на катализаторе.

По лицензии ОАО «НПП Нефтехим» катализатор СИ-2 производится в ЗАО «Промышленные катализаторы» (г.Рязань) и ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

Более высокая активность и селективность в реакции изомеризации н-алканов, по сравнению с катализатором на сульфатированном оксиде циркония, проявил катализатор $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$, разработанный в университете г. Хокайдо (Япония).

Превосходство данного типа катализатора объясняется быстрой поверхностной диффузией атомов водорода, которые на льюисовских кислотных центрах превращаются в протоны и гидриды, тем самым увеличивая активность и селективность катализатора [3].

Заключение

В настоящее время развитие изомеризации во многом зависит от качеств катализатора, используемого в процессе. Повышение активности, селек-

тивности и стойкости катализатора изомеризации – вот основная задача перед лицензиарами [4].

На сегодняшний день на нефтеперерабатывающих заводах для компаундирования товарного бензина изомеризат является неотъемлемой составной частью.

Изомеризация как процесс получения высокооктановых компонентов моторных топлив является одним из самых передовых.

Литература

1. Ахметов С.А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: Учебное пособие / С.А. Клименко. – СПб.: Недра, 2007. – 312 с.
2. Федоров Г.И., Измайлов Р.И., Емекеев А.А., Бурганов Б.Т., Харлампики Х.Э. Активация отработанных алю-

моплатиновых катализаторов изомеризации низших парафинов/ Федоров Г.И., Измайлов Р.И., Емекеев А.А., Бурганов Б.Т., Харлампики Х.Э./ Вестник КТУ.-2009.- №6.-С.215-220.

3. 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.
4. Зиннуров Р.Р., Зиннуров Д.Р., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Скелетная изомеризация н-пентана и н-гексана при комнатной температуре в присутствии каталитических систем на основе галогенидов алюминия, обладающих суперкислотными свойствами/ Зиннуров Р.Р., Зиннуров Д.Р., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г.// Вестник КТУ.-2011.-№8.-С.51-59.

© **А. В. Строкин** – студ. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, alexei010791@mail.ru; **Е. И. Черкасова** – доц. той же кафедры, cherkasova.kstu@yandex.ru.