

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» (ИПМ-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 Repex 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 высокие активность и селективность в реакции изомеризации n-алканов, по сравнению с катализатором на сульфатированном оксиде циркония, проявил катализатор Pt/WO₃-ZrO₂, 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, селективности 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.