



УДК 665.656.2

ПОДБОР ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИЙ C₅-C₆

SELECTION OF EFFICIENT CATALYST FOR ISOMERIZATION OF FRACTIONS C₅-C₆

Федоров Юрий Александрович

студент,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет,
fv.ru@mail.ru

Дмитриев Юрий Константинович

доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры общей химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет

Аннотация. Проведен анализ литературных данных по существующим технологиям изомеризации углеводородов C₅-C₆. Изучены достоинства и недостатки различных катализаторов процесса изомеризации. Определен наиболее эффективный катализатор.

Ключевые слова: изомеризация, октановое число, катализатор.

Fedorov Yuri Aleksandrovich

Student,
Ufa State Petroleum Technological University
fv.ru@mail.ru

Dmitriev Yuri Konstantinovich

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor, Department of General
chemical technology,
Ufa State Petroleum Technological University

Annotation. An analysis of published data on existing technologies of isomerization of hydrocarbons C₅-C₆. Studied the advantages and disadvantages of various catalysts for the isomerization process. Determined the most effective catalyst.

Keywords: isomerization, octane number, catalyst.

Основная масса выбросов вредных веществ в окружающую среду приходит с отработанными газами автомобилей. В связи с этим в настоящее время качество автомобильных бензинов строго регламентируется. Международные экологические стандарты существенно ограничивают содержание в бензинах серы, бензола и ароматических углеводородов в целом [1]. Кроме того, не остаются без внимания и эксплуатационные характеристики автобензинов, такие как октановое число, давление насыщенных паров, отсутствие коррозии деталей двигателя. Базовыми компонентами таких бензинов являются: бензиновые фракции каталитического риформинга, крекинга и изомеризаты легких бензиновых фракций.

Довольно длительное время товарные бензины доводили до нужного октанового числа добавлением высокооктановых присадок, например, таких как метилтретбутиловый эфир (МТБЭ). Последний в больших количествах ведет к падению мощности, росту выбросов окислов азота и ускорению процесса коррозии. Для того чтобы снизить использование присадок, необходимо использовать в качестве товарного автобензина продукт изомеризации фракций C₅-C₆.

Большая эффективность процессов изомеризации заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти – фракции н.к. – 62 °С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном *n*-пентаны и *n*-гексаны. Сырьё изомеризуется в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов. Высокое октановое число и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C₅ и C₆ обуславливают их уникальную ценность в качестве низкокипящих высокооктановых компонентов неэтилированных бензинов [4].

Важнейшим фактором наличия установки изомеризации фракций C₅-C₆ является решение следующих задач при производстве бензинов [1]:

1. Поддержание высокого октанового числа.
2. Снижение содержания бензола и ароматических углеводородов.
3. Снижение содержания серы.
4. Снижение содержания олефинов.

Технологическая схема конкретной установки изомеризации зависит от типа применяемого катализатора [3]. Существуют следующие основные типы катализаторов изомеризации:

1. Цеолитные катализаторы.
2. Алюмоплатиновые хлорированные катализаторы.
3. Катализаторы, содержащие сульфатированные оксиды металлов.



Цеолитные катализаторы представляют собой платину, нанесенную на цеолит – морденит. Обладают высокой устойчивостью к каталитическим ядам (сера, азот, вода) и способностью легко восстанавливаться после проведения процесса регенерации в реакторе. Межрегенерационный период составляет 2–3 года.

Однако цеолитные катализаторы обладают наименьшей активностью среди существующих в настоящее время катализаторов изомеризации. Кроме того, высокая температура процесса (240–280 °С) приводит к низким октановым числам получаемого изомеризата и увеличению затрат на эксплуатацию.

В технологической схеме данного процесса предусматриваются огневые подогреватели – трубчатые печи – для нагрева газо-сырьевой смеси до температуры реакции. Также, требуется высокое отношение водорода к углеводородному сырью ($H_2 : CH$), отсюда необходим компрессор для подачи циркуляционного водородсодержащего газа (ВСГ), а также сепаратор для его отделения.

Среди всех цеолитных катализаторов можно выделить катализатор Hysopar, значительно превосходящий остальные цеолитные катализаторы по устойчивости к каталитическим ядам в сырье [2].

Алюмоплатиновые хлорированные катализаторы (Pt/хлорированный Al_2O_3) обладают самой высокой изомеризирующей способностью для фракций C_5-C_6 .

В присутствии платины изомеризация парафинов на $\eta-Al_2O_3$, обработанном хлорорганическим веществом (CCl_4, C_2Cl_4), осуществляется благодаря бифункциональному механизму.

На данных катализаторах обеспечиваются самые высокие октановые числа изомеризата. Продолжительность рабочего цикла в среднем составляет 5 лет на один реактор.

Однако вследствие высокой активности эти катализаторы очень чувствительны к действию каталитических ядов. Применение данного типа катализаторов должно обеспечиваться жесткими требованиями к сырью по содержанию воды, серы, кислородсодержащих соединений, азотсодержащих соединений, олефинов и др. Соответственно необходима предварительная гидроочистка и осушка сырья, что приводит к увеличению капитальных затрат. Также в ходе проведения процесса изомеризации катализаторы теряют хлор, поэтому для поддержания активности идет непрерывная подача хлорсодержащего соединения. Отсюда требуется щелочная промывка газа от хлора в специальных скрубберах. Кроме того, алюмоплатиновые катализаторы не поддаются регенерации.

Среди хлорированных алюмоплатиновых катализаторов следует выделить катализатор ATIS-2L компании Axens, который отличается более высокой активностью, более низкой насыпной плотностью, меньшим содержанием платины [2].

Катализаторы, содержащие сульфатированные оксиды металлов. Катализаторы этого типа по активности существенно превосходят цеолитные катализаторы и приближаются к алюмоплатиновым хлорированным катализаторам. Кроме того, сульфатированные катализаторы устойчивы к действию каталитических ядов и полностью восстанавливают свою активность при проведении регенерации.

В последнее время большой интерес получили катализаторы на основе оксида циркония (Pt/ZrO_2-SO_4). Продолжительность межрегенерационного периода – 2–3 года, без предварительной гидроочистки – 1 год.

Недостаток процессов изомеризации на циркониевых катализаторах, как и на цеолитных, заключается в необходимости обеспечивать более высокое соотношение водорода к углеводородному сырью, и в связи с этим применение компрессора для рециркуляции ВСГ и сепаратора для выделения его из изомеризата.

Основным разработчиком данного типа катализаторов за рубежом является компания UOP (технология Par-Isom на катализаторах LPI-100 и PI-242), в Российской Федерации – ООО «НПП Нефтехим» (технология Изомалк-2 на катализаторе СИ-2) [2], [3]. Катализатор СИ-2 по активности превышает PI-242 и не уступает по эффективности хлорированным катализаторам – конверсия пентанов и гексанов не ниже, а устойчивость к каталитическим ядам значительно выше.

В таблице 1 приведем сравнительную характеристику по существующим технологиям изомеризации.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика существующих технологий изомеризации

	Достоинства	Недостатки
1	2	3
Технология на цеолитных катализаторах	<ol style="list-style-type: none"> 1. Устойчивость к каталитическим ядам. 2. Регенерируемость. 3. Длительный срок службы. 4. Не требуется подача хлорорганического вещества. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Высокая температура процесса (240–280 °С). 2. Невозможность получения высокого октанового числа. 3. Необходимость поддержания высокого мольного соотношения $H_2 : CH$ (необходим компрессор циркуляции ВСГ и сепаратор для его отделения). 4. Большие капитальные и эксплуатационные затраты.



Продолжение таблицы 1

1	2	3
Технология на хлорированных катализаторах	<ol style="list-style-type: none"> 1. Низкая температура процесса (120–180 °С). 2. Высокое октановое число (ОЧИ = 91–93*). 3. Высокий выход изомеризата. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходимость непрерывной подачи хлорагента. 2. Образование отходов. 3. Жесткие требования к сырью по содержанию примесей. 4. Высокая чувствительность к каталитическим ядам. 5. Полная потеря активности после проскока ядов. 6. Нерегенерируемость.
Технология на циркониевых катализаторах	<ol style="list-style-type: none"> 1. Низкая температура процесса (120–190 °С). 2. Высокое октановое число (ОЧИ = 91–92*). 3. Высокая устойчивость к каталитическим ядам. 4. Длительный срок службы. 5. Регенерируемость. 6. Не требуется подача хлорорганического вещества. 7. Высокий выход изомеризата. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходимость поддержания высокого мольного соотношения H₂ : CH (необходим компрессор циркуляции ВСГ и сепаратор для его отделения).

* – Значения октановых чисел приведены с использованием схем рециркуляции непрореагировавших компонентов (низкооктановых пентанов и гексанов) в реактора изомеризации.

Из таблицы 1 видно, что циркониевые катализаторы являются наиболее эффективными по многим показателям для процессов изомеризации фракций C₅-C₆. Единственный недостаток – включение в схему компрессора для циркуляции ВСГ – компенсируется более длительным сроком службы катализатора и его устойчивостью к микропримесям воды, серы, азота.

Литература:

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».
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. – С. 4–8.
3. ООО «НПП Нефтехим» [Электронный ресурс]. – URL : <http://nefthim.ru/> (Дата обращения: 17.01.2018).
4. Кузьмина Р.И., Фролов М.П. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов. – Изд-во Саратовского Государственного университета, 2008.

References:

1. Technical regulations of the Customs union of TR CU 013/2011 «About requirements to automobile and aviation gasoline, diesel and ship fuel, fuel for jet engines and to fuel oil».
2. Yasakova E.A. Tendencies of development of process of an isomerization in Russia and abroad / E.A. Yasakova, A.V. Sitdikova, A.F. Akhmetov // Oil and gas business. – 2010. – P. 4–8.
3. LLC NPP Neftekhim [Electronic resource]. – URL : <http://nefthim.ru/> (Date of the address: 1/17/2018).
4. Kuzmina R.I., Frolov of M.P. Izomerization – process of receiving environmentally friendly gasolines. – Publishing house of Saratov State University, 2008.