

УДК 666.5.7.033

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКО- И СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ

Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т.

ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет
e-mail: alfa348@yandex.ru

Аннотация. Процесс изомеризации является одним из самых рентабельных способов получения высокооктановых компонентов бензинов с улучшенными экологическими свойствами. Актуальность установок изомеризации также возросла с введением новых сверхжестких ограничений на экологические свойства автомобильных бензинов, включая ограничения по фракционному составу, содержанию ароматических соединений и бензола.

В предлагаемой работе обсуждаются экспериментальные результаты, полученные на промышленных образцах цеолитсодержащего катализатора ИМП-02 и оксидного катализатора СИ-2, литературные и расчетные данные, характеризующие влияние ряда факторов на октановые числа изомеризата пентан-гексановой фракции.

Ключевые слова: процесс изомеризации, пентан-гексановая фракция, высокооктановый компонент бензина, катализаторы изомеризации, снижение бензола в бензине.

Прямогонные бензиновые фракции, получаемые при первичной переработке нефти и газового конденсата, обычно содержат значительное количество линейных парафинов с низкими октановыми числами и поэтому не пригодны для использования в качестве автомобильного бензина без дополнительного облагораживания [1,2].

Повышения октанового числа бензиновых фракций можно добиться, подвергая их процессу изомеризации, осуществляемого в среде водорода.

Целевым назначением процессов каталитической изомеризации в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов автобензинов или сырья нефтехимии, прежде всего изопентана для синтеза изопренового каучука. При этом следует вести процесс так чтобы поддерживать минимальный выход ароматических соединений и олефинов, что достигается путем подбора катализатора и условий протекания процесса.

Высокая эффективность процессов изомеризации заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти – фракции НК-62 °С и рафинаты каталитического риформинга содержащие в основном

н-пентаны и н-гексаны. Это сырье (а так же фракции C_5 и C_6 получаемые с ГФУ) изомеризируются в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов. Высокие детонационная стойкость и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C_5 и C_6 обуславливают их исключительную ценность в качестве низкокипящих высокооктановых компонентов неэтилированных автобензинов.

Для получения изомеризата с предельно возможным октановым числом необходимо выбрать оптимальные условия процесса. Так, снижение кратности циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ)/сырье с 900 до 250 $\text{нм}^3/\text{м}^3$ ведет к приросту октанового числа на 1-1,5 п.[3].

Важнейшим условием является оптимальная температура процесса. В работе исследовалось влияние температуры на два вида катализатора, применяемых в промышленном масштабе в процессе изомеризации:

- ИМП-02 является катализатором среднетемпературной изомеризации и представляет собой морденит с нанесенной на него платиной;
- СИ-2 является катализатором низкотемпературной изомеризации и представляет сульфатированный оксид циркония, модифицированный добавкой оксида алюминия.

Процесс проводился на лабораторной установке каталитических процессов.

Активность катализатора оценивалась отношением в изомеризате содержания изокомпонента (изопентана, изогексана и 2,2-диметилбутана) к его сумме с соответствующим нормальным компонентом (изо- $C_5/\Sigma C_5$, изо- $C_6/\Sigma C_6$, 2,2-ДМБ/ ΣC_6).

Влияние изменения температуры на активность катализатора показано на рисунках 1-3.

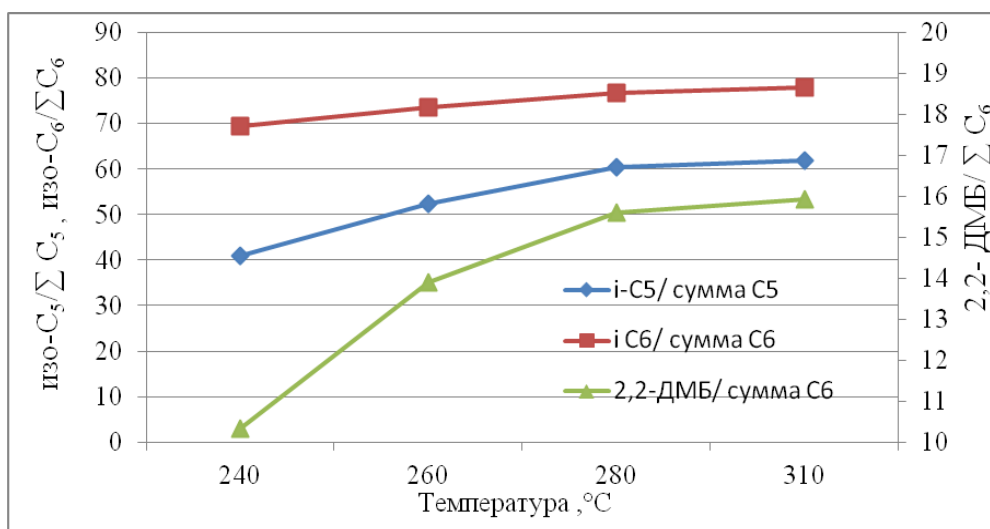


Рисунок 1. Зависимость активности катализатора ИМП-02 от температуры. Экспериментальные параметры: $P=2,5\text{МПа}$, $V_{\text{сырья}}=1,5\text{ч}^{-1}$, кратность циркуляции ВСГ 600 об./об.

Хотя равновесие реакций изомеризации смещается в сторону повышения доли изопарафинов по мере снижения температуры процесса[4], при работе на цеолитсодержащем катализаторе большее значение приобретает кинетический фактор. Повышение температуры приводит к увеличению октанового числа изомеризата, но до определенного предела, после достижения которого рост октанового числа незначителен (рисунок 2), в то время как выход стабильного катализата продолжает снижаться за счет газообразования.

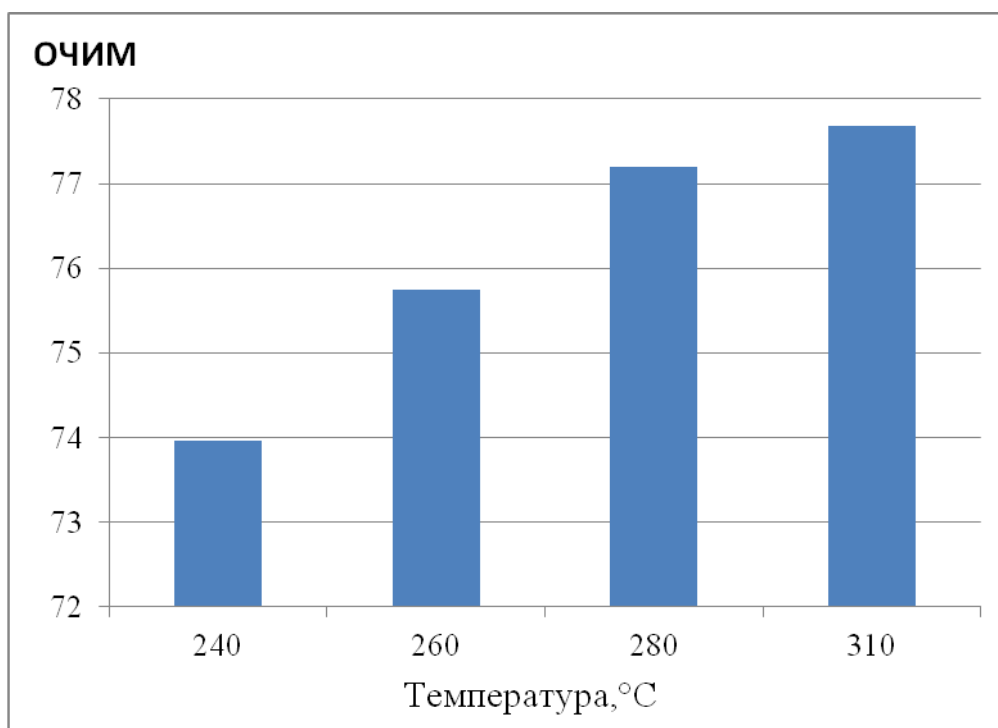


Рисунок 2. Изменение прироста октанового числа продукта с повышением температуры процесса на катализаторе ИМП-02

В связи с тем, что цеолитные катализаторы относятся к предыдущему поколению катализаторов изомеризации и не обеспечивают достаточной глубины изомеризации, в настоящее время внедряется более эффективный процесс изомеризации на оксидном катализаторе СИ-2.

Низкотемпературный катализатор СИ-2 исследован при температурах 110-180 °С.

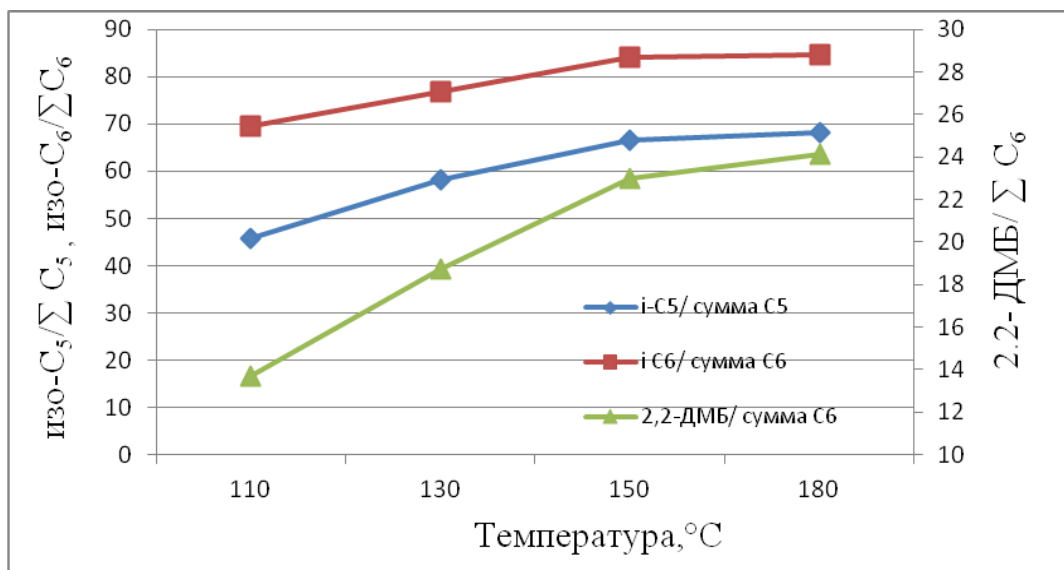


Рисунок 3. Зависимость активности катализатора СИ-2 от температуры.
 Экспериментальные параметры: Р-2,5МПа, $V_{\text{сырья}}-1,5\text{ч}^{-1}$, кратность циркуляции ВСГ 600 об./об.

С повышением температуры выше 150 °С ОЧИМ изомеризата растет незначительно, и при 180 °С составляет 82,2 пункта (рисунок 4).

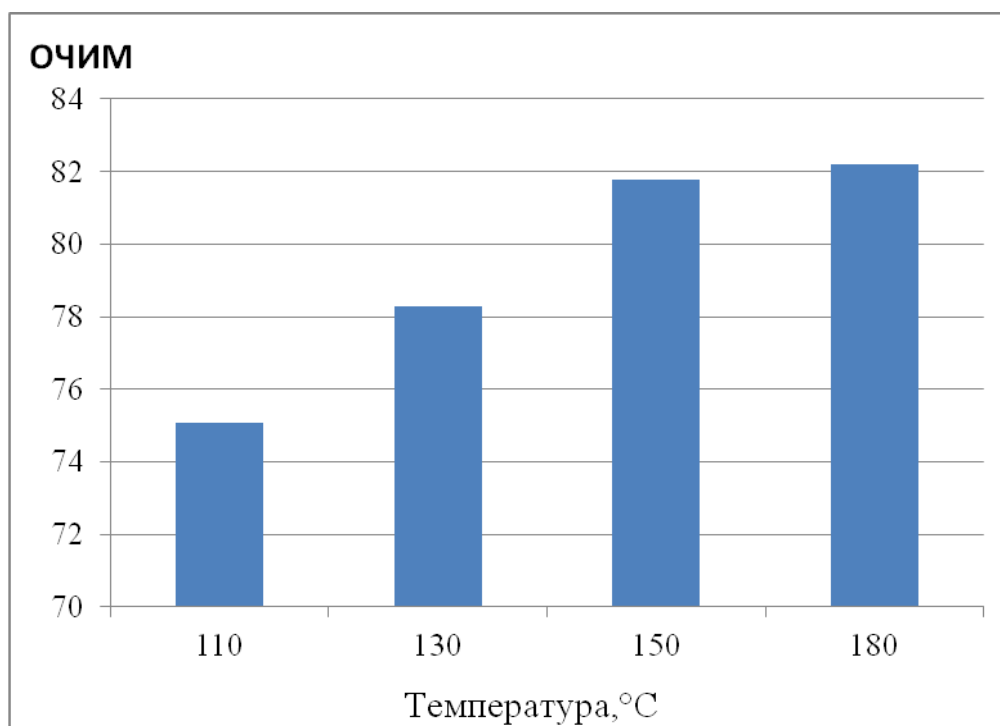


Рисунок 4. Изменение прироста октанового числа продукта с повышением температуры процесса на катализаторе СИ-2

Сравнение работы катализаторов ИМП-02 и СИ-2 при различных температурах показало, что ОЧИМ изомеризата значительно выше при работе на катализаторе СИ-2. Снижение температуры процесса способствует достижению максимальной глубины изомеризации для всех легких углеводородов от C_4 до C_6 . Но особое значение температура процесса имеет для изомеризации *n*-гексана – это видно по резкому увеличению содержания 2,2-диметилбутана при температурах ниже 240 °С.

Так как низкотемпературная изомеризация обеспечивает больший выход целевых продуктов и, следовательно, высокое октановое число катализата, дальнейшие исследования были направлены на оптимизацию процесса среднетемпературной изомеризации с целью повышения детонационной стойкости полученных продуктов.

Для оценки влияния давления на изомеризацию пентан-гексановой фракции был выбран диапазон от 3,5 до 1,5 МПа, пригодный для проведения процесса на устаревших установках каталитического риформинга и высокотемпературной изомеризации. Результаты приведены на рисунке 5. Данные получены при температуре 250 °С,

V - 2 ч¹, кратность циркуляции водорода 600 об./об. сырья.

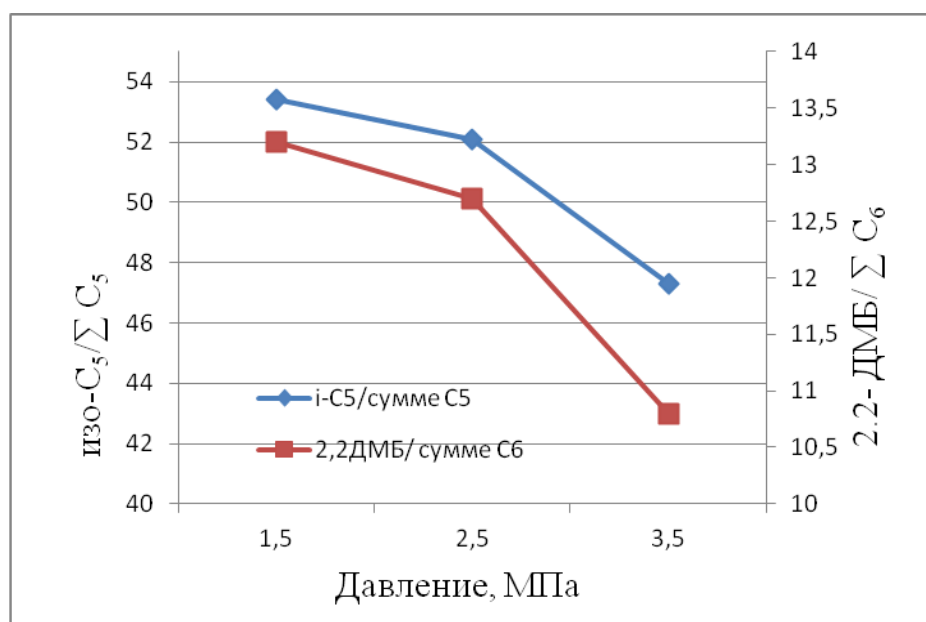


Рисунок 5. Влияние давления на показатели изомеризации пентан-гексановой фракции на катализаторе ИМП-02

Снижение давления с 3,5 до 1,5 МПа приводит к повышению степени изомеризации пентана и образования 2,2 – диметилбутана ($i-C_5 / \sum C_5$, 2,2ДМБ / $\sum C_6$). При этом несколько снижается выход стабильного изомеризата C_5^+ с 99,4 до 98,8 % масс.

Повышение объемной скорости подачи сырья от 1,5 до 3 ч⁻¹ приводит к снижению степени изомеризации пентана и гексана и соответственно ОЧИМ изомеризата.

Выход газообразных продуктов (парафиновых углеводородов C₁-C₄) незначителен (таблица 1).

Таблица 1. Влияние объемной скорости подачи сырья на основные показатели процесса изомеризации пентан-гексановых фракций

Объемная скорость, ч ⁻¹	Содержание i-C ₅ /сумме C ₅ , % масс.	Содержание 2,2ДМБ/ сумме C ₆ , % масс.	Содержание i-C ₆ /сумме C ₆ , % масс.
1,5	54,6	15	78,6
2	45,3	12	75,2
3	40,5	9	73,4

Решающим фактором является состав сырья изомеризации и, прежде всего, содержание в нем пентанов, поскольку октановое число изопентана имеет высокое значение (92 п.). К повышению октанового числа ведет и изомеризация н-гексана, но метилпентаны характеризуются умеренными октановыми числами (74 ОЧИМ), а содержание высокооктановых 2,2 и 2,3-диметилбутанов (92-100 ОЧИМ) в смеси парафиновых C₆ не превышает 28%.

В таблице 2 приведены характеристики 4-х образцов дебутанизированных пентан-гексановых фракций, различающихся содержанием пентанов и концом кипения. Сырье 1 - фракция н.к.-62°, содержит около 74% пентанов, сырье 2- фракция нк-68° и около 61% пентанов. Сырье 3 с концом кипения 82° содержит около 39% пентанов. Сырье 4 получено смешением сырья 3 и н- пентана и содержит 70% парафиновых углеводородов C₅.

Таблица 2. Характеристика четырех видов пентан - гексановых фракций

Показатели	Сырье н.к. - 62°			
	н.к. - 62°	н.к. - 68°	н.к. - 82°	н.к. - 80°
Фракционный состав, °С				
н.к.	35	35	44	38
50%	43	41	52	44
90%	53	55	63	66
к.к.	62	68	82	80

Показатели	Сырье н.к. - 62°			
	н.к. - 62°	н.к. - 68°	н.к. - 82°	н.к. - 80°
Химический состав, % мас.				
С ₄	1,1	0,2	0,2	0,2
ИЗО –С ₅	28,9	24,1	9,7	5,0
н-С ₅	44,6	37,4	29,3	65,0
2,2+2,3 дмб	3,7	2,5	2,0	1,3
циклопентан	5,0	4,0	4,1	2,5
2 мп + 3мп	8,4	15,2	29,5	14,1
н-С ₆	4,1	10,5	19Д	9,0
нафтены-С ₆	3,9	5,0	5,1	2,4
бензол	0,3	1,1	1,0	0,5
октановое число, ИМ	74,8	71,7	67,9	64,7

Максимальное октановое число имеет фр.н.к.- 62°С (74,8 п.), а минимальное (64,7 п.) сырье № 4. В таблице 3 приводятся максимально возможные октановые числа изомеризатов указанных видов сырья, которые можно получить на цеолитсодержащем катализаторе ИПМ-02.

Таблица 3. Максимально возможные октановые числа изомеризатов, получаемых на цеолитсодержащем катализаторе ИМП-02

№ сырья	1	2	3	4
Содержание пентанов в сырье, % масс.	72,8	62,3	39,4	70,2
ОЧИМ	81,2	79,4	78,1	80,5
Прирост ОЧИМ	6,4	7,7	10,2	15,8

Выводы

Повышение суммарного содержания пентанов в сырье ведет к закономерному росту максимально возможного ОЧИМ. Прирост октанового числа тем выше, чем ниже значение октанового числа исходного сырья.

Максимальный прирост достигается на сырье №4, содержащем наибольшее количество н-пентана, изомеризация которого в значительной мере и обуславливает повышение октанового числа.

Литература

1. Промышленный опыт среднетемпературной изомеризации легкой бензиновой фракции /Смирнов В.К. и др.// Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 2. С.14-17.
2. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите Лapidус А.Л. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005.№ 7. С.9-12.
3. Рабинович Г.Л., Парпуц О.И., Жарков Б.Б. Получение изомеризата ментан-гексановых фракций с максимальным октановым числом //Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. №12. С.31-34.
4. Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. М.:Химия, 1983. 304 с.

STUDY OF LOW- AND MIDDLE-TEMPERATURE ISOMERIZATION OF PENTANE-HEXANE FRACTION

A.A. Ivanova, A.T. Gilmutdinov
FSBEI Ufa state petroleum technical university
e-mail: alfa348@yandex.ru.

Abstract. Isomerization process is one of the most effective ways of production of high-octane gasoline components with improved environmental properties. Relevance isomerization has also increased with the introduction of new restrictions on superstiff environmental properties of gasoline, including restrictions on the fractional composition, content of aromatics and benzene.

In this paper we discuss the experimental results obtained on industrial designs zeolite catalyst IMP-02 and oxide catalyst SI-2, literary and theoretical data describing the influence of several factors on the octane number isomerase pentane-hexane fraction of gasoline.

Keywords: isomerization process, pentane-hexane fraction, high-octane gasoline, isomerization catalyst, decrease of benzene in gasoline.

References

1. Smirnov V.K., Talisman Ye.L. i dr. Promyshlennyy opyt srednetemperaturnoy izomerizatsii legkoy benzinovoy fraktsii // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2005. ¹ 2. S.14-17.
2. Lapidus A.L., Mentyukov D.A.. i dr. Izomerizatsiya n-geksana na Pt-soderzhashchikh tseolitakh L i erionite // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2005. ¹ 7. S.9-12.
3. Rabinovich G.L., Parputs O.I., Zharkov B.B. Poluchenie izomerizata mentan-geksanovykh fraktsiy s maksimalnym oktanovym chislom // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2003. ¹ 12. S.31-34.
4. Zhorov Yu.M. Izomerizatsiya uglevodorodov. Khimiya i tekhnologiya. M.:Khimiya, 1983, 304 s.

Сведения об авторах

Иванова А. А., магистр группы МТП21-11-01, ФГБОУ ВПО УГНТУ
e-mail: alfa348@yandex.ru.

A.A. Ivanova, Master group of MTP21-11-01, FSBEI USPTU
e-mail: alfa348@yandex.ru.

Гильмутдинов А. Т., проф. кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО
УГНТУ

A.T. Gilmutdinov, prof. department of "Technology of oil and gas", FSBEI
USPTU