

ВВЕДЕНИЕ

Ужесточение требований к экологическим и эксплуатационным характеристикам бензинов стало уверенной тенденцией законодательства в последние годы в РФ. Именно поэтому наивысший приоритет отечественной нефтепереработки имеет повышение глубины переработки нефти и, следственно, повышение качества товарных нефтепродуктов. Также принятие в РФ стандартов на автомобильные бензины “Евро-4” и “Евро-5” поставило перед нефтепереработкой задачу по снижению количества ароматических соединений и, в частности, бензола. И в силу всего того, что было написано ранее, изомеризация – как процесс получения компонентов автобензина с высоким октановым числом и низким содержанием ароматических углеводородов получает широкое распространение.

Одними из самых эффективных катализаторов для процесса изомеризации являются катализаторы, содержащие в своем составе платину в качестве гидрирующе/дегидрирующего компонента. Однако использование платины сильно повышает стоимость катализаторов, и поэтому, целью данной работы является разработка новых каталитических систем, в составе которых не будет платины, но которые будут обладать надлежащей активностью в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции.

В данной работе проведено исследование активности каталитических систем 1,5% Zr/Al₂O₃ и 1.5%Zr/ZSNM-5(M=100) на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора.

В качестве сырья выступала пентан-гексановая фракция, прошедшая блок электрообессоливания и обезвоживания.

Серию опытов проводили в интервале температур 250-350°C (шаг 50°C) без подачи водорода

Бакалаврская работа Анненкова Ильи Сергеевича на тему «Превращение пентан-гексановой фракции» представлена на 40 страницах и состоит из двух 2 глав:

1 – ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2 – ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе бакалаврской работы осуществлен поиск литературных данных о процессе изомеризации.

Каталитическая изомеризация – процесс вторичный переработки нефти, направленный на получение высокооктановых и экологически чистых компонентов бензинов. В качестве сырья используется фракция НК-62, и рафинат каталитического риформинга, содержащие в большей степени н-пентаны и н-гексаны, имеющие низкие значения октанового числа. Для расширения сырьевой базы процесс модернизируют с включением в него н-гептана. Также сырьем может служить пентан-гексановая фракция с газофракционирующей установки. Получаемый изомеризат, имеет высокие показатели октанового числа и приближается к выполнению требований экологической безопасности.

Процесс каталитической изомеризации позволяют выполнить следующие задачи:

- 1) Ограничить содержание ароматических соединений в автомобильных бензинах;
- 2) Уменьшить массовую долю бензола в топливе (не более 1% масс.);
- 3) Снизить содержание серы до 10ppm;
- 4) Уменьшить количество олефинов до 18%;
- 5) Увеличить содержание легких углеводородов топлива до 50%.

Процессы изомеризации подразделяют по температурному режиму на три типа:

- 1) Высокотемпературная (360-420°C);
- 2) Среднетемпературная (230-320°C);
- 3) Низкотемпературная (100-200°C).

В первой главе представлены сведения о механизме реакции изомеризации, побочных реакциях процесса изомеризации, а также основные технические схемы процесса изомеризации

Реакции изомеризации н-алканов протекают с незначительным тепловым эффектом. Поэтому равновесие в реакциях изомеризации зависит только от температурного режима процесса. Причем равновесие смещается в сторону слаборазветвленных углеводородов при повышении температуры, а понижение температуры дает изомеризат с высоким октановым числом. Но при низких температурах процесс идет с низкой степенью конверсии сырья и заметно протекает только при высоком времени контакта, что снижает выход товарного продукта. Выходом из данного противоречия является применение катализаторов с определенными свойствами в сочетании с выбором оптимального температурного режима.

Стадии процесса каталитической изомеризации:

Стадия 1) Дегидрогенизация н-алкана до н-алкена на металлическом центре катализатора;

Стадия 2) Алкен переходит в форму карбений-иона на кислотном центре;

Стадия 3) Изомеризация карбений-иона на кислотном центре;

Стадия 4) Образование изо-олефина путем передачи протона от карбений-иона к кислотному центру катализатора;

Стадия 5) Гидрирование изо-олефина на металлическом центре катализатора в соответствующий изо-парафин.

К побочным реакциям процесса изомеризации относят:

1) Гидрокрекинг

В ходе реакций гидрокрекинга образуются углеводороды с меньшей молекулярной массой и происходит дестабилизация изомеризата. Так, например, из пентана может образоваться этан и пропан.

2) Коксообразование на катализаторе, приводящее к снижению его активности.

3) Дегидрирование до алкенов, вследствие чего снижается качество товарного продукта, так как непредельные углеводороды обладают низким значением октанового числа.

Все эти побочные реакции снижают качество товарного продукта.

Катализаторы процесса изомеризации делятся на три типа:

1) Катализаторы на цеолитной основе.

Цеолитсодержащие катализаторы обладают наименьшей активностью в процессе каталитической изомеризации, по сравнению с другими типами катализаторов. Рабочий температурный режим составляет 300-400°C. Как следствие, полученный изомеризат обладает низким ОЧ.

2) Катализаторы, содержащие хлорированную окись алюминия.

Катализаторы данного вида, обладают наибольшей активностью, обеспечивают наибольшую конверсию сырья и наибольшее октановое число полученного изомеризата. Однако, данные катализаторы при эксплуатации теряют хлор, и как следствие, снижают свою активность. Для предотвращения падения активности катализатора необходимо вводить в сырье хлорсодержащие соединения, среди которых наиболее часто используют CCl_4 .

3) Катализаторы на основе сульфатированного оксида циркония.

Катализаторы данного типа обладают всем достоинствами средне- и низкотемпературных катализаторов, т.е. обладают достаточной активностью, высокой устойчивостью к каталитическим ядам и имеют возможность регенерации. К недостаткам можно отнести только необходимость включения в технологическую схему компрессора для ВСГ (т.к. необходимо создавать высокое давление водорода для снижения закоксованности катализатора).

Также были рассмотрены основные схемы ведения процесса:

1) Схема “за проход” – экономически эффективная схема реализации процесса изомеризации без рецикла сырья, позволяющая снизить экономические затраты на процесс.

2) Схема, включающая колонну деизопентанизации (ДИП). В отличии от схемы “за проход” на технологической схеме процесса предусмотрена

установка колонны деизопентанизации перед реакторным блоком, что позволяет увеличить ОЧ продукта, увеличить выход продукта и уменьшить нагрузку на реактор. Данная технология применима, если содержание изопентанов в сырье превышает 13%.

- 3) Схема с колонной деизогексанизации (ДИГ) после реактора изомеризации. В случае данного способа реализации процесса изомеризации сырье с низким ОЧ (метилпентан и н-гексан) рециркулируется в реактор. Таким образом увеличивается степень превращения гексана, но содержание изо-С₅ не повышается. Схема может включать колонну ДИП.
- 4) Схема с рециклом н-пентана. В данной схеме предусмотрены колонны деизопентанизации перед реакторным блоком и депентанизации изомеризата после реактора.
- 5) Схемы с рециклом н-пентана и н-гексана. Данная схема включает в себя колонны деизопентанизации перед реактором и колонны депентанизации и деизогексанизации после реактора, необходимые для полной рециркуляции н-пентана и н-гексана. Схема позволяет осуществить наиболее полное превращение н-алканов в соответствующие изомеры. Разделить изомеризат и н-алканы можно специальными молекулярными ситами, которые способны адсорбировать н-парафины порами определенного размера. После стадии адсорбции н-алканов наступает их десорбция и возврат их в реактор изомеризации. Этапы адсорбции/десорбции циклически сменяют друг друга.

В первой главе рассмотрены общие сведения о наиболее распространенных технических схемах процесса изомеризации, таких как Total Isomerization Process (лицензиар UOP LLC), на цеолитном катализаторе HS-10; Repex (лицензиар UOP LLC) на хлорированном алюмооксидном катализаторе I-82/84; “Par-Isom” также является запатентованным процессом компании UOP на катализаторе PI-242 на основе сульфатированного оксида циркония; и

процесс “Изомалк-2” разработанный ООО “НПП Нефтехим” представляет технологию низкотемпературной изомеризации на катализаторе СИ-2, состоящего из платины, нанесенной на сульфатированный оксид циркония

Во второй главе бакалаврской работы описан принцип работы лабораторной установки каталитической изомеризации и представлена ее принципиальная схема, а также показаны результаты анализа продуктов каталитической изомеризации

Исследования превращения пентан-гексановой фракции проводились на установке проточного типа в присутствии исследуемых катализаторов. Основной частью установки проточного типа является реактор из химического термостойкого стекла, который помещается в вертикальную трубчатую печь. Внутри реактора впаяна стеклянная сетка, на которую помещается катализатор, в количестве, соответствующем объему реакционной зоны 8 см^3 с зернением 2-3 мм.

Выбор в качестве исходного сырья пентан-гексановой фракции, прошедшей блок электрообессоливания и атмосферно-вакуумную трубчатку обусловлен использованием данного сырья на установках изомеризации Саратовского НПЗ, что позволяет приблизить результаты эксперимента к условиям объективной действительности.

В результате конверсии пентан-гексановой фракции на исследуемом катализаторе получены жидкие продукты сложного состава от C_1 до C_{16} и газы содержащие в своем составе водород, углеводороды $C_1 - C_5$, анализ которых осуществлялся на хроматографах «Хроматэк Кристалл-5000» и «Хроматэк Кристалл-2000» с линейным программированием температуры с $35 \text{ }^\circ\text{C}$ до $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Расчет осуществлялся с помощью программы «Хроматэк Аналитик», позволяющей установить детальный состав углеводородных смесей (вес.; об.; моль. %), относительную плотность, фракционный состав и октановое число продукта.

Для разделения компонентов выбрана высокоэффективная капиллярная колонка типа Agilent "DB-1" длиной 100 метров, диаметром 0,25 мм,

толщиной неподвижной жидкой фазы (полиметилсилоксан) 0,5 мкм. Фаза подобрана в соответствии с природой разделяемых веществ и является неполярной.

Активность, изученного катализатора, оценивали по содержанию ароматических углеводородов и углеводородов изостроения.

Во второй главе работы было проведено исследование превращения пентан-гексановой фракции на катализаторах:

- a) 1,5% Zr на Al_2O_3 ;
- b) 1,5% Zr на ZSM-5 (Модуль 100).

Исследования проводились на лабораторной установке проточного типа по схеме “за проход”. Эксперименты для каждой температуры ставили по 3 раза. За истинное значение принимали арифметическое среднее по результатам трех опытов. Полученные продукты были проанализированы на лабораторных газожидкостных хроматографах. Серию опытов проводили в интервале температур 250-350°C, с шагом 50°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы о превращении пентан-гексановой фракции на Zr-содержащих катализаторах:

Каталитическая система 1,5% Zr на Al_2O_3 характеризуется как неэффективная в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции и ее применение нецелесообразно, так как ведении процесса с использованием данной каталитической системы дает продукт с низким октановым числом, что связано с высоким выходом нормальных парафинов, низким выходом изопарафинов, а, следовательно, низкой кислотной активностью катализатора. Данная каталитическая система имеет более высокую крекирующую способность по сравнению с системой на цеолитной основе, в результате чего образуется больше низкомолекулярных газообразных парафинов и снижается выход более ценного жидкого продукта. Селективность данного катализатора на реакции изомеризации имеет нисходящий тренд, что также объясняет низкое октановое число полученного продукта.

Каталитическая система 1,5% Zr на ZSM-5 (M=100) проявляет большую кислотную активность, так как при использовании данной каталитической системы выход n-парафинов снижен, выход изопарафинов более высок, а, следовательно, данный катализатор проявляет большую селективность на реакции изомеризации. Также из-за молекулярно-ситовых свойств цеолита, на данном катализаторе снижено газообразование, что позволяет получать больше жидкого продукта с высоким октановым числом.

На основании всего вышеизложенного можно сделать вывод о большей эффективности каталитической системы на цеолитной основе, которая обладает достаточной активностью в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции. Учитывая тот факт, что все результаты получены при ведении процесса на катализаторе, не содержащем платины и в условиях отсутствия водорода, использование данного катализатора позволяет снизить финансовые затраты на ведение процесса в целом и на производство катализатора в частности.