

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Моделирование блока подготовки сырья для установки
изомеризации лёгкой бензиновой фракции**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института химии

Темирбулатовой Анастасии Александровны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

О.В. Бурухина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

профессор, д.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2022

ВВЕДЕНИЕ

Высокие требования к качеству автомобильных бензинов, отвечающих нормам Евро-4,5, обуславливают необходимость значительного снижения в них ароматических углеводородов, и, в первую очередь, бензола.

В настоящее время основным компонентом российских бензинов являются риформаты (продукты каталитического риформинга), которые содержат 65-70% ароматических углеводородов, в том числе более 5% бензола, что значительно превышает регламентируемое в перспективных бензинах содержание C_6H_6 (менее 1% об.).

На установке по изомеризации бензиновой фракции предусмотрен блок выделения бензолсодержащей фракции.

Блок выделения бензолсодержащей фракции предназначен для выделения из нестабильных риформатов, поступающих с установок риформинга, следующих полупродуктов:

- углеводородных газов;
- фракций лёгких углеводородов;
- бензолсодержащей фракции;
- тяжелого риформата.

Выделяемая бензолсодержащая фракция является сырьём блока гидроизомеризации установки изомеризации лёгкой бензиновой фракции. В блоке гидроизомеризации происходит радикальное снижение концентрации бензола и увеличение октанового числа указанной фракции, что позволяет использовать её как компонент в производстве высокооктановых бензинов.

Целью настоящей работы является математическое моделирование технологического процесса выделения бензолсодержащей фракции на промежуточной установке процесса изомеризации и риформинга лёгкой бензиновой фракции.

Основное содержание работы

Подготовка сырья риформинга.

Требования к качеству современных высокооктановых бензинов ограничивают содержание в них бензола величиной не более 1.0 % об.

Однако поскольку риформат для большинства российских НПЗ является основным базовым компонентом высокооктановых бензинов, а содержание бензола в нём может достигать 7% мас., то для многократного “разбавления” риформатов до содержания бензола менее 1% на заводах нет достаточного количества неароматических высокооктановых компонентов (изомеризатов, алкилбензинов, полимербензинов и т.п.)

Для снижения содержания бензола в продуктах риформинга наиболее общепринятыми являются способы либо предфракционирования сырья риформинга, либо постфракционирования риформата с последующей переработкой бензольного концентрата.

Подготовка сырья риформинга, заключающаяся в предварительном фракционировании с целью удаления бензолобразующих компонентов из сырья риформинга за счет повышения температуры начала кипения до 95-100⁰С, приводит к сокращению ресурсов сырья риформинга на 30-35%, снижению октанового фонда предприятия в целом, а также к утяжелению фракционного состава риформата, в том числе повышению температуры выкипания 10% об. Кроме того, удаление легких бензолобразующих компонентов сырья риформинга не позволяет полностью избавиться от образования бензола в процессе риформинга из-за протекания реакций dealкилирования и диспропорционирования тяжёлых ароматических углеводородов.

Для установок риформинга со стационарным слоем катализатора для снижения содержания бензола более пригоден способ фракционирования риформата. Лёгкая фракция риформата, содержащая до 30% мас. бензола,

может быть подвергнута дополнительной переработки по нескольким вариантам:

1. Низкотемпературная изомеризация совместно с лёгкой прямогонной фракцией н.к.-70 С. При этом бензол превращается большей частью в низкооктановый циклогексан, а октановое число изомеризата существенно снижается, поскольку бензол в вышеуказанных количествах и сопутствующие ему алканы C_{7+} вызывают увеличение образования продуктов крекинга и торможение реакций изомеризаций пентана и гексана.

2. Бензол, содержащийся в лёгкой фракции риформата, подвергают гидрированию до циклогексана на отдельной установке или в комплексе с установкой изомеризации пентан-гексановой фракции. Применяются схему совместного гидрирования бензола, содержащегося как в лёгкой прямогонной фракции, так и в бензольной фракции риформата.

Как правило, для гидрирования бензолсодержащих фракций используются технологии с применением стационарного слоя платинового катализатора или более сложная технология, сочетающая процессы дистилляции и жидкофазного гидрирования в колонне разделения риформата.

При гидрировании на отдельной установке надёжно достигают полного превращения бензола, а по процессу гидрирования с дистилляцией конверсия бензола составляет около 90%.

Общей особенностью вариантов гидрирования бензола является снижения октанового числа продукта, которое может достигать несколько пунктов.

3. Гидрирование с последующей изомеризацией. Чтобы избежать торможения реакций изомеризации, на первой стадии гидрируют бензол, содержащийся в лёгкой фракции риформата, на второй – её изомеризуют. Однако в случае комбинирования процессов гидрирования с низкотемпературной изомеризацией пентан-гексановой фракции, компенсация потери ОЧ бензолсодержащей фракции возможна лишь

частично, поскольку после стадии гидрирования полученный гидрогенизат фракционируют и тяжёлую фракцию (70-85) гидрогенизата исключают из сырья процессов изомеризации. Кроме того, двустадийный процесс с промежуточным фракционированием серьезно усложняет технологию переработки концентрата бензола.

4. Экстракция бензола растворителями из легкой части риформата позволяет получать ценный нефтехимический продукт. Основная проблема заключается в высоких капитальных и эксплуатационных затратах процесса экстракции, поэтому экстракция бензола может быть рентабельна при наличии мощности установок риформинга бензиновой фракции, выкипающей до 180, более 1 млн. т в год или при наличии свободных мощностей по процессу экстракции ароматических углеводородов.

Следует также учитывать, что извлечение бензола связано с уменьшением выработки бензинов, снижает октановую характеристику бензинового пула в связи с появлением низкооктанового риформата, которую необходимо компенсировать повышением жесткости риформинга или другими способами. Кроме того, извлечение всего потенциала бензола из риформатов на многих НПЗ может быть сопряжено с трудностями его сбыта.

5. Алкилирование бензола олефинами. Такой приём снижения содержания бензола в риформатах или в лёгкой фракции риформата возможен при наличии на предприятиях олефинового сырья. В процессе алкилирования бензола олефиновое сырье, например, пропан-пропиленовую фракцию процесса каталитического крекинга, направляют в реактор алкилирования бензолсодержащей фракции с неподвижным слоем кислотного катализатора. Продукт алкилирования после дебутанизации является компонентом высокооктанового автобензина.

Алкилирование бензола является экономически оправданной альтернативой только при избытке дешевой пропан-пропиленовой фракции каталитического крекинга на предприятии. Кроме того, следует учитывать,

что в этом процессе наряду с удалением бензола происходит некоторое увеличение суммы ароматических углеводородов. Таким образом, при использовании процесса алкилирования с целью удаления бензола следует располагать достаточным ресурсом высокооктановых неароматических продуктов для последующего их разбавления до перспективных норм для автобензинов. Промышленная технология такого рода не получила широкого распространения.

6. Гидроизомеризация бензолсодержащих фракций - альтернативный способ обеспечения выработки высокооктановых бензинов, практически при полном отсутствии в их составе бензола, практически без снижения объема вырабатываемого высокооктанового бензина и с увеличением его октановых характеристик.

Оригинальная технология производства бензинов с применением процесса гидроизомеризации и специально разработанный цеолитсодержащий катализатор позволяет конвертировать бензол лёгкой фракции риформата в одну стадию путем его преимущественной гидроизомеризации в высокооктановый метилциклопентан с одновременной изомеризацией алканов. Катализатор К-150Б на основе цеолита содержит металл платиновой группы и промоторы.

Бензиновая фракция и её особенности.

Бензиновая фракция нефтей и конденсатов представляет собой сложную смесь углеводородов (до C_{11}) различного строения, содержащая в себе до 210-220 углеводородных компонентов. Примерно 70 компонентов этой смеси выкипают до $125^{\circ}C$, а в интервале $125-150^{\circ}C$ — выкипает 130 углеводородных компонентов этой фракции.

Эта фракция используется для получения различных видов и сортов топлива для двигателей внутреннего сгорания. Она представляет собой смесь различных углеводородов, в том числе неразветвленных и разветвленных алканов. Поэтому бензиновую фракцию нередко подвергают термическому

риформингу, чтобы превратить неразветвленные молекулы в разветвленные. В основном в состав бензиновых фракций нефти входят нормальные и изомерные парафиновые углеводороды $C_5 - C_n$. Среди нафтеновых углеводородов в наибольшем количестве содержатся метилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан, а также высокое содержание легких ароматических углеводородов - толуола и метаксилола. Состав бензиновых фракций определяется составом исходной нефти, которая подвергается переработке. Поэтому свойства бензинов (углеводородный состав, октановое число и т.д.) во многом определяются свойствами нефти, из которой они изготовлены. Далеко не все нефти подходят для производства бензина высокого качества. Например, в бензиновых фракциях нефтей Ставропольского края преобладают нормальные парафиновые углеводороды. Их содержание достигает 46 - 69 % во фракциях, выкипающих до 120°C и 51 - 78 % во фракциях, выкипающих до 200°C. Вследствие этого бензины имеют невысокие октановые числа. Плохое моторное топливо имеет нулевое октановое число, а у хорошего топлива октановое число равно 100. Октановое число бензиновой фракции, получаемой из сырой нефти, обычно не превышает 60. Особенно ценным является наличие в бензиновых фракциях нефти циклопентана, циклогексана и их производных. Из этих углеводородов получают ароматические углеводороды, например бензол, содержание которого в нефти незначительно.

Анализ установки процесса переработки лёгких бензиновых фракций

Изомеризация представляет значительный интерес не только для нефтеперерабатывающей, но и для нефтехимической промышленности. Так, изопентан после дегидрирования превращается в изопрен-мономер для получения изопренового каучука, заменяющего натуральный. В схему некоторых заводов, производящих бензины АИ-93 и АИ-98, включен процесс изомеризации низкооктановых парафиновых углеводородов, содержащихся в легких бензиновых фракциях (C_5-C_6) первичной перегонки нефти, которые

изомеризуют в среде водорода в присутствии катализаторов для получения высокооктановых углеводородов с сильно разветвленным строением. Так, октановое число изомеризованной пентановой фракции достигает (по моторному методу без присадки 89-91. В высококачественных бензинах АИ-92, АИ-93, АИ-96 и АИ-98 должно содержаться 20-35% (масс.) углеводородов изостроения, получаемых в процессе изомеризации. Изомеризат в смесях с высокоароматизированными компонентами (бензинами каталитического крекинга и каталитического риформинга) ведет себя как продукт с октановым числом 96-98 (по исследовательскому методу без добавки присадок. [3]

Для реакции изомеризации значение катализаторов особенно велико, так как с понижением температуры в продуктах реакции увеличивается равновесное содержание изомеров разветвленного строения. При низких температурах снижается интенсивность нежелательных побочных реакций. Поэтому важнейшее требование к изомеризирующим катализаторам - достижение оптимальных скоростей реакции при минимально возможной температуре процесса.

Для предотвращения отложения кокса изомеризацию проводят под давлением водорода. Промышленные процессы ведут в следующем режиме: температура - 100-360°C, давление - 1,4-10,5 МПа, объемная скорость подачи сырья 1-6 ч⁻¹. [4-5]

Основными катализаторами являются: Фриделя - Крафтса, сульфид вольфрама, бифункциональные, цеолитсодержащие с благородными металлами (Pt, Pd) и комплексные. Изомеризацию с использованием катализаторов Фриделя - Крафтса можно осуществлять при 2-3 МПа и 40-120°C и даже при 24-50°C (катализаторы на основе брома). Общим для них является карбоний - ионный механизм реакции.

При использовании в качестве сырья фракции н.к.-62°C изомеризация осуществляется в среде ВСГ с концентрацией по водороду в пределах 80-85% об., на стационарном алюмоплатиновом катализаторе, промотированном

фтором (ИП-62). Условия процесса: давление 3,5 МПа , температура 380-450°C, объемная скорость подачи сырья 1,5ч⁻¹ , мольное отношение водорода к н-пентану в зоне реакции 3:1 кратность циркуляции 880м³/м³ сырья. Недостатком этого процесса (на катализатора ИП-62), является низкая степень превращения сырья за один проход. Применение катализатора НИП-66 увеличивает выход изопентана с 50 до 70% (масс.), а выход 2,2- и 2,3-диметилбутана с 9 до 25% (масс.) за проход, глубину превращения, и позволяет проводить процесс при низких температурах. Для получения неэтилированного бензина АИ-93 из изомеризата должен быть выделен компонент с октановым числом 88-89. Этот изококомпонент в смеси с риформатом обеспечивает получение бензина АИ-93 (без присадки), а с добавлением присадки бензина АИ-98. Указанный изокомпонент можно получить методами ректификации и извлечения нпарафинов на молекулярных ситах. [6]

Выход изомеризата от сырья составляет 93-97%; чем тяжелее сырье, тем меньше выход. По мере утяжеления сырья снижается октановое число изомеризата как без присадки (по исследовательскому методу с 90-92 для фракции С5 до 75-88 для фракции С6). Рециркуляция способствует повышению октанового числа. При протекании процесса на платиновом катализаторе образуется небольшое количество олефинов (0,2-0,4%), которые могут превращаться в высокополимерные продукты, отлагающиеся на поверхности катализатора. Для предотвращения этого, а также для увеличения срока службы катализатора в системе поддерживают высокое парциальное давление водорода. Тогда образующиеся олефины гидрируются, а получение парафиновые углеводороды могут подвергаться изомеризации. Выход и качество продуктов изомеризации зависят не только от катализатора и сырья, но и от технологического режима процесса.

Моделирование установки процесса

Сущностью изомеризации является каталитическое превращение легких парафинов нормального строения в соответствующие изопарафины. Некоторые компоненты высокооктановых бензинов, в первую очередь катализатор риформинга, не могут быть использованы непосредственно в качестве товарного бензина из-за недостаточной концентрации легких (пусковые) фракции, а также не могут обеспечить требуемое стандартом содержание легких фракций. С другой стороны, в тяжелых фракциях катализата содержатся ароматические углеводороды, способствующие повышению нагарообразованию в двигателях и к увеличению концентрации канцерогенных веществ в выхлопных газах двигателей. При таких условиях, добавление легких бензиновых фракций изомеризации обладающих высоким октановым числом к бензинам риформинга, обеспечивает требуемый фракционный состав и снижает концентрацию нагарообразующих ароматических углеводородов.

Используя данные процесса изомеризации на выходе технологической установки и процесса риформинга на входе в технологическую установку, смоделируем промежуточную установку, отвечающую требованиям, для получения высокооктанового бензина.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Риформат [Электронный ресурс]: Википедия. Свободная энциклопедия. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Риформат> (дата обращения: 12.05.2019).
2. Бензиновая фракция [Электронный ресурс]: Википедия. Свободная энциклопедия. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Бензиновая_фракция (дата обращения: 03.09.2012).
3. Лебедев Ю.Н. Реконструкция установок изомеризации / Ю.Н. Лебедев, Ю.Ю. Ратовский // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – №4. – С. 29–30.
4. Яковенко О.В. Совершенствование процесса изомеризации пентан-гексановой фракции / О.В. Яковенко, С.М. Леденев // В мире научных открытий. – 2010. – №6.1. – С. 242–243.
5. Капустин В.М., Гуреев Л.А. Технология переработки нефти//Деструктивные процессы М.: Колос, 2007, Ч.2, 334 с.
6. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002, 672 с.
7. Калдыгозов Е., Талдыбаева А., Кадирбаев Д., Калдыгозов Е.К. «Гидрокаталитическая изомеризация легкой прямогонной бензиновой фракции на модифицированном алюмоплатиновом катализаторе. //Нефть и газ. Алматы, 2015, С.137-145
8. Грошиков О.Г. Повышение эффективности процесса вторичной ректификации бензиновой фракции / О.Г. Грошиков, С.М. Леденев, С.В. Грачев // Успехи современного естествознания. – 2012. – №3. – С. 91–92.
9. Игумнов, А. С. Анализ установки изомеризации легких бензиновых фракций / А. С. Игумнов, Е. А. Солнышкина, С. М. Леденев // Современные наукоемкие технологии. – 2012. – № 12. – С. 57.
10. Боруцкий, П.Н. Исследование платинированных сульфатциркониевых катализаторов изомеризации алканов. – С. 73–85. 2. Пат.

2408659 РФ, МПК C07C5/22. Способ изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих C7–C8 парафиновые углеводороды / Шакун А.Н., Федорова М.Л.; заявитель и патентообладатель: ОАО «НПП Нефтехим». – № 2009127923/04; заявл. 20.07.2009; опубл. 10.01.2011.

11. Патент № 2646751 С1 Российская Федерация, МПК C07C 5/22, C07C 9/16. Способ изомеризации легких бензиновых фракций : № 2017125275 : заявл. 14.07.2017 : опубл. 07.03.2018 / И. А. Мнушкин.

12. Изомеризация [Электронный ресурс]: Википедия. Свободная энциклопедия. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Изомеризация> (дата обращения: 20.09.2010).

13. Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Чузлов В.А., Смольянова Ю.А. Оптимизация состава углеводородного сырья в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS-IZOMER // Известия Томского политехнического университета. — 2012. — Т. 321, № 3. — С. 130-132.

14. Установка изомеризации ОАО «НК Роснефть-Комсомольский нефтеперерабатывающий завод» / Оганесян С.А., Нападовский В.В., Ежов В.В. и др. // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - №5. - с. 6-7

15. Способы изомеризации лёгкой бензиновой фракции [Электронный ресурс]: IzoMer. – Режим доступа: https://ru.izomer/Способы_изомеризации_лёгкой_бензиновой_фракции (дата обращения: 10.04.2014).

16. Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Чузлов В.А., Смольянова Ю.А., Тураносов А.В. Оптимизация процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYSIZOMER // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2012. — № 12. — С. 9-13.

17. Патент на изобретение RU 2364582 С2, МПК C07C5/22, C07C9/16, заявлен 02.03.2006, опубликован 20.08.2009

18. Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д., Чузлов В.А., Куртуков В.В. Оптимизация состава перерабатываемого сырья на установках

каталитического риформинга бензинов и изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели «HYSYS IZOMER ACTIV» // Фундаментальные исследования. — 2013 — № 8-3. — С. 766-772.

19. Патент на изобретение RU 2540272 C2, МПК C07C5/10, C07C5/27, C07C5/13, C07C9/16, заявлен 15.03.2011, опубликован 10.02.2015

20. Chekantsev N.V., Gyngazova M.S., Ivanchina E.D. Mathematical modeling of light naphtha (C5, C6) isomerization process // Chem. Eng. — 2014. — V. 238. — P. 120128.

21. Патент на изобретение RU 2533810 C2, МПК C07C5/22, C07C5/13, C07C9/16, заявлен 05.03.2013, опубликован 20.11.2014.

22. Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Чузлов В.А., Продан В.И. Математическое моделирование каталитического процесса изомеризации пентан-гексановой фракции прямогонных бензинов // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2014. — Т. 57, № 11. — С. 92-95.

23. Белопухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Гуляева Т.И. Гидроизомеризация бензола на катализаторах Pt/MOR / Al₂O₃ // Катализ в промышленности, 2012.– №3.– С.37а–43.

24. Установка каталитического риформинга [Электронный ресурс]: ПроНПЗ. – Режим доступа: <https://pronpz.ru/ustanovki/kat-riforming.html> (дата обращения: 25.01.2022).

25. Моделирование технологического процесса [Электронный ресурс]: САПР. – Режим доступа: <https://sapr.ru/article/AspenHYSYSProcess>. (дата обращения: 09.09.2011).

26. Моделирующие программы для нефтяной и газовой промышленности [Электронный ресурс]: ИнтерФейс. – Режим доступа: <http://www.interface.ru/home.asp?artId=39512>. (дата обращения: 04.12.2017).

27. The Properties of Gases and Liquids, 3rd Edition, R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, McGraw Hill Book Company (1981).

28. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. - М., Недра, 1992, 272 с.
29. D.Peng, D.B.Robinson. A New Two-Constant Equation of State. Ind. Eng. Chem., Fundam., Vol.15, No.1, 1976, pp. 59-64.
30. G.Soave, Improvement of the Van Der Waals Equation of State, Chem. Eng. Sci., Vol. 39, No 2, 1984, pp. 357-369.
31. Багатуров С. А. Основы теории и расчета перегонки и ректификации. — 3-е изд., перераб. — М.: Химия, 1974, с. 125, 180—181.*
Справочник химика. Том 5. — Ленинград: Химия, 1968, с. 669—670.