

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Р.И. Кузьмина, М.П. Фролов

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ – ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ БЕНЗИНОВ

Утверждено Редакционно-издательским советом
Саратовского государственного университета
в качестве учебно-методического пособия
для студентов химического факультета, обучающихся
по специальности 250400 – «Химическая технология
природных энергоносителей и углеродных материалов»

ИЗДАТЕЛЬСТВО САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
2008

УДК

ББК

К

Кузьмина Р.И., Фролов М.П., Ливенцев В.Т.

Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов.

В методическом пособии обобщен материал по каталитической изомеризации углеводородов. Рассмотрены теоретические основы данного процесса, даны термодинамика, механизм и основные параметры процесса изомеризации, описаны катализаторы и промышленные технологии изомеризации легких углеводородных фракций.

Издание предназначено в качестве учебного пособия по курсам «Химия нефти и газа», «Химическая технология моторных топлив и углеродных материалов» для студентов химических факультетов и нефтяных вузов. Может быть полезна аспирантам, инженерам и научным работникам нефтеперерабатывающей промышленности.

Табл.14. Ил. 8. Библиогр.: 58 назв.



В рамках выполнения инновационной образовательной программы
Договор Федерального агентства по образованию №449 от 04.06.07

Мероприятие 1.1.13 “Создание регионального инновационного научно-образовательного центра “Химия природных и синтетических материалов”

© Кузьмина Р.И., Фролов М.П.,
Ливенцев В.Т. 2008

ISBN

Содержание

Список условных сокращений	5
Введение	6
Глава 1. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов	8
1.1. Теоретические основы процесса изомеризации углеводородов	10
1.1.1. Термодинамика и механизм реакции изомеризации углеводородов	10
1.1.2. Основные параметры процесса изомеризации углеводородов	16
Глава 2. Технологии и промышленные катализаторы изомеризации легких бензиновых фракций	23
2.1. Промышленные катализаторы изомеризации легких бензиновых фракций	24
2.2. Технология изомеризации лёгких бензиновых фракций «Изомалк-2»	28
2.3. Преимущества катализатора СИ-2	30
2.4. Сравнение технологии «Изомалк-2» с зарубежными технологиями «Axens», «UOP»	32
2.5. Различные варианты технологии «ИЗОМАЛК - 2»	33
Глава 3. Описание технологии процесса изомеризации «Изомалк - 2» с рециклом C ₅ и C ₆	38
3.1. Основные технические решения процесса изомеризации «Изомалк - 2»	38
3.2. Технологическая схема производства изомеризата	40
Глава 4. Опыт использования технологии «Изомалк – 2»	45
Глава 5. Разработка новых катализаторов процесса изомеризации	51
5.1. Цеолитсодержащие катализаторы	51
5.2. Структура цеолитов	52
5.3. Причины специфических свойств цеолитов	58

5.4. Механизмы реакций протекающих на цеолитах	60
5.5. Исследования активности различных типов цеолитов в реакциях изомеризации	63
5.6. Катализаторы изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония	67
Глава 6. Лабораторная работа «Изомеризация н-гексана»	73
6.1. Описание лабораторной установки изомеризации углеводородов	73
6.2. Проверка герметичности установки	75
6.3. Методика проведения опыта	75
6.4. Методика проведения анализа продуктов изомеризации	76
Заключение	78
Библиографический список	80
Приложение	85

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

Список условных сокращений

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ГФУ – газофракционная установка

ИМ – исследовательский метод

ММ – моторный метод

ОЧ – октановое число

ИОЧ – октановое число, измеренное исследовательским методом

ДМБ – диметилбутан

МП – метилпентан

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II)

РЗЭ – редкоземельные элементы

ВСГ – водородсодержащий газ

ЦВСГ – циркуляционный водородсодержащий газ

НК – начало кипения

нм³ – нормальный кубический метр (измеренный при нормальных условиях)

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

ВВЕДЕНИЕ

Мы живем в мире, в котором около 85% энергопотребления удовлетворяется за счет ископаемого топлива. Наивно думать, что ситуация принципиально не меняется, и проблемы XXI века ничем не отличаются от проблем XX.

В настоящее время ведется бурная дискуссия о выборе путей развития энергетики. Это связано, прежде всего, с растущей необходимостью охраны окружающей среды и приближающейся угрозой топливного "голода". В связи с этим встает вопрос о более рациональном использовании углеводородного сырья, увеличения глубины его переработки и улучшения качества автомобильных топлив.

Экономика, основанная на потреблении нефти, газа и угля, сегодня видоизменяется, энергетические системы развиваются и адаптируются к новым национальным, региональным и мировым реалиям, ориентирующимся на более экологически чистые виды топлив. Переход к новым более качественным видам топлив требует значительных инвестиций, но именно способность к модернизации производств под их выпуск будет лежать в основе финансового, социального и экологического прогресса отдельных компаний [1].

Один из путей улучшения экологических показателей автомобильных бензинов состоит в снижении содержания в них ароматических углеводородов и, в том числе бензола (самый легкокипящий среди ароматических углеводородов), который является особенно токсичным.

Повышение содержания последних в топливе ведет к соответствующему увеличению их содержания в выбросах автотранспорта. Проблема снижения содержания бензола в бензинах особенно остро стоит перед отечественной нефтепереработкой. В связи с вступлением России в Европейское сообщество ужесточаются требования к производимым отечественным топливам по содержанию ароматических углеводородов (до 30 %), в том числе бензола (до 1 %) (Евро-4), базовым компонентом которых является катализат риформинга

(рифформат). В компонентном составе суммарного фонда бензинов РФ содержание рифформата достигает 54 %, в котором концентрация ароматических углеводородов составляет 56-65 %, в том числе бензола около 5%. Отсюда вытекает задача разработки и внедрения дополнительных процессов переработки рифформата с целью снижения содержания в нем бензола. Таким процессом является изомеризация легких бензиновых фракций, которая в последние годы становится по существу *стратегическим «бензиновым» процессом*, обеспечивающим октановые характеристики суммарного бензинового фонда [2-7].

Таблица 1

Требования стандартов серии Евро к автомобильным бензинам

Показатели	Требования		
	Евро-2	Евро-3	Евро-4
Максимальное содержание:			
Бензола, % об.	5	1	1
Серы, мг/кг	500	150	50
Ароматики, % об.	-	42	35
Олефинов, % об.	-	18	18
Кислорода, % масс.	-	2,3	2,7
Фракционный состав, %, не менее:			
до 100°C	-	46	46
до 150°C	-	75	75

Глава 1. ИЗОМЕРИЗАЦИИ – ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ БЕНЗИНОВ

Прямогонные бензиновые фракции, получаемые при первичной переработке нефти и газового конденсата, обычно содержат значительное количество линейных парафинов с низким октановым числом и поэтому не пригодны для использования в качестве автомобильного бензина без дополнительного облагораживания [8, 9].

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

Ранние промышленные процессы изомеризации были предназначены для получения изобутана из н-бутана на хлористом алюминии при мягком температурном режиме (90–120°C). Изобутан далее алкилировали бутиленами и в результате получали изооктан [10, 11].

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 таким образом, 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 н.к. - 62 °С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном н-пентаны и н-гексаны. Это сырье (а также фракции C₅ и C₆, получаемые с ГФУ) изомеризуется в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов. Высокие детонационная стойкость (см. табл. 1.1) и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C₅ и C₆ обуславливают их исключительную ценность в качестве низкокипящих высокооктановых компонентов неэтилированных автобензинов.

Актуальность включения в схему переработки нефти установки изомеризации легких бензиновых фракций обусловлена следующими задачами при производстве автобензинов:

1. Ограничение ароматических углеводородов. На первом этапе ограничение составляет 42%, далее 35% и 25%.
2. Минимизация содержания бензола до 1% масс. и менее.
3. Снижение содержания серы до 50 ppm и далее до 10 ppm.
4. Снижение содержания олефинов на первом этапе до 18%, далее до 4% об.
5. Увеличение доли легких углеводородов, выкипающих при $T < 100^{\circ}\text{C}$ до 40-50%.

Дополнительным, важным аргументом для включения в схему переработки нефти установки изомеризации является увеличение октанового фонда всего бензинового потока, позволяющего снизить “жесткость” процесса риформинга. Последнее, приводит к увеличению выхода риформата и товарных автобензинов с одновременным **снижением** концентрации **ароматических** углеводородов.

Как правило, катализаторы изомеризации чувствительны к серосодержащим соединениям сырья, в связи с чем необходима его предварительная глубокая гидроочистка. Осуществление процесса в среде водорода требует наличия источника последнего, эта задача решается за счет водорода, получаемого в процессе риформинга. Создание установок изомеризации целесообразно только в составе крупных НПЗ.

Для предприятий, имеющих несколько установок риформинга и значительные ресурсы пентан-гексановых фракций, для производства экологически чистых бензинов, вероятно, целесообразно изомеризовать в первую очередь низкооктановую (ИОЧ ~ 60) гексановую фракцию [12, 13, 14].

Октановые числа углеводородов

Углеводород	Октановые числа	
	ММ	ИМ
н-бутан	92	93,6
н-пентан	61,7	61,0
изо-пентан	90,3	92,3
н-гексан	25	24,8
2-метилпентан	73,0	73,4
3-метилпентан	74,3	74,5
2,3-диметилбутан	95,0	101,7
н-гептан	0	0
2-метилгексан	45,0	42,4
3-метилгексан	55	52
2,3-диметилпентан	88,5	91,1
2,4-диметилпентан	82,0	83,1
н-октан	22,0	10
2-метилгептан	24,0	21,7
4-метилгептан	39	26,7
2,4-диметилгексан	69,9	65,2
2,2,4-триметилпентан	100	100
метилциклопентан	81	91,3
циклогексан	77,2	83
этилциклопентан	62,0	67,2
метилциклогексан	71,1	74,8
этилциклогексан	41,0	46,5
1,2-диметилциклогексан	78,6	80,9
толуол	102,5	115,7
изо-пропилбензол	99,0	108,0
п-ксилол	100,6	116,4

1.1. Теоретические основы процесса изомеризации углеводородов

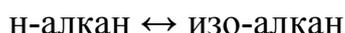
1.1.1. Термодинамика и механизм реакций изомеризации углеводородов

Сырьем процесса изомеризации с целью получения моторных топлив, соответствующих современным экологическим требованиям служат низкооктановые компоненты нефти - фракции н.к. - 62°C и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном парафины и нафтены C₅ и C₆. Поэтому в данном разделе рассмотрены теплоты изомеризации именно этих углеводородов.

Теплота изомеризации н-парафина определяется не числом заместите-

лей, уходящих в боковую цепь, а только их взаимным расположением, она мало меняется с изменением температуры [15].

Реакции изомеризации парафинов являются обратимыми, протекают без изменения объема, с небольшим экзотермическим эффектом (согласно справочным данным, 2-20 кДж/моль). В табл. 1.2 представлены значения энтальпий образования n-алканов, изо-алканов и энтальпии реакций изомеризации, протекающих по схеме:



Энтальпии реакций изомеризации рассчитываются по формуле:

$$\Delta H_{\text{реак}} = \sum v_i \Delta H_i (\text{прод}) - \sum v_j \Delta H_j (\text{исх}),$$

где v_i и v_j – количества вещества соответственно продуктов реакции и исходных веществ, выраженные в молях;

$\Delta H_i (\text{прод})$ и $\Delta H_j (\text{исх})$ – энтальпии образования соответственно продуктов реакции и исходных веществ, выраженные в ккал/моль или кДж/моль.

Таблица 1.2

Энтальпий образования n-алканов, изо-алканов и энтальпии изомеризации

н-алкан	$\Delta H_{\text{обр},298}^*$ кДж/моль	изо-алкан	$\Delta H_{\text{обр},298}^*$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак},298}^*$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак},300}^{**}$ кДж/моль
н-С ₄ Н ₁₀ (г)	- 124,7	2-метилпропан (г)	- 131,6	- 6,9	- 8,4
н-С ₅ Н ₁₂ (г)	- 146,4	2-метилбутан (г)	- 154,5	- 8,1	- 8,0
		2,2-диметилпропан (г)	- 166,0	- 19,6	- 19,5
н-С ₆ Н ₁₄ (г)	-167,19	2-метилпентан (г)	—	—	- 7,1
		3-метилпентан (г)	—	—	- 4,4
		2,2-диметилбутан (г)	—	—	- 18,3
		2,3-диметилбутан (г)	—	—	- 10,6

* [16] Краткий справочник физико-химических величин / Под редакцией Мищенко К.П. и Равделя А.А./ Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.

** [15] Жоров Ю. М. Изомеризация углеводов. Химия и технология. – М.: Химия, 1983. -304 с., ил.

Так как реакции изомеризации парафинов, протекают без изменения объема, термодинамическое равновесие зависит только от температуры: в смеси нормальные «алканы — изоалканы» с повышением температуры равновесие смещается в сторону неразветвленных и малоразветвленных структур, низкие температуры напротив, благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров и получению, следовательно, изомеризата с более высокими октановыми числами (табл. 1.3). Содержание нормального алкана в равновесной для данной температуры смеси уменьшается с увеличением числа атомов углерода в его молекуле (табл. 1.3) [10, 11, 17].

Понижение температуры способствует образованию изомеров, но при этом снижается скорость реакции. Снижение давления при низких температурах также вызывает увеличение выхода изомеров. Однако с целью повышения продолжительности работы катализатора процесс ведут под давлением водорода (водород-содержащего газа) [18].

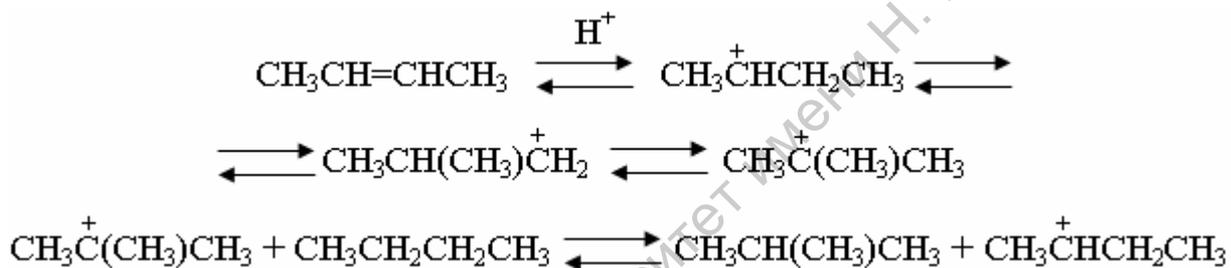
Таблица 1.3

Состав равновесных смесей парафиновых углеводородов C₄ – C₆

Углеводород	Состав, % мол.				
	При 25 °С	При 127 °С	При 227 °С	При 327 °С	При 527 °С
C₄					
н-бутан	28,0	44,0	54,0	60,0	68,0
изобутан	72,0	56,0	46,0	40,0	32,0
C₅					
н-пентан	3,0	11,0	18,0	24,0	32,0
метилбутан	44,0	65,0	63,0	67,0	63,0
диметилпропан	53,0	24,0	13,0	9,0	5,0
C₆					
н-гексан	1,3	6,3	13,0	19,0	26,0
метилпентаны	9,6	23,5	36,0	42,0	64,0
диметилбутаны	89,1	70,2	51,0	39,0	10,0

Кроме того, на процесс изомеризации углеводородов оказывает влияние катализатор. *В зависимости от используемого катализатора будет меняться механизм превращения сырья.*

Этот процесс легко катализируется кислотами Льюиса — хлоридом алюминия, фторидом бора, хлоридом цинка. Необходимое условие катализа — присутствие сокатализатора — протонной кислоты. Кислоты Льюиса могут промотироваться и водой, в присутствии которой идет гидролиз с образованием соответствующего галогеноводорода. Реакция изомеризации в присутствии алкенов проходит по цепному карб-катионному механизму, описываемому схемой:



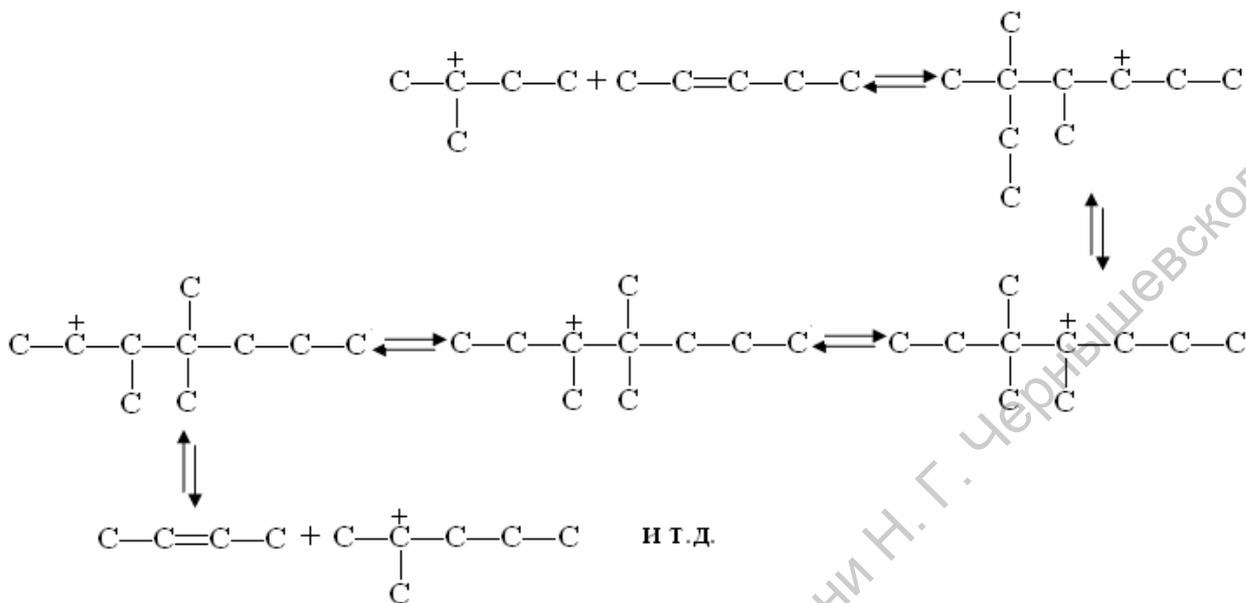
Если сырье не содержит алкенов, то реакция вследствие трудности инициирования цепи не идет.

При изомеризации бутана на хлориде алюминия побочные продукты не образуются, а при изомеризации пентана и алканов с большим числом углеродных атомов в молекуле образуются насыщенные продукты разложения легче и тяжелее исходного углеводорода и ненасыщенные углеводороды типа циклопентадиена. Активность катализатора при этом снижается. Основным продуктом распада с меньшим, чем в исходном углеводороде, числом атомов углерода в молекуле является изобутан.

Побочные реакции эффективно подавляются добавлением в сырье небольших количеств бензола и проведением изомеризации под давлением водорода.

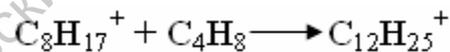
Образование побочных продуктов объясняется алкилированием алкенов, присутствующих в сырье и образующихся при передаче карбкатионом

протона катализатору, и распадом карбокатионов с большим числом атомов углерода по типу:

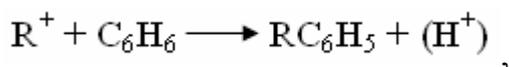


Так как наиболее энергетически выгоден распад с отщеплением третичного карбокатиона, в продуктах распада преобладает изо-бутан.

В случае изомеризации бутана побочные продукты почти не образуются вследствие того, что изооктильный карбокатион, возникающий при алкилировании бутенов, распадается главным образом на третичный бутильный ион и бутен, так как это направление распада ионов $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$ энергетически наиболее выгодно. Образование же ионов C_{12}^+ , распад которых приводит к возникновению побочных продуктов, практически исключено, потому что распад изооктильных карбокатионов ввиду того, что концентрация бутенов очень мала, происходит со значительно большей скоростью, чем реакция присоединения:

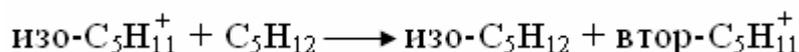


Подавление побочных реакций малыми добавками бензола объясняется тем, что с большой скоростью протекает реакция полимерного иона с бензолом:



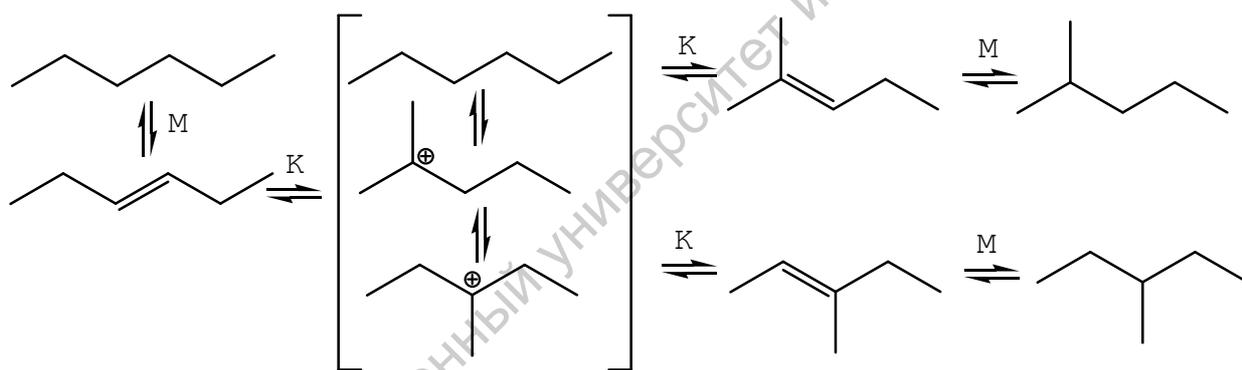
приводящая к подавлению реакции распада; алкилирование бензола поли-

мерными карбокатионами идет быстрее, чем их распад. При малых добавках бензола реакция



быстрее реакции алкилирования бензола изопентильными ионами и бензол ингибирует побочную реакцию, не влияя на основную. При повышенной концентрации бензола изопентильные ионы в значительной степени вступают в реакцию алкилирования бензола, в результате ингибируются и побочная, и основная реакции.

На **бифункциональных** катализаторах, обладающих **дегидрогидрирующей** и **кислотной** активностями, реакции изомеризации идут с участием как металлических (М), так кислотных (К) центров. **Классическое** представление об этом процессе отражается схемой:

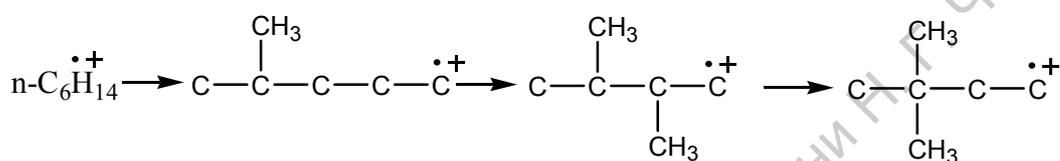


Вначале происходит дегидрирование n-парафина на металлических центрах катализатора. Образовавшийся олефин на кислотном центре превращается в карбений-ион, который легко изомеризуется. Изомерные карбений-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины, которые затем гидрируются на металлических центрах катализаторов изомеризации [10, 11].

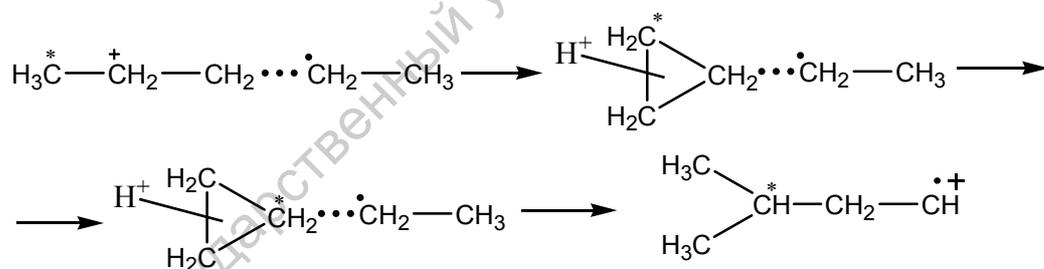
В реакции изомеризации лимитирующей является вторая стадия, проходящая на кислотных центрах, в то время как гидрирование и дегидрирование идут быстро [19].

Механизм реакции, который **раньше** считался **ионным**, за последнее

время претерпел *некоторые изменения*. Для объяснения ряда расхождений с *классической* схемой был предложен механизм с образованием *катион-радикалов* ($RH^{\bullet+}$) как первичных *интермедиатов* [20, 21]. Поскольку катион-радикалы несут положительный заряд, то они являются аналогами карбокатионов, и им свойственны те же перегруппировки, что и ионам, т.е. 1,2-метильный и 1,2-этильный сдвиги. Предложенная схема позволяет, в частности, объяснить появление 2- и 3-метилпентанов и 2,3-диметилбутана при изомеризации н-гексана.



Применив данный механизм к аномальному распределению радиоактивной метки при изомеризации н-пентана, ученые получили схему превращения исходного алкана через этильный сдвиг с образованием этильного радикала и пропильного катиона [20, 21].



Активные центры как металлические, так и кислотные в отсутствие водорода быстро отравляются в результате закоксовывания катализатора. Для подавления побочных реакций крекинга процесс проводится под повышенным давлением при циркуляции водород-содержащего газа [10, 11, 17].

1.1.2. Основные параметры процесса изомеризации углеводородов

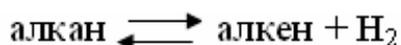
Как и на любой процесс нефтепереработки на изомеризацию сильно влияют такие параметры как температура, давление, скорость подачи сырья и т.д.

Температура

С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к усилению реакций гидрокрекинга с образованием легких газов C₁-C₃. При этом возрастает расход водорода, а выход изомеров снижается [10, 11, 22].

Давление при изомеризации на бифункциональных катализаторах

Хотя давление не оказывает влияние на равновесие реакции изомеризации n-парафинов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса. Повышение давления при заданном молярном отношении водород: углеводород смещает равновесие реакции



влево, в результате скорость изомеризации алкана при постоянном времени реакции снижается.

Данные о влиянии давления на изомеризацию n-гексана при молярном соотношении H₂:C₆H₁₄ = 4:1 и постоянном времени контакта приведены ниже (табл. 1.4):

Таблица 1.4

Влияние давления на изомеризацию n-гексана при молярном соотношении H₂:C₆H₁₄ = 4:1 и постоянном времени контакта

Давление, МПа	0,63	2,2	2,2	4,9	4,9
Температура, °С	316	316	344	318	345
Степень превращения, % мольн.	60,7	32,0	65,6	14,5	33,5
Выход изогексанов, % мольн.	49,8	31,3	59,2	13,1	31,0
Селективность	0,82	0,98	0,90	0,91	0,93

Как видно, повышение давления при прочих идентичных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации. При повышении давления от 0,63 до 2,2 МПа селективность изомеризации существенно повышается, а при дальнейшем повышении давления до 4,9 МПа незначительно снижается в результате ускорения гидрокрекинга на металлических активных центрах. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. Однако повышение давления свыше 4 МПа нецелесообразно, так как при этом коксообразование практически не меняется.

Таблица 1.5

Влияние соотношения водород : гексан на результаты изомеризации гексана

Показатели	0,5 моль/моль		2 моль/моль		8 моль/моль	
	316 °С	348 °С	316 °С	345 °С	316 °С	344°С
Степень превращения гексана, %	22,4	51,7	20,1	52,5	18,5	50,0
Выход изогексанов, %	22,1	50,4	19,1	50,9	17,6	49,3
Селективность	0,99	0,98	0,95	0,97	0,95	0,99

Изменение в широких пределах молярного соотношения водород: углеводород не влияет на выход продуктов изомеризации (табл. 1.5).

Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования; в зависимости от свойств катализатора процесс проводится при 1,4 ÷ 4 МПа и соотношение H_2 : углеводород = 0,1 ÷ 4:1. Увеличивать давление водорода выше 4 МПа нецелесообразно, так как скорость дезактивации катализатора при этом практически уже не изменяется, а скорость изомеризации снижается, несколько сни-

жается также селективность реакции [10, 11, 17, 22].

Объемная скорость подачи сырья

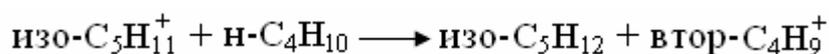
При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают антибатное (противоположное друг другу) влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8-11 °С [10, 11, 22].

Время реакции

Изменение времени реакции влияет на степень изомеризации, практически не изменяя ее селективности (если выход изоалканов не достигает термодинамически возможного). Это связано с малой скоростью побочных реакций [17].

Влияние сырья

В результате того, что равновесная глубина дегидрирования нормальных алканов с увеличением числа атомов углерода в молекуле возрастает, скорость изомеризации с увеличением длины его углеродной цепи растет. Так, в одинаковых условиях реакции степень превращения 50 % достигалась для пентана при 384 °С, для гексана при 346 °С и для гептана при 323 °С. С увеличением числа атомов углерода в карбокатионе эндотермичность его распада снижается, вероятность распада возрастает, поэтому выход побочных продуктов гидрокрекинга при заданных условиях изомеризации с удлинением углеродной цепи алкана увеличивается и для нормальных алканов C₇ и выше селективность изомеризации много ниже, чем для C₄ – C₆. Изомеризация данного алкана в смеси с алканом большей молекулярной массы идет с большей скоростью, чем в чистом виде, что указывает на протекание реакций типа:



Раздельно изомеризовать алканы с различным числом атомов углерода целесообразно, так как можно применять оптимальные условия процесса для каждого углеводорода, когда целевыми продуктами являются индивидуальные изоалканы. Изомеризация алканов C₅ – C₆ для повышения октанового числа головных фракций бензина успешно осуществляется для суммарной фракции.

Нормальные алкены подвергаются изомеризации со значительно большей скоростью, чем соответствующие алканы в тех же условиях. Продукты реакции имеют такой же состав, как и при изомеризации алканов, но образуется некоторое количество (2 – 10 %) алканов с большим числом атомов углерода в молекуле, чем у исходного алкена, в результате протекания алкилирования и полимеризации; повышается коксообразование на катализаторе. Так как гидрирование алкенов идет с выделением значительного количества теплоты, повышается температура в слое катализатора. Проведение изомеризации алкана со значительной примесью алкена по этим причинам осложняется, поэтому целесообразно предварительно гидрировать сырье, содержащее много алкенов.

Платина и палладий, входящие в состав катализаторов изомеризации, отравляются серой. Поэтому содержание серы в сырье должно быть, как правило, менее 0,0002 %. Катализаторы на основе цеолитов более стойки к отравлению серой. Если кислотным компонентом катализатора является оксид алюминия, активированный галогеном, то сырье нужно тщательно осушать, так как вода снижает кислотную активность катализатора, вытесняя из него галоген; содержание воды в продукте, поступающем в реактор, не должно, как правило, превышать 10^{-3} %. Для восполнения потерь галогена к сырью добавляют немного (порядка десятитысячных долей процента) галогенорганических соединений. Для катализаторов на основе цеолитов допускается содержание воды в сырье до 10^{-2} %; в этом случае вода блокирует кислотные активные центры, и отравление обратимо [17].

Роль водорода в осуществлении реакции изомеризации парафиновых углеводородов

Чтобы реакция изомеризации на металлсодержащем катализаторе протекала постоянно, ее необходимо осуществлять в среде водорода. Это связано с явлениями адсорбции и диссоциации водорода на металле и переноса частиц водорода с металла на носитель. Имеют место также явления конкурентной адсорбции водорода и промежуточных ненасыщенных соединений на поверхности катализатора, при этом часть этих соединений вытесняется водородом с

поверхности катализатора, что также обеспечивает его стабильную работу.

Для разных катализаторов используемых в процессах изомеризации наблюдается общность кинетических закономерностей и торможение реакции изомеризации парафиновых углеводородов избытком водорода. Для всех катализаторов зависимость скорости реакции от парциального давления водорода носит экстремальный характер после достижения определенной концентрации водорода на поверхности катализатора. Величина и положение максимума зависят от типа катализатора, температуры и молекулярной массы парафинового углеводорода.

При низком давлении водорода скорость реакции изомеризации определяется скоростью образования промежуточных ненасыщенных соединений, которые десорбируются в газовую фазу путем вытеснения их с поверхности катализатора водородом. Таким образом, возрастание скорости реакции изомеризации при увеличении парциального давления водорода от нуля до определенной величины связано с явлениями ограничения избыточных концентраций промежуточных ненасыщенных соединений; тем самым водород препятствует образованию из них прочно адсорбированных соединений на поверхности катализатора. С увеличением парциального давления водорода выше определенного промежуточные соединения и водород начинают конкурировать за участки поверхности, ответственные за протекание реакции, и дальнейшее увеличение давления водорода приводит к уменьшению скорости реакции.

В случае осуществления реакции на алюмоплатиновых катализаторах, промотированных фтором и хлором, и на металлцеолитных катализаторах скорости реакций гидрокрекинга и диспропорционирования имеют максимальное значение в отсутствие водорода, постепенно уменьшаются при увеличении парциального давления водорода до некоторого предела и увеличиваются при дальнейшем его повышении.

Итак, существует оптимальное соотношение концентрации водорода и углеводорода на поверхности катализатора, при котором устанавливается равновесие между процессами регенерации поверхности катализатора

водородом и адсорбционным вытеснением молекул углеводорода водородом с поверхности катализатора и ограничением протекания побочных реакций. Определение области оптимального соотношения очень важно для выбора технологических параметров процесса, определяющих активность, селективность и стабильность катализатора [23].

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

Глава 2. ТЕХНОЛОГИИ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

В мировой практике применяется несколько модификаций процесса изомеризации, отличающихся используемыми катализаторами и условиями процесса.

Ранние промышленные процессы изомеризации были предназначены для получения изобутана из н-бутана на хлористом алюминии, промотированном хлороводородом, при мягком температурном режиме. Процессы осуществлялись при 50 - 150°C в газовой и жидких фазах. Изобутан далее алкилировали бутиленами и в результате получали изооктан. Большой расход катализатора, малая селективность процессов и сильная коррозия оборудования (необходимое условие катализа на $AlCl_3$ — присутствие сокатализатора — протонной кислоты, промотирование может осуществляться и водой, в присутствии которой идет гидролиз с образованием соответствующего галогенводорода привели к тому, что уже в 50-х годах эти процессы имели ограниченное применение [10, 11, 17, 23].

Целевым назначением процессов каталитической изомеризации в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов автобензинов или сырья нефтехимии, прежде всего изопентана для синтеза изопренового каучука. Процессы проводятся с использованием **бифункциональных** катализаторов, обладающих **дегидрогидрирующей** и **кислотной** активностями, которые представляют собой композицию металлического компонента, главным образом платины, и промотора на носителе. В качестве носителя используются Al_2O_3 , алюмосиликаты, оксид циркония, стабилизированный оксидом алюминия.

В настоящее время хлорид алюминия в качестве катализатора для процессов изомеризации не используется. В связи с этим в данном разделе будут рассмотрены только технологии, основанные на применении современных бифункциональных катализаторов.

Различные типы катализаторов предназначены для работы в определенном температурном режиме. В связи с этим технологии изомеризации можно классифицировать по температурному интервалу, в котором проводится процесс изомеризации:

- а) высокотемпературная изомеризация (360 – 420 °С);
- б) среднетемпературная изомеризация (230 – 300°С);
- в) низкотемпературная изомеризация (100 – 200°С).

Низкотемпературная изомеризация позволяет увеличить октановую характеристику, но предъявляет жесткие требования к качеству сырья.

К преимуществам среднетемпературной изомеризации относятся простота технологии, отсутствие постоянных сбросов в атмосферу и сточных вод, а в реакционной среде — коррозионно-активных веществ [24].

Термодинамические закономерности реакции изомеризации ограничивают глубину превращения данного парафинового углеводорода в зависимости от температуры процесса при однократном пропуске сырья над катализатором. Чем ниже температура процесса, тем большая глубина изомеризации достигается „за проход". Для полного превращения исходного сырья процесс следует осуществлять по схеме с рециркуляцией не превращенного углеводорода. Вторым типом классификации технологий изомеризации является классификация по аппаратному оформлению:

- 1) «за проход»;
- 2) с рециклом н-пентана;
- 3) с деизогексанизацией и рециклом гексанов;
- 4) с рециклом гексанов и н-пентана.

2.1. Промышленные катализаторы изомеризации легких бензиновых фракций

В России производится несколько типов катализаторов для процессов изомеризации пентан-гексановой фракции:

1) Катализатор алюмоплатиновый высокотемпературной изомеризации ИП-62 ВК (ТУ 2177-021-23092878-2001)

ИП-62 ВК предназначен для высокотемпературной изомеризации n-пентана в изопентан и изомеризации головных фракций бензина, не подвергнутого гидроочистке и азеотропной осушке. Представляет собой платину, нанесенную на фторированный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2) Катализатор алюмоплатиновый высокотемпературной изомеризации ИП-82 (ТУ 2177-028-04610600-2004)

ИП-82 предназначен для процесса высокотемпературной изомеризации n-пентана и пентан-гексановой фракции с целью получения сырья для производства изопренового каучука и компонента автотоплив.

Представляет собой платину, равномерно распределенную по внутренней и внешней поверхности экструдатов сульфидированного оксида алюминия, содержащий фтор [25].

3) Катализатор низкотемпературной изомеризации НИП-3А (ТУ 2177-003-23092878-1999)

Катализатор НИП-3А предназначен для эффективной низкотемпературной изомеризации нормальных парафинов: n-бутана - с целью получения изобутана - сырья для синтеза каучуков, МТБЭ и алкилбензина; n-пентана - с целью получения изопентана для синтеза изопрена легких бензиновых (пентан-гексановых) фракций с целью получения изомеризата - компонента высокооктановых автобензинов.

Катализатор НИП-3А представляет собой композицию платины и промоторов на активном высокоповерхностном η -оксиде алюминия. Катализатор хлорируется и регенерируется непосредственно в реакторе изомеризации [26].

4) Катализатор среднетемпературной изомеризации СИП-2А. (ТУ 2177-016-23092878-2000)

Катализатор СИП-2А предназначен для процессов изомеризации нормального пентана и пентан-гексановых фракций при температурах 240-

280°C с целью получения изопентана - сырья для синтеза изопрена или высокооктановых изомеров - компонентов товарного бензина.

Катализатор СИП - 2А представляет собой композицию платины и промотора на носителе из смеси цеолита, оксида алюминия и модифицирующих добавок [27].

5) Катализатор изомеризации легких бензиновых фракций СИ-2 (ТУ 2177-009-04706192-00)

Предназначен для среднетемпературной изомеризации легких бензиновых фракций.

Представляет собой платину, равномерно распределенную по поверхности цирконийсодержащего носителя, модифицированного добавкой оксида алюминия [28].

6) Катализатор среднетемпературной изомеризации «ХАЙЗОПАР»

Предназначен для среднетемпературной изомеризации смесового сырья (прямогонной бензиновой фракции 30-70°C, фракции легкого риформата и пентановой фракции с ГФУ) при температуре 240-280°C в легкий высокооктановый компонент товарного автобензина.

Представляет собой бифункциональный катализатор на основе цеолита-морденита, промотированного платиной [13, 29].

В табл. 2.2 приведена сравнительная оценка показателей процессов изомеризации пентан-гексановой фракции на катализаторах различного типа, основные физико-химические характеристики которых представлены в табл. 2.1 [25-28, 30, 31].

Из анализа данных табл. 2.2 видно, что из представленных отечественных катализаторов наилучшими показателями работы обладает катализатор СИ-2. На его применении основана отечественная технология изомеризации легких бензиновых фракций “Изомалк-2”

Таблица 2.1

Основные физико-химические характеристики катализаторов

Показатели	ИП-62ВК	ИП-82	НИП-3А	СИП-2А	СИ-2 (Марка Б)	СИ-2 (Марка В)	ХАЙ- ЗОПАР
Содержание платины, % масс.	0,55	0,45±0,03	0,25-0,3	0,3-0,4	0,30±0,02	0,30±0,02	0,35
Насыпная плотность, г/см ³	0,6-0,7	не более 0,80	0,75	0,65-0,75	не более 1,3	1,3-1,5	0,65±0,05
Диаметр экструдатов, мм	2,6-3,0	2,8±0,2	1,5-2,0	1,5 - 2,0	2,8±0,3	2,8±0,3	1,5
Индекс прочности средний, кг/мм, не менее	1,0	1,0±0,2	1,0	1,0	1,30	1,2	>2,0

Таблица 2.2

Сравнительная оценка показателей процессов изомеризации пентан-гексановой фракции на катализаторах различного типа

Наименование	ИП-62ВК	ИП-82	СИП-2А	НИП-3А	СИ-2(«за проход»)
Состав катализатора	Pt/γ-Al ₂ O ₃ -F	Pt/γ -Al ₂ O ₃ -F	Pt/η-морденит	Pt/η-Al ₂ O ₃ -Cl	Pt/ZrO ₂ -SO ₄
T, °C	360-400	360-390	250-290	120-200	120-140
P, МПа	3,5	2,5-3,5	2,5-3,0	2,5-3,5	2,0-3,0
Объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹	2,0	2,0	2,0	1,5-2,0	2-3,5
Молярное отношение H ₂ :сырье	—	2-3:1	2-3:1	0,2-3:1	1,5-2:1
ОЧ изомеризата, пункты (и.м.)	—	68-76	70-80	78-84	82-84
Выход изомеризата на сырье C ₅₋₆ , % масс.	98	95-96	93-97	98	98

2.2. Технология изомеризации лёгких бензиновых фракций “Изомалк-2”

Разработчиком катализатора изомеризации СИ-2 и технологии изомеризации лёгких бензиновых фракций “Изомалк-2” является ОАО “НПП Нефтехим, по его лицензии катализатор производится на катализаторной фабрике ЗАО “Промышленные катализаторы” (г. Рязань) и ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”. Предшественником катализатора СИ-2 был катализатор СИ-1, который является цеолитным катализатором изомеризации.

Первая промышленная установка по технологии “Изомалк-1” (катализатор СИ-1) пущена в феврале 2000 года на Рязанском НПЗ. Установка Л-35-5 с блоком предгидроочистки была переведена на переработку фракции НК-70°С. Как и все цеолитные катализаторы, катализатор СИ-1 работает в температурной области 250-280°С и обеспечивает прирост октанового числа 7-8 пунктов.

На Рязанском НПЗ установка изомеризации фракции НК-70°С до перегрузки ее на новый катализатор СИ-2 эксплуатировалась в режиме получения изомеризата с октановым числом 77-78 пунктов по исследовательскому методу.

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 “Изомалк-2”. Процесс на катализаторе СИ-2 осуществляют при температуре 120-140°С.

Для оценки ожидаемых результатов процесса изомеризации, прежде всего, необходимо учитывать равновесный характер реакций изомеризации и зависимость равновесия от температуры процесса.

Снижение температуры процесса способствует достижению максимальной глубины изомеризации для всех легких углеводородов от C₄ до C₆. Но особенное значение температура процесса имеет для изомеризации гексанов - это видно по резкому увеличению содержания 2,2-диметилбутана

при температурах ниже 250°C. Составы изомеров C₅ и C₆ - парафиновых углеводородов, которые получают по варианту “за проход” на трех типах катализаторов показаны в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Составы изомеров C₅ и C₆ - парафиновых углеводородов, которые получают по варианту “за проход” на различных катализаторах

Наименование	Показатель		
	Pt/Al ₂ O ₃ -Cl	Pt/ZrO ₂ -SO ₄ (СИ-2)	Pt/цеолит
Тип катализатора			
Температурная область, °C	120-160	120-140	250-280
Состав пентанов в изомеризате, % масс:			
- изопентан	66-70	69-74	53-65
- н-пентан	24-30	26-31	35-47
Октановое число пентанов (ИМ), пункты	83-84	83-84	~79
Состав гексанов в изомеризате, % масс:			
- 2,2-диметилбутан	25-28	28-32	10-14
- 2,3-диметилбутан	10-12	10-11	10-10,5
- 2-метилпентан	30-32	30-33	30-34
- 3-метилпентан	12-15	18-22	20-24
- н-гексан	7-10	11-15	18-22
Октановое число гексанов (ИМ), пункты	~77-78	~77-78	~71-72

Представленные в табл. 2.3 соотношения изомеров в изомеризате взяты по данным эксплуатации промышленных установок, работающих на хлорированных, цеолитных, и циркониевых катализаторах. Как следует из этих данных, глубина изомеризации пентанов и гексанов на циркониевых катализаторах не уступает глубине изомеризации на хлорированных катализаторах, на цеолитных она существенно ниже [31].

2.3. Преимущества катализатора СИ-2

Преимущества катализатора СИ-2 определяются его каталитическими свойствами:

1) Низкая рабочая температура (120-140°C) термодинамически благоприятна для высокой глубины изомеризации парафиновых углеводородов C₅-C₆;

2) Высокая производительность, позволяющая эксплуатировать катализатор при высокой объемной скорости от 2 до 4 час⁻¹ и соответственно сокращать затраты на его приобретение;

3) Катализатор не требует специальной, глубокой очистки сырья;

4) Не требуется глубокая осушка сырья, поэтому в схеме отсутствует блок осушки сырья на молекулярных ситах;

5) Не требуется подача каких-либо хлорсодержащих реагентов и соответственно отсутствует блок защелачивания.

Требования, предъявляемые к сырью и водороду значительно менее жесткие по сравнению с хлорированными катализаторами. Потребление водорода на процесс благодаря высокой селективности минимально: 0,15-0,18 % масс. на сырье реакторного блока.

Катализатор устойчив к проскокам азота и воды, технологические нарушения не приводят к безвозвратной потере активности. Катализатор СИ-2 отличается уникальной сероустойчивостью. Поэтому 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 значительные количества бензола, который эффективно гидрируется на катализаторе СИ-2.

Ограничения по углеводородам C₇₊ обусловлены тем, что в условиях изомеризации ~ 30% этих углеводородов превращаются в углеводородные газы C₁-C₄ и поэтому снижается выход целевого продукта.

Катализатор не требует подачи каких-либо реагентов в реакционную зону, что в сочетании с обычным средним давлением 2,0-3,0 МПа и кратностью циркуляции 500-600 м³/м³ позволяет использовать для процесса изомеризации свободные мощности установок риформинга.

Катализатор имеет низкую коксуемость и высокую стабильность. Это обеспечивает межрегенерационный период 2-3 года и общий срок службы 8-10 лет.

Таблица 2.4

Требования к сырью и водороду при работе установки изомеризации на катализаторе СИ-2

Наименование	Изомеризация C ₅ -C ₆ с предгидроочисткой	Изомеризация C ₅ -C ₆ без гидроочистки	Изомеризация н-бутана без гидроочистки
1. Допустимые содержания в сырье:			
- сера, ppm	1-2, допускается пропуск до 100	до 200	до 100
- азот, ppm	1	1	1
- влага, ppm	30	30	30
- бензол, % масс.	до 10	до 10	—
- углеводороды C ₇₊ , % масс.	до 5	до 5	—
2. Требование к водороду:			
- содержание влаги, ppm	до 30	до 30	до 30
- содержание H ₂ S, ppm	до 2	до 5	до 5
- концентрация H ₂ , % об.	более 75	более 75	более 75

Единственным усложнением процесса по сравнению с хлорированными катализаторами является включение в схему циркуляционного компрессора ВСГ. Но эти затраты компенсируются более длительным сроком службы катализатора и его устойчивостью к микропримесям серы, азота и воды. В отличие

от этого, хлорированные катализаторы, даже с учетом дополнительных блоков доочистки сырья, снижают свою активность по мере эксплуатации, что приводит к увеличению количества рецикла и снижению октанового числа товарного изокомпонента.

2.4. Сравнительные характеристики технологии «Изомалк-2» с зарубежными технологиями «Axens», «UOP»

Сравнение технологии «Изомалк-2» с зарубежными технологиями «Axens», «UOP» представлено в сводной табл. 2.5.

Таблица 2.5 (начало)

Сводная таблица сравнения процессов изомеризации пентан-гексановой фракции

Показатель	ОАО «НПП Нефтехим», г. Краснодар	UOP Limited, Вели- кобритания	Axens, Франция
Тип процесса	Изомалк-2	ДИП/Пенекс/ Супер- ДИГ	Axens
Октановое число товарного изомеризата (ИМ)	90,5-92,0	90,5-92,0	88,9
Выход суммарного изомеризата, % масс.	98,0	98,0	97,1
Тип катализатора изомеризации	СИ-2	I-82	ATIS-2L
Параметры работы блока изомеризации:			
Давление на входе в реактор, МПа	2,5-3,5	3,0-3,5	3,0-3,5
Кратность циркуляции, $\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья*ч	500-550	На проток	На проток
Температура на входе в реактор, °С	130-160	130-160	130-160
Подача хлорорганики	Не требуется	Требуется	Требуется
Осушка сырья	Не требуется	Требуется	Требуется
Объемная скорость подачи сырья, ч^{-1}	2,0-4,0	1,5-2,0	1,5-2,0
Мольное отношение H_2 :сырье	1,5-2,5	0,5-1,5	0,5-1,5
Устойчивость катализатора к проскокам серы, азота, воды	Устойчив	Не устойчив	Не устойчив
Регенерируемость катализатора	Регенерируется	Не регенерируется	Не регенерируется

Таблица 2.5 (продолжение)

Показатель	ОАО «НПП Нефтехим», г. Краснодар	UOP Limited, Великобритания	Axens, Франция
Тип процесса	Изомалк-2	ДИП/Пенекс/ Супер-ДИГ	Axens
Требования к сырью изомеризации:			
Допустимое содержание серы, ppm	1-2	Не более 0,5	Не более 0,5
Допустимое содержание влаги, ppm	до 10	Не более 1,0	Не более 1,0
Допустимое содержание азота, ppm	1-2	Не более 0,1	Не более 0,1
Опыт внедрения, количество установок *	6 (с применением катализатора СИ-2) + 3 в стадии проектирования	201 (разных процессов)	39 (с применением катализатора ATIS-2L-10)

* данные на 2007 год

2.5. Различные варианты технологии «ИЗОМАЛК - 2»

Как уже отмечалось выше технологии изомеризации можно классифицировать по аппаратному оформлению процесса.

При минимальных затратах на разделение используется схема на «проток», когда сырье установки однократно проходит через реактор, и затем изомеризат подвергается разделению в ректификационной колонне с получением стабильного изомеризата и оставшихся после стабилизации легких компонентов.

При использовании этой схемы, в соответствии с правилами конверсии только часть углеводородов нормального строения перегруппировывается в углеводороды разветвленного строения с более высоким октановым числом. Не подвергшиеся конверсии низкооктановые компоненты заметно снижают октановое число изомеризата, при этом его прирост составляет порядка 11-14 пунктов.

Увеличению конверсии способствует увеличение концентрации углеводородов нормального строения по отношению к углеводородам изостроения в сырье реактора, т.е. в данном случае увеличение соотношений $n-C_5/изо-C_5$ и $n-C_6/изо-C_6$.

Для удаления изопентана и изогексана из сырья реактора используются

деизопентановая и деизогексановая колонны, сверху которых выводится высокооктановый компонент, а в реактор направляется кубовый продукт колонны. После реакторного блока изомеризат подвергается стабилизации, а затем смешивается с высокооктановой фракцией [29, 31].

На рис. 2.1-2.4 представлены принципиальные блок-схемы изомеризации пентан-гексановых фракций на катализаторе СИ-2, отличающиеся требованиями по октановому числу.

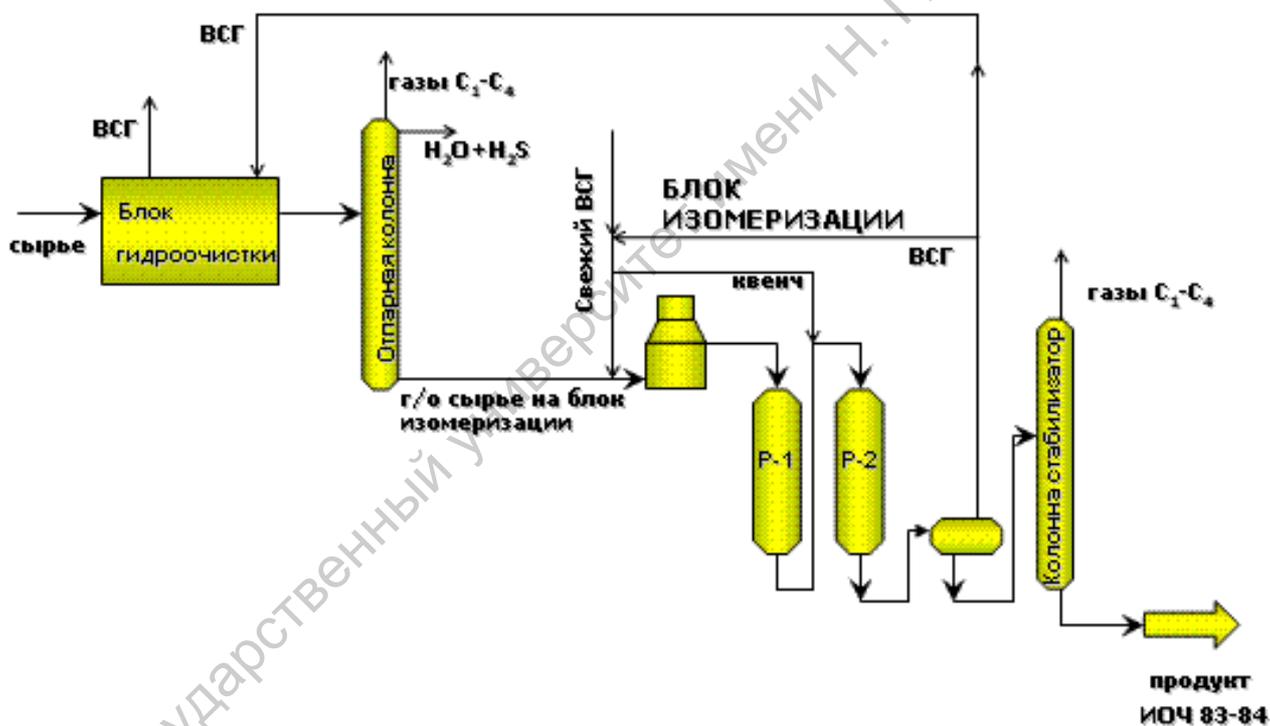


Рис. 2.1. Блок-схема установки изомеризации по технологии «Изомалк - 2» (за проход)

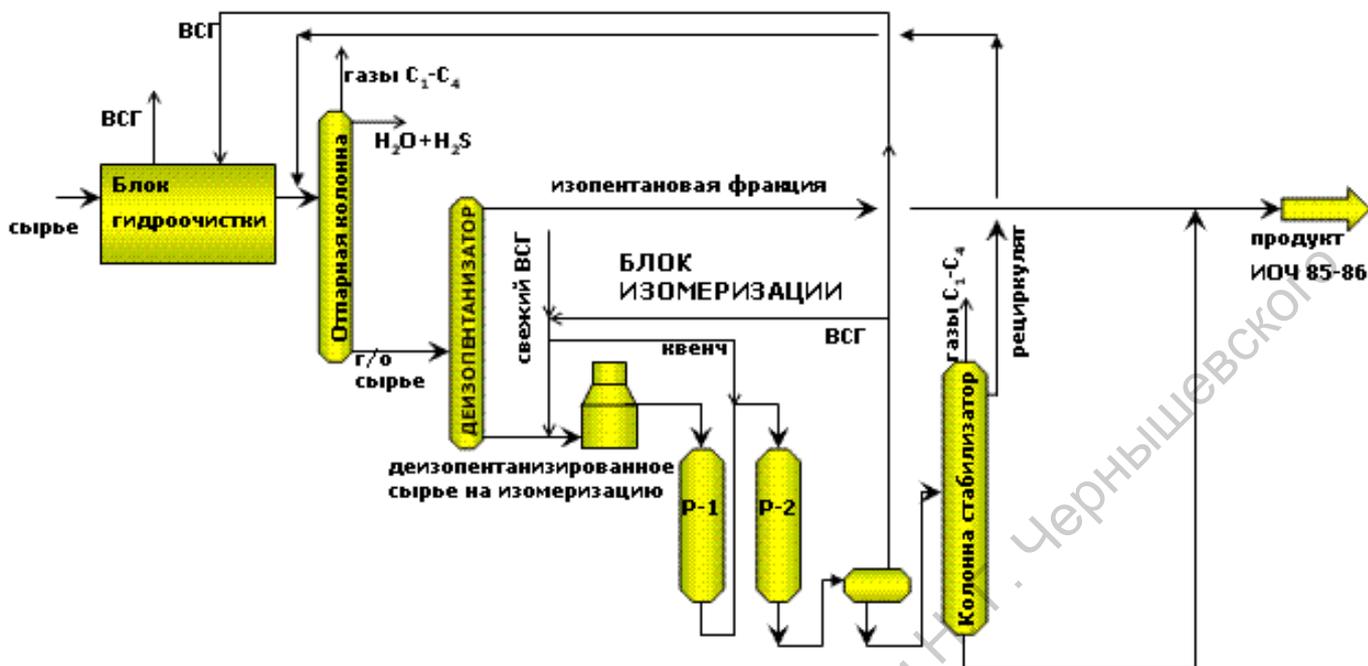


Рис. 2.2. Блок-схема установки изомеризации по технологии «Изомалк - 2» с рециклом н – пентана

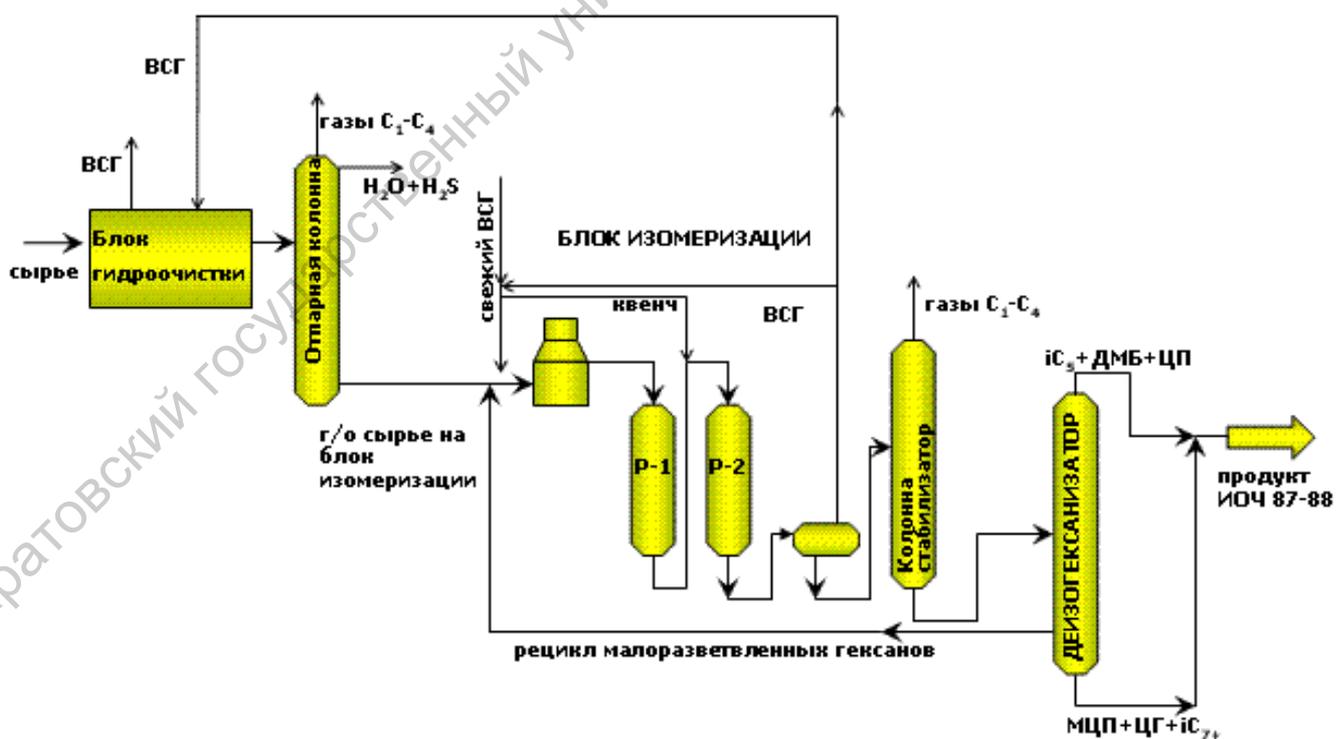


Рис. 2.3 Блок-схема установки изомеризации по технологии «Изомалк - 2» с рециклом малоразветвленных гексанов

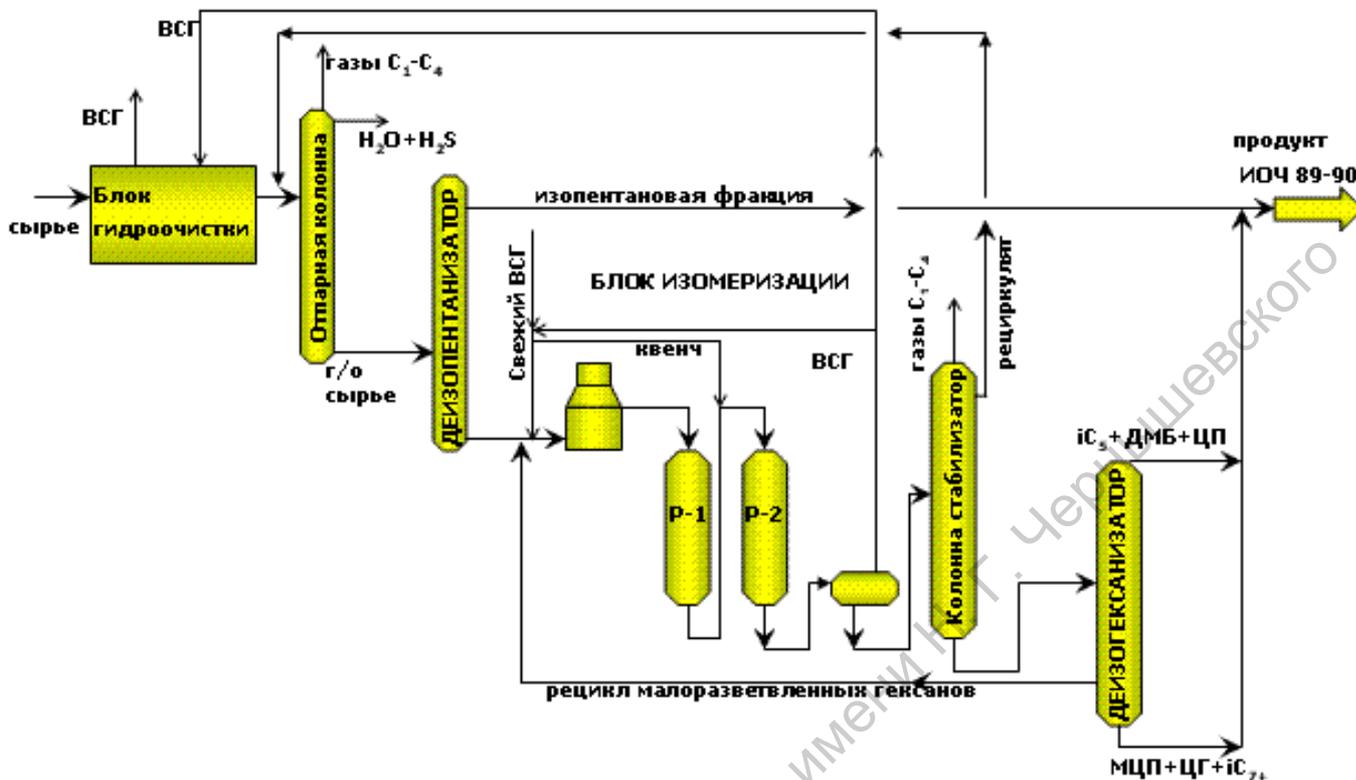


Рис. 2.4. Блок-схема установки изомеризации по технологии «Изомалк - 2» с рециклом C_5 и C_6

Сравнительная оценка технологии «Изомалк-2» за проход и с применением рецикла представлена ниже в табл. 2.6.

Технология изомеризации на катализаторе СИ-2 делает экономически целесообразными варианты с рециклом низкооктановых изомеров и получением изомеризата с октановым числом до 89-91 пунктов (ИМ).

Таблица 2.6

Сравнительная оценка технологии «Изомалк-2» за проход и с применением рецикла

Наименование	Изомалк-2, ОАО «НПП Нефтехим»			
	«за проход»	с рециклом н-пентана	с деизогесанизацией и рециклом гексанов	с рециклом гексанов и н-пентана
Катализатор	Pt/ZrO ₂ -SO ₄	Pt/ZrO ₂ -SO ₄	Pt/ZrO ₂ -SO ₄	Pt/ZrO ₂ -SO ₄
Содержание платины, % масс.	0,28	0,28	0,28	0,28
Температура процесса, °С	120-140	120-140	120-140	120-140
Давление, МПа	2,0-3,0	2,0-3,0	2,0-3,0	2,0-3,0
Объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹	2-3,5	2-3,5	2-3,5	2-3,5
Мольное отношение Н ₂ : сырье	1,5-2:1	1,5-2:1	1,5-2:1	1,5-2:1
Прирост октанового числа по отношению к сырью, пункты	11-14	12-16	17-20	18-24
Октановое число изомеризата, пункты (и.м.)	82-84	85-86	87-89	89-91
Выход изомеризата на сырье С ₅₋₆ , % масс.	98	97-98	97-98	97-98
Относительные эксплуатационные затраты	1	2,6	3,2	5,0
Относительные капитальные затраты	1	1,7	1,8	3,2

Глава 3. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ

«ИЗОМАЛК - 2» С РЕЦИКЛОМ C₅ И C₆

3.1. Основные технические решения процесса изомеризации «Изомалк - 2»

Блок гидроочистки

Для обеспечения требований к сырью блока изомеризации предлагается традиционная схема блока гидроочистки с циркуляцией водородсодержащего газа. Реакторный блок представлен одним реактором.

Процессы гидрирования серо-, азот-, хлор- и кислородсодержащих компонентов сырья протекают на никельмолибденовом катализаторе ДС-20 или другом катализаторе, обеспечивающем требуемую глубину очистки .

Циркуляция ВСГ по блоку гидроочистки обеспечивается поршневым компрессором (один рабочий, один резервный).

Для защиты оборудования от коррозии хлорорганическими соединениями, которые могут содержаться в прямогонном сырье, предусмотрена подача воды в газопродуктовую смесь перед воздушными холодильниками в количестве до 3 % масс. от сырья.

Отпарная колонна обеспечивает отпарку сероводорода и воды до требований технологии.

Блок деизопентанизации

Представлен колонной-деизопентанизатором (ДИП) с сопутствующим оборудованием. Дистиллятом колонны отбирается изопентановая фракция с ИОЧ 92-93 пункта из смеси гидрогенизата и пентановой части изомеризата и поступает в товарно-сырьевой парк.

Блок изомеризации

Реакторный блок изомеризации состоит из 2-х реакторов.

Реакторы с аксиальным вводом сырья, распределение катализатора по реакторам 1 : 2.

В первом реакторе одновременно с гидрированием бензола и частично нафтеновых углеводородов на катализаторе СИ-2 протекают реакции изомеризации.

Для съема тепла предусмотрен теплообмен с сырьевой смесью перед входом во второй реактор, в котором завершаются реакции изомеризации.

Для нагрева сырьевой смеси блока изомеризации используется паровой рибойлер, как наиболее экономичное решение. Возможно использование печного нагрева.

Для проведения активации и регенерации катализатора СИ-2 и регенерации цеолитов предусмотрена электронагревательная печь.

Циркуляция ВСГ осуществляется центробежным или поршневыми компрессорами (один рабочий, один резервный).

Блок осушки циркулирующего ВСГ

Включает два адсорбера, заполненных цеолитом NaX, и электронагревательную печь, используемую для регенерации катализатора изомеризации и цеолитов путем прокалки в токе азота или ВСГ, нагретым в электрической печи до 350 °С.

Блок используется для осушки циркулирующего ВСГ. Адсорберы используются поочередно по схеме: один в рабочем режиме (осушка ВСГ) ⇒ другой в режиме регенерации ⇒ рабочий режим (осушка ВСГ).

Блок стабилизации и разделения изомеризата состоит из:

- стабилизационной колонны с сопутствующим оборудованием и предназначенной для удаления бутанов из стабильного изомеризата до 0,5% масс.;
- пентановой колонны с сопутствующим оборудованием, которая выделяет пентановую часть дистилятом колонны для рециркуляции в блок деизопентанизации;
- колонны деизогексанизатора, разделяющей депентанизованный изомеризат на три части:
 - дистилят – высокооктановая часть изомеризата, состоящая из 2,2- и 2,3-диметилбутанов с примесями бутанов и метилпентанов ~ ИОЧ 91,0-93,0 п.;

– боковой погон – низкооктановый рециркулят в реакторный блок изомеризации, состоит из метилпентанов и н-гексана с примесями 2,3-диметилбутана и метилциклопентана;

– куб колонны – концентрат нафтеновых C_6 и C_{7+} углеводородов с ИОЧ 82,0 - 84,0 п.

3.2. Технологическая схема производства изомеризата

Принципиальная технологическая схема представлена в приложении.

Сырье - негидроочищенная фракция НК-70°C – поступает на установку с ЭЛОУ АВТ в сырьевую емкость Е-1. И насосом Н-1/1,2 подается в узел смешения с циркулирующим по блоку гидроочистки ВСГ. Циркуляция ВСГ по блоку гидроочистки осуществляется компрессором ПК-1/1,2.

Смесь сырья с ВСГ нагревается теплом газопродуктовой смеси в теплообменнике Т-1/1,2, догревается в печи П-1 и с температурой 280-320°C и давлением 2,8-3,2 МПа (изб.) поступает в реактор Р-1, где осуществляется процесс гидрирования серо-, азот-, хлор- и кислородсодержащих углеводородов на никель-молибденовом катализаторе.

Газопродуктовая смесь после реактора Р-1 последовательно отдает тепло на нагрев куба отпарной колонны К-1 в теплообменнике Т-3, на нагрев газосырьевой смеси в теплообменнике Т-1/2, затем смешивается с промывочной водой, подаваемой насосом Н-9/1,2 из емкости Е-8. Вода подается для предотвращения отложения хлорида аммония в последующем оборудовании во время охлаждения газопродуктовой смеси реактора. Далее газопродуктовая смесь охлаждается в теплообменнике Т-1/1, конденсируется в воздушном холодильнике ХВ-1, доохлаждается в водяном холодильнике Х-1 и с температурой 35...40°C поступает в сепаратор С-1, где происходит ее разделение на газовую часть, жидкие углеводороды и кислые стоки.

Водородсодержащий газ из сепаратора С-1 поступает в сепаратор С-6 на приеме компрессора ПК-1/1,2. Для поддержания концентрации водорода в ВСГ часть газа отдувается с установки в заводскую сеть, а «свежий» ВСГ по-

ступает в приемный сепаратор компрессора ПК-1/1,2. Кислые стоки из продуктового сепаратора С-1 направляются на заводской блок очистки.

Жидкая фаза – нестабильный гидрогенизат - из сепаратора С-1 после нагрева в теплообменнике Т-2 стабильным гидрогенизатом поступает в отпарную колонну К-1. Легкие углеводороды с водой и сероводородом с верха колонны К-1 охлаждаются и конденсируются в воздушном холодильнике ХВ-2, доохлаждаются в водяном холодильнике Х-2 и поступают в рефлюксную емкость Е-2.

Выделившийся в Е-2 углеводородный газ поступает в топливную сеть завода, жидкие углеводороды насосом Н-2/1,2 подаются в колонну К-1 в качестве орошения, их балансовый избыток - на заводской блок очистки от H_2S . Дренируемые из сепаратора С-1 и емкости Е-2 кислые стоки откачиваются на заводской блок очистки. Температура куба колонны К-1 – 150-160 °С, давление верха колонны – 1,25-1,45 МПа (изб). Кратность орошения к сырью колонны – 0,5-0,6. Тепло в куб колонны К-1 подводится циркулирующей горячей струи через ребойлер Т-3, обогреваемый газопродуктовой смесью из ректора Р-1.

Стабильный гидрогенизат из куба колонны К-1, отдав тепло нестабильному гидрогенизату в теплообменнике Т-2, и пентановая фракция изомеризата после нагревания в теплообменнике Т-4 поступают в качестве питания в колонну-деизопентанизатор К-2.

Пары с верха колонны деизопентанизатора К-2 охлаждаются и конденсируются в воздушном холодильнике ХВ-3/1,2 и поступают в рефлюксную емкость Е-3, откуда подаются насосом Н-3/1,2 в колонну К-2 в качестве орошения, их балансовый избыток – изопентановая фракция - поступает на смешение с дистиллятом и кубом деизогексанизатора К-5 и выводится с установки в качестве товарного изомеризата. Температура куба колонны К-2 – 90-95 °С, давление верха колонны – 0,21-0,23 МПа (изб). Кратность орошения к сырью колонны – 2,2-2,5. Тепло в куб колонны К-2 подводится циркулирующей горячей струи через паровой ребойлер Т-5 (возможно другое решение – использование

рибойлерного тепла печи).

Деизопентанизированная фракция выходит из куба колонны К-2, охлаждается в теплообменнике Т-4 и поступает в сырьевую ёмкость блока изомеризации Е-4, где смешивается с рециркулятом – боковым погоном колонны деизогексанизатора К-5.

Сырье реакторного блока изомеризации насосом Н-4/1,2 подается на смешение с циркулирующим водородсодержащим газом, нагнетаемым компрессором ЦК-2. Кратность циркуляции ВСГ поддерживается на уровне 500-550 нм³/м³ сырья·час.

Газосырьевая смесь нагревается в теплообменниках Т-7 и Т-8 газопродуктовой смесью, догревается в печи или паровом рибойлере Т-6 до температуры реакции и поступает в первый по ходу реактор изомеризации Р-2/1 с температурой 130-140°С и давлением 3,0 – 3,2 МПа (изб). В реакторе Р-2/1 на платиносульфатциркониевом катализаторе СИ-2 наряду с реакциями изомеризации протекают реакции гидрирования бензола и нафтеновых углеводородов, поэтому температурный перепад составляет 20-25°С. Газопродуктовая смесь из реактора Р-2/1 охлаждается газосырьевой смесью в теплообменнике Т-7 перед входом во второй реактор Р-2/2, где на катализаторе СИ-2 протекают основные реакции изомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов. Газопродуктовая смесь из реактора Р-2/2 охлаждается сырьем в теплообменнике Т-8, доохлаждается в воздушном холодильнике ХВ-4 и водяном холодильнике Х-3 и поступает в газосепаратор блока изомеризации С-2.

Выделившийся в сепараторе водородсодержащий газ делится на циркулирующий и сбросной. Количество сбросного ВСГ поддерживается в количестве 500-1000 нм³/ч. Циркулирующий ВСГ смешивается со свежим ВСГ, поступающим с установки риформинга в балансовом количестве, осушается на цеолитах NaX в адсорберах-осушителях К-6/1,2 и поступает в приёмный сепаратор С-3 циркуляционного компрессора блока изомеризации ЦК2.

Жидкая фаза из сепаратора С-2 – нестабильный изомеризат нагревается стабильным изомеризатом в теплообменнике Т-9 и поступает в качестве пита-

ния в стабилизационную колонну К-3 с температурой 90-100°C.

Пары с верха колонны К-3 конденсируются и охлаждаются в воздушном холодильнике ХВ-5, доохлаждаются в водяном холодильнике Х-4 и поступают в рефлюксную емкость Е-5.

Углеводородный газ из емкости Е-5 выводится в топливную сеть, жидкая головка забирается насосом Н-5/1,2 и возвращается на орошение в колонну К-3.

Температура куба колонны К-3 – 145-160 °С, давление верха колонны – 1,35-1,55 МПа (изб). Кратность орошения к сырью колонны – 0,5-0,6. Недостающее тепло вводится в колонну К-3 циркуляцией горячей струи через паровой ребойлер Т-10.

Стабильный изомеризат из куба колонны отдает тепло на нагрев нестабильного изомеризата в теплообменнике Т-9 и поступает в колонну-депентанизатор К-4 в качестве питания.

В колонне К-4 верхом выделяется пентановая часть изомеризата, которая, после конденсации и охлаждения в воздушном холодильнике ХВ-6, собирается в рефлюксной емкости Е-6, откуда насосом Н-6/1,2 направляется в колонну в качестве орошения, а ее балансовый избыток поступает на смешение с гидрогенизатом.

Давление верха колонны К-4 – 0,26 – 0,28 МПа (изб), температура куба колонны – 98 – 100 °С; кратность орошения к сырью колонны 1,0 – 1,5. Недостающее тепло вводится в колонну К-4 циркуляцией горячей струи через паровой ребойлер Т-11. Депентанизованная часть изомеризата из куба колонны К-4 поступает в колонну-деизогексанизатор К-5 в качестве питания с температурой 80-90°C.

Пары с верха колонны К-5 охлаждаются и конденсируются в воздушном холодильнике ХВ-7, доохлаждаются в водяном холодильнике Х-5 и поступают в рефлюксную емкость Е-7, откуда насосом Н-7/1,2 направляется в колонну в качестве орошения, а балансовый избыток – легкий изомеризат - после смешения с кубовым продуктом колонны деизогексанизатора К-5 и изопентановой

фракцией, выводится с установки в качестве товарного изомеризата.

Низкооктановая гексановая часть изомеризата – н-гексан и метилпентаны, выделяется боковым погоном колонны К-5, охлаждается в воздушном холодильнике ХВ-8 и поступает в качестве рециркулянта на смешение со стабильным гидрогенизатом в сырьевую ёмкость изомеризации Е-4.

Кубовый продукт колонны К-5 - концентрат нафтеновых C_6 -углеводородов и парафинов и нафтенов C_{7+} – тяжелый изомеризат – охлаждается в холодильнике Х-6 и после смешения с дистиллятом деизогексанизатора К-5 и изопентановой фракцией, выводится с установки в качестве товарного изомеризата.

Температура куба колонны К-2 – 120-125 °С, давление верха колонны – 0,15-0,20 МПа (изб). Кратность орошения к сырью – 2,5-3,0.

Тепло в куб К-5 подводится циркуляцией горячей струи через паровой рибойлер Т-12. Вместо паровых рибойлеров Т-10 и Т-11 и Т-12 возможно использование печного обогрева.

Водородсодержащий газ подвергается осушке в адсорбере К-6/1,2, заполненном цеолитом NaX. Регенерация цеолита, после насыщения его влагой, осуществляется азотом или ВСГ, нагретым в электронагревателе ЭН-1 до 400°С.

При падении активности катализатора изомеризации СИ-2 производится регенерация в азото-кислородной среде при давлении 0.9-1,5 МПа и максимальной температуре 500°С. Нагрев азото-кислородной смеси происходит в электронагревателе ЭН-1. Осушка газов регенерации катализатора осуществляется в адсорбере К-6/1,2.

Дренаж нефтепродуктов производится в дренажную емкость с последующей откачкой в линию некондиции.

Сброс горючих газов на факел осуществляется через факельную емкость. Жидкая фаза из факельной емкости насосом через водяной холодильник откачивается в линию некондиции (на схеме не представлены).

Глава 4. ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ «ИЗОМАЛК-2»

Начиная с 2003 года, катализатор СИ-2 эксплуатируется на 6 установках (ЗАО «РНПЗ», ОАО «Уфанефтехим», ЗАО «ЛИНИК», ООО «КИНЕФ», АО «Petrotel-LUKOIL») и в настоящее время ведется проектирование еще 3-х установок по данной технологии (ОАО «Славнефть-Ярославльнефтеоргсинтез», ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ», ОАО «Орскнефтеоргсинтез») (данные за 2007 год).

ООО "ПО Киришинефтеоргсинтез" является первым заводом бывшего СССР, который организовал производство изокомпонента. Еще в 1989 году установка каталитического риформинга Л-35-11/300 была переведена на процесс изоселектоформинга, разработанный ОАО «ВНИИ Нефтехимом», по проекту «Ленгипронефтехима» для переработки лёгких бензиновых фракций с целью повышения их октановой характеристики с последующим использованием в качестве высокооктанового компонента автобензина. Катализатором изомеризации служил отечественный катализатор ИП-82. Для селективного гидрокрекинга использовался катализатор СГ-3П.

Сырье представляло собой смесь головной фракции бензина, рафината, фракций n-пентана и фракций C₆ и выше. Углеводородный состав сырья зависел от соотношения этих фракций, которое постоянно колебалось. В среднем в нем содержалось 35 % масс. n-пентанов и 12,5 % масс i-пентанов. Содержание бензола в сырье находилось в пределах 0,5-1,5 % масс., в среднем 0,9 %; концентрация углеводородов C₇₊ (и выше) в среднем составляла 4,5 % масс.

Октановое число (ОЧ) сырья составляло 67 – 68 пунктов по моторному методу.

Рабочие температуры на реакторном блоке изомеризации поддерживались в диапазоне 375 – 415°С. Октановое число изоселектоформата колебалось в диапазоне 74 – 77, в среднем составляло 75,6 пунктов по моторному методу. Прирост октана находился в пределах 6 – 10, в среднем 7,5 пунктов. Выход стабильного изоселектоформата в среднем составлял 85 %.

Долгое время технология удовлетворяла потребностям производства. Но в последние годы, в связи с ужесточением требований по ОЧ, углеводородному, фракционному составу бензинов появилась необходимость в переводе установки на более эффективный процесс изомеризации.

Для решения этой задачи специалистами завода был проведен глубокий анализ лучших мировых достижений в области изомеризации легких бензиновых фракций. Выбор был сделан в пользу технологии низкотемпературной изомеризации «Изомалк-2» на катализаторе СИ-2.

Перевод установки Л-35-11/300 с процесса изоселектоформинга на процесс "Изомалк-2" не потребовал глобальной реконструкции. Согласно проекта ОАО «Ленгипронефтехим» в 2005 году выполнены следующие изменения в технологической схеме установки:

- переобвязка секций реакторной печи П-1;
- смонтированы линии подачи холодного циркулирующего ВСГ на вход в Р-3 и Р-4 с установкой холодильника и сепаратора;
- монтаж аварийной линии подачи "свежего" ВСГ на вход в Р-2 и линии аварийного сброса ВСГ с сепаратора высокого давления;
- заменена ёмкость орошения стабилизационной колонны блока гидроочистки на новую с отстойником для воды;
- изменена схема обвязки теплообменников реакторного блока изомеризации (исключено 4 теплообменника);
- произведена переобвязка осушителей ЦВСГ (подача "свежего" ВСГ переведена на вход в колонны осушки).

В октябре 2005 года была проведена загрузка катализатор СИ-2 в реактора Р-2,3,4 "рукавным" методом, по рекомендациям и в присутствии специалистов ОАО «НПП Нефтехим». После проведения опрессовки оборудования и активации катализатора, установка была выведена на нормальный технологический режим с загрузкой по сырью $75 \text{ м}^3 / \text{час}$.

Процесс изомеризации осуществляется с циркуляцией ВСГ двумя компрессорами. Давление на выкиде $29,5 \text{ кг/см}^2$ ($28-29 \text{ кг/см}^2$ на входе в Р-2).

Кратность циркуляции ВСГ 500-800 нм³ / м³ сырья.

Опыт использования катализатора СИ-2 показал:

- За время эксплуатации установки октановое число стабильного изомеризата составляло 82 – 84 пункта по моторному методу, 84 – 86 по исследовательскому методу;

- Прирост октанового числа изомеризата по отношению к сырью колеблется в пределах 13 – 15 пунктов в зависимости от содержания изомеров в сырье;

- Суммарный выход сухого газа и жидкого рефлюкса в среднем составляет менее 2 % масс., выход стабильного изомеризата в среднем не менее 98 % масс.;

- Влага в гидрогенизате колеблется от 4,0 до 18,0 ppm и не превышает рекомендованных значений;

- Влага в ЦВСГ держится стабильно в диапазоне 1 – 2 ppm;

- температурный режим реакторного блока остаётся неизменным;

- Содержание изопентана в пентановой части изомеризата 73,4 – 74,5 %;

- Содержание 2,2 – диметилбутана в гексановой части изомеризата 28,5 – 30,0%.

Концентрация водорода в ЦВСГ в зависимости от концентрации “свежего” ВСГ находится в пределах 84 – 89 % об.;

Таким образом, с внедрением процесса "Изомалк-2" октановые характеристики изомеризата значительно улучшились, ***достигнуто отсутствие бензола в изомеризате.***

Наблюдения показали, что кратковременное ухудшения качества сырья и ВСГ не повлияли на активность катализатора.

Случай попадания сероводорода в "свежий" ВСГ, когда концентрация увеличилась до 50 ppm, а в циркулирующем ВСГ до 5 ppm не привел к существенному снижению показателей качества изомеризата. Хотя на устранение причины проскока ушло 12 часов.

Единовременная подача сырья (фр. 26 – 96°C), содержащего до 19,2%

масс. C_{7+} , при норме не более 5% привела к кратковременному, но резкому снижению активности катализатора. **Содержание изопентана в сумме пентанов снизилось до 60,4%, 2,2 – диметилбутана (ДМБ) в сумме гексанов до 18,5%, увеличился крекинг тяжелых углеводородов.** Для обеспечения качества изомеризата ($iC_5/\Sigma C_5$ – 70%, 2,2–ДМБ/ ΣC_6 – 30%) на блоке изомеризации на 5°C была поднята температура. После восстановления качества сырья температура была снижена, активность катализатора восстановилась.

Кратковременно производилось увеличение загрузки до 90 м³ / час, тем не менее, показатели по глубине изомеризации остались на достаточно высоком уровне и температуру на входе в Р-2 не поднимали выше 133 °С.

В настоящее время установка работает в следующем режиме:

Загрузка по сырью блока изомеризации, м ³ /ч	85
Кратность циркуляции ВСТ, нм ³ /м ³ * ч	550
Температура на входе в реактор Р-2, °С	132
Общий перепад температур по реакторам, ° С	36
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,2

- внедрение процесса “Изомалк-2” (катализатора СИ-2) на установке изомеризации в ООО “ПО Киришинефтеоргсинтез” привело к увеличению октановых характеристик изомеризата, по сравнению с ранее использовавшимися катализаторами, на 6 – 8 пунктов, увеличению выхода целевого продукта до 98% и отсутствию бензола.

- Получение данного продукта позволило увеличить на предприятии производство высокооктановых топлив, а так же выпустить первую опытно-промышленную партию бензинов для автомобилей класса ЕВРО-4:

- Регуляр Евро - 92/4;
- Премиум Евро - 95/4.

Показатели процесса “Изомалк-2” на действующих установках представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 (начало)

Показатели процесса на действующих установках

Наименование	Установка ОАО "Уфанефтехим" год пуска-2003	Установка ЗАО "РНПК" год пуска- 2005	Установка ООО "ЛИНОС" год пуска- 2005	Установ- ка ООО «ПО КИНЕФ» год пуска - 2005	Установ- ка, работа- ющая на хло- рирова- ном ката- лизаторе	Установка, работаю- щая на цеолитном ката- лизаторе
Тип катализатора	Pt/ZrO ₂ -SO ₄	Pt/ZrO ₂ -SO ₄	Pt/ZrO ₂ -SO ₄	Pt/ZrO ₂ -SO ₄	Pt/Al ₂ O ₃ -Cl	Pt/морденит
Подача сырья, м ³ /ч	40,0-50,0	75,0	30,0-35,0	85	—	—
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,5-2,6	1,9	1,7-2,0	2,2	1,3-1,5	1,5
Давление в реакторном блоке, кг/см ²	30,0	26-28	25,5-27,0	28-32	30,0	25,0
Температура на входе в реакторный блок, °С	170-180	125	130	127-130	120-160	260-280
Перепад температур в первом реакторе, °С	23-25	19-22	15-18 (первая половина реактора)	10-15	15-20	10-15
Перепад температур во втором реакторе, °С	10-14	11-13	10-15 (вторая половина реактора)	6-8 (второй реактор) 8-10 (третий реактор)	10-15	5-10
Кратность циркуляции, нм ³ /ч*м ³	700-800	500-600	600-800	550-700	за проход, мольное отношение Н ₂ :СН ~0,5:1	300-500
Содержание влаги в гидрогенизате, ppm	30-50	6-10	20-30	<10	<1	20-30
Глубина изомеризации пентанов – содержание изопентана в С ₅ – фракции, %	69-70	72-74	70-73	72-75	68-69	55-60

Таблица 4.1 (продолжение)

Показатели процесса на действующих установках

Наименование	Установка ОАО "Уфанеф- техим" год пуска-2003	Установка ЗАО "РНПК" год пуска- 2005	Установка ООО "ЛИНОС" год пуска- 2005	Установка ООО «ПО КИНЕФ» год пуска - 2005	Установка, работающая на хлориро- ваном ката- лизаторе	Установка, работаю- щая на цео- литном ката- лизаторе
Глубина изо- меризации пентанов – содержание изопентана в C ₅ – фракции, %	69-70	72-74	70-73	72-75	68-69	55-60
Глубина изо- меризации гексанов – со- держание 2,2- диметилбутана в C ₆ - фракции, %	18-22	29-32	28-30	30-31	26-28	12-14
Селективность – выход ста- бильного изо- меризата на сырье, %	98	98	98	98	98	97-98
Октановое число ста- бильного изо- меризата «за проход (C ₅ :C ₆ =1:1), пункты (ИМ)	81-82	83-84	83-84	85	83	79-80

Достигнутые показатели на промышленных установках позволяют рекомендовать катализатор СИ-2 для широкого применения на других предприятиях [29, 32].

Глава 5. РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Скелетная изомеризация нормальных алканов играет важную роль в нефтехимических процессах. Современные промышленные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов являются в основном бифункциональными и представляют каталитические системы металл - носитель. Несмотря на то, что процесс изомеризации n-парафинов изучается с 40-х годов XX века, разработка катализаторов данного процесса остается актуальной задачей и на сегодняшний день. Усовершенствование катализаторов идет по двум направлениям: замена благородных металлов (Pt и Pd) на более дешевые, обеспечивающие высокую активность и селективность превращения углеводородов; синтез и внедрение новых, а также модификация уже известных носителей для катализаторов.

В последние годы развитие процесса изомеризации парафинов направлено на разработку и использование цеолитных катализаторов [33-36], а также катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония [53-59].

5.1. Цеолитсодержащие катализаторы

Высокая каталитическая активность, регулярная структура и способность к ионному обмену делают цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы уникальными объектами для изучения гетерогенного катализа. Цеолиты являются кристаллическими веществами с развитой пористостью, поэтому их внутренняя поверхность определяется системой пор, которая регулярно повторяется в трехмерном пространстве. Разнообразие каталитических свойств цеолитов объясняется, прежде всего тем, что существует несколько различных типов кристаллических каркасов и что методами регулируемого ионного обмена структурные особенности каркасов можно модифицировать.

В промышленных процессах нефтехимии и нефтепереработки цеолиты нашли широкое применение, главным образом, в качестве катализаторов реакций превращения углеводородов [37, 38].

5.2. Структура цеолитов

Обычно цеолиты определяют как трехмерные кристаллические структуры, имеющие однородные поры (необязательно только одного сечения) молекулярных размеров. Поскольку алюминий и кремний могут быть замещены соответственно на бор, галлий или германий, фосфор, то можно приготовить композиции разного состава, обладающие свойствами цеолитов и обозначаемые как цеолитоподобные структуры.

Основной структуры цеолитов является почти правильный тетраэдр, TO_4 -первичная структурная единица, где Т - атомы кремния или алюминия. Угол связи О-Т-О в ней немного отличается от тетраэдрического. Поскольку координационное число трехзарядного алюминия при этом равно четырем, то алюмокислородному тетраэдру может быть приписан общий единичный отрицательный заряд. Электронейтральность обеспечивают катионы, расположенные вблизи тетраэдров.

Соединение тетраэдров через атомы кислорода образует вторичные структуры: различные кольца (из 4, 5, 6, 8, 10, 12 Т-атомов), призмы и более сложные многогранники. В таких фрагментах угол Т-О-Т между тетраэдрами колеблется около величины 140° .

Основным мотивом вторичной структуры цеолитов А, Х и Y можно выбрать усеченный кубом октаэдр - содалитовую ячейку или малую b -полость с внутренним диаметром 0,66 нм, имеющую четырехчленные (свободный диаметр менее 0,1 нм) и шестичленные кольца (около 0,22 нм) из Т-атомов. В вершинах многогранника расположены 24 Т-атома, а атомы кислорода расположены между ними. Соединение кубооктаэдров через четырехчленные призмы (диаметр полости 0,23 нм) из Т-атомов дает цеолиты типа А, через шестичленные (0,36 нм) - типа Х и Y. В центре призмы расположен катион. Т-атомы соединены прямыми, а на самом деле в кольце из Т-атомов три атома кислорода расположены над, а три под плоскостью кольца. Соединение кубооктаэдров образует систему правильных больших a -полостей диаметром 1,1 нм (цеолиты

А) и 1,2 нм (Х и Y), соединяющихся кольцами (восьмичленные диаметром 0,4-0,5 нм в А и двенадцатичленные, диаметром 0,8-0,9 нм в Х и Y).

Для цеолитов типа пентасила основным элементом является фрагмент из пяти- и шестичленного колец. Сочетание таких фрагментов дает цепочки, образующие слои. Таким образом, в пентасилах формируется система каналов. Видны прямые каналы, сечение которых представляет собой круглое (0,54-0,56 нм) десятичленное кольцо, и зигзагообразные (синусоидальные) - эллиптические (0,51 - 0,55 нм).

Такие кольца являются как бы окнами, открывающими доступ к объему, в котором адсорбируются молекулы. По аналогии с аморфными адсорбентами кольца отождествляют с порами. Различают цеолиты, характеризующиеся микропорами малых (0,3-0,45 нм, А), средних (0,55 нм, пентасилы), больших (0,75 нм, фожазиты, b - 0,64 - 0,76 нм) и экстрабольших ($> 0,8$ нм, морденит) размеров. Синтезированы также мезопористые цеолиты: VPI-5 - 1,2 нм и MCM-41 - 1,2-1,5 нм.

Приведенные выше размеры могут быть несколько различными в пределах одного структурного типа, поскольку они зависят от соотношения кремния к алюминию, типа катионов, адсорбции различных молекул, в первую очередь воды. Так, для цеолитов КА диаметр кольца равен 0,3 нм, NaA - 0,42 нм, а в СаА - 0,5 нм. При увеличении температуры Т атомы могут смещаться от положения равновесия на 0,01- 0,02 нм.

Соотношение кремния к алюминию в составе кристаллической структуры в зависимости от типа кристаллической решетки и условий синтеза можно менять в достаточно широких пределах. Можно получить цеолит типа пентасил (силикалит), содержащий практически только атомы кремния. Но для алюминия существует верхний предел. Было доказано [39], что для цеолитов действует (исключение - природный содалит) правило Левенштейна: невозможно образование фрагмента Al-O-Al. Поэтому соотношение Si/Al не может быть меньше 1 (цеолиты А). В цеолитах типа фожазита эта величина колеблется: 1,3-1,5 для Х и 1,5-2,5 для Y. Причем в цеолитах Х в шестичленных коль-

цах атомы алюминия расположены как бы в мета-положении, а в Y - в пара-положениях, поэтому при одинаковой структуре они различны по некоторым своим свойствам.

Элементарная ячейка цеолита A содержит два кубооктаэдра (псевдо-ячейка–один). Состав псевдоячейки соответствует формуле $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$. У фожазитов ячейка содержит восемь кубооктаэдров, и ее формула $\text{Na}_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{192-n}$. Зная соотношение кремния к алюминию, легко подсчитать число атомов каждого типа, входящих в состав элементарной ячейки. Так для Y при $\text{Si}/\text{Al} = 2,25$ получим $\text{Na}_{59}(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}$. Для пентасилов принята запись $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, где n может колебаться от 5 до 1000. Понятно, что при замещении ионным обменом катионов натрия, например на кальций, число катионов будет в два раза меньше. Изменяя условия синтеза, возможно получать образцы, отличающиеся соотношением Si/Al, типом вторичных структур и образующие разнообразные пространственные решетки.

Свойства цеолитов зависят и от расположения катионов, для которых установлены различные места локализации в структуре. Для фожазитов основными (в порядке убывания энергетической выгодности за счет координации по атомам кислорода) в дегидратированном состоянии являются места: I - центр гексагональной призмы с максимальным (6) числом атомов кислорода около катиона, II - центр свободного шестичленного кольца, соединяющего малую полость с большой, и III, вероятное расположение которого отвечает центру прямоугольника, построенного на мостике из трех четырехчленных колец. В гидратированном состоянии катионы, окруженные сольватной оболочкой, размеры которой больше свободного диаметра шестичленного кольца, будут находиться в основном в центрах большой полости или двенадцатичленного кольца, соединяющего большие полости. При дегидратации нагревом теряется сольватная оболочка и ионы малого диаметра, способные проходить через шестичленные окна, перемещаются в места I с максимальной координацией атомов кислорода, а также и в II. Для оценки характера взаимодействий важно то, что электростатическое поле катионов способно поляризовать адсорбиро-

ванные молекулы. Из геометрии очевидно, что такое действие будут оказывать катионы только в местах II или III.

Цеолиты обычно нестойки в кислых и щелочных средах и не выдерживают нагрева до высоких (600 - 800 °С) температур, а в присутствии воды и ниже. Это объясняет тот факт, что многие цеолиты, полученные в лаборатории, не имеют природных аналогов: в геологическом масштабе времени они разрушаются после своего образования. В известных пределах на термическую стабильность цеолитов можно влиять изменением природы катионов. Известно, что аморфизация фожазита начинается с разрушения шестичленной призмы. Отсюда понятно, что наличие катиона в центре I стабилизирует структуру. Полизарядные катионы более эффективно компенсируют общий отрицательный заряд гексагональной призмы, и цеолит, содержащий такие ионы, будет способен выдерживать более высокие температуры. Причем, чем выше заряд катиона, тем стабильнее цеолит: ионы лантана более эффективны, чем кальция. Термическая стабильность увеличивается и с ростом отношения Si/Al.

Рассмотрим еще одну особенность цеолитов, обусловленную кристаллической структурой. Сначала решим вопрос о том, как гранула адсорбента способна адсорбировать заметные количества вещества из газовой или жидкой фазы. Внешняя поверхность гранулы небольшого размера составляет доли квадратного сантиметра, а при оценке площади, занимаемой молекулами в адсорбированном слое, исходя из их геометрических размеров, получаем величины в сотни квадратных метров на 1 г. Дело в том, что гранула любого адсорбента пронизана каналами, диаметр которых в обычных широкопористых адсорбентах (оксиды алюминия или кремния) достигает 10 нм и более, а в объеме образуются полости различной конфигурации. Совокупность каналов и полостей создает систему пор, поверхность которых (внутренняя поверхность адсорбента) и может составлять сотни квадратных метров на 1 г.

Очевидно также, что на поверхности любого оксида в присутствии паров воды концевые атомы замыкаются гидроксильными ОН-группами. Понятно, что свойства таких ОН-групп определяются природой атомов, с которыми они

соединены. Из неорганической химии известно[39], что ОН-группы в серной кислоте являются донорами протонов (кислота по Бренстеду), а в основаниях они взаимодействуют как ионы гидроксила. Близкие ситуации реализуются на поверхности твердого тела. Так, ОН-группы на поверхности силикагеля не обладают свойствами ни основания, ни кислоты. На оксиде алюминия ОН-группы могут быть центрами слабой кислотности, то есть они способны отдавать протон только очень сильным основаниям, а на поверхности алюмосиликата ОН-группы могут проявлять протонодонорные свойства. Различными исследователями было доказано, что превращения углеводов на алюмосиликатах связаны именно с тем, что ОН-группы их поверхности обладают свойствами кислоты Бренстеда, то есть способны полностью или частично передавать протон молекуле углеводорода. Кислотные свойства характеризуют числом кислотных центров на единицу поверхности и их силой - способностью взаимодействовать с органическими основаниями разной и известной силы или аммиаком.

В бездефектной структуре цеолитов, компенсация заряда кремний-алюмоокислородного полианиона в которых обеспечивается присутствием катионов I группы, ОН-группы отсутствуют. Небольшое количество ОН-групп может образоваться на внешней поверхности, а также при гидролизе и аморфизации.

Для использования цеолитов как катализаторов реакций кислотного типа проводят специальные обработки, приводящие к образованию ОН-групп. Установлено, что при замене, например, натрия на кальций образуются два типа гидроксильных групп. Показано, что ОН первого типа имеют структуру мостика Si-OH-Al и атом водорода направлен в большую полость. У ОН-групп второго типа водород направлен внутрь гексагональной призмы и поэтому малодоступен для адсорбции. Для оценки вклада таких ОН-групп в протонодонорную кислотность цеолита надо учесть и следующее. При увеличении угла Т-О-Т уменьшается р-составляющая атома кислорода, обуславливающая его протоноакцепторные свойства: для sp^3 характерен угол 109° , sp^2 - 120° ,

sp - 180°. Поскольку для ОН-групп первого типа угол Т-О-Т выше, чем у других ОН-групп цеолита или аморфного алюмосиликата, она легче всех отдает протон и вносит основной вклад в кислотные свойства. Сила такого центра зависит и от соотношения кремния к алюминию: чем оно выше в цепочке Т-О-Т-О-Т, тем больше протонодонорная способность ОН-групп. Кроме того, в цеолитах может быть больше, чем в аморфных катализаторах, и само число ОН-групп.

Другим, более распространенным способом формирования структурных ОН-групп является нагревание образцов, в которых катионы замещены на ионы аммония - декатионирование. Выделение аммиака сопровождается присоединением протона к атому кислорода.

При прокаливании (выше 600 °С) происходит дегидроксилирование (выделение воды при взаимодействии двух ОН-групп), приводящее к уменьшению числа центров протонной кислотности и сопровождающееся выходом части атомов алюминия из тетраэдрических положений с образованием алюминий-кислородных фрагментов в полостях цеолита (ультрастабильная форма цеолита Y). Дегидроксилированные образцы проявляют свойства кислоты Льюиса: трехкоординированный атом алюминия способен принимать пару электронов от молекул оснований. Изменяя режим обработки (длительность нагрева, температура и среда) можно изменять соотношение центров кислот Бренстеда и Льюиса, создавать окислительно-восстановительные центры, роль которых играют атомы кислорода цеолита.

Полученные прямым синтезом обычно из щелочных растворов цеолиты различных структурных типов редко используются для практических целей. Исключение составляет, пожалуй, цеолит NaA, являющийся после дегидратации прокаливанием (150 – 400 °С) эффективным осушителем. Для задания определенных свойств, проводят различные операции модифицирования. Самым распространенным способом модифицирования являются ионный обмен в растворах солей и декатионирование, упомянутые выше. Чаще проводят замену ионов натрия на катионы кальция, редкоземельных элементов (РЗЭ) или аммо-

ний. Другими способами могут быть: деалюминирование - при обработке цеолитов комплексообразователями (ЭДТА - этилендиаминтетра-уксусная кислота, гексафторсиликат аммония) часть атомов алюминия извлекается из кристаллической структуры и отношение Si/Al повышается и обработка различными веществами (аммиак, сероводород, оксид углерода), изменяющая силу и число протонных центров.

5.3. Причины специфических свойств цеолитов

Цеолиты, содержащие значительное число катионов, способны эффективно и селективно извлекать различные ионы из растворов, обеспечивать их концентрирование. Эти качества определяют широкое использование цеолитов как ионообменников, компонентов моющих средств, минеральных удобрений.

Особенности адсорбции на цеолитах связаны с тем, что ажурность кристаллической структуры создает большой адсорбционный объем (до 0,54 см³/г для фожазитов), а его геометрия определяет молекулярно-ситовые свойства. Наличие акцепторных центров (катионы, центры кислоты Льюиса), прочно удерживающих доноры электронов, или ОН-групп, прочно удерживающих основания, обуславливает сильное взаимодействие адсорбируемых молекул с адсорбентом. К тому же в объеме цеолита в отличие от широкопористых адсорбентов молекула взаимодействует с атомами твердого тела не односторонне. Это объясняет повышенные по сравнению с аморфными адсорбентами значения адсорбционного коэффициента b - постоянной при заданной температуре величины, входящей в уравнение связи количества вещества, удерживающегося на адсорбенте, и парциального давления адсорбируемого вещества в газе (p). Для качественного объяснения проанализируем наиболее распространенное уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра (что для цеолитов не вполне строго). Здесь величина q - отношение адсорбированного количества при заданном p к максимальному значению при полном закрытии поверхности одним слоем.

Для оценки возможности адсорбции молекул цеолитами используют га-зокинетический диаметр (s), определяемый из молекулярных свойств веществ. Так, значение s воды равно 0,27, метана 0,38, а бензола 0,56 нм. Понятно, что цеолит КА будет адсорбировать только воду, NaA - воду и метан, а цеолиты типа фожазита - всю смесь.

Используя способность цеолитов менять свои геометрические параметры при нагреве можно влиять на величину и характер адсорбции. Приведем такой пример. Аммиак при температурах свыше 150 °С способен проникать в большие и малые полости цеолитов типа фожазита, а при более низких - только в большую полость. После адсорбции при повышенных температурах и последующей продувки при комнатной температуре воздухом или инертным газом часть аммиака, адсорбированная в малых полостях, будет оставаться в объеме цеолита и десорбция возможна только при температуре свыше 150 °С - так называемый эффект инкапсулирования (необратимая адсорбция).

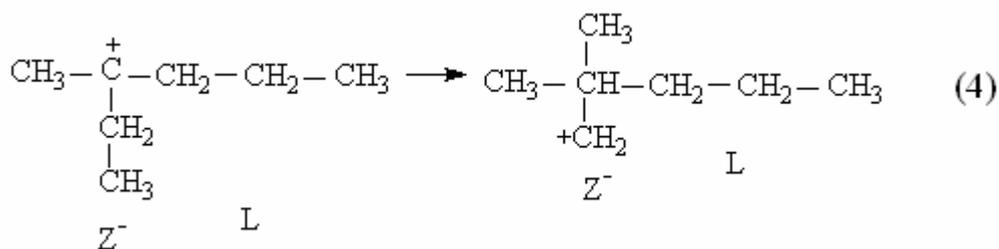
Размеры пор определяют и специфичную селективность каталитических превращений на цеолитах. Легко объяснить приведенный выше пример по превращению парафинов. Поскольку в CaA окна, ведущие в большую полость, имеют диаметр около 0,42 нм, то большие по своему диаметру молекулы разветвленных углеводородов в отличие от n-парафинов просто неспособны достичь активных центров структуры. Также геометрическими соображениями можно объяснить особенности действия пентасилов в превращении спиртов. В полостях цеолитов X и Y легко протекают полимеризация и конденсация получающихся непредельных углеводородов и активность катализатора быстро уменьшается вследствие блокировки активных центров. В узких каналах пентасилов образование конденсированных ароматических углеводородов невозможно. Затруднено и образование метадилкилзамещенных бензола. Повышенная активность в крекинге нефтяных фракций связана с тем, что сила кислотных центров типа Бренстеда выше, а число их может быть больше, чем на аморфных алюмосиликатах.

Еще одной возможностью изменения свойств цеолитов, как и для других оксидов, является нанесение металлов, восстановлением их соединений в полостях структуры, или их комплексов (благородные и переходные металлы), что обеспечивает бифункциональные свойства катализатора - способность ускорять реакции как кислотного, так и окислительно-восстановительного типов (гидрокрекинг). Особенность цеолитов при этом проявляется в том, что за счет молекулярных размеров объема цеолитов можно избежать образования больших по размерам и числу атомов или молекул кластеров модификатора.

Разнообразие образующихся в цеолитах центров и объясняет то, что цеолиты и катализаторы на их основе могут быть использованы практически для любого химического процесса. Решение вопроса о промышленном использовании определяется чаще технологическими и экономическими особенностями того или иного процесса [39].

5.4. Механизмы реакций протекающих на цеолитах

Активные места селективных катализаторов представляют собой, по-видимому, трехцентровые комбинации - сочетание сильных брэнстедовских центров, кислотных центров Льюиса и дегидриро-гидрирующих центров. Способ приготовления катализаторов механическим смешением носителей брэнстедовских (HZ) и льюисовских ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) центров с последующим нанесением модификатора пропиткой полученной механической смеси солью приводит, очевидно, к тому, что соотношение трех указанных составляющих в пределах конкретных активных центров неодинаково. Следствием этого может быть различная глубина дегидрирования соответствующих интермедиатов на тех или иных центрах или, возможно, даже преобладание гидрирования над дегидрированием на отдельных центрах. Очень важной стадией механизма селективного образования изо-алканов является возникновение первичных карбокатионов как интермедиатов, стабилизированных отрицательно заряженными позициями кристаллической решетки цеолита.



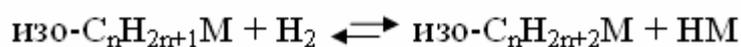
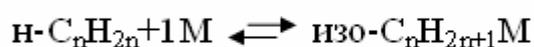
Карбокатион стадии (4), дега вместе с отрицательно заряженной позицией цеолита молекулу водорода, превращается в 2,2-диметилпентан. Одновременно восстанавливается H^+ -центр.

Авторы статьи [41] изучили каталитическую активность и селективность действия в процессе гидроизомеризации *n*-гексана палладийсодержащих цеолитов различного типа – β , L и ZSM-5. На основании полученных данных можно сделать вывод, что гидропревращение *n*-гексана на металлсодержащих цеолитах в целом протекает по одинаковому механизму, не зависящему от типа цеолита, природы введенного металла и катионов, состава его активных центров. При этом глубина и селективность прекращения *n*-гексана определяется технологическими параметрами проведения реакции и соотношением кислотной (протонной) и гидродегидрирующей функций катализатора.

Авторы [41] считают, что изомеры изо- C_6 являются первичными продуктами гидропревращения *n*-гексана, поэтому первоначально с ростом конверсии *n*-гексана выход изомеров изо- C_6 возрастает. С дальнейшим увеличением глубины превращения *n*-гексана, достигаемым за счет повышения температуры реакции, концентрации кислотных центров или увеличением времени контакта, скорости реакций гидрокрекинга, в т.ч. и образовавшихся изомеров изо- C_6 начинают преобладать над скоростями реакций изомеризации, что приводит к повышению выхода продуктов гидрокрекинга углеводородов C_1 - C_4 и к уменьшению выхода изомеров изо- C_6 .

При исследовании каталитических свойств морденитов была обнаружена уникальная способность H-морденита проводить гидроизомеризацию парафинов в отсутствие благородных металлов. По условиям проведения эта реакция занимает как бы промежуточное положение между реакциями крекинга на ки-

слотных катализаторах и реакциями гидрокрекинга на бифункциональных катализаторах, содержащих благородные металлы. Активность H-морденита в гидроизомеризации меняется обратно пропорционально величине парциального давления водорода, но селективность и продолжительность работы катализатора при повышении давления водорода возрастают. Миначев и другие авторы работы [37] предложили собственный механизм гидроизомеризации на H-морденитах, который объясняет влияние концентрации водорода на активность и селективность:



В соответствии с этим механизмом повышение давления водорода должно, с одной стороны, снижать концентрацию промежуточных карбониевых ионов и тем самым уменьшать общую изомеризующую активность, а с другой – подавлять крекинг этих карбониевых ионов и, следовательно, увеличивать селективность. Возможность переноса гидрид-ионов от молекулы H_2 к ионам карбония была доказана в модельных системах.

5.5. Исследования активности различных типов цеолитов в реакциях изомеризации

Эффективными кислотными компонентами катализаторов изомеризации и гидроизомеризации парафиновых углеводородов оказываются цеолиты, входные окна пор которых допускают диффузию изо-парафинов, таких как цеолиты X, Y, L, Q и широкопористый морденит [42], в H-форме или включающих поливалентные обменные катионы. Активность катализаторов на основе цеолитов типа фожазита или морденита значительно возрастает при увеличении мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, что позволяет существенно снизить температуру реакции изомеризации. Максимум изомеризующей активности катализаторов типа Pt-морденит наблюдается при удалении 50% алюминия. Активность, селективность и стабильность цеолитсодержащих катализаторов

сильно зависит от концентрации и способа введения металлического компонента.

При введении металла в цеолит Y ионным обменом, активность катализаторов в реакции изомеризации н-гексана линейно возрастает с увеличением концентрации металла до 0.05% Pd и 0.1% Pt. Дальнейшее повышение содержания металла мало влияет на выход изо-гексанов [43, 44]. Для поликатионных форм цеолита типа фожазита, содержащих 0.5% Pd, селективность по изомерным гексанам составляет 92.3% при конверсии н-гексана 22.0% на Ca, Na-Y и, соответственно, 65.0% при конверсии 48.8% на La, Ca, Na-Y. При использовании катализатора на основе ультрастабильного цеолита Y, согласно [34], конверсия н-гексана возрастает до 71.7%, а селективность падает до 43%.

Активность и селективность цеолитов типа фожазита в реакции изомеризации н-парафиновых углеводородов, как и в других реакциях карбоний-ионного типа, в большей степени определяется природой, силой и концентрацией кислотных центров. В работе [45] показано, что в реакции изомеризации н-гексана высокую каталитическую активность и селективность проявляют Pd-цеолитные катализаторы, содержащие два многозарядных катиона: кальция и редкоземельного элемента. Показано, что влияние количества и природы замещающих катионов на каталитические свойства образцов объясняется в основном изменением их кислотных свойств. Контролирующим участком спектра является $E_d=132.2$ кДж/моль. Изомеризующая активность и селективность катализаторов зависит от количества и распределения активных центров данного участка.

Замещение части катионов кальция на катионы редкоземельных элементов в монокатионных формах цеолита типа Y, приводит к возрастанию изомеризующей активности Pd-цеолитных катализаторов, на их основе. При замещении до 5% катионов кальция на катионы редкоземельных элементов суммарный выход изогексанов возрастает с 45-59 % масс. ($T=280-350^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}}=3$ МПа, мольное отношение $\text{H}_2 : \text{n-C}_6\text{H}_{14} = 3$ и объемная скорость по н-гексану 1 ч^{-1}) до 71 % масс. (рис. 5.1). При этом следует отметить, что замещение части катионов кальция на катионы, редкоземельных элементов заметно

снижает температуру (на 30–50°C) проведения реакции изомеризации, что благоприятно влияет на выход 2,2-диметилбутана (2,2-ДМБ). Выход 2,2-ДМБ возрастает примерно в 2 раза и составляет 15 % масс. Дальнейшее замещение катионов кальция на катионы редкоземельных элементов (до 13 % масс.) несколько снижает изомеризирующую активность и селективность Pd-цеолитного катализатора.

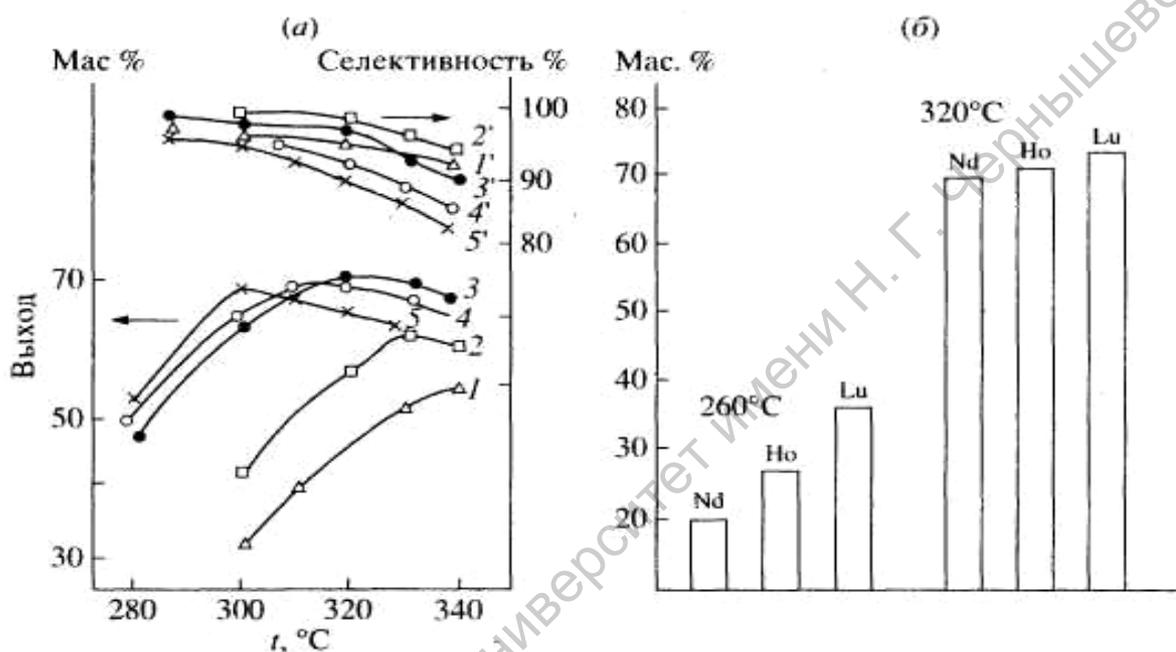


Рис 5.1. Влияние концентрации (а) и природы катионов редкоземельных элементов (б) на выход изогексанов и селективность Pd-цеолитных катализаторов в изомеризации н-гексана ($P_{\text{общ}} = 3 \text{ МПа}$, $V = 1 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_{14} = 3$) 1,1' - Pd/0.86 CaY; 2,2' - Pd/0.02Ho-0.84CaY; 3,3' - Pd/0.05Ho-0.81CaY; 4,4' - Pd/0.09Ho-0.77CaY; 5,5' - Pd/0.13Ho-0.73CaY.

В работе [8] изучались каталитические свойства Pt-содержащих цеолитов L и Э в изомеризации н-гексана. Данные цеолиты состоят из одних и тех же структурных элементов (колонн чередующихся канкринитовых ячеек и гексагональных призм), но различаются размерами входных окон (0,71 нм в НКЛ и 0,36×0,52 нм в НКЭ), величиной адсорбционной емкости и кислотностью. Превращения н-гексана осуществляли в проточной установке с неподвижным слоем катализатора при $P=0,1 \text{ МПа}$, $T=300 - 400 \text{ °C}$ в интервале объемных скоростей подачи углеводорода 0,01-0,08 моль / (ч*г) и мольном отношении $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_{14} = 5$.

Полученные результаты (табл. 5.1) показывают, что цеолиты Pt/HKL и Pt/HKЭ относятся к системам, активным в среднетемпературной изомеризации (300 – 400°C).

Таблица 5.1

Изомеризация н-гексана на катализаторах Pt/HKL и Pt/HKЭ

Степень ионного обмена α , %	Т, °С	Конверсия н-гексана, %	Выход изомеров, % масс.			
			2,2-ДМБ	2,3-ДМБ	2-МП	3-МП
Pt/HKL						
17	350	15,5	—	0,2	3,6	2,4
	400	26,1	—	0,4	6,6	4,4
57	350	15,6	—	0,3	7,1	5,0
	400	32,9	0,1	1,8	13,7	10,0
82	350	40,7	1,4	2,4	20,0	14,0
	400	47,0	1,7	3,2	20,0	14,5
Pt/HKЭ						
75	350	28,0	0,2	0,7	13,2	8,6
	400	44,9	0,9	2,0	16,3	11,4

Примечание: ДМБ – диметил бутаны, МП – метилпентаны.

В большинстве случаев гидроизомеризация сопровождается крекингом исходных молекул [46]. Одним из возможных путей подавления процесса крекинга является направленное модифицирование кислотных свойств цеолита путем удаления или подавления наиболее сильных центров и, возможно, изменения их природы. В этом отношении перспективным оказывается путь химического модифицирования поверхности с использованием соединений бора и фосфора. Кроме того, использование в качестве основы ультрастабильного цеолита Y, преимущество использования которого в процессах нефтепереработки, дает возможность в достаточно широких пределах варьировать соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, существенно не изменяя при этом геометрию входных каналов цеолита.

Получены достаточно активные и высокоселективные катализаторы

изомеризации н-гексана на основе Pt-содержащего ультрастабильного цеолита Y. Оптимальные результаты достигаются в случае предварительной обработки цеолита соединением фосфора при достаточно малом количестве введенного модификатора (0.2-0.4 масс. % фосфора). Активность бифункциональных катализаторов, в основном, определяется металлом и зависит от его состояния после восстановления.

Изучение свойств палладийсодержащих цеолитов типа β , L и ZSM-5 в процессе гидроизомеризации н-гексана показало, что активности и селективности превращения н-гексана определяется технологическими параметрами проведения процесса, молекулярно-ситовым эффектом и соотношением кислотной (протонной) и гидро-дегидрирующей функцией катализатора. Варьируя условия процесса и соотношение кислотной и гидрирующей функции катализатора можно получать изомеры гексана с выходом, близким к теоретическому.

В реакции изомеризации н-гексана высокую каталитическую активность и селективность проявляют Pd-цеолитные катализаторы, содержащие два многозарядных катиона: кальция, и редкоземельного элемента. Показано, что влияние количества и природы замещающих катионов на каталитические свойства образцов объясняется в основном изменением их кислотных свойств [47-49].

Высокая активность и селективность Pd-цеолитных катализаторов, содержащих два многозарядных катиона, обусловлена преобладанием на их поверхности кислотных центров средней силы [50, 51].

5.6. Катализаторы изомеризации

на основе сульфатированного диоксида циркония

Применение в качестве носителей для катализаторов изомеризации различных типов алюмосиликатов позволяет проводить данный процесс в средне-температурной области. Но в жестких условиях конкуренции, предпочтительным является снижение температуры процесса изомеризации без потери ак-

тивности катализатора. В связи с этим перспективным направлением является разработка низкотемпературных катализаторов изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония.

В последние годы промышленные процессы изомеризации n-алканов основанные на применении катализаторов данного типа получают широкое распространение.

В научной литературе значительное число работ посвящено синтезу носителей для гетерогенных катализаторов на основе мезопористого оксида циркония и изучению свойств данных систем.

В Институте катализа им. Г.К. Борескова с использованием ^{13}C ЯМР-спектроскопии высокого разрешения *in situ* установлен механизм изомеризации n-пентана на сульфатированном оксиде циркония. Обнаружена перегруппировка промежуточного катиона, в результате которой наблюдается миграция CH_2 -группы n-пентана из положения 3 и ее локализация в положении 1 изо-пентана (рис. 5.2). Таким образом, получено прямое спектроскопическое доказательство мономолекулярности механизма важного нефтехимического процесса – изомеризации n-пентана на перспективном катализаторе изомеризации нового поколения [52].

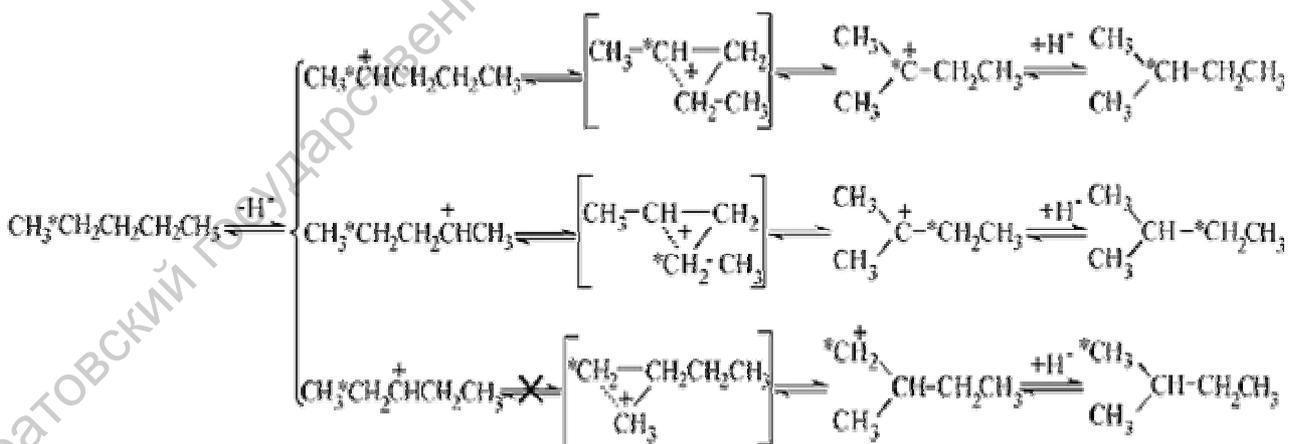


Рис. 5.2. Механизм реакции мономолекулярной изомеризации n-пентана в i-пентан.

Авторами [53] разработана схема синтеза сульфатциркониевых катализаторов, основными стадиями которой являются осаждение носителя гидроксида циркония и его сульфатирование. При термической обработке

сульфатированного гидроксида текстурные свойства, характеристики кристаллической структуры оксидных фаз зависят от количества сульфатных групп. Зависимость удельной каталитической активности в изомеризации н-бутана, отнесенной к количеству сульфатных групп, от их содержания имеет экстремальный характер с максимумом около 5% масс. (рис. 5.3), что соответствует монослойному заполнению поверхности.

Промотирование поливалентными катионами оптимизированного по содержанию сульфатных групп оксида циркония и нанесение платины на поверхность позволило получить катализаторы, на которых изомеризация н-бутана и н-пентана в присутствии сернистых соединений до 20 ppm достигает равновесия при температуре 175°C и ниже. Полученные катализаторы показали высокую эффективность в изомеризации технических фракций низкомолекулярных н-алканов Ачинского НПЗ.

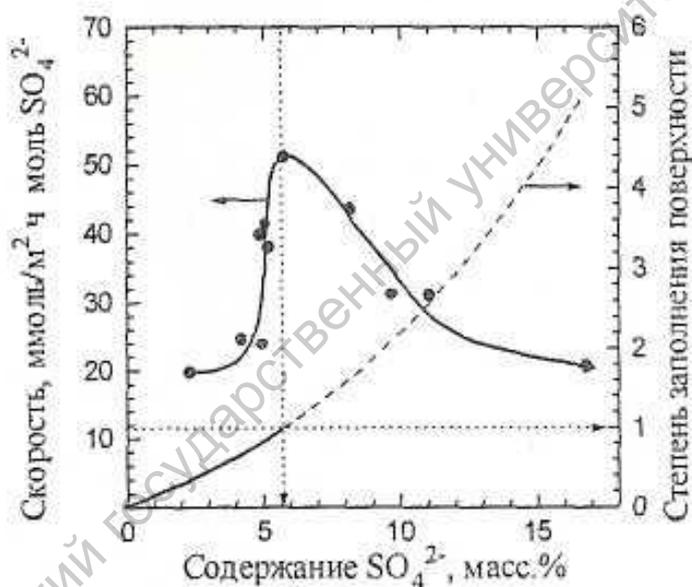
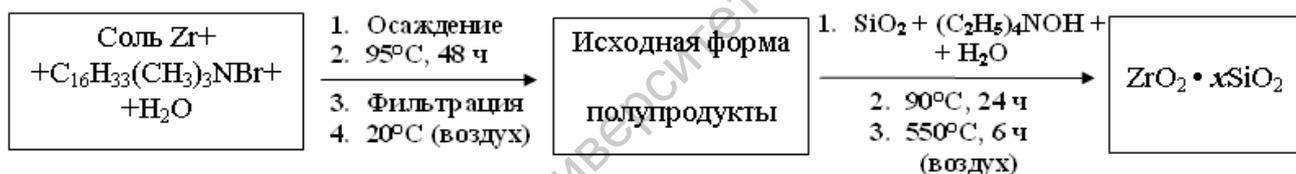


Рис. 5.3. Изменение каталитической активности в изомеризации н-бутана в зависимости от содержания сульфатных групп.

Перспективным материалом для носителей гетерогенных катализаторов является **мезопористый** оксид циркония. Основная проблема при его синтезе заключается в том, что при прокаливании на воздухе при температуре выше 500 °C происходит либо частичное, либо полное разрушение структуры. Дан-

ная проблема может быть решена путем дополнительного введения в материал стабилизирующих добавок. Авторами [54] методом темплатного синтеза (гидроксид циркония осаждается из раствора в присутствии темплата – мицелл ПАВ) были получены мезопористые материалы на основе оксида циркония, обладающие удельной поверхностью от 350 до 680 м²/г, объемом пор от 0.28 до 0.75 см³/г и диаметром пор от 24 до 112 А. Синтез материалов производили в две стадии. На первой стадии водный раствор ПАВ и осажденный гидроксид циркония выдерживали в гидротермальных условиях. На второй стадии полученные полупродукты были обработаны раствором оксида кремния в гидроксиде тетраэтиламмония, с последующей фильтрацией и прокаливанием на воздухе.

Схема синтеза мезопористых материалов на основе оксида циркония темплатным методом:



В [55] запатентован катализатор для изомеризации легких парафиновых углеводородов C₄-C₆. Предлагаемый катализатор, содержит 0,2-1,0 % масс. платины или палладия на смеси оксидов алюминия и циркония при их массовом отношении (0,26–0,03):1. Оксид алюминия предварительно промотирован титаном и марганцем в массовом соотношении TiO₂:Al₂O₃=(0,005–0,05):1 и MnO₂:Al₂O₃=(0,001–0,05):1, смесь оксидов промотирована сульфатом в соотношении SO₄²⁻:(Al₂O₃+ZrO₂)=(0,005–0,11):1, а катализатор дополнительно содержит хлор при массовом соотношении хлор:SO₄²⁻=(0,005–1):1. Предлагаемый катализатор обладает высокой стабильностью в процессе изомеризации легких парафиновых углеводородов C₄-C₆. Образцы катализатора испытывали в условиях изомеризации на проточной лабораторной установке в токе водорода. Загрузка катализатора составляла 4 см³, объемная скорость н-алканов 0,2–5,0 час⁻¹, мольное отношение водород:углеводороды = (0,2–10):1. Реакцию проводили в температурном интервале 170–270°C при давлении 0,8–4,0 МПа.

В качестве сырья использовали н-бутан, н-пентан и прямогонную фракцию НК-70°C, содержащие 50 ppm серы. Конверсия н-бутана на данном катализаторе достигает 52,1%, конверсия н-пентан – 70,2%, содержание 2,2-ДМБ/3-МП в изомеризате – 28,0/10,6 % масс.

Приготовление Катализатора

При осаждении гидроксида алюминия в раствор добавляют гидроксид титана и хлорид марганца при массовом соотношении $TiO_2:Al_2O_3=(0,005-0,05):1$ и $MnO_2:Al_2O_3=(0,001-0,05):1$. К полученному промотивированному гидроксиду алюминия добавляют гидроксид циркония и после тщательного перемешивания экструдируют, сушат при 120°C в течение 2 ч и наносят анионы SO_4^{2-} из водного раствора H_2SO_4 , соблюдая массовое соотношение $SO_4^{2-}:(Al_2O_3+ZrO_2)=(0,005-0,11):1$. Носитель сушат при 120°C в течение 6 часов и прокаливают в токе сухого воздуха 4 часа при 450-750°C, затем его пропитывают раствором платинохлористо-водородной кислоты или хлористого палладия с добавлением соляной кислоты, учитывая массовое соотношение $Cl:SO_4^{2-}=(0,005-1):1$. Полученный катализатор сушат при 120°C в течение 6 часов и прокаливают в токе сухого воздуха 4 часа при температуре 500-550°C [55].

В [56] запатентован способ изомеризации легких парафиновых углеводородов C_4-C_6 . Предлагаемый способ изомеризации легких парафиновых углеводородов заключается в следующем: сырье смешивают с водородом или ВСТ, нагревают до температуры 170-270°C и при давлении 0,8 - 4,0 МПа, мольном отношении H_2 : углеводороды (0,2-10): 1 и объемной скорости 0,2 - 5,0 $час^{-1}$ подают в реактор, заполненный катализатором описанным выше [55].

В [56] показано, что процесс изомеризации легких парафиновых углеводородов может быть стабильным при довольно высоком содержании микропримесей серы в сырье (20 – 120 ppm). Это достигается за счет дополнительно промотирования катализатора изомеризации хлором и заявленного соотношения оксидов алюминия и циркония в носителе. Однако высокие показатели процесса возможны только при определенном соотношении промоторов и ок-

сидов в катализаторе.

В [57] также запатентован способ изомеризации легких парафиновых углеводородов C_4-C_6 , отличие от [56] заключается в том, что процесс осуществляется при давлении 0,8-3,5 МПа, мольном отношении H_2 : углеводороды = (0,2-7) : 1.

В [58] запатентован способ изомеризации легких парафиновых углеводородов C_4-C_6 , при условиях аналогичных описанным в [56]. Отличие применяемого при этом катализатора от описанного в [55, 56] заключается в том, что носитель дополнительно промотирован фтором при массовом соотношении F^- : $ZrO_2 = (0,0002-0,005):1$, а массовое соотношение $Al_2O_3:ZrO_2$ равно (0,40-0,03):1. При этом конверсия н-пентана достигает 73%, при селективности около 98%, конверсия н-бутана достигает 54,8% при селективности 86,5%.

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

Глава 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА»

6.1. Описание лабораторной установки изомеризации углеводородов

Изучение реакции изомеризации проводят на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 250-400°C при атмосферном давлении.

Основной частью установки проточного типа является реактор (2), из химического стекла, который вставляется в вертикальную трубчатую печь (1). Внутри реактора впаяна стеклянная сетка, на которую помещается катализатор (3), в количестве, соответствующем объему реакционной зоны.

Катализатор помещается в зону постоянной температуры печи, которая устанавливается до опыта последовательным измерением распределения температуры с помощью термопары.

Сверху катализатор засыпан кусочками битого кварца, обеспечивающими лучший прогрев поступающего в реактор сырья. Верхняя часть реактора соединена с системой подачи реагирующих веществ (6, 11, 12). Нижняя часть реактора соединена с системой приема продуктов реакции (7, 10) и контроля (13-16).

Прибор для подачи жидких веществ состоит из стеклянного шприца (6), емкостью 5 мл и синхронного мотора (16) с редуктором, опускающего поршень шприца с постоянной заданной скоростью. Капроновая нить, освобождаемая при вращении шкива, опускает грузик, закрепленной на головке поршня шприца. Исходное вещество, выдавливаемое из шприца, через переходной шлиф и двухходовый кран (18) поступает в каталитическую трубку (2). Температуру в реакционной трубке определяют по показаниям милливольтметра (14), температуру печи - по потенциометру (13), с помощью термопар (5, 4).

Подача газообразных веществ в каталитическую трубку осуществляется через отвод с краном (17). На своем пути водород проходит через осушитель (11), заполненный цеолитом.

Система приема жидких и газообразных веществ (продуктов реакции) состоит из приемника жидких веществ (7), который охлаждается охладитель-

ной смесью (лед с солью). Газообразные продукты собираются и измеряются в газометре (10). Отобранный газ приводится к нормальным условиям по формуле:

$$V = PVT_0 / (T_0 + t)P_0, \text{ где}$$

V – объем выделившегося газа ;

P – атмосферное давление в мм. рт. ст.;

t – температура воздуха, при которой производится опыт;

P_0 – 760 мм. рт. ст.;

T_0 – 273 К;

V_0 – исходный объем выделившегося газа в нормальных условиях.

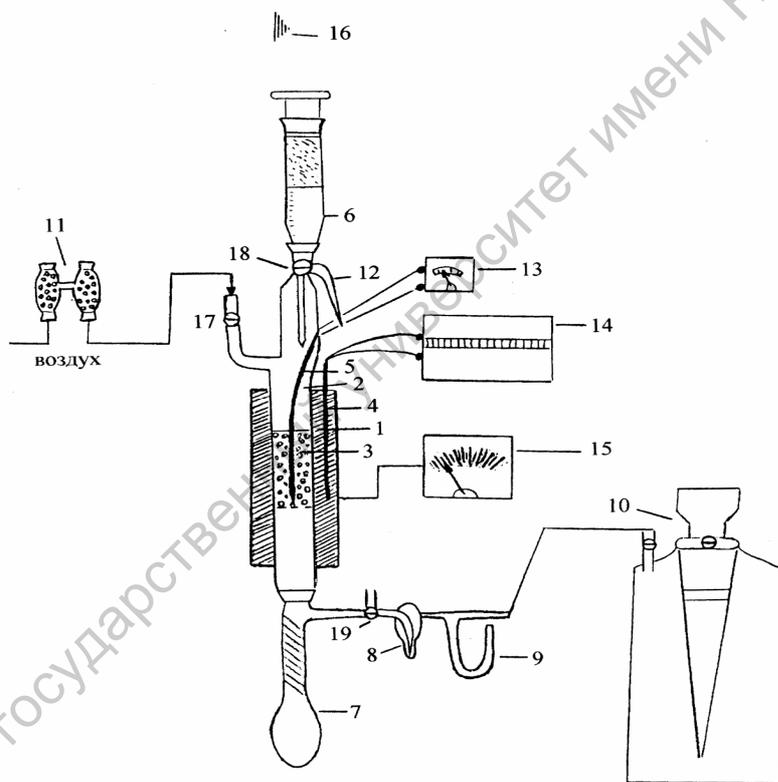


Рис. 6.1. Схема лабораторной установки изомеризации:

1 - печь; 2 - реактор; 3 - катализатор; 4 - термопара в печи; 5 - термопара в реакторе; 6 - шприц; 7 - приемник; 8 - барботер; 9 - манометр; 10 - газометр; 11 - осушительная колонка; 12 - отвод; 13 - гальванометр; 14 - потенциометр; 15 - латр; 16 - мотор; 17 - кран; 18 - кран двухходовой; 19 - кран.

6.2. Проверка герметичности установки

Для проверки герметичности установки закрываются все краны установки; краном (19) установка соединяется с манометром (9), через который в установке создается избыточное давление 40–60 мм водяного столба. Кран (19) перекрывается. Установка считается герметичной, если уровень водяного столба не изменится в течение 10 минут.

6.3. Методика проведения опыта

Исследуемый катализатор загружают в реактор и подвергают активации в токе водорода или воздуха в течение 2 часов при $T=500^{\circ}\text{C}$.

После активации, с помощью латра (15) устанавливают нужную температуру эксперимента (эксперимент проводится при 250, 300, 350 или 400°C) и начинают подачу сырья с заданной скоростью. Расчет объемной скорости подачи сырья проводят по следующей формуле:

$$v_{\text{сырья}} = V_1/tV_2, \text{ где}$$

$v_{\text{сырья}}$ - объемная скорость подачи сырья (час^{-1});

V_1 – объем подаваемого сырья (см^3);

V_2 – объем используемого катализатора (см^3);

t - время проведения опыта (час).

Перед подачей сырья в реактор скорость предварительно устанавливается через отвод (12), углеводорода до реактора.

Жидкий продукт после реакций изомеризации конденсируется и собирается в приемник (7), газообразные продукты через кран (19), манометр (9) поступают в газометр (10).

На протяжении опыта следят за активностью катализатора по количеству выделившегося газа за каждые 5 минут. Если скорость газовыделения уменьшается, опыт прекращают и катализатор регенерируют. Опыт ведется 1 час, после чего печь выключают и катализатор охлаждают 2 часа в токе кислорода воздуха с целью выжигания образовавшегося кокса. Подачу газа прекращают,

когда температура печи не превышает 100°C. Непосредственно перед проведением следующего опыта катализатор снова активируют в течение двух часов.

6.4. Методика проведения анализа продуктов изомеризации

Анализ газа осуществляется на хроматографе ЛХМ-80 одновременно на двух колонках длиной 2 м заполненных СаА и Рогарас Q (по ГОСТ 14920-79 "Газ сухой. Метод определения компонентного состава") при программируемой температуре термостата колонок с двумя изотермами 80–110 °С. На колонке с СаА определяются углеводороды, содержащихся в жидкости, а на второй колонке происходит разделение остальных углеводородных компонентов (от С₁ до С₅) содержащихся в газе. Температура детектора 135°C, скорость потока газа-носителя 2 л/ч. Время анализа составляет 20 мин. Анализ компонентного состава проводится с помощью детектора по теплопроводности. Идентификация компонентов проводится по времени удерживания.

Дозирование жидкой пробы осуществляется с помощью микрошприца типа МШ-10М. Отбор пробы производится чистым микрошприцом после проверки его чистоты (отсутствие хроматографических пиков от анализируемого вещества при вводе чистого растворителя). При вводе пробы необходимо придерживаться единой воспроизводимой методики, т.е. сохранять объем пробы темп ввода, время нахождения иглы шприца в испарителе (не более 2 сек.) и др. Дозирование газовых проб осуществляется краном-дозатором, встроенным в соответствующий модуль.

Для количественной идентификации хроматограмм используется метод внутренней нормализации, который основан на определении соотношений между концентрациями компонентов смеси. Расчет состоит в приведении к 100 % суммы произведений площадей пиков Q на поправочные (градуировочные) коэффициенты K, чувствительности детектора к данному компоненту:

$$C_i = K_i Q_i * 100 / \sum_{i=1}^n (K_i Q_i)$$

В зависимости от выбора коэффициентов концентрацию (C) можно выра-

зить в массовых или объемных процентах. Достоинство метода внутренней нормализации заключается в том, что искажения, имеющиеся в одинаковой степени у всех пиков, в конечном счете, не влияют на точность результатов. Контроль значений параметров, влияющих на качество хроматографического анализа, осуществляется в основном, автоматически и при наличии недопустимых отклонений появляются соответствующие сообщения.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На сегодняшний день в России остро стоит проблема получения высококачественных автомобильных бензинов, по содержанию ароматических углеводородов соответствующих экологическим требованиям европейских стандартов качества.

Состояние современного рынка автомобильных бензинов во многом зависит от введения новых стандартов качества на товарные автобензины. Постоянное ужесточение экологических норм по содержанию ароматических углеводородов в неэтилированных бензинах данных стандартов (Евро-3, Евро-4) заставляет производителей бензинов непрерывно совершенствовать производство, заменяя технологические процессы, дающие компоненты автобензинов с высокой концентрацией аренов, на технологии получения высокооктановых продуктов неароматического типа или с пониженным содержанием ароматических углеводородов.

Одним из наиболее рентабельных способов получения высокооктановых бензинов без ароматических компонентов является изомеризация легких углеводородных фракций. Доступность на установках риформинга сырьевого резерва в виде легких бензиновых фракций является стимулом к расширению объема производства бензина-изомеризата.

Высокая эффективность процессов изомеризации заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном *n*-пентаны и *n*-гексаны. Это сырье (а также фракции C_5 и C_6 , получаемые с ГФУ) изомеризуется 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 низкипящих высокооктановых компонентов неэтилированных автобензинов.

Актуальность включения в схему переработки нефти установки изомеризации легких бензиновых фракций обусловлена следующими задачами при производстве автобензинов:

1. Ограничение ароматических углеводородов. На первом этапе ограничение составляет 42%, далее 35% и 25%.
2. Минимизация содержания бензола до 1% масс. и менее.
3. Снижение содержания серы до 50 ppm и далее до 10 ppm.
4. Снижение содержания олефинов на первом этапе до 18%, далее до 4% об.
5. Увеличение доли легких углеводородов, выкипающих до 100°C до 40-50%.

Дополнительным, важным аргументом для включения в схему переработки нефти установки изомеризации является увеличение октанового фонда всего бензинового потока, позволяющего снизить “жесткость” процесса риформинга. Это приводит к увеличению выхода риформата и товарных автобензинов с одновременным *снижением* концентрации *ароматических* углеводородов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Левинбук М., Гайдук И. Нефтепереработка - новые вызовы времени // Нефтегазовая вертикаль. № 17, 2001. (<http://www.ngv.ru/article.aspx?articleID=23243>) // www.ngv.ru.htm

2. Соловьев А.С. Технология получения компонента бензинов с пониженным содержанием бензола и ароматических углеводородов C_{9+} на основе риформата. Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. Уфа, 2003. – 24с.

3. Федорин И.А. Совершенствование бензинового производства Волгоградского НПЗ. Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. Уфа, 2004. – 24с.

4. Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.Л. Промышленный опыт работы установок изомеризации пентан-гексановой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – №4. – С. 22-31.

5. Ливенцев В.Т., Аббасов М.М., Карякин В.А., Скворцов П.В., Красильников А.Н., Марышев В.Б., Сорокин И.И. Опыт эксплуатации установки риформинга ЛЧ-35-11/600 Саратовского НПЗ на катализаторе КР-108У и в начальный период после загрузки катализаторов РБ-33У/РБ-44У // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – №11.

6. <http://www.ogbus.ru>

7. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: «Техника», ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 384 с.

8. Лапидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А. и др. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 7. – С. 9-12.

9. Смирнов В.К., Талисман Е.Л., Капустин В.М., Бабаева И.А. Промышленный опыт среднетемпературной изомеризации легкой бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 2. – С. 14-17.

10. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учеб. Пособие для ВУЗов. – Уфа: Изд. – «Гилем», 2002. – 672 с.

11. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Веревкин А.П, Докучаев Е.С., Малышев Ю.М. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: Учеб. Пособие / Под ред. С.А. Ахметова. – М.: «Химия», 2005. – 736 с.

12. Боруцкий П.Н., Подклетнова Н.М. Каталитические процессы изомеризации и дегидрирования углеводородов для производства изокомпонентов бензинов // Катализ в промышленности. – 2003. – №2. – С. 86-88.

13. Атарщиков С.В., Мириманян А.А., Мкртычев А.А. Среднетемпературный изомеризат – высокооктановый компонент автомобильного бензина // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №5. – С. 23-26.

14. Кузьмина Р.И., Ливенцев В.Т., Севостьянов В.П. Каталитические процессы нефтехимии. – Саратов: Изд-во СГУ, 2003. – 180 с.

15. Жоров Ю. М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. – М.: Химия, 1983. – 304 с., ил.

16. Краткий справочник физико-химических величин / Под редакцией Мищенко К.П. и Равделя А.А./ Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.

17. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.

18. Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. – 2-е изд., пер. и доп. — М.: Химия, 1980. – 256 с., ил.

19. Кузьмина Р.И., Чудакова Е.В., Ветрова Т.К. и др. Технология переработки нефти и газа. – Саратов: Изд-во Научная книга, 2004. – 254 с.

20. Вишнецкая М.В., Романовский Б.В. Катион-радикальные механизмы каталитических превращений углеводородов. Изомеризация алканов. // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. – № 9. – С.1935-1937.

21. Вишнецкая М.В., Романовский Б.В., Липович В.Г. О ион-радикальных механизмах изомеризации алканов на кислотных центрах катализаторов // Нефтехимия. – 1997. – №3. – С. 202-207.

22. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.

23. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. – Л.: Химия, 1985 – 192 с., ил.

24. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем: Учебник/Под ред. д-ра хим. наук, проф. М. Ю. Доломатова, д-ра техн. Наук, проф. Э. Г. Телящева. – М.: Химия, 2002. – 608 с.: ил.

25. <http://www.kataliz.ru/index.files/Page6807.htm>

26. http://www.olkat.ru/r_kk_nip.html

27. http://www.olkat.ru/r_kk_sip.html

28. <http://www.kataliz.ru/index.files/Page1899.htm>

29. Башинский А.И., Вихман А.Г., Мириманян А.А. и др. Проектные решения по разработке комбинированной установки изомеризации с блоками подготовки сырья на НПЗ ОАО "Ангарская НХК" // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – №9.

30. http://www.olkat.ru/r_n_st2.html

31. <http://www.nefthim.ru/engineering.htm#>

32. www.xxt_2006.ru

33. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеолитные катализаторы в процессах переработки углеводородного сырья в высокооктановые автобензины. // Химическая Промышленность. – 1996. – №3. – С 59.

34. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство высокооктановых автобензинов процессом цеоформинг. // Химическая промышленность. – 1999. – № 10. – С. 3.

35. Stepanov V.G., Ione K.G., Snytnikova G.P. Zeolite catalysts in upgrading of low octane hydrocarbon feedstocks to unleaded gasoline. Catalysis in petroleum refining and petrochemical industries. Elsevier, 1996. V, 100. P. 477.

36. Stepanov V.G., Ione K.G., Shoenfeld R. et al. New zeoforming process for gasoline over zeolite catalysts and its industrial application. Heterogeneous Catalysis. Proc. 9-th Int. Symp. Varna. 2000. P. 853.

37. Применение цеолитов в катализе. Под. ред. акад. Борескова Г.К., чл-кор. Миначева Х.М. – Новосибирск: “Наука”, 1977. – 192 с.
38. Пигузова Л.И. Новые сверхвысококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке. – М.: ЦНИИТЭнефтехим., 1977. – 77с.
39. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. / Под. ред. Академика Миначева Х.М./ т. 2 – М.: Мир, 1980. – 422 с.
40. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза И.А., Таоануха О.М. О механизме селективной ароматизации гексана до бензола на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. – 2001. – Т.41, № 6. – С. 417-429.
41. Степанов В.Г., Пословина Л.П., Малоземов Ю.В. Гидроизомеризация n-гексана на Pd-содержащих цеолитах различных типов // Нефтехимия. – 2002. – Т.42, № 6. – С. 441-450.
42. Degan T.F., Kennedy C.R, Impact of Catalyst Acid/Metal Balance in Hydroisomerisation of Normal Paraffins, AIChE J. 1993. V. 39. P. 607.
43. Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38, № 6. – С. 439-457.
44. Girgis M.J., Tsao Y.P, Impact of Catalyst Acid/Metal Balance in n-Hexadecane Hydroisomerization and Hydrocracking. Ind. Eng. Chem. Res., 1996. V. 35. P. 386.
45. Ахмедов Э.И. Влияние состава палладийсодержащих цеолитов типа Y на их каталитические и кислотные свойства в реакции изомеризации n-гексана // Нефтехимия. – 2000. – Т. 40, № 1 – С. 41-43.
46. Степанов В.Г., Снытникова Г.П., Ионе К.Г. Влияние термopаровой обработки цеолита пентасил на результаты цеоформинга смеси углеводородов C₆–C₈ // Химия и технология топлив и масел. – 1992. – № 3. – С. 27.
47. Степанов В.Г., Снытникова Г.П. Конверсия смеси n-парафинов C₅-C₆ на цеолитсодержащих катализаторах. // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30, №3. – С. 376.
48. Nayak V.S., Choudhary V.R. Isomerization of m-xylene on H-ZSM-5-I. Influence on catalytic activity and selectivity of Si/Al ratio, degree of cation ex-

change, deammoniation conditions and poisoning of stronger acid sites. Appl Catal. 1982. V. 4. № 4. P. 526.

49. Panov G.I., Sobolev V.I., Dubkov KA., Parmon V.N. Iron Complexes in Zeolites as a New Model of Methane Monooxygenase. React, Kinet. Catal. Lett., 1997. V. 61. P. 251.

50. А.с. СССР № 1092141, 1984; Б. И. № 18.

51. Vansina H., Baltanas M.A., Froment G.F. Hydroisomerization and Hydrocracking. 4.Product Distribution from n-Octane and 2,2,4-Trimethyl-pentstne. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1983. V. 22. P. 526.

52. www-sbras.nsc.ru

53. Кузнецов П.Н., Санников А.Л., Твердохлебов В.П. и др. Синтез, текстурные и каталитические свойства сульфатциркониевых катализаторов изомеризации легкиз алканов // Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48, №.8. – С. 91-94.

54. Лысенко С.В., Баранова С.В., Зангелов Т.Н. и др. Синтез и свойства носителей для гетерогенных катализаторов на основе мезопористого оксида циркония // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, № 4. – С. 290-293.

55. Патент RU 2171713

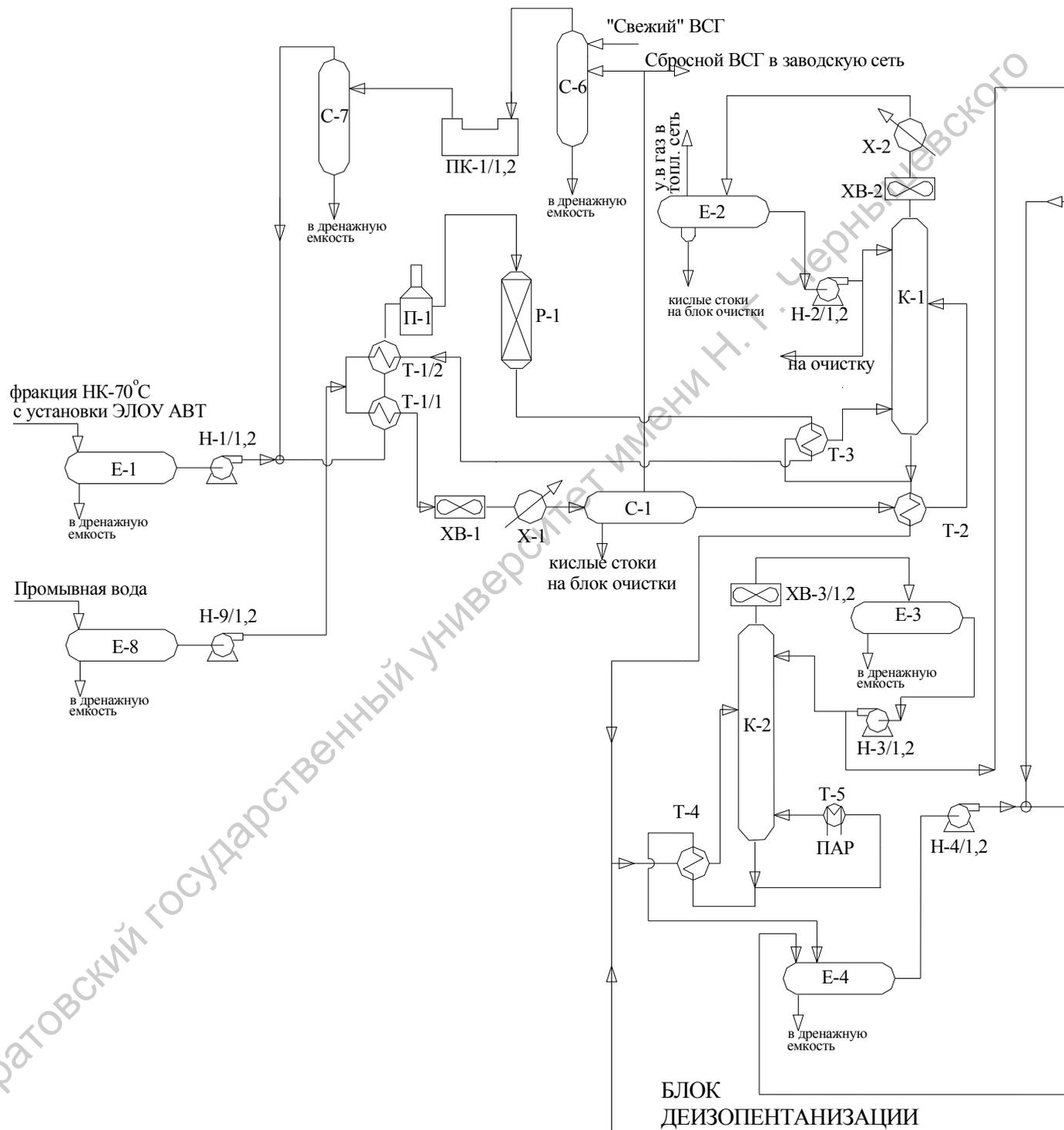
56. Патент RU 2171827

57. Патент RU 2176233

58. Патент RU 2196124

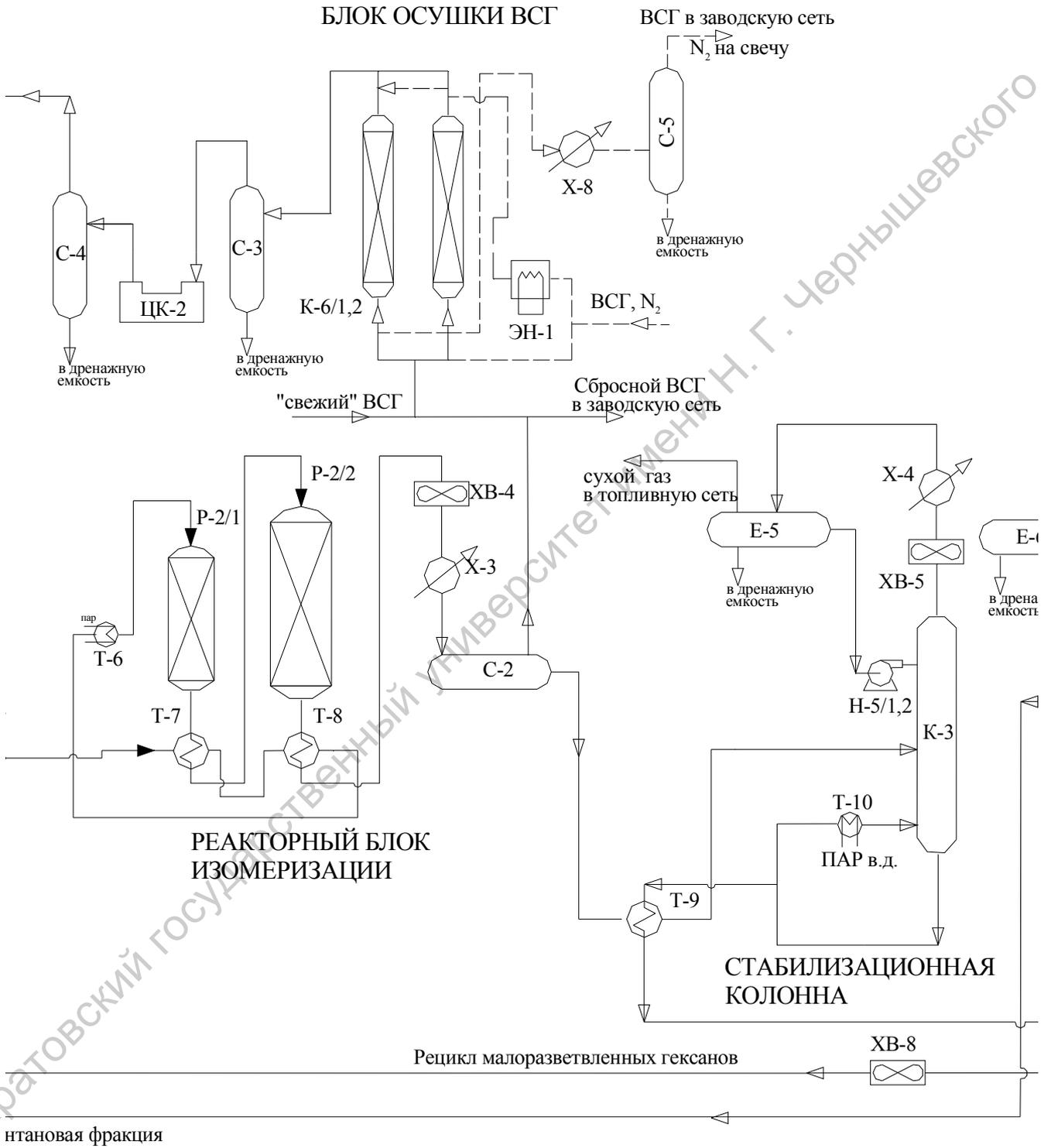
Приложение. Рис 2. Блоки гидроочистки и деизопентанизации

БЛОК ГИДРООЧИСТКИ



Приложение. Рис 2. Блок осушки ВСГ, реакторный блок, стабилизационная колонна

Изопентановая фракция ИОЧ 92,0-93,0



Приложение. Рис 2. Колонны депентанизации и деизогексанизации

