

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов
Переработка олефиновых фракций в процессе «Димерсол»
Тухбиев Р.Ф., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.

Цель работы: изучение вопросов, связанных с рассмотрением технологии Димерсол и Полинафта, позволяющие использовать в процессе каталитического крекинга с целью получения качественного бензина

Цель и назначение процессов Димерсол и Полинафтра

В Патенте указано, что процесс Полинафта предназначен для переработки легких непредельных углеводородов в бензиновую и керосиновую фракции на твердом катализаторе в гетерогенной фазе. Конверсия олефинов в данном процессе составляет от 92 до 97% в зависимости от источника сырья. Температура реакции не превышает 200°C, давление в реакторах составляет 6 МПа, а катализатор процесса Димерсол представляет собой растворимое в углеводородах металлоорганическое соединение. [1]

Козин В.Г. отмечает, что процессы Полинафта и Димерсол предназначены для получения высокооктанового и качественного бензина. Так в процессе Димерсол наблюдается димеризация олефинов с образованием легкой фракции бензинов 3

Изобретение относится к способам получения олигомеров низших олефинов в ходе газожидкостной олигомеризации олефинов из этиленовой, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой газовых фракций или их смеси и может быть использовано в нефтехимии. Проводят олигомеризацию низших олефинов C₂-C₄, содержащихся в газах различных каталитических процессов (каталитического крекинга, пиролиза, факельных газах) при повышенных температурах и давлении с целью получения низкомолекулярных олигомеров, используемых как высокооктановые добавки в моторные топлива, в присутствии никель(алюмо)силикатного катализатора с добавками цеолита типа пентасила, фожазита при следующем содержании компонентов, мас. %: NiO 10-80, Al₂O₃ 1-50, SiO₂ 10-60, цеолит 1-40, и растворителя-элюента - жидких углеводородов C_nH_{2n+2}, бензола или его гомологов, а также их смесей-рифформата, прямогонных бензинов.

Гучигов в своей статье показывает, что процесс олигомеризации непредельных углеводородов C₃ — C₄ «Полинафта» в присутствии гетерогенного катализатора IP501 разработан французским институтом нефти. Процесс протекает в жидкой фазе. Легкие олефины с ККФ или пиролиза превращаются в процессе «Полинафта» в изоолефины C₆ и выше, которые используются как высококачественные компоненты бензинов и реактивных топлив. Высокая гибкость процесса позволяет получать 100 %-ный выход бензина, а при необходимости до 70 % керосина и 30 % бензина. 5

Процесс Димерсол предназначен для осуществления димеризации олефинов сдальнейшей целью получения бензиновой фракции. Сам процесс осуществляется в жидкой фазе при помощи таких соединений как никель.

Процесс «Димерсол Е» Французского института нефти предназначен для получения компонента бензина олигомеризацией этиленсодержащих (топливных) газов каталитического крекинга. В процессе используется газообразное сырье, но в реакторе находится жидкая фаза, благодаря подаче жидкого каталитического комплекса, содержащего никельорганический компонент. Из-за высокой чувствительности катализатора к ядам применяется последовательная очистка сырья аминами и щелочным раствором. Установка имеет также криогенную секцию, состоящую из блоков осушки цеолитами, секцию сжижения газов (-100°C), и блок деметанирования фракции C₂₊. Секция фракционирования включает колонну отделения этана и дебутанизатор. Конверсия этилена и присутствующего в сырье пропилена превышает 95 %.

Принципиальная технологическая схема процессов Димерсол и Полинафта

Разработаны множество принципиальных схем установки Полинафта, показанных на рисунке 1 и 2.

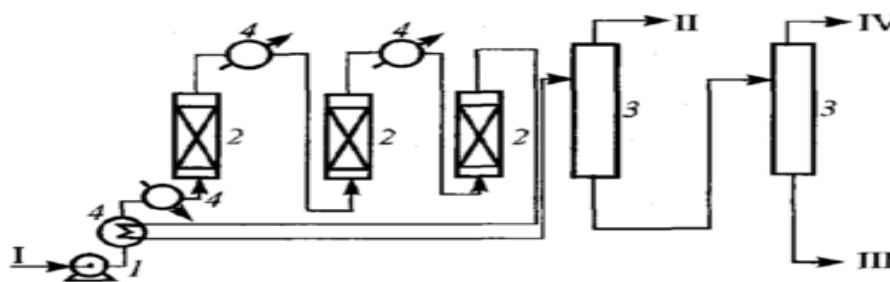


Рис. 12.141. Принципиальная схема процесса «Полинафта»:
 1 — насос; 2 — реакторы; 3 — ректификационные колонны,
 4 — теплообменная аппаратура;
 I — олефины C_3-C_4 ; II — сжиженные газы;
 III — средний дистиллят; IV — бензин

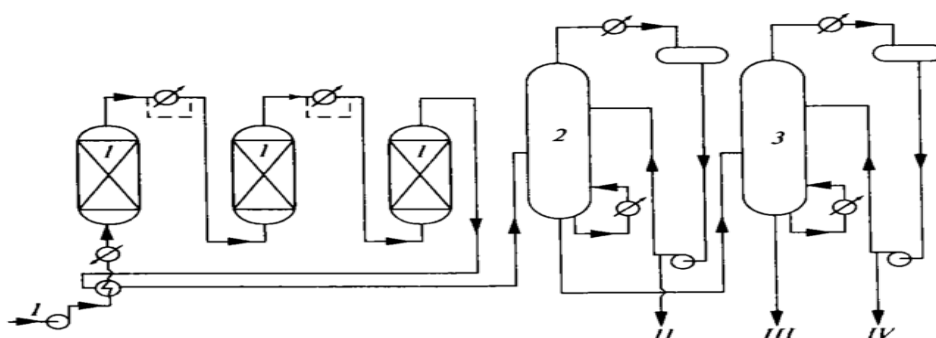
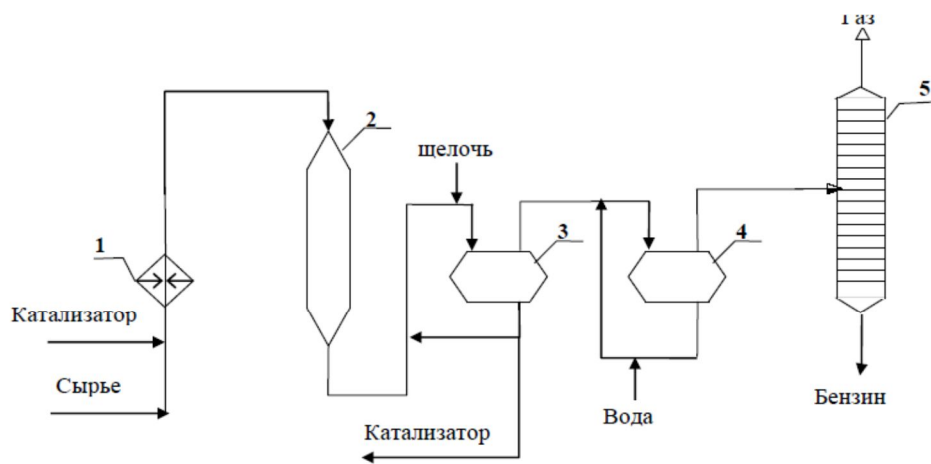


Рис. 78. Принципиальная схема процесса «Полинафта»:
 1 — реакторы; 2 — дебутанизатор; 3 — разделительная колонна.
 Поток: I — сырье; II — фр. C_4 ; III — средние дистилляты; IV — бензин

Смесь бутенов может подвергаться олигомеризации в процессе Полинафта с получением керосиновой фракции, показанной на рисунке. Алумосиликатный катализатор IP-501 загружают в три последовательных полочных реактора или в четыре реактора. Диолефины рекомендуется удалять из сырья в установке селективного гидрирования, а кислородсодержащие-водной отмывкой с последующей отгонкой воды. Конверсия олефинов и селективность регулируется теплообменниками между реакторами [6]

Второй частью установки является секция нейтрализации — отмывки катализатора. Для предотвращения образования вредных продуктов нейтрализацию катализатора осуществляют безводным аммиаком. Продукт после нейтрализации отмывается водным раствором щелочи. Секция стабилизации состоит из колонны удаления газов C_3 из бензиновой фракции.

Подготовка сырья — пропан-пропиленовой фракции (ППФ) каталитического крекинга — может включать стадии селективного гидрирования диенов и ацетиленовых углеводородов, а также осушку молекулярными ситами 3A.



1 – теплообменник; 2 – реактор; 3 – нейтрализатор; 4 – аппарат водной промывки; 5 – колонна стабилизации

Рисунок 1. – Принципиальная технологическая схема процесса «Димерсол»

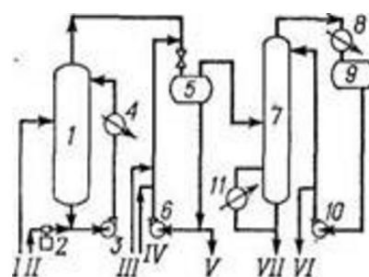


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема процесса Димерсол производства гексенов:

I — пропилен; II — катализатор; III — аммиак; IV — вода на дезактивацию катализатора; V — сточные воды; VI — легкие газы; VII — гексены.

1 — реактор; 2 — насос для подачи катализатора; 3 — насос системы теплосъема; 4 — теплообменник; 5 — отстойник; 6 — насос системы смешения; 7 — ректификационная колонна; 8 — дефлегматор; 9 — флоридный насос; 10 — флоридный насос; 11 — регуляторы, выбороочные насосы.

Описание принципиальной технологической схемы Димерсол и Полинафта

Перед подачей в реактор сырье и катализатор нагреваются в теплообменнике 1. Катализатор образуется при реакции двух компонентов, вводимых в рециркуляционный контур – катализатор на основе никеля с алюмоорганическим соединением. Из реактора 2 реакционная масса направляется на нейтрализацию, где происходит дезактивация и выделение катализатора из продуктов реакции. Для предотвращения побочных реакций (образования хлорированных углеводородов) реакционную массу нейтрализуют подачей безводного аммиака в трубопровод на выходе из реактора 2, затем промывают раствором NaOH в аппарате 3, при этом катализатор разлагается и экстрагируется в водную фазу, а затем промывается водой в аппарате 4.

Для лучшего контакта щелочи и воды с реакционной массой организована их циркуляция. После промывки верхний продукт аппарата 4 направляется на стабилизацию, где происходит отделение непрореагировавших олефинов и предельных углеводородов, содержащихся в сырье от образовавшихся димеров и олигомеров. Конверсия олефинов 90 – 98 % и зависит от количества ступеней реакции. Продукт димеризации пропилена (димат) имеет высокое октановое число (ИМ 96, ММ 81) и высокие октановые числа смешения. Он никогда не используется самостоятельно, а используется в качестве добавки к товарным бензинам в количествах от 5 до 15 %.

Пропилен и смесь бутенов подвергаются олигомеризации в трех последовательно работающих реакторах 2 со стационарным слоем катализатора. Глубина конверсии и селективность контролируются регулированием температуры реакции за счет съема тепла экзотермической реакции в теплообменниках 3, установленных между реакторами. На выходе из последнего реактора реакционная масса проходит рекуперационный теплообменник 1, где нагревает исходное сырье, а затем направляется в блок

фракционирования. В колонне 4 происходит стабилизация реакционной массы (дебутанизация), в колонне 5 бензин отделяется от средних дистиллятов.

Теоретическая часть процесса процессов Полинафта и Димерсол

В книге Каменского Э.Ф. говорится о том, что Французский институт нефти разработал серию процессов олигомеризации и полимеризации олефинов на твердых катализаторах в гетерогенной фазе, к которым относятся:

1. Полинафта, процесс олигомеризации ППФ и ББФ на гетерогенном катализаторе
2. Димерсол Г- полимеризация ППФ на гомогенном катализаторе
3. Димерсол Х- совместная димеризация пропилена и бутилена
4. Димерсол Е- полимеризация этиленсодержащих газов

Нежелательными примесями к сырью в этих процессах являются ацетиленовые и диеновые соединения. Вода, серосодержащие соединения, амины. [2]

Процесс Полинафта осуществляется при температурах от 40 до 50°C с использованием водяного или воздушного охлаждения, давление низкое, достаточное для создания жидкофазной реакционной среды. Расход катализатора в процессе незначителен.

По своим показателям процесс сравним с алкилированием, но он требует меньше затрат, катализатор значительно дешевле, нет опасных отходов.

Под установки «Полинафта» могут быть реконструированы установки полимеризации на фосфорной кислоте, которые сталкиваются с экологическими проблемами и имеют короткий срок службы катализатора.

Процесс *Димерсол* - Г обеспечивает получение высокооктановых компонентов С и С9 бензина, которые можно добавлять в товарный бензин в количестве от 5 до 15 % мас. [3]

Экономика процесса *Димерсол* и простота его проектных решений облегчают ведение технологического режима и ускоряют сооружение установки; все это очень привлекает исследователей и технологов. Процесс Димерсол дает возможность быстро решить проблемы производства бензинов, радикально отличающихся по составу от бензинов, производимых еще два-три года назад.

Процесс «Полинафта» осуществляется в нескольких последовательно расположенных реакторах со стационарным слоем катализатора, где подвергаются олигомеризации пропилен и смесь бутенов. Глубина конверсии и селективность контролируются регулированием температуры реакции за счёт съёма тепла экзотермической реакции в теплообменниках, установленных между реакторами. На выходе из последнего реактора реакционная масса проходит рекуперационный теплообменник, где нагревает исходное сырьё, а затем направляется в блок фракционирования.

Режим проведения процесса

1. **Димерсол** Способ проводят при температуре 30-100°C, давлении 1,0-10 МПа и объемной скорости подачи жидкого сырья 0,5-2 ч⁻¹, в случае газового сырья 250-1100 ч⁻¹ при объемной скорости подачи растворителя-элюента 0,5-1,0 ч⁻¹. При этом низшие олефины содержат до 2,5 мас. % сероводорода и до 5,0 мас. % водорода.

В таблице 1 приведена характеристика бензина Димерсола Г

Таблица 159. Характеристика бензина «Димерсол-Г»

Показатель	Значение
Плотность при 15°С, кг/м ³	700
Разгонка по АСТМ, °С:	
н.к.	60
температура выкипания 50% об.	68
температура выкипания 70% об.	80
температура выкипания 95% об.	185
Октановое число:	
ИМ	96
ММ	81
Октановое число смеси 10% об. продукта:	
с 90% риформата	95–100
с 90% алкилата	113
с 90% бензина каталитического крекинга	99

Таблица 2. Октановые числа бензинов процесса «Полинафта», полученных из различного сырья (без гидрирования)

Сырье	Октановое число		Октановый индекс (ИМ +ММ)/2
	ИМ	ММ	
С3 и С4 ККФ	95	82	88,5
С4 ККФ	97	83	90,0
С4 с установки пиролиза:	98	82,5	90,2
рафинат 1	94,5	82,5	88,5
рафинат 2	92-94	79-81	85,5-87,5
Бензин ККФ	96-97	92-93	94-95

Сырье, продукты, основная продукция процессов Димерсола и Полинафта

Продуктом процесса Димерсола является димат на 90 % состоит из изогексенов, имеет октановое число 97 ИМ и отличается большей летучестью по сравнению с алкилбензином.

В продукте процесса *Димерсол* (димейт) преобладают в основном разветвленные алкены, что обеспечивает достаточно высокое октановое число продукта и позволяет использовать его в качестве компонента бензинов. Однако степень разветвленное олигомеров ниже, чем у димеров пропилена, получаемых на силикафосфатных катализаторах. И как высокооктановый компонент бензинов димейт уступает димерам. Поэтому он более предпочтителен для процессов оксосинтеза с получением спиртов или в других процессах нефтехимии.

Продукт димеризации пропилена (димат) имеет высокое октановое число (ИМ 96, ММ 81) и высокие октановые числа смешения. Он никогда не используется самостоятельно, а используется в качестве добавки к товарным бензинам в количествах от 5 до 15 %. Несмотря на то, что димат является чисто олефиновым бензином, он пользуется спросом как высокооктановый компонент, так как позволяет решить проблему дефицита октанового числа в легких фракциях бензина. 5

Продукт димеризации пропилена (димат) имеет высокое октановое число (ИМ 96, ММ 81) и высокие октановые числа смешения. Он никогда не используется самостоятельно, а используется в качестве добавки к товарным бензинам в количествах от 5 до 15 %. Несмотря на то, что димат является чисто олефиновым бензином, он пользуется спросом как высокооктановый компонент, так как позволяет решить проблему дефицита октанового числа в легких фракциях бензина. [5]

Жидкие продукты установки содержат около 15 % бутиленов, а также бензиновую фракцию C₅₊ с октановым числом по моторному методу 79–80, а по исследовательскому методу — 93–94 пункта. Установка «Димерсол Е» производительностью по сырью (24 %

этилена и 6 % пропилена) около 90 тыс. т в год позволяет получать около 30 тыс. т в год фракции C₄₊.

Ниже приведен состав димеров пропилена в процессе Димерсол, %:

4-Метил-1 -пентен	2,0	2-Метил-2-пентен	16,5
2,3-Диметил-1-бутен	4,0	цис-2-Гексен	4,85
цис-4-Метил-2-пентен	5,7	транс-2-Гексен	11,3
транс-4-Метил-2-пентен	31,35	2,3-Диметил-2-бутен	1,9
2-Метил-1 -пентен	4,0	Нонены и более высоко-молекулярные продукты	15,0
1-Гексен.	Следы		
3-Гексены	3,4		

Как видно из приведенных данных, в продуктах преобладают 4-метил-2-пентены и 2-метил-2-пентен. Несколько меньше образуется нормальных гексенов. Такой состав гексеновой фракции обеспечивает достаточно высокое октановое число продуктов синтеза и позволяет использовать их в качестве компонентов моторного топлива.

Итак сырьем является легкий бензин ККФ, различные виды рафината, бутан ККФ, бутан установки пиролиза.

Вывод

В принципе многими авторами доказано, что процессы Полинафта и димерсол существенно не отличаются в своих понятиях, то есть основной целью является получения высокооктанового бензина, используются в основном одни и те же технологические установки.

Принципиальные технологические схемы приведенными многими авторами почти совпадают, где основными элементами служат: реактор, теплообменник, ректификационная колонна.

Список использованной литературы:

1. Лищинер, И.И. Способ олигомеризации низших олефинов в газожидкостной фазе
2. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти
3. Козин, В.Г. Современные технологии производства компонентов моторных топлив.- Казань, 2008.-328с.
4. Большая Энциклопедия нефти и газа
5. Гучигов, М.Ш. Современные технологии производства компонентов моторных топлив, г.Грозный
6. Поконова Ю.В. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты. С.926

Словарь-гlossарий

Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
Олефиновая фракция	составляет около 1 % суммарного выхода (газ и жидкость) и содержит циклопентадиен, изопрен и различные пентены.	olefinic	is about 1 % of the total output (gas and liquid) and contain cyclopentadiene, isoprene, and various pentene.
димеризация	процесс образования нового вещества путём соединения двух структурных элементов (молекул, в том числе белков, или частиц) в комплекс (димер), стабилизируемый слабыми и/или ковалентными связями	dimerization	the process of formation of a new substance by combining two structural elements (molecules, including proteins, or particles) in the complex (dimer), stabilized weak and/or covalent bonds
нейтрализатор	устройство в выхлопной	killer	device in the exhaust system,

	системе, предназначенное для снижения токсичности отработавших газов посредством восстановления оксидов азота и использования полученного кислорода		designed to reduce the toxicity of exhaust gases by reduction of nitrogen oxides and using the obtained oxygen
пиролиз	термическое разложение органических и многих неорганических соединений	pyrolysis reaction	thermal decomposition of organic and inorganic compounds
Рефлюксная емкость	предназначена для приема, хранения и выдачи жидких и газообразных сред при условном давлении в аппарате от 0,6 до 1,6 МПа		designed for reception, storage and distribution of liquid and gaseous media in conventional pressure in the apparatus from 0.6 to 1.6 MPa