

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов
Каталитическая изомеризация
Тухбиев Р.Ф., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.

Цель работы: изучение и рассмотрение вопросов, связанных с получением высококачественного бензина, за счет использования каталитической изомеризации. Проведение различного анализа на основе различных статей, по вопросам связанных с химизмом, принципиальной технологической схемой, технологической частью.

Цель и назначение процесса

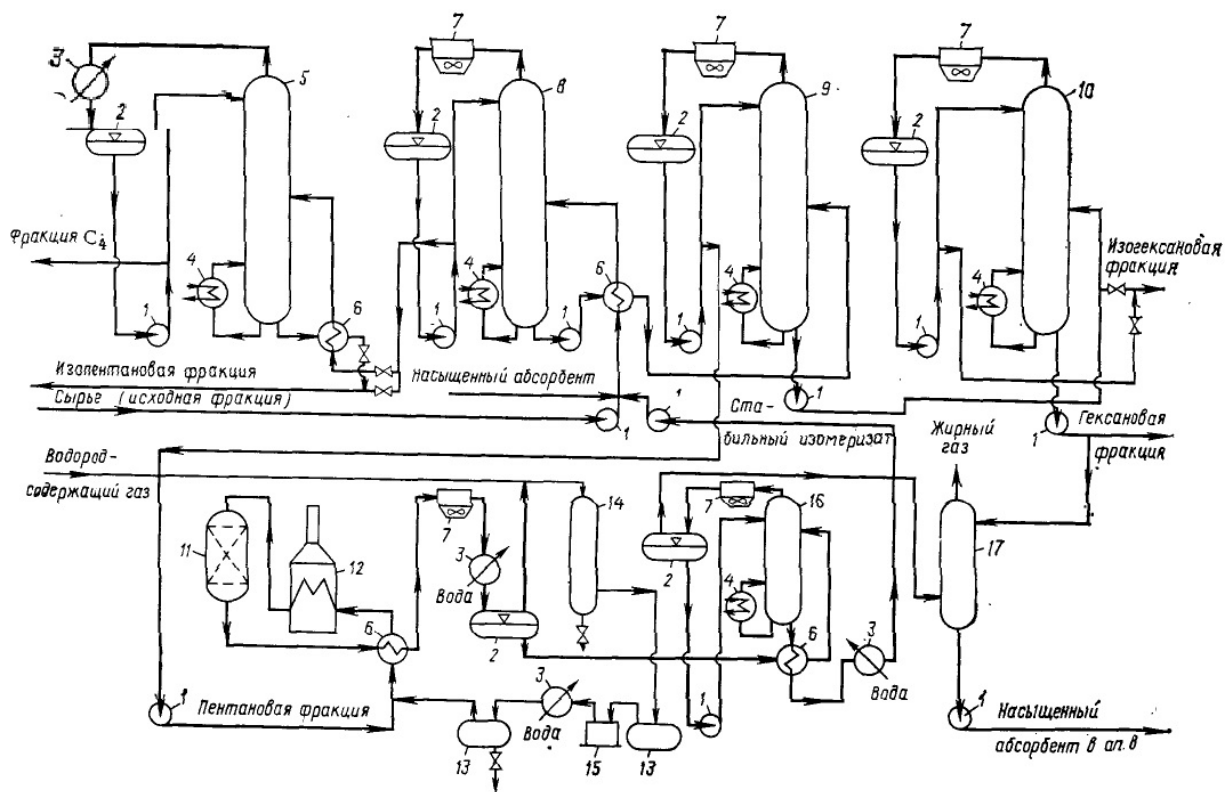
Процесс каталитической изомеризации является одним из главных процессов и предназначен для получения высокооктановых компонентов бензина, а также сырья для нефтехимической промышленности. [1]

Берлин в своей статье говорит о том, что каталитическая изомеризация служит для того чтобы улучшить характеристики бензина для дальнейшей ее переработке.

Принципиальная технологическая схема

Установка изомеризации состоит из двух блоков — ректификации и изомеризации. В блоке ректификации сырье предварительно разделяется на пентановые и гексановые фракции, направляемые на изомеризацию, после которой проводится стабилизация полученного продукта и выделение из него товарных изопентана и изогексана. В блоке изомеризации получают изомеризаты.

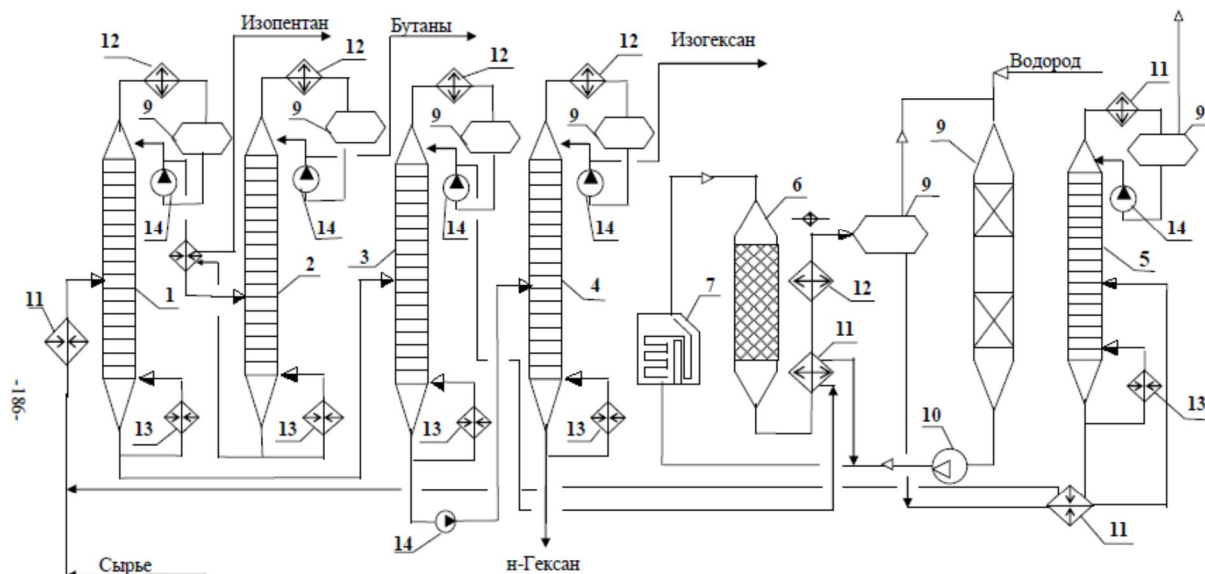
Нурулинна в своей статье предложила использовать другую принципиальную технологическую схему, показанной на рисунке 2 [1]



Технологическая схема установки изомеризации:

- 1 — насосы; 2 — сепараторы; 3 — водяные холодильники; 4 — кипятильники; 5, 8—10, 16 — колонны;
6 — теплообменники; 7 — аппараты воздушного охлаждения; 11 — реактор; 12 — трубчатая печь; 13 — сборники;
14 - адсорбер-осушитель; 15 — компрессор; 17 — абсорбер.

Технологическая схема установки изомеризации фракции НК—62°C, содержащей 27,5% (масс.) изопентана, 44% (масс.) н-пентана и 26,2% (масс.) изогексанов, на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном фтором.



1,2,3,4,5 – ректификационные колонны; 6 – реактор; 7 – печь; 8 – адсорбер; 9 – сепаратор; 10 – компрессор; 11 – теплообменник; 12 – конденсатор-холодильник; 13 – кипятильник; 14 – насос.

Рисунок 1.1 – Технологическая схема установки изомеризации (ПИ-150 В) фракции н.к.-62 °С.

Описание принципиальной технологической схемы

Сырье (смесь исходной фракции и рециркулирующего пентанового изомеризата), а также насыщенный абсорбент из абсорбера 17 поступают на разделение в ректификационную колонну 8. Из колонны 8 сверху отделяется изопентановая фракция, подвергающаяся дальнейшей ректификации в бутановой колонне 5, а нижний продукт колонны 8 поступает в ректификационную пентановую колонну 9. Нижний продукт этой колонны направляется на разделение в изогексановую колонну 10. Отбираемая из колонны 9 сверху пентановая фракция, содержащая около 91% (масс.) н-пентана, смешивается с водородсодержащим газом, нагревается в теплообменнике 6 и далее через змеевики трубчатой печи 12 поступает в реактор изомеризации 11 [2]

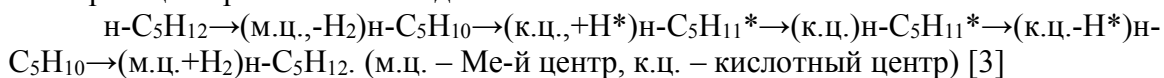
Продукты реакции охлаждаются в теплообменнике 6, холодильниках 7 и 3 и поступают в сепаратор 2. Циркулирующий газ из сепаратора направляется в адсорбер 14, а изомеризат после стабилизации в колонне 16 в смеси с сырьем направляется на ректификацию в колонну 8.

Для подавления кислотной функции катализатора свежий водород и циркулирующий газ предварительно подвергают осушке на цеолитах типа NaA в адсорбере 14.

Теоретические основы.

Реакции изомеризации парафинов – обратимые реакции, которые протекают без изменения объема с небольшим экзотермическим эффектом 6-8 кДж/моль. Поэтому равновесие зависит только от t . Низкие t благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров и получению изомеризата с более высокими октановыми числами. Равновесное содержание при данной t повышается с увеличением числа атомов углерода в атоме н-парафина.

На бифункциональных кат., обладающих дегидридной и кислотной активностями, изомеризация протекает по след схеме:



В начале происходит дегидрирование н-парафина на Me-x центрах кат., образовавшийся олефин на кислотном центре превращается в карбокатион, который легко

изомеризуется, изомерные карбокатионы возвращают протон кислотному центру кат., превращаются в соответствующие олефины, которые затем гидрируются на Me-x центрах кат. Активные центры кат. как Me. так и кислотные в отсутствие водорода быстро закоксуваются. Для подавления побочных реакции крекинга процесс проводится под давлением водорода. В современных бифункциональных кат. изомеризации n-алканов в качестве Me-го компонента используются Pt и Pd, а в качестве носителя кислотного компонента используется фторированный или хлорированный оксид Al. [5]

Алюмоплатиновые фторированные кат. позволяют осуществить изомеризацию в интервале t от 100 до 420. Они бывают низко-, средне- и высокотемпературными.

Основным продуктом установки является изопентановая фракция чистотой 95% (масс.). Октановое число исходного дистиллята после изомеризации пентановой фракции повышается с 79 до 90 (исследовательский метод). В общем случае октановое число легкой фракции можно повысить с помощью изомеризации на 15—20 единиц. [4]

Основное сырье, продукты, основная продукция

Сырьем являются n-бутан, легкие прямогонные фракции НК—62°C, рафинаты каталитического риформинга, n-пентан и n-гексан или их смеси, выделенные при фракционировании газов. Процесс проводят в среде водородсодержащего газа.

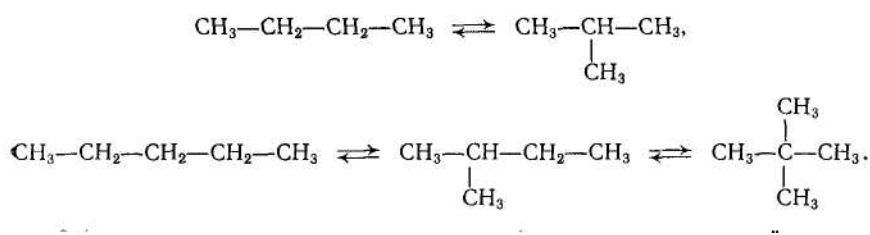
Основными катализаторами являются: катализатор Фриделя—Крафтса, сульфид вольфрама, бифункциональные, цеолитсодержащие с благородными металлами и комплексные. Наиболее распространены в настоящее время бифункциональные катализаторы, содержащие платину или палладий на кислотном носителе (оксид алюминия, цеолит).

Продукты, получаемые в процессе каталитической изомеризации

1. Стабильный изомеризат. Используется как компонент автомобильных бензинов. Октановое число (исследовательский метод), не менее 78 единиц. Давление насыщенных паров не более 11,5 кПа (836 мм.рт.ст.).
2. Отдувочный водородсодержащий газ. Направляется на установки гидроочистки. Содержание водорода 82-87 % объема.
3. Углеводородный газ (сухой газ). Углеводородный состав не более: пропана 20-25 % масс, бутанов 50-65 % масс, пентаны 5 % масс. [6]

Химизм каталитической изомеризации

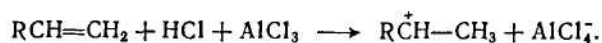
Эти реакции являются обратимыми процессами, при которых устанавливается термодинамическое равновесие между парафинами нормального и изостроения:



Реакция изомеризации протекает по ионному механизму через промежуточное образование карбокатионов. Сначала вследствие крекинга парафина или в результате его дегидрирования получают олефины. Из них на гетерогенном контакте за счет его активных центров, играющих роль доноров протона, образуются карбокатионы:



Для успешного протекания изомеризации в присутствии хлорида алюминия необходим сокатализатор — хлорид водорода, так как карбокатионы образуются только при совместном действии на олефин AlCl_3 и HCl :



Режим проведения процесса каталитической изомеризации Технологический режим

Показатели	Значения показателей
Температура входа в реактор, °С	380 - 450
Давление в реакторном блоке, МПа	3,5
Объёмная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,5
Мольное отношение водород:н-пентан	3:1
Кратность циркуляции ВСГ, нм ³ /м ³ сырья	880
Кратность рециркуляции пентанового изомеризата	1,25

Вывод

В процессе рассмотрения процесса каталитической изомеризации можно сделать определенные выводы.

1 В целом понятие каталитической изомеризации у многих авторов сильно не отличаются, то есть основной целью служит получение высокооктанового бензина

2 Основной продукцией в процессе каталитической изомеризации выступает углеводородный, очищенный газ, стабильный изомеризат

3 Принципиальные технологические схемы по проведению каталитической изомеризации немного отличаются по использованию некоторых элементов в зависимости от выкипающей фракции. Так при температуре фракции начала кипения 62 С основным элементом служит ректификационная колонна, данного элемента нет в простой технологической схеме изомеризации

Список использованной литературы

1. Нуруллина, Н.М. Каталитическая изомеризация парафиновых углеводородов. Н.М. Нуруллина // Федеральное агентство по образованию, Казанский государственный технологический университет. - Казань: КГТУ, 2010. - 34с.
2. <http://proofoil.ru>. Нефтепереработка. Каталитическая изомеризация
2. Конструкторское бюро «Союз»
3. Научно-электронный архив. Органическая химия
4. Кузьмина, Р.И. Изомеризация - процесс получения экологически чистых бензинов
5. Жоров, Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. - 1983. - 304 с.
6. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов, Химия, 1985. - 192с.

Словарь глоссарий

Термин	Обозначение	Термин	Обозначение
Изомеризация	превращение химического соединения в изомер	isomerizing	the transformation of chemical compounds in the isomer
Октановое число	показатель, характеризующий детонационную стойкость топлива (способность топлива противостоять самовоспламенению при сжатии) для двигателей внутреннего сгорания.	knock rating	the index that characterizes the detonation resistance of the fuel (the ability of fuel to resist spontaneous combustion under compression) for internal combustion engines.
катализатор	химическое вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции	catalyst	chemical substance that accelerates a reaction but is not

			included in the composition of the reaction products
кислотность	характеристика активности ионов водорода в растворах и жидкостях	inorganic acidity	characterization of the activity of hydrogen ions in solutions and liquids
компрессор	энергетическая машина или устройство для повышения давления (сжатия) и перемещения газообразных веществ.	compressor	energy machine or device for increasing the pressure (compression) and the displacement of gaseous substances.
кластер	объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определёнными свойствами.	cluster	the Union of several homogeneous elements, which can be regarded as an independent unit with certain characteristics.
гидроизомеризация	Процесс основан на том, что бензол преимущественно превращается не в циклогексан (ЦГ), а в метилциклопентан (МЦП), октановое число которого существенно выше.	hydroisomerization	The process is based on the fact that benzene primarily turns not in cyclohexane (CG), and in Methylcyclopentane (MMP), an octane rating significantly higher.