

УДК 66.011

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

Е.И. Литвак, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев

Томский политехнический университет

E-mail: litvak_egor@mail.ru

С использованием компьютерной моделирующей системы «Изомер» исследовано влияние структуры химико-технологической системы на эффективность процесса изомеризации пентан-гексановой фракции. Показано, что рециркуляция нормальных и малоразветвленных парафинов, а также выделение из сырья изопентана приводит к существенному повышению октанового числа продукта. При сопоставлении различных схем процесса изомеризации установлено, что оптимальной по принятому критерию является схема с деизопентанизацией сырья и рециркуляцией n - C_5 и n - C_6 .

Ключевые слова:

Изомеризация, пентан-гексановая фракция, компьютерная моделирующая система, рециркуляция, октановое число.

Key words:

Isomerization, pentane-hexane fraction, computer modeling system, recirculation, octane number.

В связи с переходом отечественной нефтеперерабатывающей промышленности на выпуск автомобильных бензинов, соответствующих стандартам «Евро-3» и «Евро-4», актуальной задачей становится снижение содержания ароматических углеводородов и, в особенности, бензола в моторном топливе при одновременном сохранении значения октанового числа. Как известно, традиционно базовым процессом переработки прямогонных бензинов в России остается каталитический риформинг, продукты которого являются основным источником ароматики. Согласно требованиям «Евро-4» суммарное содержание ароматических углеводородов не должно превышать 35 об. %, а содержание бензола – 1 об. %. Каталитическая изомеризация легких парафинов позволяет получать высокооктановый компонент автомобильного бензина с минимальным содержанием ароматики.

Октановое число изомеризата наряду с другими факторами определяется выбором технологиче-

ской схемы процесса. С целью повышения глубины изомеризации применяют различные схемы рециркуляции непревращенных нормальных парафиновых углеводородов или другие методы концентрирования изопарафиновых углеводородов в продуктах реакции. Наибольшее распространение получили следующие схемы изомеризации [1–4].

Схема 1. «Однопроходная» схема представлена на рис. 1.

Схема 2. Схема с деизопентановой колонной (ДИП), рис. 2. В этой схеме перед изомеризацией с помощью колонны деизопентанизации выделяют из сырья высокооктановый изопентан, который далее смешивается с изомеризатом.

Схема 3. Схема с деизопентановой и пентановой колоннами (ПК), рис. 3. В этой схеме пентановая колонна расположена после блока изомеризации. В верхней части колонны выделяются изопентан и непрореагировавший n -пентан, которые возвращаются в колонну деизопентанизации, где изопен-

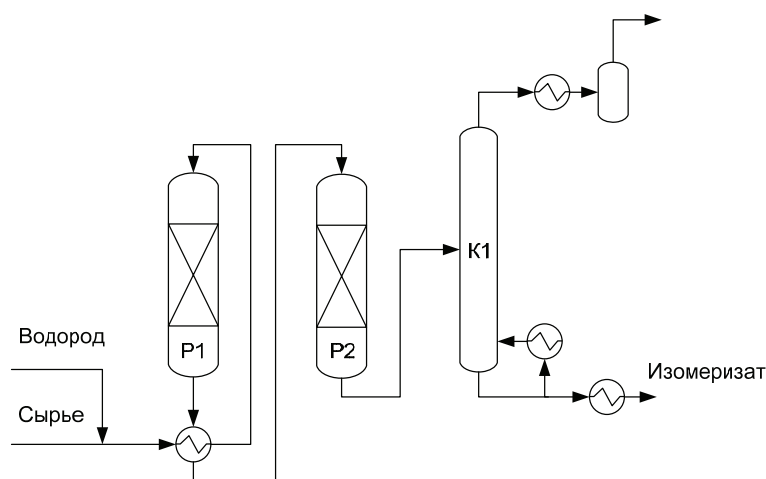


Рис. 1. «Однопроходная» схема изомеризации: P1, P2 – реакторы изомеризации; K1 – стабилизационная колонна

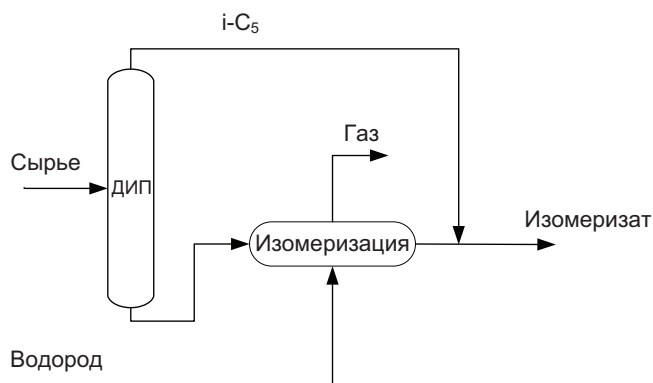


Рис. 2. Схема изомеризации с деизопентановой колонной

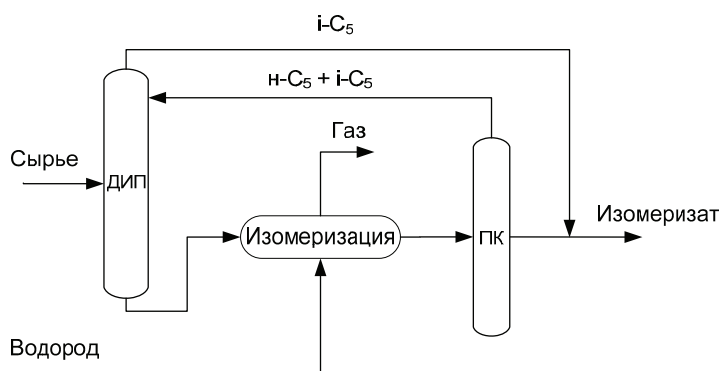


Рис. 3. Схема изомеризации с деизопентановой и пентановой колоннами

тан отделяют как компонент изомеризата, а н-пентан возвращают в реакторы изомеризации.

Схема 4. Схема с колонной деизогексанизации (ДИГ), рис. 4. В этой схеме после блока изомеризации расположена деизогексановая колонна. В верхнем погоне высокооктановые низкокипящие изогексаны (диметилбутаны – ДМБ) выделяются вместе с пентанами. Этот погон объединяется с нижним погоном колонны, состоящим из метилциклопентана (МЦП), циклогексана (ЦГ) и парафинов $n-C_{7+}$, и образует конечный изомеризат. Боквой погон выводят из середины нижней части колонны, где максимальная концентрация низкооктановых компонентов, таких как метилпентаны

(МП) и непроконвертированный гексан, и возвращают в реакторы изомеризации [3].

Схема 5. Схема с колонной ДИП и рециркуляцией $n-C_5$, $n-C_6$ на молекулярных ситах, рис. 5. С целью повышения степени превращения $n-C_5$ и конверсии всех нормальных парафинов применяется вариант предварительного выделения $i-C_5$ из сырья изомеризации и рециркуляции непрореагировавших $n-C_5$, $n-C_6$ на молекулярных ситах. В качестве десорбента используется $i-C_5$ (процесс Ipsorb) [1, 4].

Схема 6. Процесс Nexorb фирмы Axens (рис. 6). Для того, чтобы получить изомеризат с октановым числом свыше 90 пунктов, требуется конвертиро-

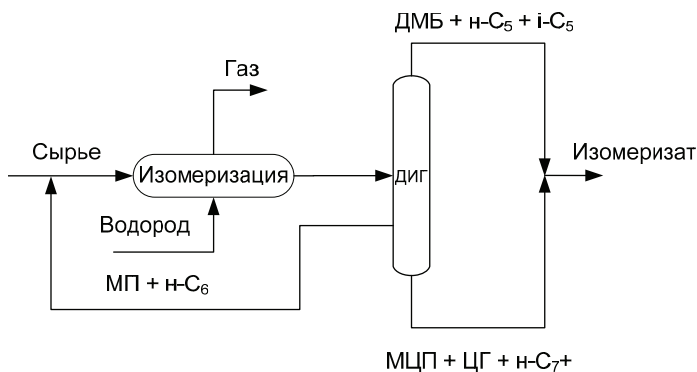


Рис. 4. Схема изомеризации с колонной деизогексанизации

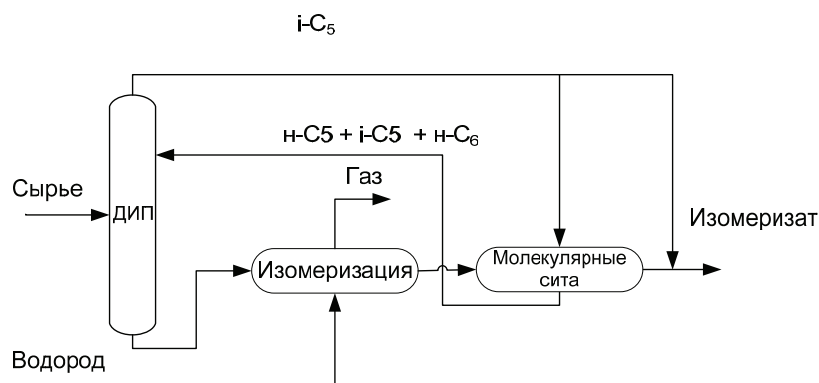


Рис. 5. Схема с колонной ДИП и рециркуляцией $n\text{-C}_5$ и $n\text{-C}_6$ на молекулярных ситах

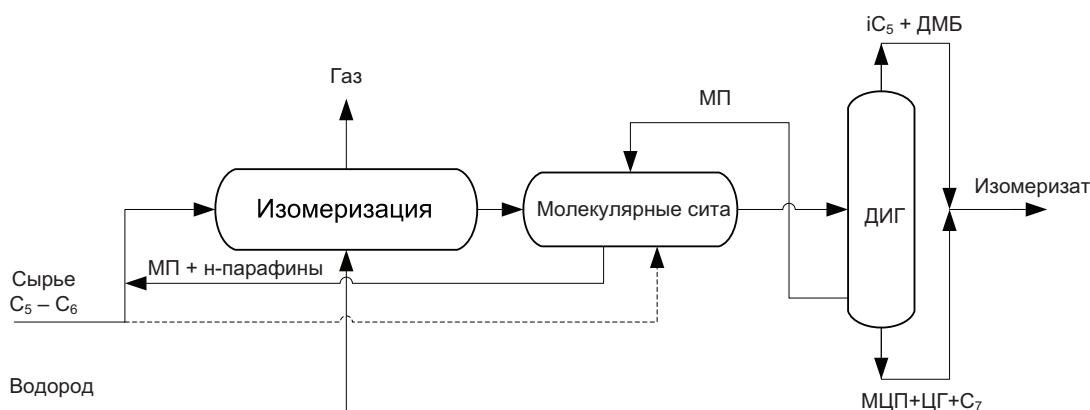


Рис. 6. Схема процесса Hexorb

вать метилпентаны в диметилбутаны, что может быть достигнуто полной конверсией нормальных и малоразветвленных парафинов при включении в схему после реакционной секции процесса сепарации Hexorb. Это позволяет получить изомеризат с октановым числом, превышающим 90 пунктов (обычно 91...92) на сырье $C_5:C_6 = 0,65$.

Процесс изомеризации Hexorb объединяет циклическую систему адсорбции на молекулярных ситах с последующей колонной деизогексанизации (ДИГ), которая разделяет сырой изомеризат из секции адсорбции на верхний погон, содержащий изопентан и диметилбутаны, боковой погон, содержащий метилпентаны, и нижний погон, содержащий нафтен C_6 и углеводороды C_{7+} , который выводится с установки. Боковой погон, обогащенный метилпентанами, рециркулируется в секцию изомеризации. Одновременно он используется в качестве третьего потока при десорбции нормальных парафинов с молекулярных сит. Этот поток действует аналогично потоку изопентана в процессе Ipsorb [1, 4].

В данном исследовании рассмотрены схемы с:

- колонной деизогексанизации, рис. 4;
- рециркуляцией n -гексана, метилпентанов и n -пентана, рис. 7;
- колонной деизопентанизации и рециркуляцией n -гексана и n -пентана, рис. 5.

Расчеты проводились с использованием компьютерной моделирующей системы «Изомер» [5–7].

Условия проведения процесса изомеризации на катализаторе СИ-2 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Технологические условия проведения процесса изомеризации

Параметр	Значение
Температура в реакторе 1, °C	133
Температура в реакторе 2, °C	146
Температура в реакторе 3, °C	156
Давление, МПа	2,6
Расход сырья, м³/ч	90
Расход водородсодержащего газа, м³/ч	24957

В табл. 2 представлены состав «свежего» сырья, а также расчетные и экспериментальные значения состава продукта процесса изомеризации для однократной схемы (на примере установки Л-35-11/300).

Расчетное и экспериментальное значение октанового числа изомеризата по исследовательскому методу (и.м.) составляет 79,9 и 80,4 пунктов соответственно.

В результате расчетов с использованием компьютерной моделирующей системы «Изомер» были получены составы изомеризата для трех вариантов схем с рециклом, табл. 3.

Таблица 2. Состав «свежего» сырья и продукта процесса изомеризации

Компонент	Состав, мас. %		
	Сырье	Продукт	
		Расчет	Эксперимент
Этан	–	0,13	–
Пропан	–	0,65	0,12
Н-бутан	0,30	0,39	0,62
Изобутан	–	0,09	0,98
Н-пентан	32,23	15,24	14,81
Изопентан	13,00	30,82	33,96
Н-гексан	17,04	6,01	5,49
2-метилпентан	14,41	15,16	13,81
3-метилпентан	8,13	7,82	7,91
2,2-диметилбутан	0,44	11,32	10,70
2,3-диметилбутан	1,44	4,26	4,04
Н-гептан	0,01	0,01	0,03
Сумма i-C ₇	0,18	0,13	0,10
Циклопентан	4,08	3,07	2,82
Метилциклопентан	6,51	3,17	2,65
Метилгексан	0,80	1,45	1,79
Бензол	1,35	0,22	–
Диметилциклопентан	0,07	0,07	0,15

Таблица 3. Состав изомеризата в схемах с рециклом: 1) н-гексана и метилпентанов (схема с колонной ДИГ); 2) н-гексана, метилпентанов и н-пентана; 3) н-гексана и н-пентана и предварительной деизопентанизацией сырья

Компонент	Состав изомеризата, мас. %		
	1	2	3
Этан	0,21	0,27	0,13
Пропан	1,37	1,49	0,68
Н-бутан	0,47	0,55	0,46
Изобутан	0,21	0,23	0,10
Н-пентан	16,98	–	–
Изопентан	37,03	51,13	45,97
Н-гексан	–	–	–
2-метилпентан	–	–	17,85
3-метилпентан	–	–	9,12
2,2-диметилбутан	24,72	25,91	12,53
2,3-диметилбутан	9,32	9,74	4,81
Н-гептан	0,02	0,02	0,01
Сумма i-C ₇	0,21	0,25	0,13
Циклопентан	3,56	3,94	3,12
Метилциклопентан	3,85	4,22	3,28
Метилгексан	1,71	1,87	1,47
Бензол	0,23	0,25	0,24
Диметилциклопентан	0,11	0,13	0,07

В табл. 4 проводится сравнение различных схем процесса изомеризации. Поскольку применение схем с рециркуляцией малоразветвленных парафинов приводит с одной стороны к росту октанового числа изомеризата, а с другой – к снижению производительности установок, то был введен показа-

тель $\Delta\text{ОЧ}$ – прирост октанотонн, учитывающий производительность установки и октановое число продукта и «свежего» сырья:

$$\Delta\text{ОЧ} = \frac{(\text{ОЧ}_2 - \text{ОЧ}_1) \cdot G}{100},$$

где ОЧ_2 и ОЧ_1 – октановое число изомеризата и «свежего» сырья; G – относительная производительность установки.

Таблица 4. Сравнение технологических схем процесса изомеризации: 1) однопроводная схема; 2) с рециклом н-гексана и метилпентанов (схема с колонной ДИГ); 3) с рециклом н-гексана, метилпентанов и н-пентана; 4) с предварительной деизопентанизацией сырья и рециклом н-гексана и н-пентана

Показатель	1	2	3	4
Октановое число по и.м.	79,9	88,8	94,0	88,0
Содержание изопарафинов в изомеризате, мас. %	46,6	71,4	87,2	63,5
Производительность, %	100	62	58	82
Соотношение расходов рециркулята и «свежего» сырья	–	0,6	0,7	0,3
$\Delta\text{ОЧ}$, октанотонн	13,3	13,8	15,9	17,6

Октановое число изомеризата по исследовательскому методу для схемы с рециклом н-гексана и метилпентанов (схема с колонной ДИГ) составляет 88,8 пунктов. Однако, необходимо отметить, что в рассмотренном случае предполагалось полное отделение гексана и метилпентанов в колонне деизогексанализации, очевидно, что на практике такой четкости разделения не наблюдается. Расчеты показывают, что в данном случае массовый расход свежего сырья снижается на 38 %, таким образом, соотношение расхода рецикла к «свежему» сырью составляет 0,61.

В случае применения схемы с рециклом н-гексана, метилпентанов и н-пентана изомеризат имеет октановое число 94,0 пункта, что является несколько завышенным результатом, поскольку на практике полного выделения из продукта н-гексана, метилпентанов и н-пентана не происходит. Соотношение массовых расходов рециркулята и «свежего» сырья составляет 0,72. Расход свежего сырья снижается на 42 %.

Наконец, при использовании схемы с предварительной деизопентанизацией сырья и рециклом н-гексана и н-пентана октановое число продукта составляет 88,0 пункта. Расход «свежего» сырья по результатам расчетов снижается на 18 %, а соотношение расходов рециркулята и «свежего» сырья составляет 0,35.

Выводы

1. С использованием компьютерной моделирующей системы «Изомер» исследовано влияние структуры химико-технологической системы на эффективность процесса изомеризации пентан-гексановой фракции.

2. Показано, что наибольшее октановое число достигается у изомеризата, полученного при использовании схемы с рециркуляцией н-гексана, метилпентанов и н-пентана. При полном выделении из продукта н-гексана, метилпентанов и н-пентана октановое число по исследовательскому методу составляет 94,0 пункта. Прирост октанотонн — 15,9.
3. При применении схемы с рециркуляцией непревращенных метилпентанов и н-гексана полученный изомеризат согласно расчетам должен иметь октановое число 88,8 пункта (при полном выделении н-гексана и метилпентанов). Прирост октанотонн составляет 13,8.
4. Применение схемы с предварительной деизопентанизацией сырья и рециркуляцией н-гексана и н-пентана в соответствии с расчетами позволит получать изомеризат с октановым числом 88,0 пункта (при полном выделении из сырья изопентана и н-гексана и н-пентана из продукта). Прирост октанотонн достигает максимального значения среди анализируемых схем — 17,6.
5. При использовании однократной схемы октановое число изомеризата по исследовательскому методу должно составить 79,9 пунктов, а прирост октанотонн — 13,3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. — 2-е изд., перераб. и доп. — СПб.: Химиздат, 2009. — 368 с.
2. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых / под ред. С.А. Ахметова. — СПб.: Недра, 2009. — 828 с.
3. Буй Чонг Хан, Нгуен Ван Ты, Ахметов А.Ф. Сравнительный анализ различных схем изомеризации пентан-гексановой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. — № 2. — С. 22–25.
4. Домерг Б., Ватрипов Л. Передовые решения для процессов изомеризации легких парафинов // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2003. — № 7. — С. 3–9.
5. Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Дуброва Т.В. Формализованный механизм превращений углеводородов пентан-гексановой фракции на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов изомеризации // Известия Томского политехнического университета. — 2008. — Т. 312. — № 3. — С. 34–37.
6. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Чеканцев Н.В., Гынгазова М.С. Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов риформинга и изомеризации бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. — № 10. — С. 27–31.
7. Кравцов А.В., Белый А.С., Иванчина Э.Д., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Костенко А.В., Шарова Е.С., Чеканцев Н.В. Оптимизация внутренних устройств реакторов риформинга и изомеризации с радиальным направлением движения сырья методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2009. — № 3. — С. 36–44.

Поступила 12.02.2010 г.