

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

В феврале 2008 года в России утвержден специальный технический регламент «О требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам», в котором устанавливаются сроки производства автомобильных бензинов экологических классов Евро-2, 3, 4, 5. В частности, с 1 января 2012 года необходимо перейти на выпуск автомобильного бензина класса Евро-4 с содержанием ароматических углеводородов до 35%, в том числе бензола до 1%. В настоящее время в США уже введены ограничения на содержание бензола до 0,96% об., а с 1 января 2011 года вступают в силу нормативные требования Mobile Source Air Toxics (MSAT II), которые ограничивают содержание бензола в бензине до 0,62% об.

Уже сейчас российские НПЗ столкнулись с дефицитом октана, т.к. для «разбавления» риформатов (являющихся базовым компонентом высокооктановых бензинов) до содержания бензола до 1% и менее, нет достаточного количества неароматических высокооктановых компонентов.

Один из эффективных способов решения этой проблемы — развитие процесса изомеризации, позволяющего получать товарный бензин, соответствующий действующим и перспективным требованиям к топливам, и обеспечивающего необходимую гибкость производства.

В настоящее время разработано три типа промышленных процессов изомеризации:

- высокотемпературная изомеризация (360–440°C) на алюмоплатиновых фторированных катализаторах;
- среднетемпературная изомеризация (250–300°C) на цеолитных катализаторах;
- низкотемпературная изомеризация на оксиде алюми-

ния, промотированном хлором (120–180°C) и на сульфатированных оксидах металлов (180–210°C).

Цеолитные катализаторы наименее активны и используются при более высоких температурах по сравнению с катализаторами других типов, и как следствие — низкие октановые числа изомеризата. Однако они обладают высокой устойчивостью к отравляю-

щим примесям в сырье и способностью к полной регенерации в реакторе установки (см. «Схема процесса изомеризации на цеолитных катализаторах»).

Основными лицензиарами процессов изомеризации на цеолитных катализаторах за рубежом являются UOP (HS-10), Axens (IP-632), S d Chemie (Hysopar); в России — ОАО «НПП Нефтехим» (СИ-1, технология Изомалк-1),

Показатели процессов изомеризации UOP, Axens, S d Chemie и ОАО «НПП Нефтехим» (сырье с ИОЧ = 70-73)

Показатель	Pt/цеолит				Pt/хлорированный Al ₂ O ₃		Pt/ZrO ₂ -SO ₄	
	UOP Zeolitic Process	Axens	CKS Süd Chemie CKS ISOM	ОАО «НПП Нефтехим» Изомалк-1	UOP Penex	Axens	UOP Par-Isom	ОАО «НПП Нефтехим» Изомалк-2
	HS-10	IP-632	Hysopar	СИ-1	I-8 Plus, I-82, I-84	IS 614 A (ATIS-2L)2	PI-242	СИ-2
Температура, °C	260-280	250-270	240-280	250-270	120-180	120-180 (110-170)	140-190	120-160
Давление, МПа	1,5-3,0	1,5-3,0	3-3,2	2,5	3,0-4,0	2	3,2	2,5-2,8
Объемная скорость, ч ⁻¹	2	1-2	2	2	1,5	2	2,5	2,5-3,5
Мольное соотношение H ₂ :СН	4:1	(3-4):1	1,6:1 ³	-	(0,3-0,5):1	<1	2:1	(1,5-2,5):1
Компрессор	Необходим			Отсутствует			Необходим	
Подача хлора и щелочная очистка	Отсутствует			Необходима			Отсутствует	
Печь	Необходима			Отсутствует			Отсутствует	
Осушка сырья	Отсутствует			Необходима			Отсутствует	
Примеси:								
- H ₂ O, ppm	50 (200)1	50 (200)1	≤ 200	10-20 мг/м ³	0,1	0,1	≤20	≤20
- азот, ppm	1	1	-	-	0,1	0,1	1	1-2
- сера, ppm	50 (100)1	50 (100)1	100 (200)1	≤1	0,1-0,5	0,1-0,5	1-5	2-5 (50)1
- бензол, % масс.	5 (15)1	5 (15)1	-	-	≤1	≤1	≤10	≤10
- C ₇₊ , % масс.	2-3	2-3	-	-	<1	<1	≤5	≤5
Межрегенерационный период (срок службы)		2-3 года (10 лет)			-	IS 614 A - способен к регенерации	2-3 года, с предгидроочисткой (8-10 лет)	
Октановое число, пункты (ИМ)								
- за проход	78-80	80	78-80	80	83-86	83 (84-85)	81-83	82-84
- с ДИП (ДИП и ДП)4	-	82	80-83	-	-	84 (85-86)	-	85-864
- с ДИГ	-	86	-	82-85	87-90 (Penex /DIH)	88 (89-90)	86-87 (Par-	87-89
- с ДИП и ДИГ	-	-	-	-	90-93 (DIP-Penex /DIH)	-	Isom /DIH)	89-90
- с ДИП, ДИГ и ДП	-	-	-	-	-	-	-	91-92
- с рециклм n-C ₅ , n-C ₆ на молекулярных ситах	87-90 (ТП)	88 Ipsorb 90 Hexorb5	-	-	-	90 (90-91) Ipsorb 92 (92-93) Hexorb5	-	91-92
Выход изомеризата, % об.	97-98	-	98,1	-	≥ 99	-	≥97	97-98
изо-C ₅ /ΣC ₅ , % масс.		53-62				70-78	68-72	70-75
2,2-ДМБ/ΣC ₆ , % масс.	10-16				30-36		20-27	28-34

¹ - в течение непродолжительного времени; ² - в скобках данные для катализатора ATIS-2L; ³ - по данным Ангарского НПЗ;

⁴ - данные для схемы с рециклм C₅ (ДИП и ДП); ⁵ - процесс с рециклм C₅, C₆ и метилпентанов

ООО Научно-производственная фирма «Олкат» (СИП-2А), ОАО «ВНИИНефтехим» (ИПМ-02).

Среди цеолитных катализаторов следует выделить катализатор Hysopar, который значительно превосходит все другие катализаторы по устойчивости к действию ядов в сырье.

Катализаторы на основе хлорированной окиси алюминия наиболее активны и обеспечивают самый высокий выход и октановое число изомеризата.

Существенными недостатками их использования являются высокая чувствительность к каталитическим ядам и проблемы при регенерации (см. «Схема процесса изомеризации на хлорированных катализаторах»).

Основными лицензиарами этого процесса за рубежом являются UOP и Axens. Катализатор первого поколения у UOP, I-8, впоследствии был усовершенствован в более активный катализатор марки I-80. Последними разработками

компании UOP являются высокоэффективные катализаторы I-8 Plus, I-82, I-84 для процесса Penex и катализаторы I-122, I-124, используемые в процессе Butamer (процесс изомеризации n-бутана с целью получения сырья алкилирования — изобутана). При разработке новых катализаторов UOP ставит цель уменьшить содержание в них платины, не теряя активности, тем самым, значительно снизить эксплуатационные расходы, что является нема-

Действующие установки изомеризации на нефтеперерабатывающих предприятиях России

НПЗ	Год пуска (реконструкция)	Мощность, тыс. т/г	Процесс	Катализатор	Параметры процесса	ИОЧ изомеризата	Выход изомеризата χ , ГИП ¹ , ГИГ ² , % масс.	Примечание
Ново-Уфимский НПЗ	1997 (2003)	500	Axens	IP-632 Pt/цеолит	—	—	—	Схема «за проход», планируется дроборудование блоком ДИГ, имеется блок подготовки широкой бензиновой фракции. Сырье — прямогонная и реформированная фракция н.к.-85°C
ЗАО «Рязанская НПК»	1999 (2005)	450	Изомалк-2	СИ-2 Pt/ZrO ₂ -SO ₄	T = 130 °C P = 2,8–2,9 МПа КЦВСГ = 560 нм ³ /м ³	83–84	χ = 98 ГИП = 72–74 ГИГ = 30–32	Схема «за проход». До реконструкции установка работала на катализаторе СИ-1 с производительностью 300 тыс. т/г
Комсомольский НПЗ	2002	100	Axens	IS 614 A Pt/Cl Al ₂ O ₃	T = 130–140 °C P = 3–3,5 МПа	86–88	χ = 97,2 ГИП = 69 ГИГ = 29	Схема с ДИП и ДИГ. Сырье — н.к.-85°C, с содержанием влаги <1 ppm, серы <0,5 ppm
ОАО «Уфанефтехим»	2003	400	Изомалк-2	СИ-2 Pt/ZrO ₂ -SO ₄	T = 170–180 °C P = 3 МПа КЦВСГ = 700–800 нм ³ /м ³	81–82	χ = 98 ГИП = 69–70 ГИГ = 18 – 22	Схема «за проход». Сырье — н.к.-70°C
Уфимский НПЗ	2003 (2008)	380	Изомалк-2	СИ-2 Pt/ZrO ₂ -SO ₄	—	—	—	Схема с ДИГ. Реконструкция заключалась в замене среднетемпературного катализатора ИПМ-02 на катализатор СИ-2
Хабаровский НПЗ	2004	108	CKS ISOM	Hysopar Pt/цеолит	—	—	—	—
Новокуйбышевский НПЗ	2004	200	CKS ISOM	Hysopar Pt/цеолит	—	—	—	—
Киришинефтеоргсинтез	2005	450	Изомалк-2	СИ-2 Pt/ZrO ₂ -SO ₄	T = 127–130 °C P = 2,8–3,2 МПа КЦВСГ = 600–700 нм ³ /м ³	85	χ = 98 ГИП = 72–75 ГИГ = 30–31	Схема «за проход», катализатор загружен в 3 реактора
ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез	2006	440	Par-Isom	LPI-100 Pt/ZrO ₂ -SO ₄	T = 165–175 °C КЦВСГ = 1100–1200 нм ³ /м ³	80–82	—	Схема «за проход». Сырье — н.к.-85°C
ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез	2007	470	Penex-DIH	I-82 Pt/Cl Al ₂ O ₃	—	—	—	—
Ачинский НПЗ	2007	300	Penex	I-82 Pt/Cl Al ₂ O ₃	T = 132–179 °C P = 2,9–3,2 МПа КЦВСГ = 300 нм ³ /м ³	86–87	χ = 99 ГИП = 61–63 ГИГ = 36	Сырье проходит блок гидроочистки, не подвергается гидрированию. ИОЧ сырья = 70
ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка	2008	385	Penex-DIH	I-82 Pt/Cl Al ₂ O ₃	—	—	χ = 92	Сырье — головная фракция реформата с ИОЧ = 78,9, содержание бензола в сырье 16,3%. Сырье проходит блок гидрирования бензола

¹ ГИП — глубина изомеризации пентанов, изо-C₅/ΣC₅;

² ГИП — глубина изомеризации гексанов, 2,2-ДМБ/ΣC₆

ловажным для современной нефтепереработки.

Катализатор IS-614A — это одна из первых разработок фирмы Axens; впоследствии на его базе был создан более совершенный катализатор ATIS-2L — продукт

совместной работы с фирмой Akzo Nobel. ATIS-2L отличается более высокой активностью (октановое число изомеризата выше на один пункт), более низкой насыпной плотностью (загрузка катализатора снижается на 22%),

меньшим на 10% содержанием платины.

В России лицензиарами данного процесса являются ООО «Научно-производственная фирма «Олкат» (НИП-ЗА), ОАО «ВНИИ-Нефтехим» (ИП-05).

Планируемые проекты строительства установок изомеризации нефтеперерабатывающих предприятий России

НПЗ	Год пуска	Мощность, тыс.т/г	Процесс	Катализатор	ИОЧ изомеризата	Вариант схемы
ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка	2009	120	Par-Isom	PI-242	86–87	с ДИП
Ангарский НПЗ	2010	280	CKS ISOM	Hysopar Pt/цеолит	86	с ДИП
Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез	2010	680	Изомалк-2	СИ-2	90	с ДИП и ДИГ
Омский НПЗ	2010	800	Изомалк-2	СИ-2 Pt/ZrO ₂ -SO ₄	91–92	с ДИП, ДИГ и ДП
Саратовский НПЗ	2010	300	Изомалк-2	СИ-2	91–92	с ДИП, ДИГ и ДП
Орскнефтеоргсинтез	2010	300	Изомалк-2	СИ-2	80–82	«за проход»
Сызранский НПЗ	2011	300	Axens	ATIS-2L	89–90	с ДИП и ДИГ
Туапсинский НПЗ	2012	800	Par-Isom	PI-242	–	–

Катализаторы, содержащие сульфатированные оксиды металлов, в последние годы пользуются повышенным интересом, так как они сочетают в себе основные достоинства среднетемпературных и низкотемпературных катализаторов: активны и устойчивы к действию каталитических ядов, способны к регенерации. Единственным недостатком, так же как и для цеолитных катализаторов, является необходимость в компрессоре для подачи циркулирующего ВСГ.

Основными разработчиками катализаторов, содержащих сульфатированный оксид циркония, являются UOP (технология Par-Isom на катализаторах LPI-100 и PI-242) и ОАО «НПП Нефтехим» (технология Изомалк-2 на катализаторе СИ-2).

Катализатор СИ-2 по активности превышает PI-242 и отличается уникальной сероустойчивостью: процесс, при необходимости, можно проводить без предварительной гидроочистки сырья. В этом случае октановое число изомеризата снижается на два пункта, но общий срок службы (8–10 лет) не меняется, а межрегенерационный период составляет не менее 12 месяцев. Сырье может содержать значительное количество бензола, который эффективно гидрируется на катализаторе. По лицензии ОАО «НПП Нефтехим» катализатор СИ-2 производится в ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) и в ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

Более высокие активность и селективность в реакции изомеризации n-алканов, по сравнению с катализатором на сульфатиро-

ванном оксиде циркония, проявил катализатор Pt/WO₃-ZrO₂, разработанный в университете г. Хокайдо (Япония). Превосходство данного типа катализатора объясняется быстрой поверхностной диффузией атомов водорода, которые на льюисовских кислотных центрах превращаются в протоны и гидриды, тем самым увеличивая активность и селективность катализатора.

Технологические схемы

При минимальных инвестициях в реализацию процесса изомеризации может быть использована экономически эффективная схема без рециркуляции «за проход».

Схема с колонной деизопентанизации (ДИП) перед реакторным блоком позволяет получить большие значения ОЧ изомеризата, увеличить степень конверсии n-пентанов и одновременно уменьшить нагрузку на реактор. Технология применима при содержании изопентанов в сырье более 13–15%.

Схема с колонной деизогексанализации (ДИГ) после реакто-

ра изомеризации — наиболее простой способ получения изомеризата с более высоким ОЧ. При этом непрореагировавшие низкооктановые компоненты (метилциклопентан и n-гексан) рециркулируются в реактор. Однако данная схема позволяет увеличить конверсию гексанов, но не повышает содержание изопентанов в продукте. Схема процесса может включать обе колонны деизопентанизации и деизогексанализации (с ДИП и ДИГ).

Схема с рециклом n-пентана (с ДИП и ДП) требует дооборудования колонны депентанизации изомеризата после реакторного блока и колонны деизопентанизации перед реактором.

Схемы с рециклом n-пентана и n-гексана. Для полной конверсии всех парафинов нормального строения (не только n-C₆, но и n-C₅) в изомеры необходима их полная рециркуляция, которую можно реализовать с помощью серии ректификационных колонн (с ДИП, ДИГ и ДП) либо с помощью адсорбции на молекулярных ситах.

Метод адсорбции на молекулярных ситах (в жидкой или паро-

Схема процесса изомеризации на цеолитных катализаторах

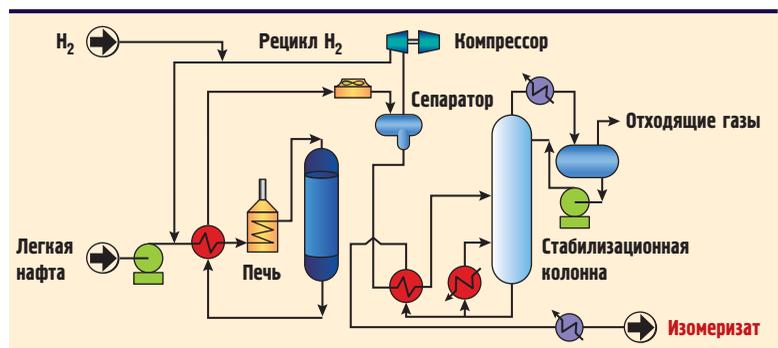


Схема процесса изомеризации на хлорированных катализаторах

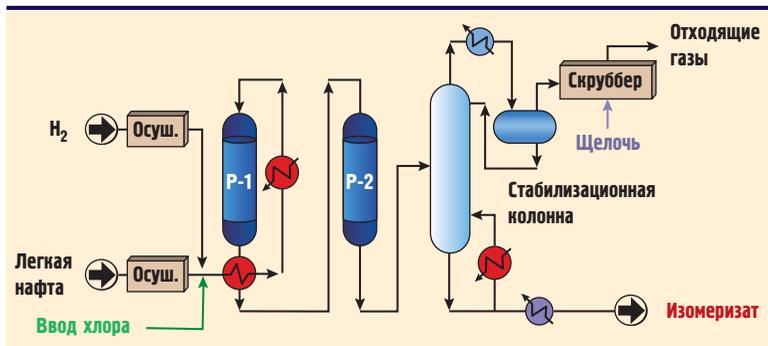
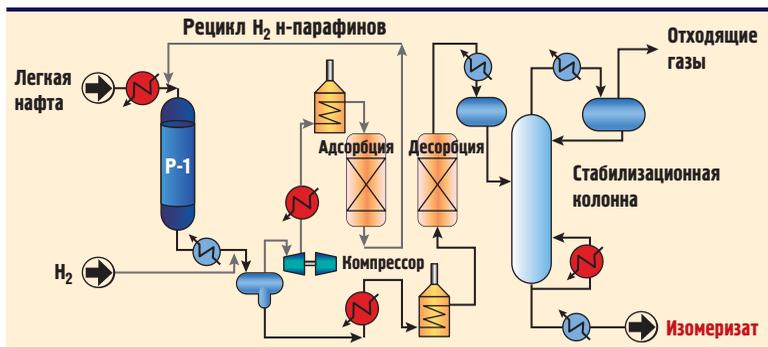
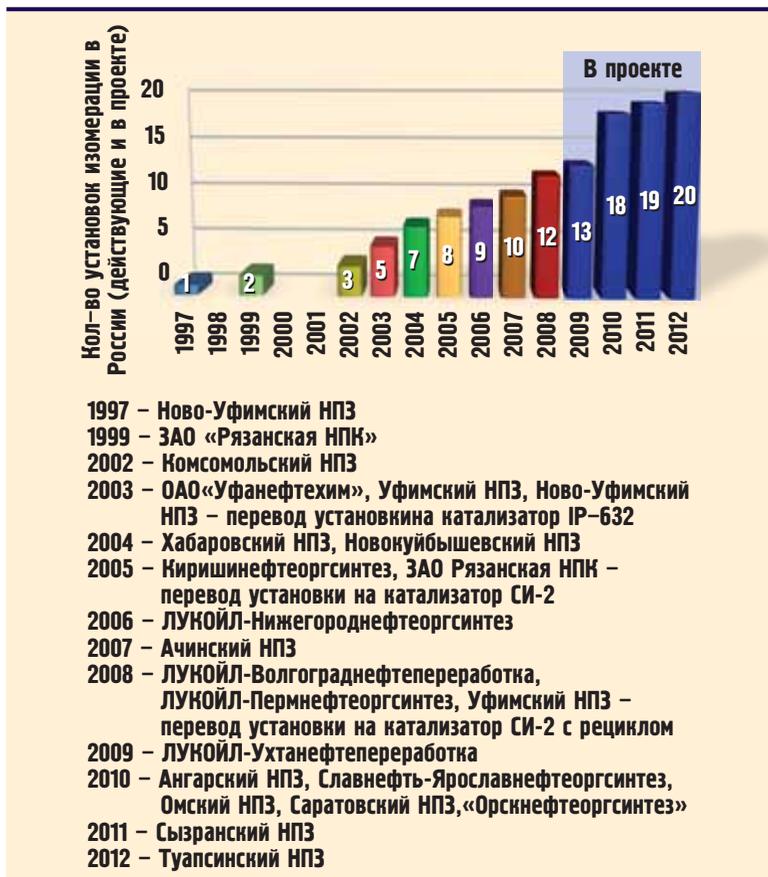


Схема процесса TIP



Развитие процесса изомеризации в России



вой фазе) основан на способности пор определенного размера селективно адсорбировать молекулы н-парафинов. Следующая стадия — десорбция н-парафинов из пор и их рецикл к исходному сырью. Этапы адсорбции и десорбции повторяются циклически или псевдонепрерывно.

Компания Axens предлагает два запатентованных процесса изомеризации на молекулярных ситах: Ipsorb и Hexorb. Компания UOP предлагает процессы с системами адсорбции на молекулярных ситах, как в паровой (Penex/Iso Siv), так и в жидкой фазе (Penex/Molex), а также адсорбционное разделение непрореагировавших н-парафинов от изомеров и деизогексанизацию Penex/DIH/PSA.

Фирма UOP предлагает запатентованный процесс изомеризации на цеолитных катализаторах Total Isomerization Process (TIP) (см. «Схема процесса TIP»), который также включает разделение н-парафинов на молекулярных ситах.

Технология Penex-Plus для переработки сырья с высоким содержанием бензола (от 7% до 30% об., в случае смеси легкой прямогонной бензиновой фракции и легкого риформата) включает секцию подготовки сырья — гидрирование бензола.

В таблице представлены показатели процесса и качество изомеризата для технологий изомеризации UOP, Axens, S d Chemie и ОАО «НПП Нефтехим» на различных катализаторах (см. «Показатели процессов изомеризации UOP, Axens, S d Chemie и ОАО «НПП Нефтехим»»).

Развитие процесса изомеризации в России и мире

Лидер в лицензировании технологии изомеризации — компания UOP, по ее технологиям в мире на сегодняшний день эксплуатируется более 220 установок. Из них более 120 установок работают по процессу Penex, 60 установок — на цеолитных катализаторах (к ним относится процесс TIP) и более 10 установок — по технологии

Par-Isom. Свыше 30 установок в мире эксплуатируются по лицензиям фирмы Axens и более 20 — на основе процесса CKS ISOM компании S d-Chemie. Процессы Изомалк-2 ОАО «НПП Нефтехим» эксплуатируются не только в России, имеются по одной установке на Украине и в Румынии.

В России, где базовым процессом для производства высокооктановых бензинов является каталитический риформинг, отмечается значительное отставание от ведущих зарубежных стран по содержанию изомеризата в бензиновом фонде (1,5% против 5% в США и 3% в Европе). В связи с принятием нового технического регламента в России, начиная с 2002 года наблюдается период активного ввода в эксплуатацию установок изомеризации на российских НПЗ (см.

«Развитие процесса изомеризации в России»).

По данным на 2008 год в России процессом изомеризации легкой нефти оснащены 12 НПЗ (см. *«Действующие установки изомеризации на нефтеперерабатывающих предприятиях России»*), а до 2012 года планируется реализация проектов строительства установок изомеризации еще на восьми российских НПЗ (см. *«Планируемые проекты строительства установок изомеризации нефтеперерабатывающих предприятий России»*).

На своем катализаторе

Анализ развития процесса изомеризации показал его стремительно возрастающую конкурентоспособность по сравнению

с другими процессами, направленными на получение компонентов бензинов. При этом схемы проектируемых и реконструируемых процессов изомеризации преимущественно снабжены рециклом низкооктановых пентанов и гексанов, что связано с необходимостью получения автобензинов, соответствующих все более жестким стандартам.

Следует отметить, что в последнее время предпочтение отдается процессам на сульфатированных оксидах циркония. В России, главным образом — на катализаторе СИ-2 отечественного производителя, что объясняется эксплуатационными характеристиками данного типа катализатора, по которым он не уступает зарубежным аналогам. 



17-19 МАРТА

СИБИРСКИЙ ПРОМЫШЛЕННО-ИННОВАЦИОННЫЙ ФОРУМ

ПРОМТЕХЭКСПО

ОМСК 2010

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:
 Министерства промышленности и торговли РФ
 Сибирского Федерального округа
 Правительства Омской области

В ОБЪЕДИНЕННОЙ ЭКСПОЗИЦИИ ВЫСТАВКИ:

- **СИБМАШТЭК**
- **СИБЗАВОД**
- **ЭНЕРГОСИБ**
- **АГРЕГАТЭКСПОСИБ**

Организатор: МВЦ «ИнтерСиб»,
 тел./факс : (3812) 25-84-87; 25-14-79; 25-72-02
 e-mail: promexpo@intersib.ru, www.intersib.ru

