

Лекция 10

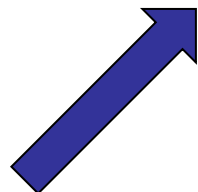
**Изомеризация легких парафиновых
углеводородов.**

**Термогидрокаталитические процессы.
Гидроочистка нефтяного сырья.**

Содержание лекции

1. *Назначение, термодинамика и химизм процесса изомеризации.*
2. *Основные факторы процесса изомеризации. Сырье и катализаторы.*
3. *Классификация промышленных установок изомеризации.*
4. *Основные показатели среднетемпературной изомеризации.*
5. *Низкотемпературная изомеризация. Схема процесса. Основные показатели. Материальный баланс.*
6. *Термогидрокаталитические процессы. Классификация.*
7. *Гидроочистка нефтяных фракций. Химизм процесса. Катализаторы гидроочистки нефтяного сырья. Основные факторы процесса.*
8. *Классификация промышленных установок гидроочистки нефтяного сырья.*
9. *Гидроочистка дизельных фракций. Схема установки. Основные показатели. Материальный баланс.*
10. *Гидроочистка вакуумного газойля. Схема процесса. Основные показатели. Материальный баланс.*
11. *Гидроочистка масляных рафинатов.*
12. *Гидроочистка нефтяных остатков. Схема процесса.*
13. *Гидрирование дистиллятов вторичного происхождения.*

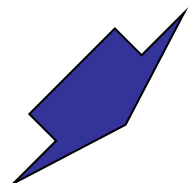
1. Назначение процесса



**Повышение октанового числа
легких бензиновых фракций**



**Получение изобутана, как сырье
процесса алкилирования, синтеза
МТБЭ и бутилкаучука**



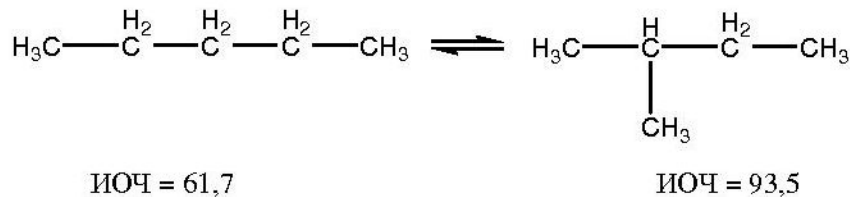
**Получение изопентана для
синтеза изопренового каучука**

Термодинамика и химизм процесса

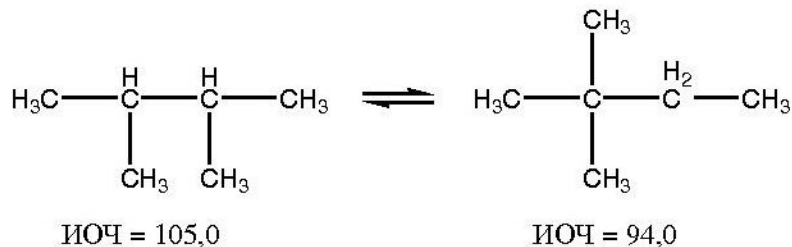
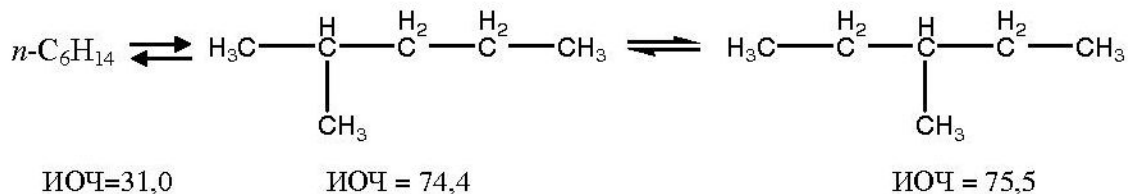
Экзотермическая реакция (+6-8 кДж/моль)

Основные реакции изомеризации легких парафинов (C₅ – C₆)

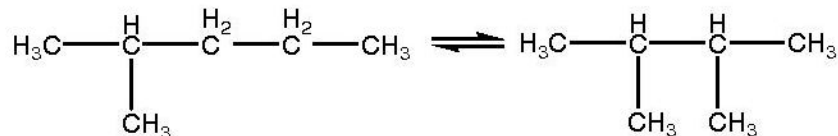
1) превращение углеводородов нормального строения в разветвленные



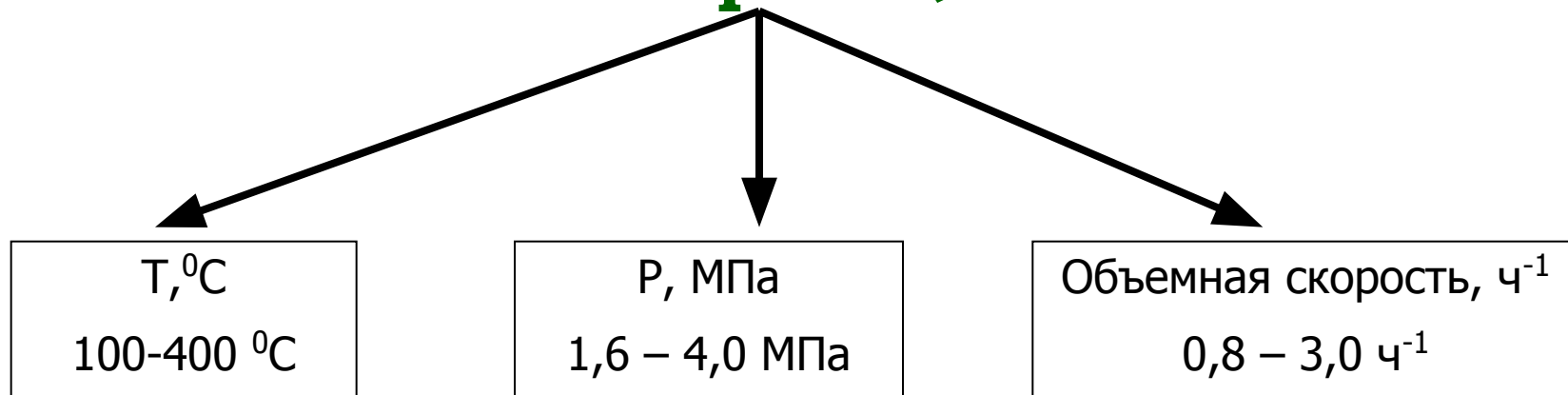
2) перемещение метильного радикала вдоль углеродной цепи



3) изменение числа метильных радикалов в боковых цепях разветвленных углеводородов



2. Основные факторы процесса изомеризации

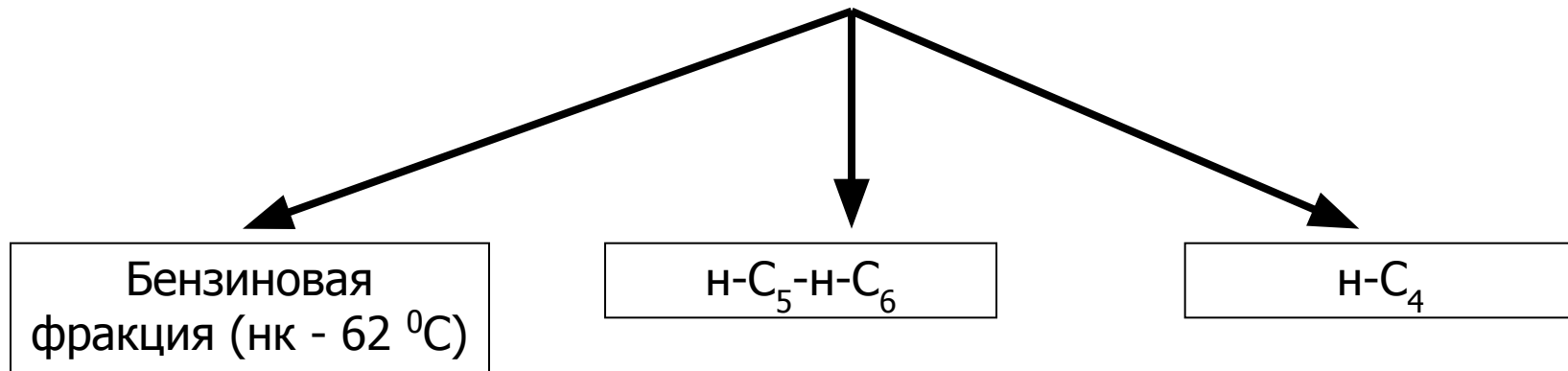


С увеличением температуры скорость изомеризации проходит через максимум

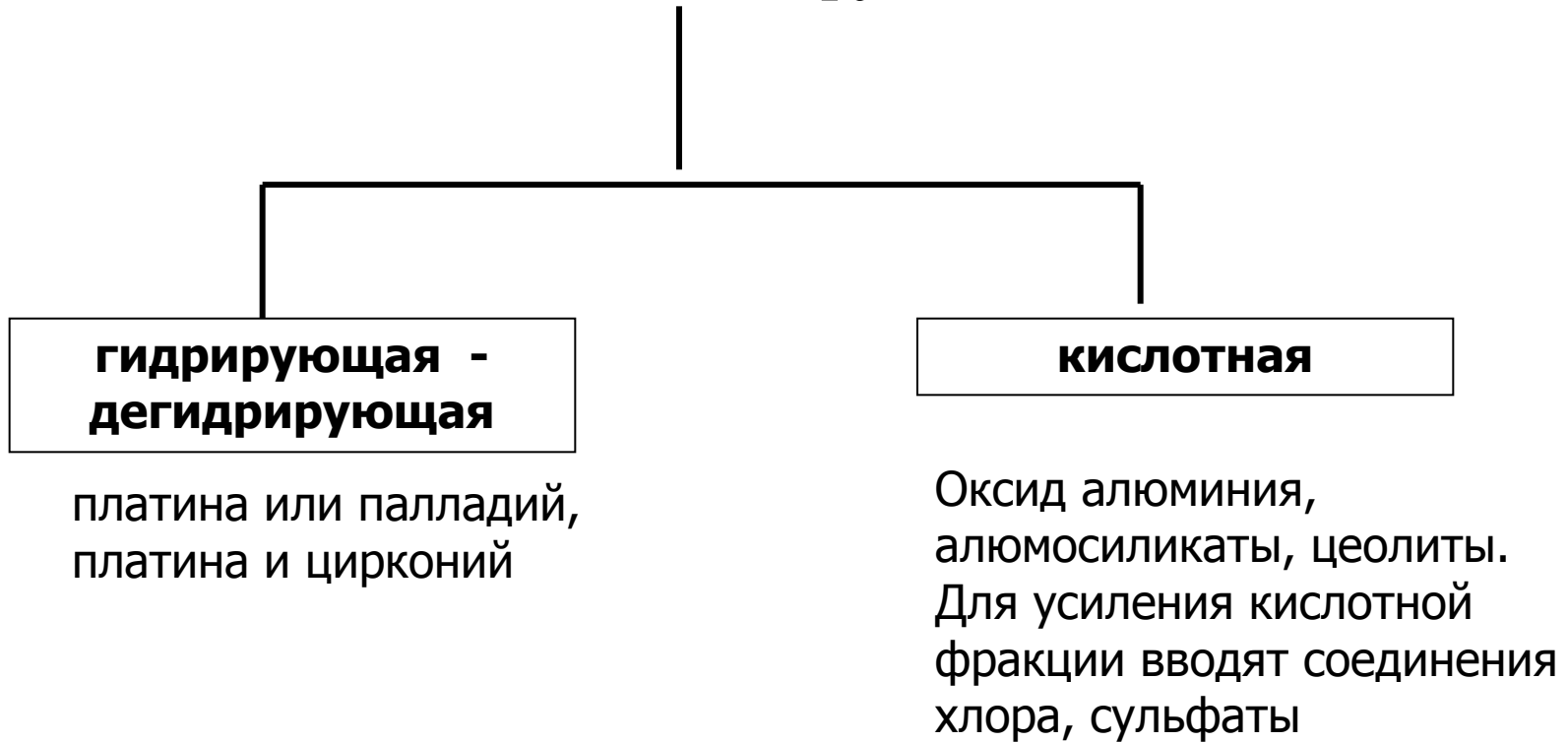
Повышение давления снижает степень превращения, но увеличивает селективность изомеризации

Увеличения объемной скорости требует повышения температуры

Сырье изомеризации



Катализаторы изомеризации – бифункциональные, то есть обладающие двумя основными функциями



3. Классификация промышленных установок изомеризации

Установки высоко-
температурной
изомеризации

T-360-440 °C
P= 3,5-3,9 МПа
объемная 0,6-2,0 ч⁻¹
скорость
катализатор – Pt на Al₂O₃

Установки средне-
температурной
изомеризации

T-230-380 °C
P= 1,6-3,0 МПа
катализатор – Pt на цеолите

Установки низко-
температурной
изомеризации

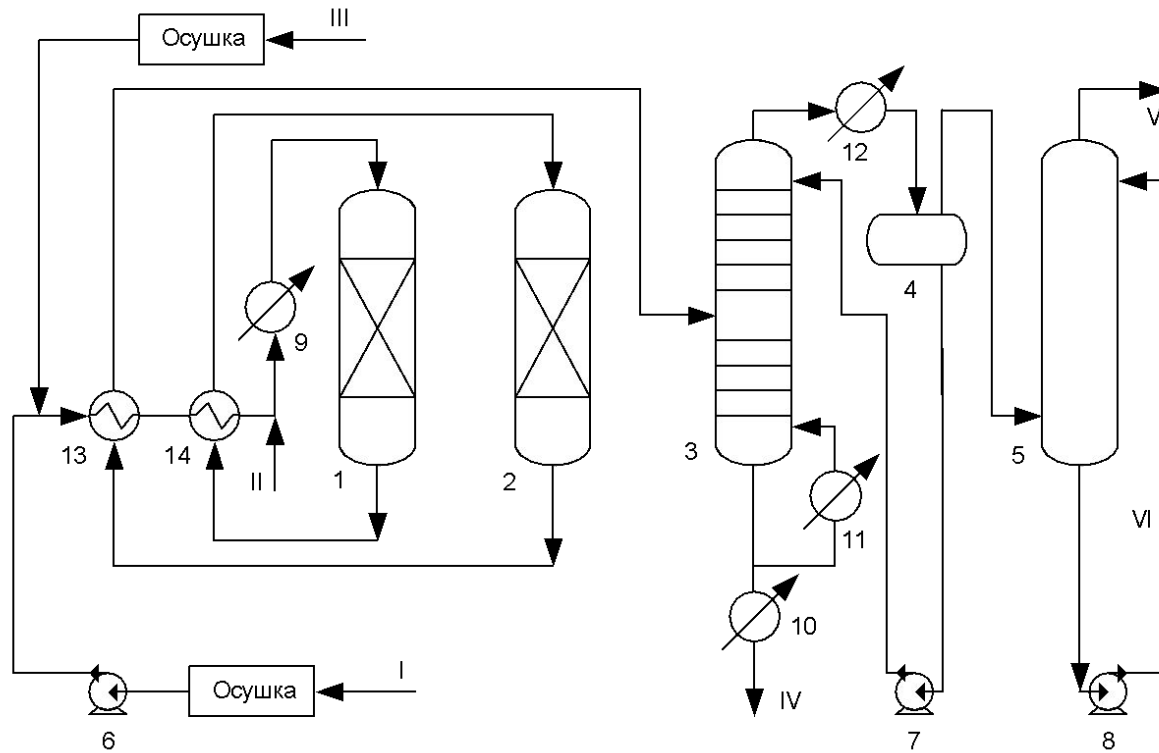
T-120-200 °C
P= 2,1-4,0 МПа
катализатор : Pt на
хлорированном Al₂O₃ или Pt и
цирконий на сульфатном Al₂O₃

4. Основные показатели среднетемпературной изомеризации.

Показатели				
Название процесса	Zeolit Process	Axens	CKS Isom	Изомалк-1
Название компании	UOP (США)	Axens (Франция)	Sud Chemie (Германия)	НПП «Нефтехим» (Россия)
Название катализатора	HS-10	IP-632	Hysopar	СИ-1
Температура, °С	260 – 280	250 – 270	240 – 280	250 – 270
Давление, МПа	1,5 – 3,0	1,5 – 3,0	3,0 – 3,2	2,5
Объемная скорость, ч ⁻¹	2	1 – 2	2	2
Катализатор	Pt на цеолите			
Мольное соотношение Н ₂ : СН ₄	4 : 1	4 : 1	1,6 : 1	4 : 1
Выход изомеризата, % (об.)	98	97	98	98
Октановое число (и.м.) за проход	78 – 80	80	78 – 80	80

5. Низкотемпературная изомеризация.

Схема установки



1, 2 – реакторы; 3 – колонна стабилизации; 4 – сепаратор;
5 – скруббер отходящих газов; 6, 7, 8 – насосы; 9, 10, 12 – холодильники;
11 – кипятильник; 13, 14 – теплообменники;
I – Сырье; II – Ввод хлоридов; III - Свежий водород; IV – Изомеризат;
V – Отходящие газы; VI – Щелочь

V

Показатели процесса низкотемпературной изомеризации легких парафинов с ОИЧ = 70-73

Показатели				
Название процесса	Репех	Ахепс	Par-Isom	Изомалк-2
Название компании	UOP (США)	Ахепс (Франция)	UOP (США)	НПП «Нефтехим» (Россия)
Название катализатора	I-82, I-84	IS614A	PI-242	СИ-2
Температура, °С	120 – 180	120 – 180	140 – 190	120 – 180
Давление, МПа	3,0 – 4,0	2,0	3,2	2,5 – 2,8
Объемная скорость, ч ⁻¹	1,5	2,0	2,5	2,5 – 3,5
Катализатор	Pt на хлорированном Al ₂ O ₃		Pt + ZrO ₂ на сульфатном Al ₂ O ₃	
Мольное соотношение H ₂ : CH ₄	0,5 : 1	0,5 : 1	2 : 1	2 : 1
Выход изомеризата, % (об.)	98	97	97	98
Октановое число (и.м.) за проход	83 – 86	84 – 85	81 – 83	82 – 84

Технологический режим блока изомеризации и материальный баланс

Технологический режим

Температура, °С:

реакции в начале цикла	380
в конце цикла	450
верха колонны <i>II</i>	82
низа колонны <i>II</i>	112

Давление, МПа:

в реакторе <i>8</i>	3,5
в колонне <i>II</i>	0,85

Материальный баланс [% (мас.)]

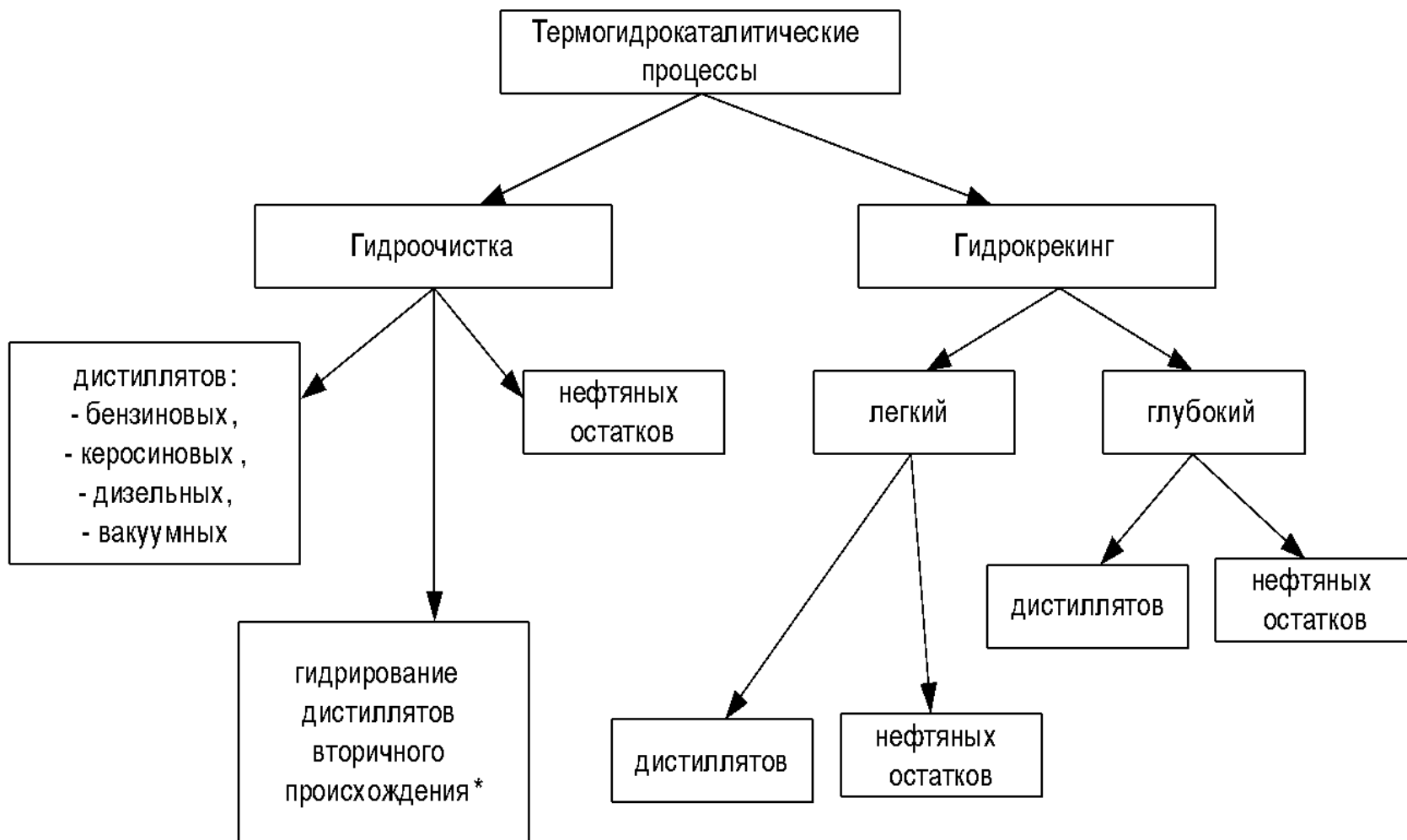
Поступило

Фракция н.к.—62 °С	100,0
Водородсодержащий газ	0,8
В том числе водород	0,22
Всего	100,8

Получено

Угледородный газ	1,6
Сжиженный газ	16,8
Изомеризат (компонент автомобильного бензина)	82,4
В том числе:	
изопентановая фракция	53,4
изогексановая фракция	22,1
гексановая фракция	6,9
Всего	100,8

6. Классификация термогидрокаталитических процессов

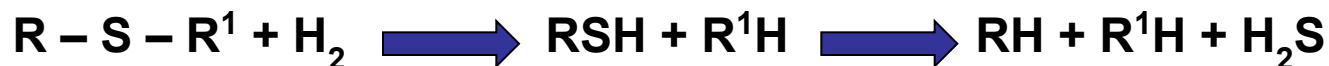


7. Гидроочистка нефтяных фракций

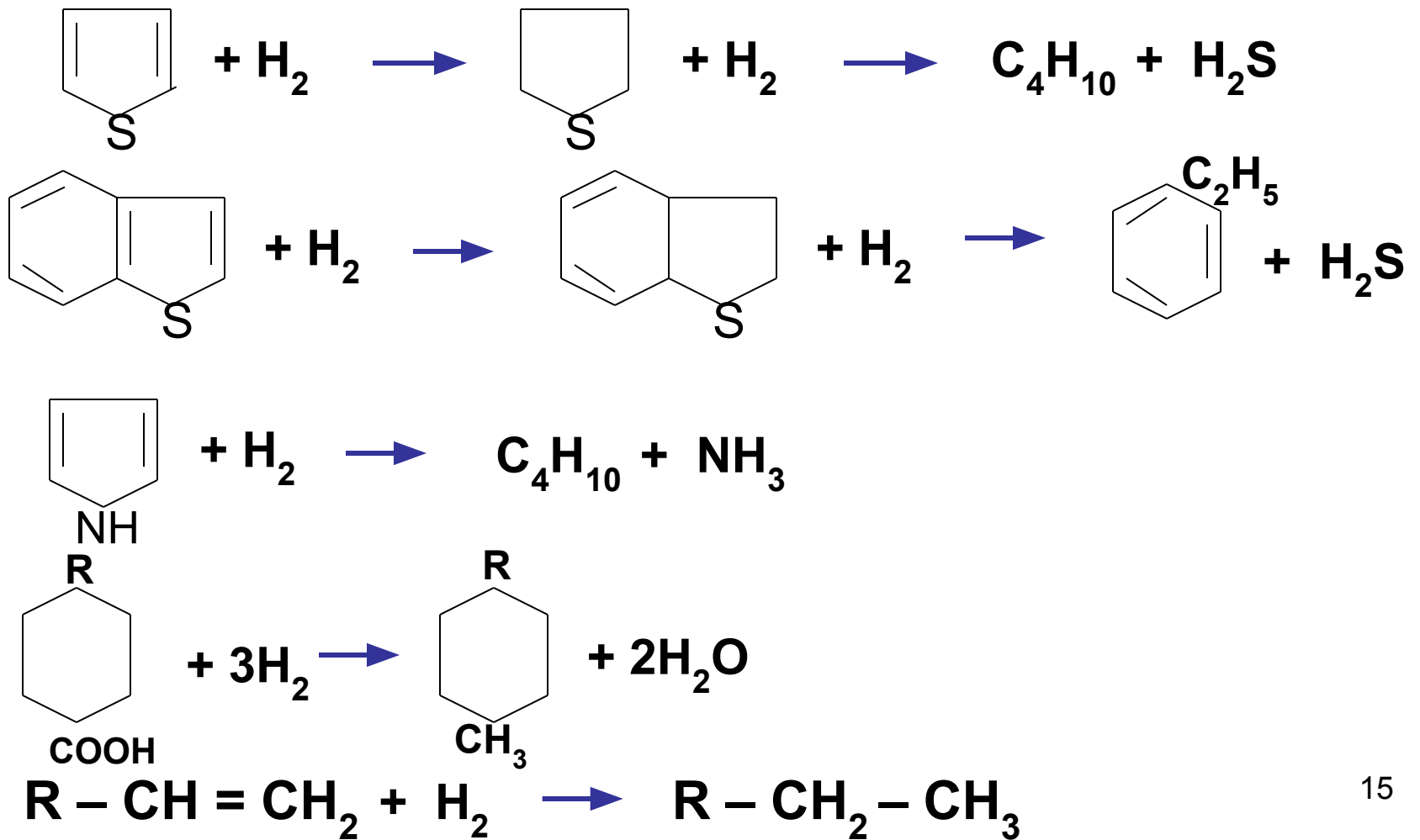
Назначение процесса – очищение водородом нефтяных фракций от сернистых, олефиновых, азотистых и кислородсодержащих соединений.

Деструкция сырья составляет менее 10% мас.

Химизм процесса:



Химизм процесса



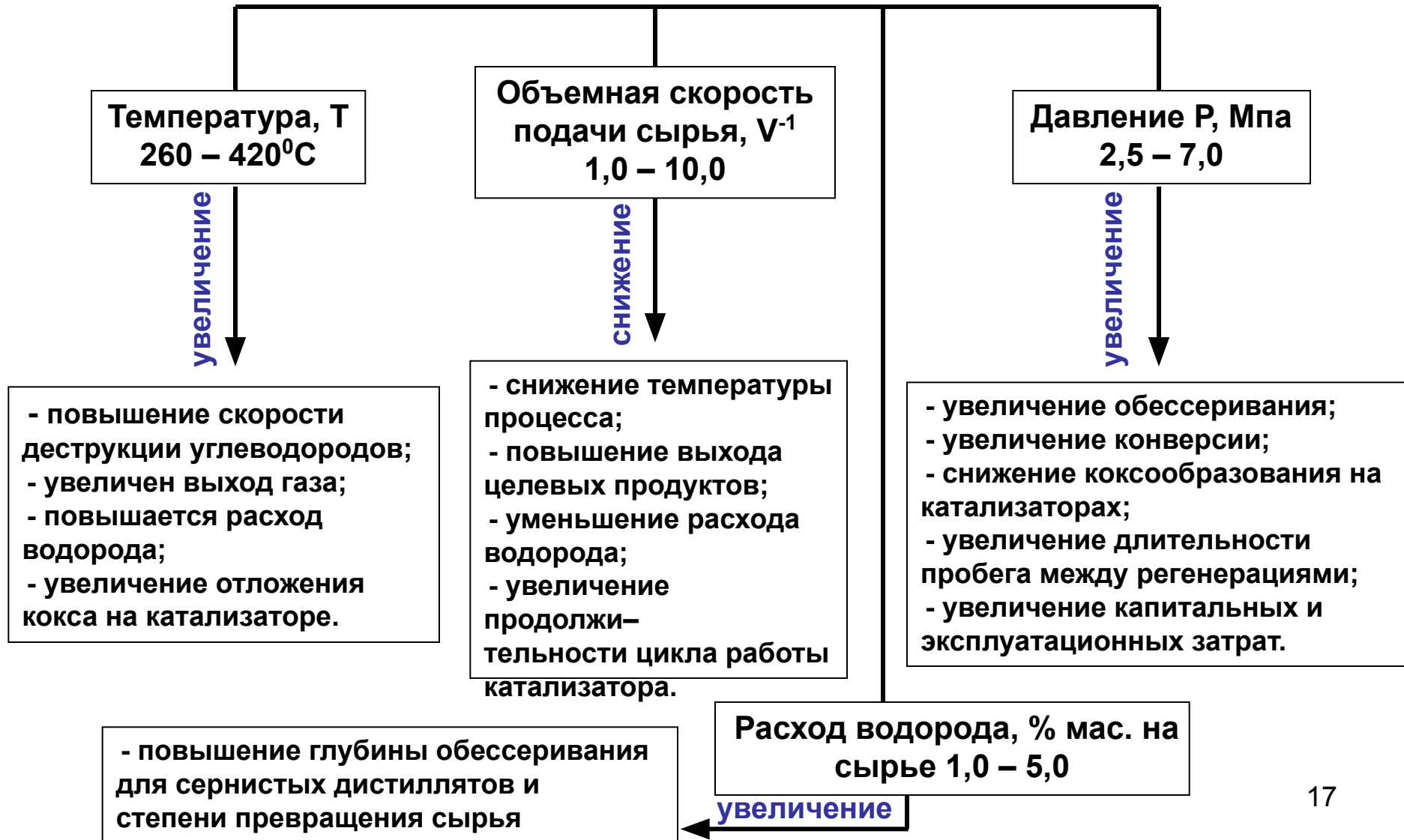
Катализаторы гидроочистки нефтяного сырья

Гидрирующая функция.
Сульфиды и оксиды (Mo; Ni; Co)
частично: Cr; W; Fe

Кислотная функция.
(крекинг и изомеризация)
 Al_2O_3 , цеолиты, алюмосиликаты

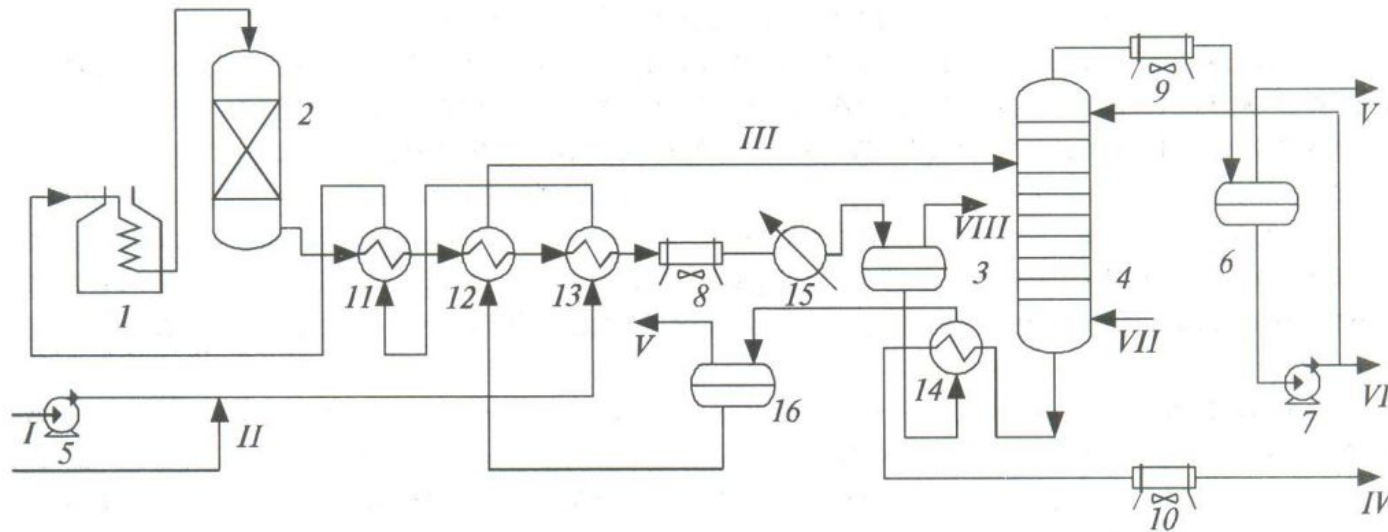
Связующая функция.
 Al_2O_3 , алюмосиликаты; оксиды
кремния, титана, циркония;
цирконий и магний силикаты

Основные факторы процесса гидроочистки



9. Гидроочистка дизельных фракций.

Схема установки гидроочистки дизельных фракций.



- 1 – печь; 2 – реактор; 3, 6, 16 – сепараторы; 4 – стабилизационная колонна;
5, 7 – насосы; 8, 9, 10 – аппараты воздушного охлаждения;
11 - 14 – теплообменники; 15 – холодильник;
I – Сырье; II - Водородсодержащий газ;
III – Гидрогенизат; IV – Гидроочищенная дизельная фракция; V – Газ;
VI – Бензин; VII – пар; VIII – Водородсодержащий газ на очистку

Основные показатели процесса гидроочистки дизельных фракций.

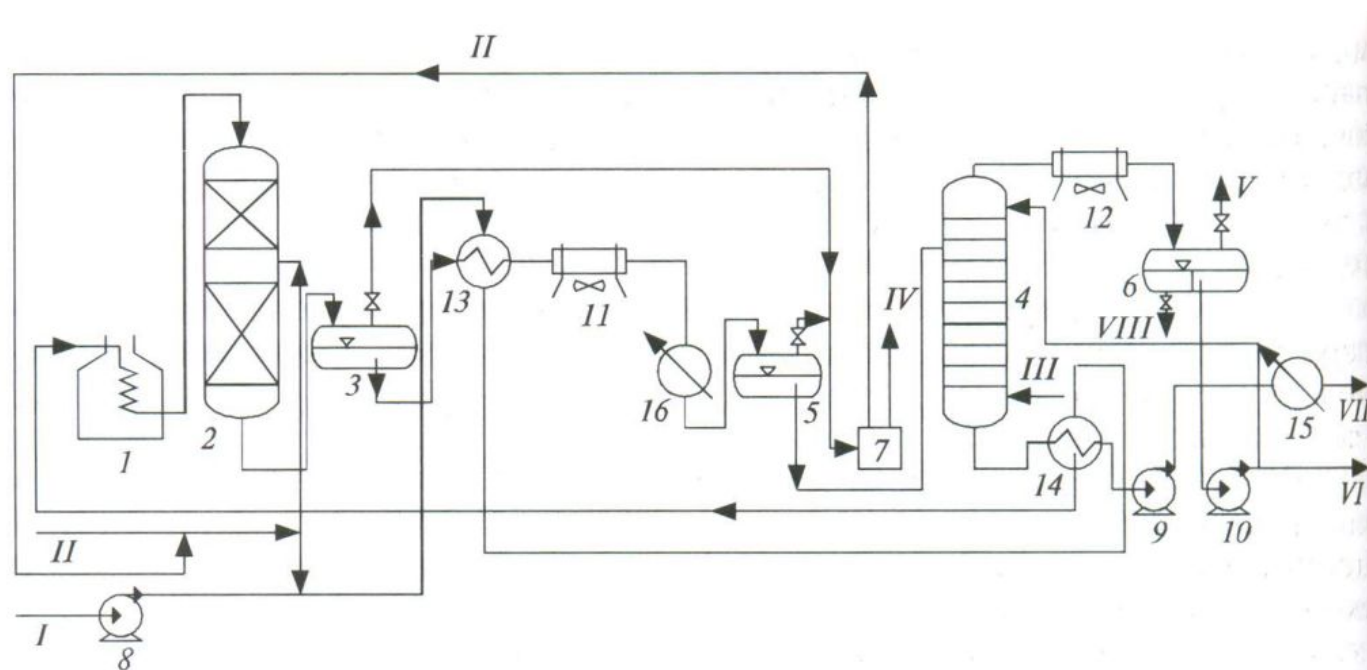
Температура на входе в реактор, °С в начале работы в конце работы (до регенерации катализатора)	350 420
Парциальное давление водорода, МПа	3,0 – 4,0
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	3,5 – 4,0
Содержание водорода в газе, % об.	80

Материальный баланс гидроочистки дизельных фракций.

Взято, % мас.:	
сырье	100,0
100% водород	0,4
всего	100,4
Получено, % мас.:	
бензиновый отгон	1,3
углеводородный газ	0,6
сероводород	1,2
гидроочищенное дизельное топливо	96,9
потери	0,4
Всего:	100,4

10. Гидроочистка вакуумного газойля.

Схема гидроочистки вакуумного газойля.



1 – печь; 2 – реактор; 3 – сепаратор высокого давления; 4 – колонна стабилизации;
5 – сепаратор низкого давления; 6 – сепаратор разделения бензина от газа;
7 – секция очистки газа; 8, 9, 10 – насосы; 11, 12 – аппараты воздушного охлаждения;
13, 14 – теплообменники; 15, 16 – холодильники;

I – Сырье; II - Водородсодержащий газ; III - Циркулирующий очищенный водородсодержащий газ; IV – Сероводород; V – Газ стабилизации; VI – Бензин;
VII – Очищенный вакуумный газойль

Основные показатели процесса гидроочистки вакуумного газойля

Температура на входе в реактор, °С в начале цикла в конце цикла	370 410
Парциальное давление водорода в реакторе, МПа	4,0
Объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹	1,2
Кратность циркуляции 100% водорода м³/м³ сырья	500
Содержание водорода в циркулирующем газе, % об.	75

Материальный баланс гидроочистки вакуумного газойля

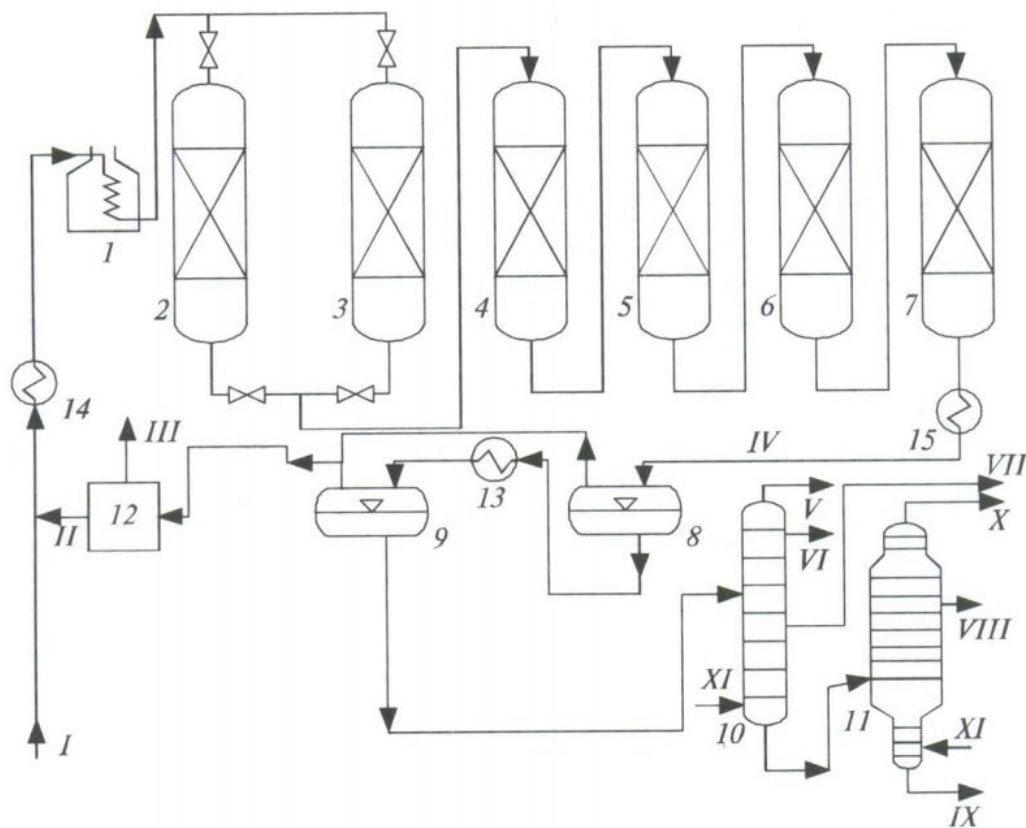
Взято, % мас.: сырье 100% водород	100,0 0,65
Всего:	100,65
Получено, % мас.: дизельная фракция отгон углеводородный газ сероводород гидроочищенное топливо потери	9,2 1,3 1,5 1,5 86,75 0,4
Всего:	100,65

11. Гидроочистка масляных дистиллятов

Температура в реакторе, °С	280 – 325
Давление в реакторе, МПа	3,5 – 4,0
Объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹	1,5 – 3,0
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м³/м³ сырья	250 – 300
Содержание водорода в водородсодержащем газе, % об.	75 – 85
Выход базовых масел, % мас.	97,0

12. Гидроочистка нефтяных остатков.

Схема установки гидроочистки нефтяных остатков.



1 – печь; 2, 3, 6, 7 – реакторы гидроочистки; 4, 5 – реакторы деметаллизации; 8 – горячий сепаратор ВСГ; 9 – холодный сепаратор ВСГ; 10 – атмосферная колонна; 11 – вакуумная колонна; 12 – секция аминной очистки; 13 – 15 – теплообменники;

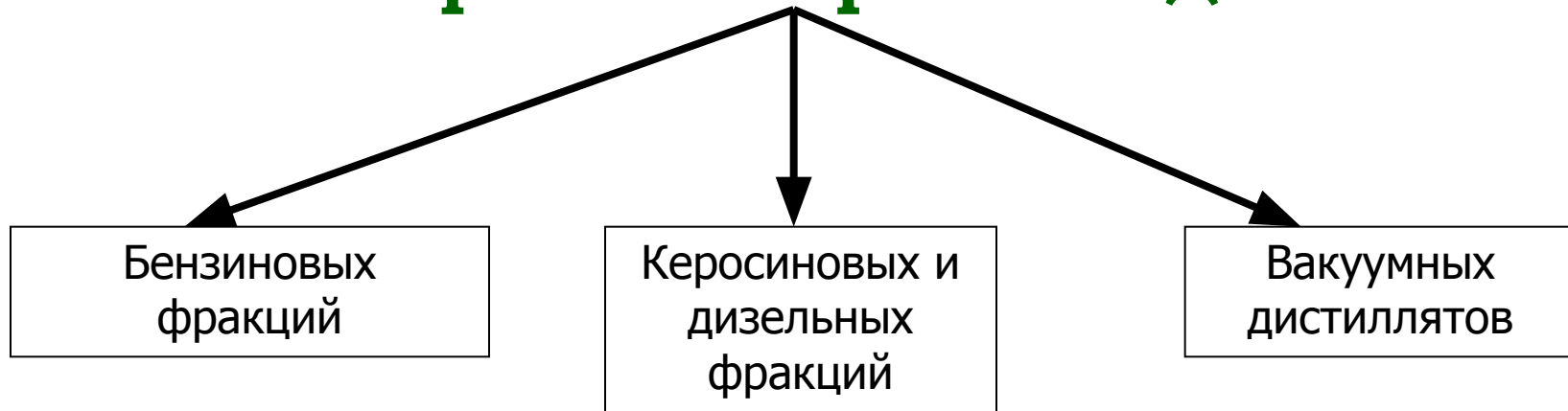
I – Сырье; II – Водородсодержащий газ; III – Сероводород; IV – Продукты гидроочистки; V – Газ; VI – Бензин; VII – Дизельная фракция; VIII – Газойль; IX – Остаток; X – Пары с верха вакуумной колонны; XI- Пар

VI

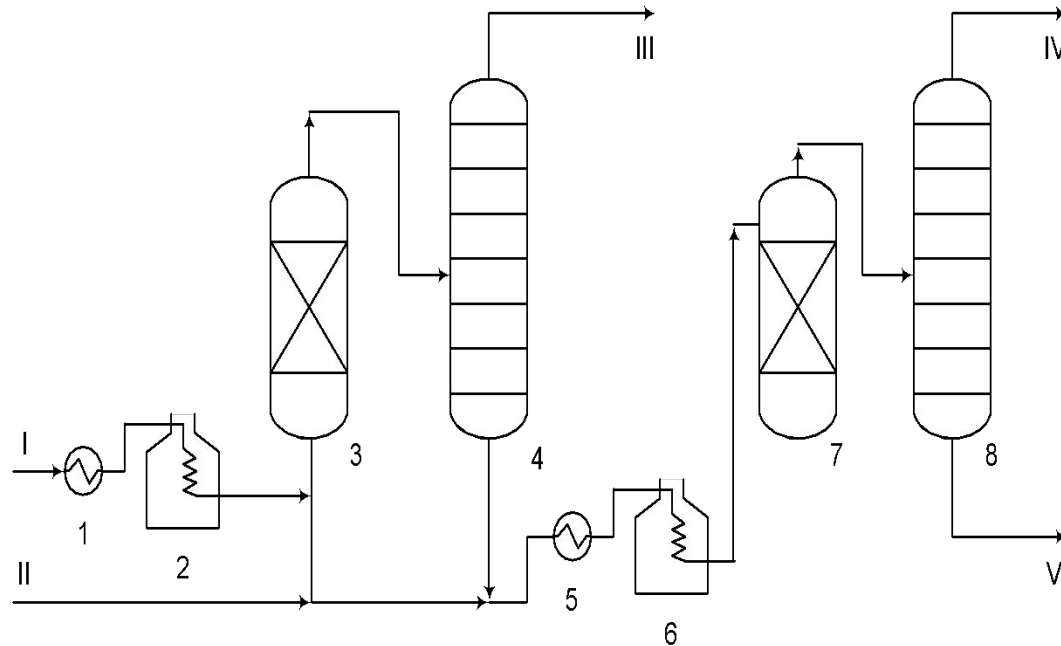
Материальный баланс гидроочистки деасфальтированного остатка (ДАО) гудрона смеси западносибирских нефтей.

Показатели	
Поступило:	
ДАО	100,0
водород	1,0
Итого:	101,0
Получено:	
газ C₁ – C₃	1,2
газ C₄	0,5
аммиак	0,1
сероводород	1,8
фр. C₅ – 200⁰С	2,8
фр. > 200⁰С	94,6
Итого:	101,0

13. Гидрирование дистиллятов вторичного происхождения



Технологическая схема процесса гидроочистки (гидрирования) бензина каталитического крекинга



1, 5 – теплообменники; 2, 6 – печи; 3 – реактор; 4 – разделительная колонна;
7 – реактор глубокой гидроочистки; 8 – стабилизационная колонна;
I – бензин каталитического крекинга; II – водород;
III – легкий гидрогенизат бензина каталитического крекинга; IV – газ;
V – тяжелый гидрогенизат бензина каталитического крекинга

Контрольная № 2

1. Термический крекинг под давлением
2. Висбрекинг
3. Замедленное коксование
4. Непрерывное коксование с газификацией (Flexicoking).
5. Пиролиз
6. Производство битумов
7. Установка каталитического крекинга с движущимся слоем катализатора
8. Установка каталитического крекинга с лифт-реактором
9. Установка каталитического крекинга остаточного сырья
10. Установка каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора
11. Установка каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора
12. Установка низкотемпературной изомеризации
13. Установка гидроочистки дизельных фракций
14. Установка гидроочистки вакуумного газойля
15. Установка гидроочистки бензина каткрекинга