

На правах рукописи



Чузлов Вячеслав Алексеевич

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПРЯМОГОННЫХ
БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА СТАДИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ПРЕВРАЩЕНИЯ И РЕКТИФИКАЦИИ

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Иванчина Эмилия Дмитриевна

Официальные
оппоненты: Загоруйко Андрей Николаевич, доктор
технических наук, старший научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт катализа им. Г.К.
Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук, ведущий научный сотрудник
группы комплексных технологических процессов

Величкина Людмила Михайловна, кандидат
химических наук, доцент, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, старший научный
сотрудник лаборатории каталитической
переработки легких углеводородов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Кубанский государственный технологический
университет»

Защита состоится «21» декабря 2018 г. в 15⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.043.01 на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук по адресу: г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук

www.ipc.tsc.ru/dissovet/dissertacii/Чузлов/Диссертация_Чузлов_29_08.pdf

Автореферат разослан «____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Коваленко Елена Юрьевна

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Основным компонентом автомобильных бензинов, производимых отечественными НПЗ, является продукт процесса каталитического риформинга – риформат, который в зависимости от состава исходного сырья и применяемой технологии может содержать до 70 мас. % ароматических углеводородов, в том числе до 8 мас. % бензола. Содержание данных компонентов в составе риформата определяет степень его вовлечения в процесс производства товарных бензинов, соответствующих современным стандартам.

Экологически чистым компонентом бензинов является изомеризат – продукт процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций с концом кипения от 62 °С до 85 °С, представленных, главным образом, пентанами, гексанами и гептанами нормального строения.

Для катализаторов, используемых в различных технологиях изомеризации, наблюдается общность кинетических закономерностей. При высоких температурах выход изоалканов ограничивается термодинамическим равновесием, а при низких температурах – низкой скоростью реакций.

Для достижения максимального выхода изомеризата с заданным октановым числом (80-82 для технологии «за проход») необходимо найти компромисс между динамически изменяющейся активностью катализатора и условиями достижения термодинамического равновесия процесса.

Повышению селективности процесса изомеризации способствует увеличение концентрации углеводородов нормального строения по отношению к углеводородам изостроения в сырье реакторного блока.

Таким образом, для совершенствования технологий переработки легких нефтяных фракций путем изомеризации н-алканов в изоалканы необходимо развивать исследования, направленные на разработку более эффективных катализаторов и режимов их эксплуатации, а также установление влияния технологических параметров и конструкции аппаратов на выход и состав продукта в промышленных и лабораторных условиях.

Хотя вопросами разработки новых и интенсификации реализованных технологий изомеризации легких бензинов занимаются многие ведущие научные коллективы (ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва, ОАО «ВНИИ НП», г. Москва, ИК СО РАН, ИППУ СО РАН, НПО «Нефтехим» г. Краснодар, ЗАО «Нефтехимпроект» и др.), недостаточно изученными остаются термодинамические, кинетические и гидродинамические закономерности сопряженных промышленных процессов химического превращения углеводородов в присутствии катализатора и ректификации с учетом изменения химического состава перерабатываемого сырья и активности катализаторов. В то же время актуальной задачей, как с научной, так и с практической точек зрения является совершенствование процесса изомеризации на основе анализа фактических данных по эксплуатации промышленных установок.

В связи с этим возникает необходимость исследования закономерностей протекания процесса изомеризации по данным промышленных испытаний и

построения прогностических моделей, на основе законов термодинамики, кинетики и гидродинамики.

Цель диссертационной работы заключается в разработке математической модели промышленного процесса изомеризации, позволяющей определять технологические параметры стадий каталитического превращения и ректификации исходного сырья, при которых достигается максимальный выход изоалканов в условиях изменения углеводородного состава перерабатываемого сырья.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **научную задачу**: установить кинетические параметры процесса изомеризации на основе данных о закономерностях изменения углеводородного состава продуктов вследствие изменения состава перерабатываемого сырья, а также протекания целевых и побочных реакций.

Этапы исследования

1. Проведение промышленных испытаний процесса изомеризации легких алканов и лабораторных анализов углеводородного состава сырья и продуктов.
2. Определение термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностей протекания процесса изомеризации алканов в промышленных реакторах.
3. Определение кинетических параметров процесса с учетом динамики дезактивации катализатора в промышленных условиях в зависимости от количества и углеводородного состава перерабатываемого сырья, а также от технологических режимов изомеризации n-алканов.
4. Разработка и применение прогностических моделей для определения технологических режимов процесса на стадии каталитического превращения и ректификации, при которых достигается максимальная степень превращения n-алканов в условиях переменного углеводородного состава перерабатываемого сырья.

Научная новизна

1. Впервые предложен уровень формализации схемы превращений в промышленном процессе изомеризации, а также установлены кинетические закономерности, численно выраженные константами скоростей протекающих реакций в промышленных условиях. Обоснован гидродинамический режим процесса. Показано, что реакция гидрирования бензола протекает с высокой скоростью, что подтверждается значением константы скорости реакции $5,61 \text{ с}^{-1}$. Более низкими скоростями обладают реакции дециклизации нафтеных углеводородов, а также реакции циклизации изоалканов, которые имеют константы скоростей реакций порядка 10^{-3} - 10^{-5} с^{-1} (температура 138°C , давление 3 МПа), соответственно.
2. Впервые установлено, что присутствие в сырье нафтеных и ароматических углеводородов приводит к торможению превращений n-алканов в изоалканы. При переработке сырья с содержанием нафтеных углеводородов в пределах $10,0$ - $15,0 \text{ \%}$ и ароматических углеводородов в пределах $2,0$ - $3,0 \text{ мас. \%}$ температура достижения максимального выхода изоалканов лежит в интервале 130 - 155°C .

3. Впервые показано, что в процессе ректификации широкой бензиновой фракции технологический режим функционирования колонны определяет степень превращения н-алканов, которая по н-С₅ увеличивается с 62,9 до 64,4, а по н-С₆ с 69,8 % до 71,3 отн. % за счет снижения концентрации изопентана в составе сырья стадии каталитической изомеризации (технологические условия процесса: температура 138 °С, давление 3 МПа). Оптимальные параметры работы колонны лежат в следующих интервалах: расход орошения 155-165 м³/ч, температура низа колонны 185-195 °С, в зависимости от углеводородного состава перерабатываемого сырья.

Теоретическая и практическая значимость работы

Определены термодинамические, кинетические и гидродинамические закономерности изомеризации алканов.

Показана принципиальная возможность увеличения конверсии н-алканов, за счет изменения технологических условий процесса изомеризации как на стадии каталитического превращения, так и на стадии разделения сырья и продуктов.

Разработаны прогностические модели процессов каталитической изомеризации и ректификации, применение которых обеспечило возможность обработки экспериментальных данных с действующих установок и выдачи практически значимых рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима процесса (температура, давление, расход сырья) для достижения оптимального уровня (60-65 %) конверсии н-алканов разветвленные алканы. Подписан акт о внедрении компьютерной моделирующей системы производства компонентов автомобильных бензинов, включающей стадии каталитической изомеризации и ректификации с ООО «КИНЕФ» (2017 г.).

Разработанные математические модели используются в учебном процессе студентами и аспирантами Томского политехнического университета и Павлодарского государственного университета имени С. Торайгырова (г. Павлодар, Казахстан). На основе данных моделей разработан тренажер для операторов технологических установок изомеризации ООО «КИНЕФ» и АО «Газпромнефть-ОМПЗ».

Методология исследования

В основе методологии исследования лежит стратегия системного анализа химико-технологических процессов, которая заключается в последовательном установлении термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностей с последующим созданием математической модели сложного нестационарного процесса изомеризации н-алканов, включающего стадии химического превращения и ректификации углеводородного сырья.

Построение прогностических моделей выполнено с использованием методологии научной школы Кравцова А.В. по математическому моделированию многокомпонентных каталитических процессов на физико-химической основе. Моделирование работы колонн ректификации осуществлялось в среде Aspen HYSYS.

Для определения влияния технологического режима работы реакторов и колонн ректификации на состав и физико-химические свойства продуктов были проведены опытно-промышленные испытания, включающие работу установки изомеризации прямогонных бензиновых фракций на различных технологических режимах. Анализ состава сырья и продукта изомеризации, а также определение их физико-химических свойств, проводились по стандартным методикам с использованием современного оборудования в аналитическом центре ООО «КИНЕФ» в период стажировок по программе аспирантской подготовки.

Положения, выносимые на защиту

1. Формализованная схема превращения углеводородов и кинетические параметры математической модели промышленного процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций.
2. Взаимосвязь углеводородного состава сырья и температуры процесса изомеризации, при которой достигается максимальный выход изоалканов.
3. Влияние технологических режимов процесса ректификации на степень превращения n-алканов при переменном составе перерабатываемого сырья.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечена массивом экспериментальных данных с промышленных установок, полученных в широких пределах изменения технологических режимов работы и состава сырья, применением комплекса современных физико-химических методов исследования и подтверждается адекватностью предложенной модели экспериментальным данным (абсолютная погрешность расчетов сопоставима с погрешностью лабораторного определения индивидуального углеводородного состава и не превышает 1,5 мас. %). Основные положения диссертационного исследования обсуждены на всероссийских и международных научных мероприятиях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) (Самара, 2012 г.), XXIII Менделеевской конференции молодых ученых (Казань, 2013 г.), Международном научно-технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (Санкт-Петербург, 2014 г.), Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2014, 2015, 2016 гг.), Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2014, 2015, 2016 гг.), Международной конференции по химическим реакторам «CHEMREACTOR» (London, 2016 г.).

Личный вклад автора состоит в определении термодинамических и кинетических параметров реакций процесса изомеризации парафинов, обобщении теоретических и экспериментальных закономерностей, полученных при проведении промышленных испытаний режимов процесса изомеризации в

условиях изменения углеводородного состава перерабатываемого сырья и активности катализатора, формулировке основных положений и выводов диссертационной работы. Результаты исследований являются оригинальными и получены соискателем лично или при его непосредственном участии.

Публикации

Автором опубликовано 55 работ, по теме диссертации – 34 работы, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 6 статей в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science, и материалы 20 докладов на научных конференциях Международного и Всероссийского уровней, получены 2 авторских свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка и 38 таблиц. Библиография включает 152 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель, научная задача и этапы исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены результаты научно-технических достижений в области разработки новых катализаторов и технологий процесса изомеризации n-алканов, выделены существующие актуальные нерешенные задачи в области оптимизации процесса изомеризации. Выполнен аналитический обзор возможных вариантов оптимизации процесса, сделаны следующие выводы: 1) необходимо широкое внедрение новых и модернизация действующих процессов изомеризации прямогонных бензиновых фракций в структуре нефтеперерабатывающих производств, разработка новых каталитических систем, неопределенность в вопросе оптимальных технологических условий процесса обуславливает актуальность установления термодинамических и кинетических закономерностей данного процесса в промышленных условиях с целью создания надежной прогностической модели; 2) представленные ранее модели процесса изомеризации пентан-гексановой фракции разрабатывались для решения задач модернизации технологического оборудования; степень детализации таких моделей не позволяет решать существующие научно-технологические задачи: проводить оценку степени дезактивации катализатора, учитывать современные тенденции утяжеления сырья изомеризации прямогонных бензиновых фракций.

Во второй главе представлена характеристика исходного углеводородного сырья и продукта промышленной технологии изомеризации, а также описаны методы проведения анализа индивидуального углеводородного состава прямогонных бензиновых фракций, газов, гидрогенизата и изомеризата. Приведена принципиальная схема процесса ректификации широкой бензиновой фракции (рисунок 1), согласно которой прямогонный бензин (фракция НК-180 °С) поступает в стабилизатор К-1 на 22, 28, 34 тарелки, считая сверху.

С верха колонны К-1 пары пропан бутановой фракции поступают в конденсаторы-холодильники Т-1, 2, где конденсируются, охлаждаются и поступают далее в рефлюксную емкость Е-1. Головка стабилизации (рефлюкс) из емкости Е-1 забирается насосом Н-3 (Н-4) и подается в виде орошения на первую тарелку стабилизатора К-1, а балансовый избыток головки стабилизации откачивается с установки.

The diagram illustrates a chemical process for n-pentane isomerization and separation, organized into several functional blocks:

- Блок деизопентанизации (Deisopentanization Block):** The process begins with "Сырье" (Feed) entering a "КОЛОННА ДЕИЗОПЕНТАНИЗАЦИИ" (Deisopentanization Column). The top product is "Изопентановая фракция" (Isopentane fraction), and the bottom product is recycled back to the column.
- Блок изомеризации (Isomerization Block):** The bottom product from the deisopentanization column is pumped (M) and heated (PK-1) before entering a reactor (P-1). The reactor output is pumped (M) and enters a second reactor (P-2). The output of P-2 is pumped (M) and enters a "Свежий ВСГ" (Fresh VSC) column. The output of this column is pumped (M) and enters an "Адсорбер ВСГ" (VSC Adsorber). The output of the adsorber is pumped (M) and enters a "КОЛОННА СТАБИЛИЗАЦИИ" (Stabilization Column). The top product is "Газы C₁-C₄" (C₁-C₄ gases), and the bottom product is recycled back to the column.
- Блок депентанизации (Depentanization Block):** The bottom product from the stabilization column is pumped (M) and enters a "КОЛОННА ДЕПЕНТАНИЗАЦИИ" (Depentanization Column). The top product is recycled back to the column, and the bottom product is pumped (M) and enters a "КОЛОННА ДЕИЗОГЕКСАНИЗАЦИИ" (Deisohexanization Column).
- Блок деизогексанизации (Deisohexanization Block):** The bottom product from the deisohexanization column is pumped (M) and enters a "КОЛОННА ДЕИЗОГЕКСАНИЗАЦИИ" (Deisohexanization Column). The top product is recycled back to the column, and the bottom product is pumped (M) and enters a "КОЛОННА ДЕИЗОГЕКСАНИЗАЦИИ" (Deisohexanization Column).
- Рецикл пентанов (Pentane Recycle):** The top product from the deisohexanization column is recycled back to the deisopentanization column.
- Рецикл малоразветвленных гексанов (Low-branching Hexane Recycle):** The bottom product from the deisohexanization column is recycled back to the deisopentanization column.
- Продукт (Product):** The final product is "Продукт" (Product), which is the top product from the deisohexanization column.

Рисунок 2 – Принципиальная схема процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций

В технологии изомеризации, реализованной в схеме «за проход», используется платинооксидный катализатор ($\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ¹ - разработка ООО «НПП Нефтехим»), обладающий значительно более высокой эффективностью, чем $\text{Pt}/\text{цеолитные}$ катализаторы, а также высокой устойчивостью к каталитическим ядам в сравнении с системами $\text{Pt}/\text{Cl}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Схема процесса изомеризации «за проход» является наиболее простой и наименее затратной, при этом позволяет вырабатывать изокомпонент с ИОЧ 81-83 пункта.

Сырьём процесса изомеризации являются прямогонные бензиновые фракции, выкипающие в интервале 35-65 °С. Гидроочищенное сырьё (с содержанием серы не более 0,5 ppm) насосом подается в тройник смешения с циркулирующим водородсодержащим газом, подаваемым от компрессора ПК-1.

В теплообменнике газосырьевая смесь нагревается за счет тепла выходящей из реактора Р-2 газопродуктовой смеси и с температурой 120÷160 °С поступает в печь П-1. Из печи П-1 газосырьевая смесь с температурой 120÷180 °С поступает в реактор Р-1. Из Р-1 газопродуктовая смесь поступает в печь П-1, откуда с температурой 140÷180 °С и поступает в реактор Р-2. В реакторах Р-1, Р-2 на платино-циркониевом катализаторе СИ-2, при давлении 2,6÷3,2 МПа протекают реакции изомеризации сырья.

Опытно-промышленные испытания процесса изомеризации легкой бензиновой фракции являются необходимым условием для установления физико-химических закономерностей процесса, разработки и применения прогностических моделей взаимосвязанных явлений в сопряженных аппаратах.

Углеводородный состав прямогонных бензиновых фракций, сжиженных углеводородных газов, гидрогенизата и стабильного изомеризата определяли методом газовой хроматографии высокого разрешения (с использованием хроматографа Хроматэк Кристалл-5000.1). Фракционный состав определяли стандартным методом дистилляции нефтепродуктов (с использованием автоматического аппарата для определения фракционного состава АД 86 5G), октановое число (ИОЧ) гидроочищенной бензиновой фракции (НК-62 °С) и потока изомеризата определяли исследовательским методом по ГОСТ 32339-2013 на установке УИТ-85М.

Определение индивидуального углеводородного состава таких потоков как как широкая бензиновая фракция НК-180 °С, фракция 105-180 °С, фракция НК-105 °С, фракция 62-105 °С, фракция НК-62 °С, гидрогенизат, изомеризат, а также составы жирного газа, сжиженного газа (рефлюкса) методом хроматографического анализа позволило установить кинетические и гидродинамические закономерности промышленного процесса изомеризации.

В третьей главе предложена формализованная схема превращений компонентов сырья (рисунок 3), установлены кинетические и гидродинамические закономерности протекания процесса в промышленных условиях (V.A. Chuzlov, E.D. Ivanchina, I.M. Dolganov, G.Z. Seytenova, S.Y. Ivanov // Current Organic Synthesis. 2017. Vol. 14. №. 3. p. 332-341).

¹ Патент РФ RU 2321575 C1, 19.06.2006. Шакун А.Н., Федорова М.Л. Способ изомеризации легких бензиновых фракций // Патент России № 2321575. 2008. Бюл. № 10

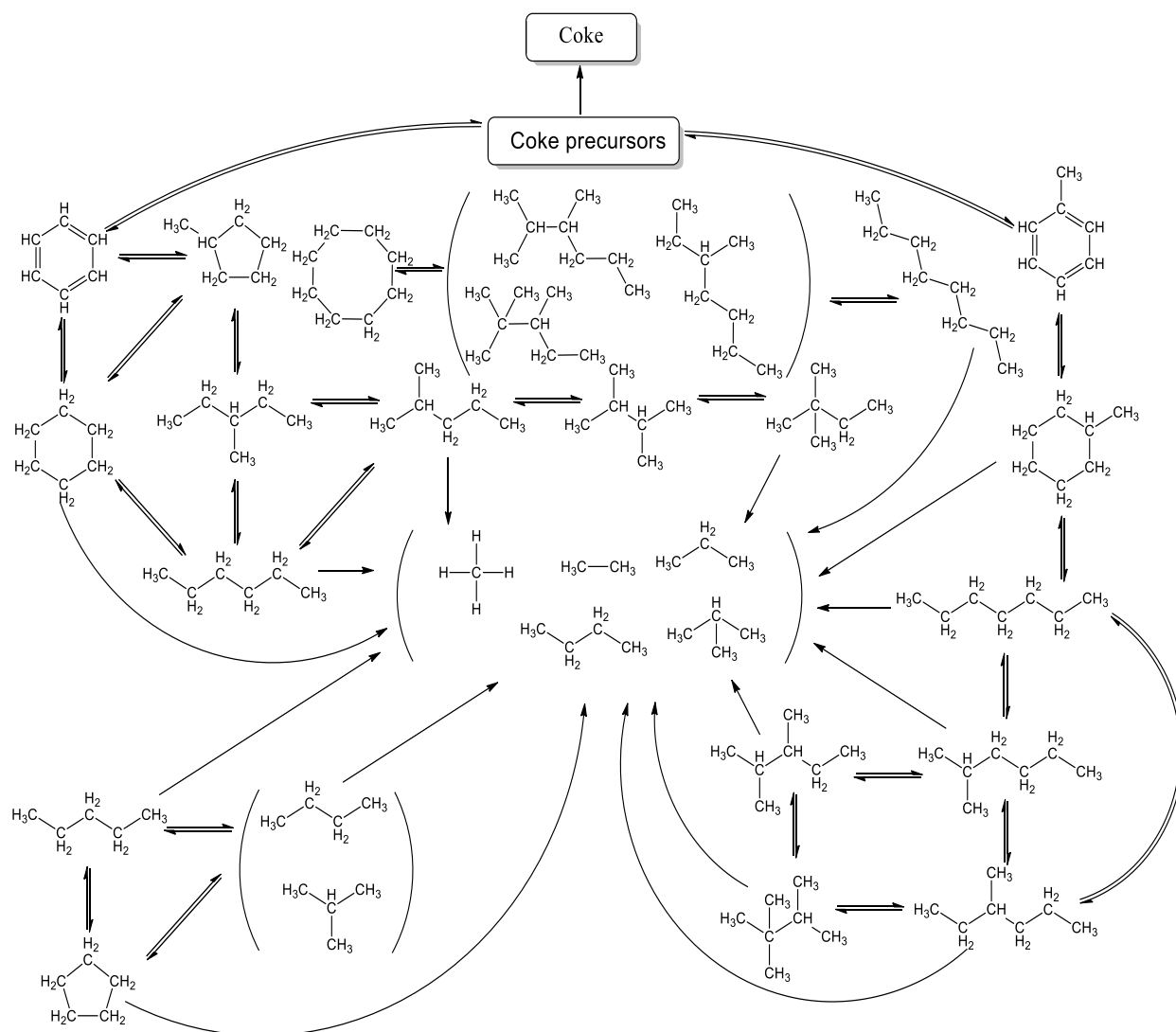


Рисунок 3 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе изомеризации

Основываясь на предложенной схеме, с использованием данных промышленного пробегса установки изомеризации прямогонных бензиновых фракций, были определены значения констант скоростей различных реакций углеводородов (таблица 1).

Установлено, что реакция гидрирования бензола протекает с самой высокой скоростью, что подтверждается значением константы скорости реакции $5,61 \text{ с}^{-1}$ при температуре 138°C и давлении 3 МПа.

Реакции изомеризации монометилзамещенных изомеров C_6 в диметилзамещенные и реакции гидрокрекинга характеризуются значениями констант скоростей порядка 10^{-1} с^{-1} при температуре 138°C и давлении 3 МПа. Более низкими скоростями обладают реакции изомеризации n -алканов C_5 , C_7 , значения констант скоростей которых имеют порядок 10^{-2} с^{-1} . Самыми низкими скоростями обладают реакции дециклизации нафтяных углеводородов, а также реакции циклизации изоалканов, которые имеют константы скоростей реакций порядка $10^{-3} - 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Для составления полного математического

описания процесса изомеризации необходимо также определить гидродинамический режим его протекания.

Таблица 1 – Термодинамические и кинетические параметры основных реакций процесса изомеризации ($T = 400 \text{ K}$, $P = 3 \text{ МПа}$)

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Константа скорости, с^{-1}	
			прямая реакция	обратная реакция
$n-C_4 \rightleftharpoons i-C_4$	-8,37	-2,18	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$4,52 \cdot 10^{-4}$
$n-C_5 \rightleftharpoons i-C_5$	-8,12	-5,86	$7,17 \cdot 10^{-2}$	$2,49 \cdot 10^{-3}$
$n-C_6 \rightleftharpoons 2MC_5$	-6,95	-3,97	$2,79 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$
$n-C_6 \rightleftharpoons 3MC_5$	-4,44	-0,96	$4,84 \cdot 10^{-2}$	$5,90 \cdot 10^{-3}$
$CC_6 + H_2 \rightleftharpoons n-C_6$	-311,75	-27,99	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-5}$
$CC_6 + H_2 \rightleftharpoons 2MC_5$	-318,70	-31,97	$6,98 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
$2MC_5 \rightleftharpoons 3MC_5$	2,51	3,01	$7,42 \cdot 10^{-2}$	$8,96 \cdot 10^{-2}$
$CC_6 + H_2 \rightleftharpoons 3MC_5$	-316,18	-28,95	$5,32 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$
$2MC_5 \rightleftharpoons 2,3MC_4$	-3,81	2,47	$2,45 \cdot 10^{-1}$	$7,39 \cdot 10^{-4}$
$2,2MC_4 \rightleftharpoons 2,3MC_4$	7,66	4,77	$9,73 \cdot 10^{-2}$	$6,48 \cdot 10^{-3}$
$n-C_7 \rightleftharpoons 2MC_6$	-11,05	-2,01	$3,73 \cdot 10^{-2}$	$3,86 \cdot 10^{-3}$
$CC_6 \rightleftharpoons MCC_5$	-251,54	-0,25	$8,92 \cdot 10^{-2}$	$5,46 \cdot 10^{-4}$
$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons CC_6$	56,48	-60,08	5,61	$1,00 \cdot 10^{-5}$
$CC_5 + H_2 \rightleftharpoons n-C_5$	-68,53	-39,54	$3,29 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$
$CC_5 + H_2 \rightleftharpoons i-C_5$	-76,65	-45,40	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$
$MCC_6 + H_2 \rightleftharpoons 2MC_6$	-67,15	-31,71	$6,48 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$
$MCC_6 + H_2 \rightleftharpoons 3MC_6$	-64,64	-28,70	$6,43 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$
$MCC_6 + H_2 \rightleftharpoons n-C_7$	-67,40	-50,63	$7,27 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$

Установленные гидродинамические закономерности протекания процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций соответствуют режиму идеального вытеснения, что подтверждается расчетом значений теплового и диффузионного критериев Пекле, которые составляют 192,47 и 259,61 соответственно.

Модель реактора изомеризации представлена системой дифференциальных уравнений материального баланса для каждого компонента и теплового баланса:

$$\begin{cases} G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m a_j \cdot r_{ij} \\ G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho \cdot C_p} \cdot \sum_{j=1}^m Q_j \cdot a_j \cdot r_{ij} \end{cases} \quad (1)$$

начальные условия:
при $z = 0$, $C_i = C_{i0}$, $T = T_{en}$
при $V = 0$, $T = T_{en}$, $C_i = C_{i0}$;

где G – нагрузка по сырью, $\text{м}^3/\text{с}$; C_i – концентрация i -го компонента, $\text{моль}/\text{м}^3$; Z – объем переработанного сырья, м^3 ; $i=1, \dots, N$; $j=1, \dots, M$; N – число веществ, участвующих в реакциях; M – число реакций; r_j – скорость протекания j -ой реакции, $\text{моль}/\text{м}^3\text{с}$; V – объем реактора изомеризации, м^3 ; T – температура в реакторе, $^\circ\text{C}$;

ρ - плотность, моль/м³; Q_j - тепловой эффект j -ой реакции, Дж/моль; $C_p^{см}$ - удельная теплоемкость газовой смеси, Дж/(моль·град), a - относительная активность катализатора.

Замена параметра t на $z = Gt$ отражает нестационарность процесса ввиду дезактивации поверхности катализатора продуктами уплотнения (коксом) при изменении параметра G . Параметр $\partial C_i / \partial z$ показывает изменение концентрации i -го компонента в отношении дезактивации катализатора, вызванного старением. Модель учитывает изменение активности катализатора во времени, при этом активность катализатора определяется как отношение текущей константы скорости к величине первоначальной константы скорости реакции (на свежем катализаторе):

$$a_j = \frac{k_{j,current}}{k_{j,initial}} \quad (2) \quad \text{где } k_{j,initial} - \text{константа скорости } j - \text{ой реакции на свежем катализаторе, } k_{j,current} - \text{константа скорости } j - \text{ой реакции в текущий момент.}$$

Таблица 2 – Оценка адекватности модели изомеризации экспериментальным данным

Углеводороды	Изомеризат, мас. %	
	расчет	эксперимент
парафиновые	20,90	20,86
изопарафиновые	72,92	73,00
нафтеновые	5,97	5,93
ароматические	0,22	0,21
ИОЧ	80,59	80,56

Программная реализация модели реактора изомеризации выполнена в среде Delphi. Адекватность модели проверялась путём сравнения данных, полученных на промышленной установке изомеризации Л-35-11/300 с расчётными значениями (таблица 2) при заданных технологических условиях процесса.

Расхождение расчетных и экспериментальных значений не превышает 1-2 %, что сопоставимо с погрешностью хроматографического метода анализа и говорит о возможности использования модели для прогнозирования степени конверсии и выхода компонентов продукта процесса изомеризации, а также для оптимизации процесса в допустимых в рамках реального производственного процесса технологических условиях (температура: 120-240 °С, объемная скорость подачи сырья 1-2,3 ч⁻¹, расход водородсодержащего газа 20000-180000 м³/ч при н.у.). При выполнении этих исследований установлено взаимное влияние сопряженных реакционных и массообменных процессов на эффективность промышленной технологии изомеризации. При исследовании закономерностей массообменного процесса на стадии ректификации широкой бензиновой фракции использовалась модель ректификационной колонны, представляющая систему уравнений материального и теплового балансов, а также условий фазового равновесия для всех ступеней разделения с учетом КПД контактных устройств. Непосредственные вычисления проводились в компьютерной среде технологического моделирования Aspen Hysys.

Расхождение расчетных и экспериментальных значений незначительно (таблица 3) и соизмеримо с погрешностью методов анализа, что позволяет использовать разработанную модель для проведения расчетных исследований выбора оптимальных технологических режимов в допустимых интервалах в условиях реального технологического производства (температура низа колонны: 190-240 °С, температура верха колонны: 60-80 °С, расход орошения: 100-220 м³/ч).

Таблица 3 – Оценка адекватности модели процесса ректификации экспериментальным данным

Компонент	Дистиллят, мас. доли		Δ
	расчет	эксперимент	
изопентан	0,117	0,116	0,001
н-пентан	0,286	0,2811	0,005
н-гексан	0,182	0,187	0,006
метилциклопентан	0,081	0,087	0,006
циклогексан	0,026	0,023	0,003

В четвертой главе с использованием предложенной модели показано влияние технологических режимов на качество изомеризата в зависимости от состава перерабатываемого сырья и технологической схемы.

Исследование влияния состава перерабатываемого сырья проводилось при постоянных технологических параметрах (таблица 4). Результаты исследования представлены на рисунке 4.

Таблица 4 – Технологические параметры процесса изомеризации

Параметр	Значение
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,5
Температура входа в реактор изомеризации, °С	137,0
Мольное соотношение водород / углеводороды	3,0
Давление, МПа	3,0

Состав сырья, перерабатываемого в процессе изомеризации, может изменяться в широких пределах: по и-С₅: 8,0-20,0 мас. %, по н-С₅: 17,0-32,0 мас. %, по н-С₆: 14,0-25,0 мас. %, по содержанию нафтеновых углеводородов: 8,0-15,0 мас. %, по содержанию ароматических углеводородов: 0,4-3,0 мас. % (таблица 5), что оказывает влияние на качество получаемых продуктов, а также вызывает необходимость корректировки технологических параметров работы установки.

В составе сырья №1 было больше н-пентана на 3,4 мас. %, а также минимальное количество нафтеновых и ароматических углеводородов, что положительно сказалось на октановом числе изомеризата. Для состава №6 степень превращения н-алканов минимальна вследствие высокого содержания ароматических углеводородов, что привело к снижению октанового числа изомеризата.

Установлено, что октановое число изомеризата изменяется в пределах 2-2,5 пункта в зависимости от состава перерабатываемого сырья.

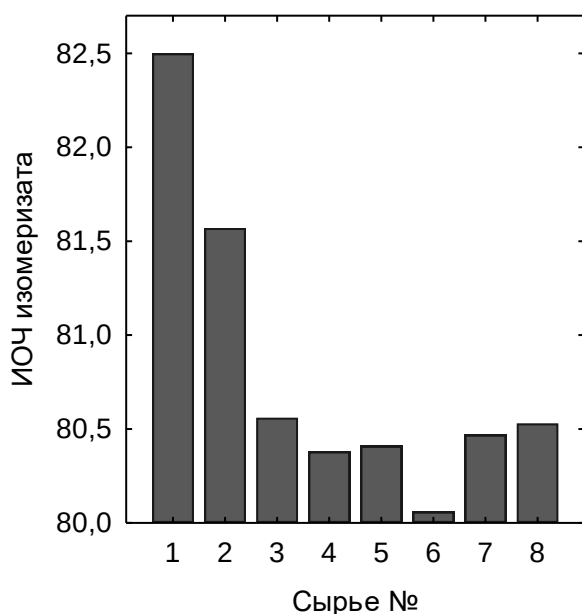


Рисунок 4 – Влияние состава перерабатываемого сырья на ИОЧ изомеризата

Таблица 5 – Состав сырья процесса изомеризации

Сырье №	Групповой состав, мас. %			
	алканы	изоалканы	нафетны	ароматические углеводороды
1	52,84	38,64	8,09	0,46
2	50,33	36,75	12,34	0,56
3	45,56	38,07	15,54	0,77
4	49,70	37,10	11,70	1,50
5	48,40	36,40	13,50	1,80
6	48,60	36,40	12,00	3,00
7	51,40	34,40	12,20	2,56
8	52,20	35,20	11,10	1,60

Выполненный термодинамический анализ показал, что процесс является равновесным. Изомеризации н-парафинов благоприятствуют низкие температуры ввиду ее экзотермичности. Но при низкой температуре снижается степень превращения алканов. С использованием предложенной модели было исследовано влияние температуры на выход продуктов изомеризации для сульфатированного и хлорированного катализаторов. Результаты расчётов представлены на рисунках 6, 7.

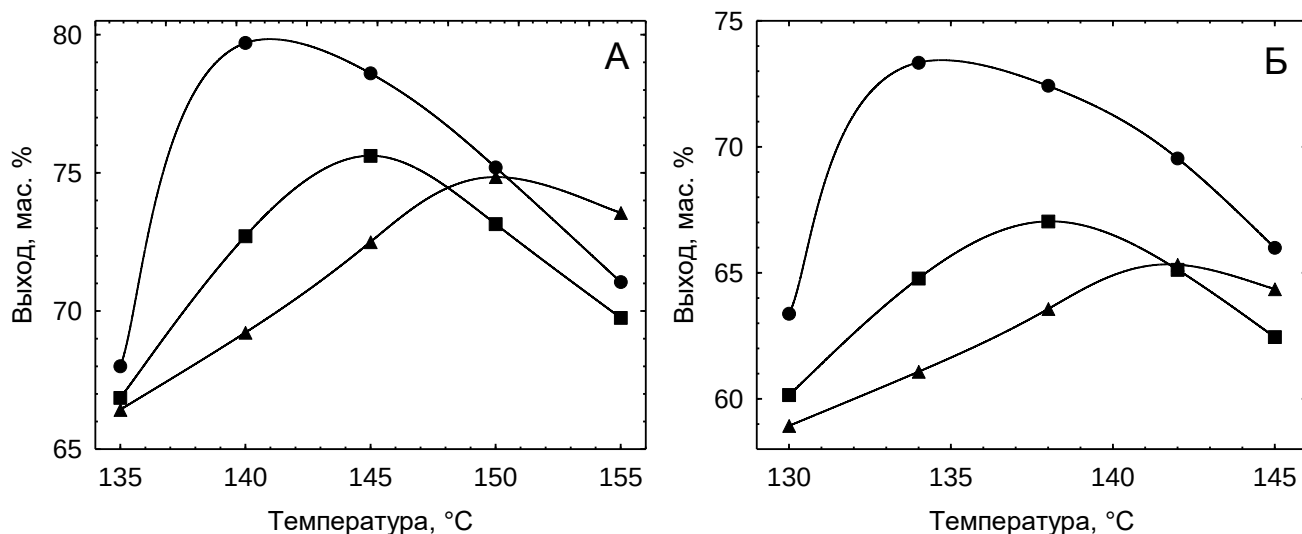


Рисунок 6 – Выход изоалканов C_5-C_6 в зависимости от температуры:
А – сульфатированный катализатор; Б – хлорированный катализатор;
(●) – состав №1, (■) – состав №3, (▲) – состав №6

По результатам проведённых исследований (рисунок 6А, 7А) для сульфатированного катализатора превышение оптимальной температуры изомеризации (138-142 °С для сырья с низким содержанием нафтеновых и ароматических углеводородов, 145-147 °С для сырья с высоким содержанием нафтенов, 148-155 °С для сырья с высоким содержанием ароматических и нафтеновых углеводородов) приводит к снижению выхода изомеризата вследствие увеличения вклада побочных реакций.

Установлено, что для процесса на хлорированном катализаторе (рисунок 6Б, 7Б) оптимальной температурой является 132-135 °С при переработке сырья с высоким содержанием н-С₅ и н-С₆, 138-142 °С для сырья с высоким содержанием нафтеновых углеводородов и 143-148 °С для сырья с высоким содержанием ароматических и нафтеновых углеводородов.

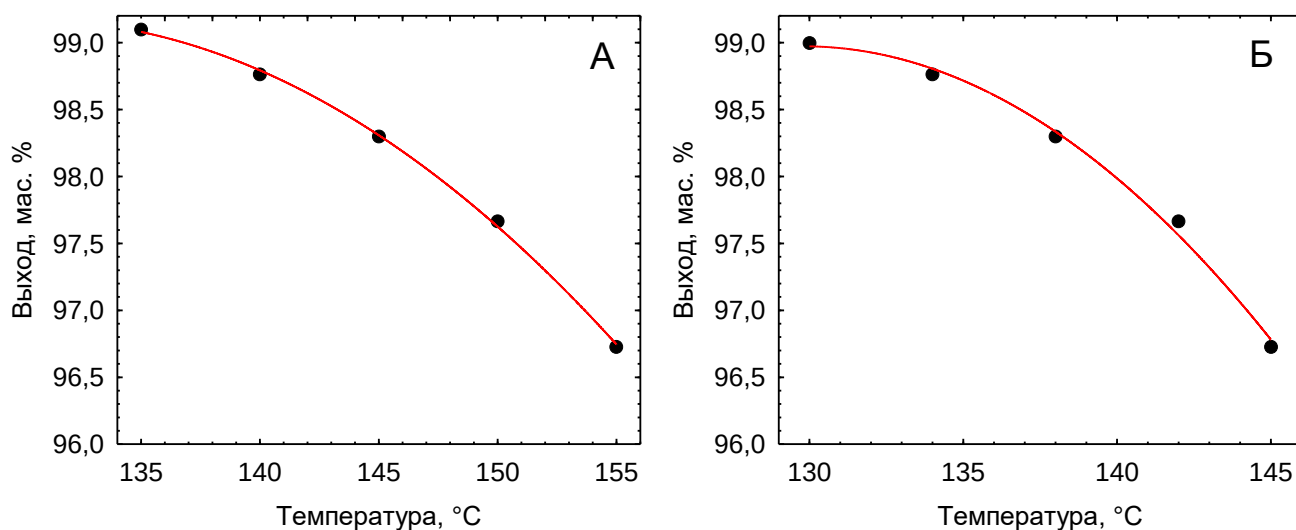


Рисунок 7 – Выход изомеризата в зависимости от температуры:

А – сульфатированный катализатор; Б – хлорированный катализатор

Таким образом, существует область оптимальной температуры процесса, положение которой определяется технологическим режимом, составом перерабатываемого сырья, а также аппаратным оформлением процесса.

В пятой главе исследована зависимость значения октанового числа изомеризата от концентрации изопентана в составе сырьевого потока реакторного блока процесса изомеризации. Корректировка технологического режима с использованием математических моделей процессов изомеризации и ректификации при учете колебания углеводородного состава прямогогонной бензиновой фракции позволяет решить задачу по увеличению значения октанового числа товарного изомеризата снижением доли изопентана в составе сырьевого потока реакторного блока процесса изомеризации.

С увеличением температуры низа и расхода орошения колонны-стабилизатора доля изопентана, являющегося балластным компонентом в сырье процесса изомеризации снижается при одновременном увеличении доли н-пентана. При этом степень превращения по н-пентану увеличивается с 57,51 % до 68,75 % за счет смещения равновесия химической реакции $n-C_5H_{12} \rightleftharpoons i-C_5H_{12}$ в направлении образования изопентана (рисунок 8, 9).

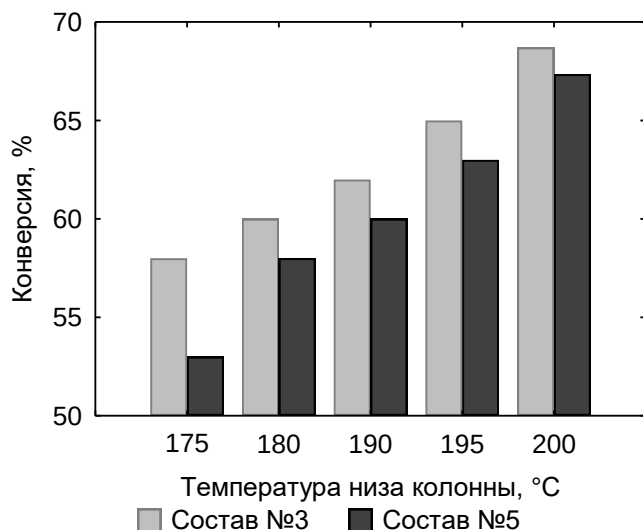


Рисунок 8 – Конверсия н-пентана в зависимости от температуры низа колонны (расход орошения 160 м³/ч)

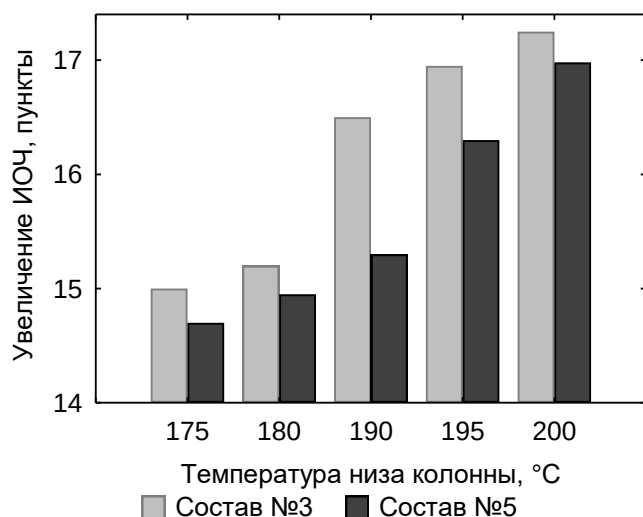


Рисунок 9 – Увеличение ИОЧ в зависимости от режима работы колонны-стабилизатора (расход орошения 160 м³/ч)

Изменение технологических параметров колонны-стабилизатора приводит к увеличению загрузки по сырью газофракционирующей установки (ГФУ). При этом увеличивается выход изопентана как высокооктанового компонента автомобильных бензинов и, следовательно, увеличивается суммарное ИОЧ смеси изомеризата и изопентана. Результаты расчетов для технологии изомеризации «за проход», а также с рециклом по гексанам представлены на рисунке 10.

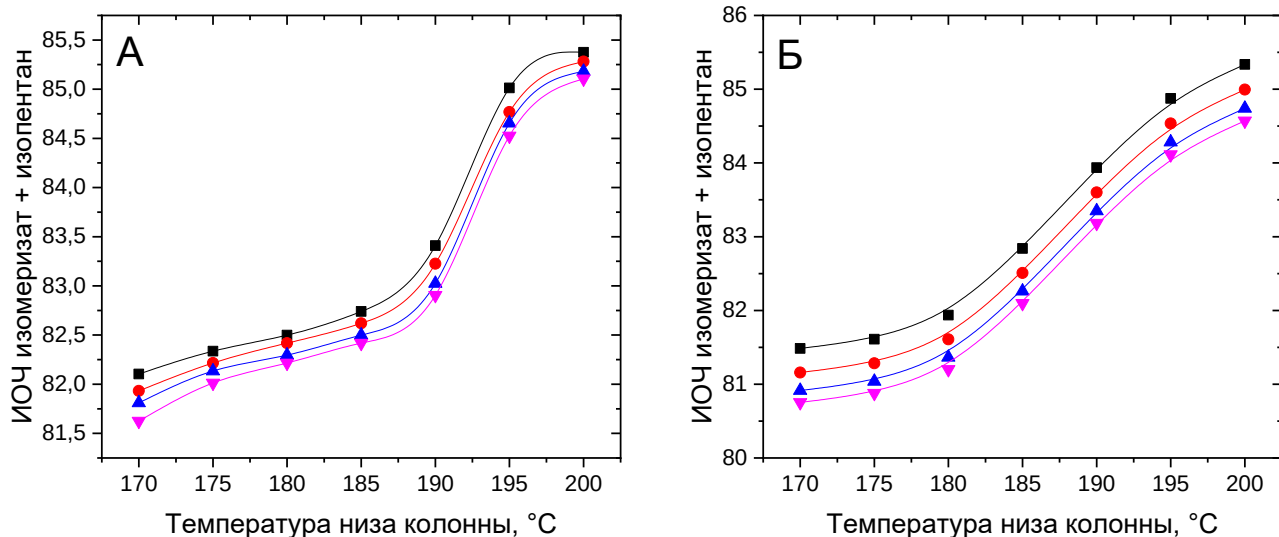


Рисунок 10 – Повышение суммарного ИОЧ изомеризат + изопентан (технология «за проход»): А – состав №3; Б – эксперимент №5; расход орошения: (■) – 160, (●) – 140, (▲) – 130, (▼) – 110 м³/ч

С использованием математической модели процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций были проведены исследования динамики снижения активности сульфатированных катализаторов в реализации технологической схемы «за проход» и с рециклом по непревращённым пентанам и гексанам, а также

Дата	Содержание углеводородов, мас. %							
	парафиновых		нафтеновых		ароматических		C ₈₊	
	1*	2**	1	2	1	2	1	2
01.05.2006	85,81	86,65	12,20	12,32	1,37	0,93	0,61	0,10
03.04.2014	84,09	91,00	14,46	7,95	1,30	0,82	0,14	0,23
23.11.2016	90,17	84,66	7,88	14,56	1,15	0,73	1,27	0,05
*1 – Технология изомеризации «за проход»								
**2 – Технология изомеризации с рециклом по C ₅ и C ₆								

На установке изомеризации «за проход» за весь период работы переработано 2,1 тыс. т ароматических углеводородов и 0,62 тыс. т углеводородов C_{8+} на 1 т катализатора в сравнении с 1,2 тыс. т ароматических и 0,15 тыс. т C_{8+} углеводородов для технологии изомеризации «с рециклами по C_5 и C_6 », этот факт объясняет более высокий темп снижения активности катализатора изомеризации для технологии «за проход» (рисунок 11 а).

Активность хлорированного катализатора составляет 75 % от активности свежего катализатора при количестве переработанного сырья 33,88 тыс. т сырья на 1 т катализатора (рисунок 12).

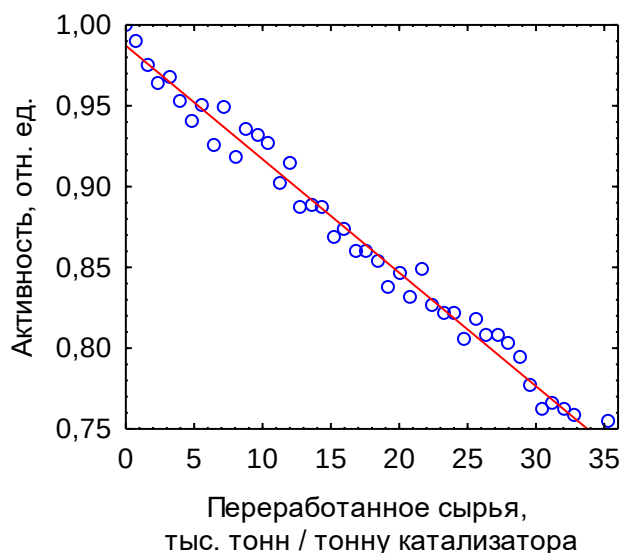


Рисунок 12 – Динамика снижения активности хлорированного катализатора

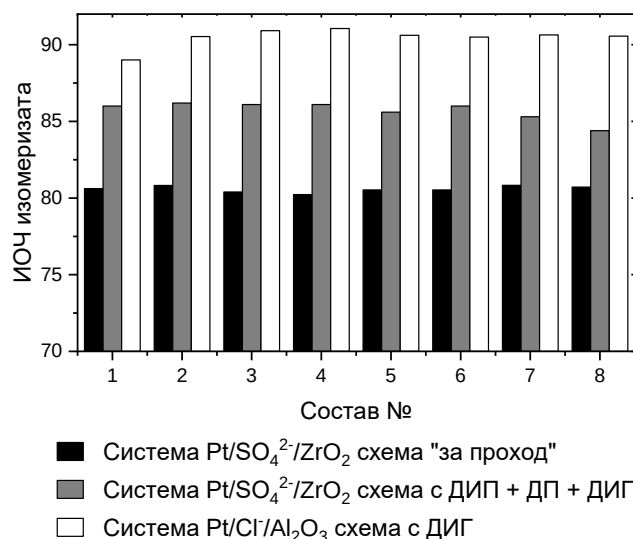


Рисунок 13 – ИОЧ изомеризата в зависимости от типа катализатора и структуры технологической схемы

Применение катализаторов на основе сульфатированного оксида циркония в промышленном процессе изомеризации лёгких бензиновых фракций, реализованном в технологической схеме с рециклом по непревращённым пентанам и малоразветвлённым гексанам, позволяет вырабатывать товарный изомеризат с ИОЧ на 10-12 пунктов выше в сравнении с традиционной схемой процесса изомеризации «за проход» и на 8-9 пунктов выше в сравнении с катализатором на основе хлорированного оксида алюминия в схеме с рециклом по непревращённым гексанам (рисунок 13).

В заключении подведены итоги выполненного исследования, изложены рекомендации по совершенствованию процесса изомеризации на стадиях ректификации и каталитического превращения прямогонных бензиновых фракций.

Выводы

1. Предложена формализованная схема химических превращений углеводородов в процессе каталитической изомеризации прямогонных бензиновых фракций, включающая как индивидуальные компоненты C_5 - C_7 , так и их группы, объединенные на основе близости их физико-химических параметров: углеводородные газы C_1 - C_4 , изопарафины C_8 , нафтены C_8 , кокс, непредельные продукты уплотнения. Выбранный уровень формализации подтверждается механизмом самопроизвольного протекания химических реакций при

- термобарических условиях процесса и обеспечивает универсальность и адекватность математического описания промышленной технологии изомеризации.
2. Реакция гидрирования бензола в условиях процесса изомеризации протекает с самой высокой скоростью, что подтверждается значением константы скорости реакции $5,61 \text{ с}^{-1}$ (при $T=138^\circ\text{C}$, $P=3 \text{ МПа}$), по сравнению с реакциями изомеризации монометилзамещенных изомеров C_6 в диметилзамещенные и реакциями гидрокрекинга, константы скоростей которых имеют значения порядка 10^{-1} с^{-1} (при $T=138^\circ\text{C}$, $P=3 \text{ МПа}$). Более низкими скоростями обладают реакции изомеризации n -алканов C_5 , C_7 , значения констант скоростей которых имеют порядок 10^{-2} с^{-1} . Самыми низкими скоростями обладают реакции дециклизации нафтеновых углеводородов, а также реакции циклизации изоалканов, которые имеют константы скоростей реакций порядка $10^{-3} - 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ соответственно.
 3. Область оптимальных температур в реакторах определяется технологическим режимом ведения процесса, составом перерабатываемого сырья, а также аппаратным оформлением процесса. Высокое содержание в сырье нафтенных и ароматических углеводородов приводит к торможению превращения n -алканов в изоалканы. Для сульфатированного катализатора оптимальная температура лежит в интервале $138-142^\circ\text{C}$ для сырья с низким содержанием нафтенных и ароматических углеводородов, $145-147^\circ\text{C}$ для сырья с высоким содержанием нафтенных, $148-155^\circ\text{C}$ для сырья с высоким содержанием ароматических и нафтенных углеводородов. Для хлорированного катализатора оптимальной температурой является $132-135^\circ\text{C}$ при переработке сырья с высоким содержанием $n\text{-C}_5$ и $n\text{-C}_6$, $138-142^\circ\text{C}$ для сырья с высоким содержанием нафтенных углеводородов и $143-148^\circ\text{C}$ для сырья с высоким содержанием ароматических и нафтенных углеводородов.
 4. Совершенствование режимов функционирования установок ректификации широкой бензиновой фракции позволяет снизить содержание балластного изопентана в составе сырья процесса изомеризации, что обеспечивает повышение степени превращения n -алканов в изоалканы. При оптимальных параметрах работы колонны стабилизации прямогонной бензиновой фракции (расход орошения $155-165 \text{ м}^3/\text{ч}$, температура низа колонны $185-195^\circ\text{C}$ в зависимости от углеводородного состава перерабатываемого сырья) степень превращения по $n\text{-C}_5$ увеличивается с 62,94 до 64,44, а по $n\text{-C}_6$ с 69,82 до 71,31 %.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. Иванчина, Э.Д. Математическое моделирование каталитического процесса изомеризации пентан–гексановой фракции прямогонных бензинов / Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев, **В.А. Чузлов**, В. И. Продан // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014 – Т. 57 – №. 11. – С. 92–95.
2. **Чузлов, В.А.** Прогнозирование влияния состава перерабатываемого сырья и технологических режимов на эффективность работы промышленной установки изомеризации с использованием математической модели / В.А.

- Чузлов, Э.Д. Иванчина, И.М. Долганов, Д.В. Храпов и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2016 – №. 2. – С. 15–21.
3. **Чузлов, В.А.** Повышение эффективности процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций за счёт оптимального распределения сырья / В.А. Чузлов, Э.Д. Иванчина, К.В. Молотов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2016 – №. 4. – С. 12–17.
 4. **Чузлов, В.А.** Анализ эффективности эксплуатации катализаторов процесса изомеризации легких бензиновых фракций методом математического моделирования / В.А. Чузлов, Э.Д. Иванчина, Ю.А. Смольянова, К.В. Молотов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017 № 25. – С. 449–456.
 5. Ivanchina, E.D. Intensification of flow blending technology in the production of motor fuels by method of mathematical modelling / E.D. Ivanchina, I.M. Dolganov, **V.A. Chuzlov**, N.S. Belinskaya // Chemical Engineering and Processing: Process intensification. – 2017 – Vol. 122. – p. 415–424.
 6. **Chuzlov, V.A.** The Branched C5 – C6 Hydrocarbons Synthesis on Pt – Catalyst / V.A. Chuzlov, E.D. Ivanchina, I.M. Dolganov, G.Z. Seytenova, S.Y. Ivanov // Current Organic Synthesis. – 2017 – Vol. 14 – №. 3. – p. 332–341.
 7. Smoljyanova, Y.A. Technological synthesis of optimal reactor schemes for isomerization process of pentane–hexane fraction / Y.A. Smoljyanova, **V.A. Chuzlov**, E.D. Ivanchina // XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR–22): Abstracts, London, September 19–23, 2016. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016 – p. 336–337.
 8. Долганов, И.М. Компьютерный тренажер для обучения персонала установки изомеризации легких бензиновых фракций / И.М. Долганов, **В.А. Чузлов**, Э.Д. Иванчина // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016610114 – 2015.
 9. Долганов, И.М. Расчёт показателей процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций / И.М. Долганов, **В.А. Чузлов**, Э.Д. Иванчина // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015662756. – 2015.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю, д.т.н., профессору Иванчиной Эмили Дмитриевне.

Автор признателен старшему научному сотруднику ИХН СО РАН к.х.н. Кривцову Е.Б. за ценные советы, а также начальнику цеха №4, к.т.н. Молотову К.В. и сотрудникам ЦЗЛ ООО «КИНЕФ» за помощь в проведении исследований.

Работа выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки по теме «Создание ресурсоэффективных технологий производства моторных топлив методом математического моделирования» (2014–2016 гг., № 1.1404.2014), хоздоговорных НИР с ООО «КИНЕФ», ОАО «РН-Комсомольский НПЗ», АО «Газпромнефть-ОНПЗ», а также грантов Президента РФ (НШ-422.2014.8, НШ-7581.2016.8).