

Дисциплина: Технология органических и нефтехимических производств

Лекция № 5-6

Тема: Общая характеристика и основные источники сырья производств основного органического и нефтехимического синтеза.

План лекции:

- 1.Изомеризация парафинов**
- 2.Выделение и концентрирование олефинов**

1. Изомеризация алканов

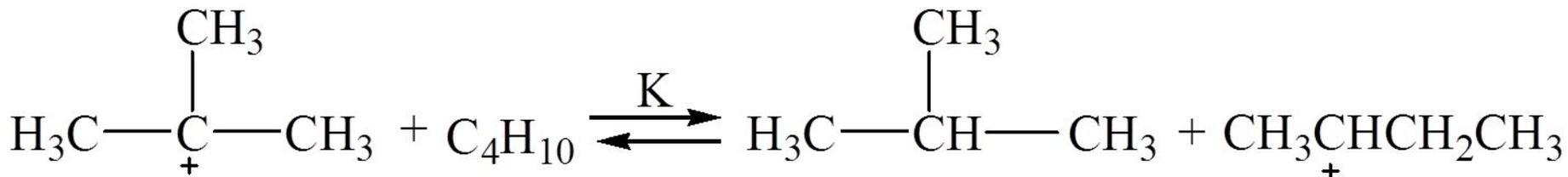
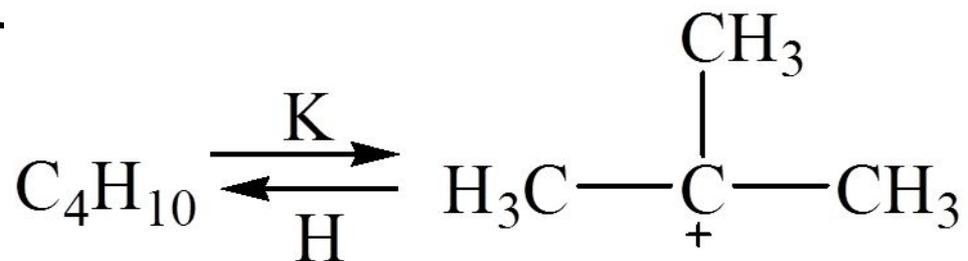
- Цель изомеризации н-алканов – повышение октанового числа пентан-гексановой фракции бензинов, выкипающих до 70 °С; получение индивидуальных изопарафиновых углеводородов: и-бутана и и-пентана из н-бутана и н-пентана (сырьё для изопренового каучука).

Теоретические основы процесса

- Реакции изомеризации парафиновых углеводородов являются равновесными
- Реакции идут без изменения объёма
- Небольшой экзотермический эффект процесса – до 10 кДж/моль
- Изомеризацию проводят при давлении водорода 2–4 МПа и циркуляции водородсодержащего газа

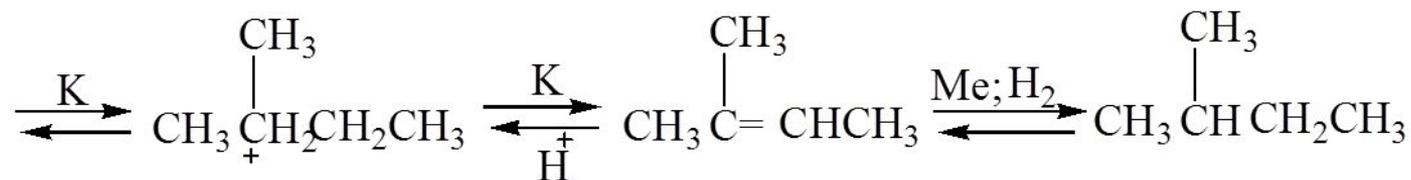
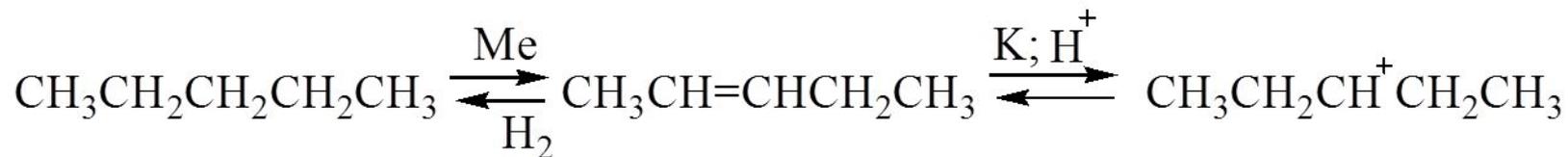
Химизм процесса

- На катализаторах с сильной кислотностью носителя (изомеризация на кислотных центрах, роль металла – ограничение реакций коксообразования).



Химизм процесса

- На бифункциональном катализаторе:



Катализаторы

- В качестве металла используется платина или палладий.
- *Носитель* – фторид или хлорид алюминия, алюмосиликаты (декатонированной формы фожазиты типа Y с редкоземельными металлами).

Классификация катализаторов

- высокотемпературные катализаторы (Al-Pt), промотированные фтором ($t_{\text{изом.}}=360-420\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- среднетемпературные катализаторы – металл-цеолит ($t = 230-380\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- низкотемпературные (Al-Pt), промотированные хлором ($t = 100-200\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- на низкотемпературном катализаторе процесс проводят в газовой фазе под давлением водорода на неподвижном слое катализатора в диапазоне температур $150-200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выход изобутана за один «проход» составляет свыше 50 %.

Сырье процесса

Сырьем для процесса изомеризации может быть:

фракция C_{5+} с ГФУ;

фракция C_{5+} (ШФЛУ) из природного и попутного нефтяных газов;

головка н.к. – 62 °С рафината каталитического риформинга;

головка н.к. – 62 °С после вторичной перегонки прямогонного бензина.

Все эти фракции являются концентратами н-алканов C_5 и C_6 , чем выше содержание суммы н- C_5 и н- C_6 , тем лучше будет протекать процесс изомеризации.

Требования к сырью по вредным
примесям:

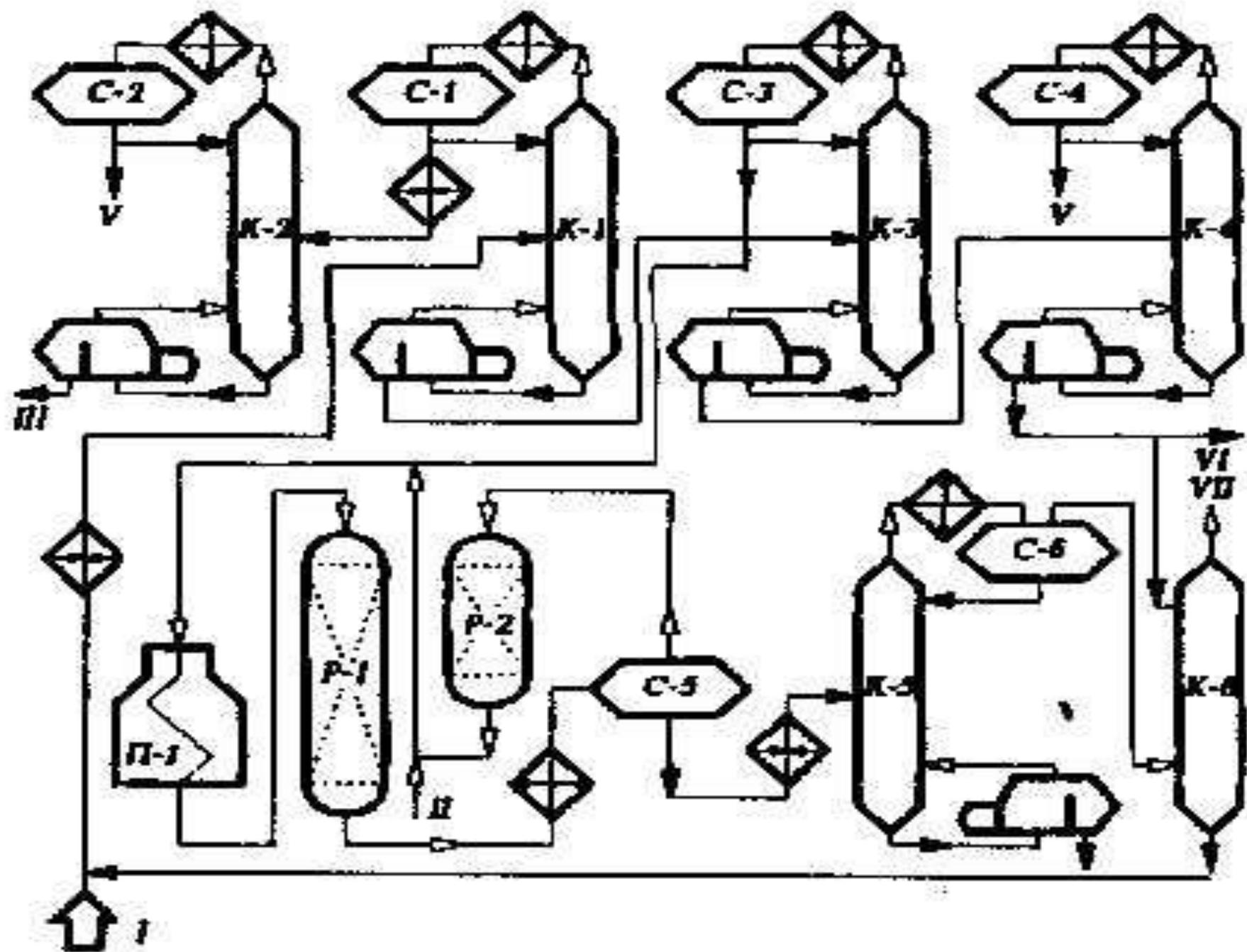
содержание серы не более $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %;

содержание азота не более $0,5 \cdot 10^{-4}$ мас. %;

содержание влаги не более $0,5 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

Технологическая схема

Как результат термодинамического и кинетического ограничения степень превращения C_5 и C_6 алканов на высокотемпературном катализаторе составляет около 50 %. Поэтому изомеризацию на промышленных установках осуществляют с ректификацией реакционной смеси и циркуляции непревращенного сырья. Исходное сырье изомеризации подвергают предварительной гидроочистке для удаления серы и осушке. Установка изомеризации состоит из двух блоков – ректификации и изомеризации. В блоке ректификации производится выделение изомеров из смеси исходного сырья и стабильного изомеризата. Реакторный блок состоит из двух параллельно работающих секций: в одной осуществляется изомеризация *n*-пентанов, а в другой *n*-гексанов. Принципиальная технологическая схема отечественной установки изомеризации бензиновой фракции выглядит следующим образом



I – сырье; II – ВСГ; III – изопентановая фракция; IV – бутановая фракция; V – изогексановая фракция; VI – гексановая фракция на изомеризацию; VII – жирный газ

Смесь исходного сырья, рециркулирующего стабильного изомеризата и абсорбента поступает на разделение после подогрева в теплообменниках в колонну К-1. Из этой колонны сверху отбирается изопентановая фракция, подвергающаяся дальнейшей ректификации в бутановой колонне К-2, где происходит отделение целевого изопентана от бутанов. Нижний продукт колонны К-1 поступает в пентановую колонну К-3. Нижний продукт этой колонны направляется на фракционирование в изогексановую колонну К-4, с верха которой отбирается второй целевой продукт процесса изогексан. Отбираемая с верха К-3 пентановая фракция, содержащая около 91 мас. % н-пентана, смешивается с водородсодержащим газом и после нагрева в трубчатой печи П-1 до требуемой температуры поступает в реактор изомеризации со стационарным слоем катализатора Р-1.

Парогазовая смесь продуктов реакции охлаждается и конденсируется в теплообменниках и холодильниках и поступает в сепаратор С-5. Циркулирующий ВСГ из С-5 после осушки в адсорбере Р-2 компрессором подается на смешение с сырьем. Изомеризат после стабилизации в колонне К-5 направляется на ректификацию вместе с сырьем. Из газов стабилизации в абсорбере К-6 извлекается изопентан подачей части гексановой фракции, отбираемой из К-4. Балансовое количество гексановой фракции поступает в аналогичную секцию изомеризации (при низком содержании н-гексана в сырье его изомеризуют в смеси с н-пентаном).

Технологические параметры

Температура. С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к усилению реакций гидрокрекинга с образованием легких газов. При этом возрастает расход водорода, а выход изомеров снижается. Давление. Хотя давление не оказывает влияние на равновесие реакции изомеризации n-парафинов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса. Повышение давления при прочих идентичных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. Однако повышение давления свыше 4 МПа нецелесообразно, так как при этом коксообразование практически не меняется. Объемная скорость подачи сырья. При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают антибатное влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8...11 °С.

Блиц-тест

1. Для получения высокооктанового компонента к товарным бензинам в промышленности применяется процесс:
 - А). Каталитическая гидроочистка
 - Б). Термический крекинг
 - В). Каталитическая изомеризация
2. Сырьем изомеризации являются:
 - А). Фракции 62 – 85 *С (пентан-гексановая фракция)
 - Б). Широкая бензиновая фракция
 - В). Вакуумный дистиллят 350-500 *С
3. Какой катализатор в процессе каталитической изомеризации?
 - А). Серная кислота
 - Б). Алюмокобальтмолибденовый катализатор
 - В). Al-Pt фторированный катализатор
4. Какой режим поддерживается для того, чтобы продукты изомеризации не подвергались разложению при $t = 300-400$ *С?
 - А). В реактор вносится хладагент
 - Б). Присутствие водорода и давление 3-4 МПа
 - В). Снимается избыточное тепло из счет орошения.

Ответы на тесты

1. Для получения высокооктанового компонента к товарным бензинам в промышленности применяется процесс:
В). Каталитическая изомеризация
2. Сырьем изомеризации являются:
А). Фракции 62 – 85 *С (пентан-гексановая фракция)
3. Какой катализатор в процессе каталитической изомеризации?
В). Al-Pt фторированный катализатор
4. Какой режим поддерживается для того, чтобы продукты изомеризации не подвергались разложению при $t = 300-400$ *С?
Б). Присутствие водорода и давление 3-4 МПа