

## ТЕХНОЛОГИИ «ИЗОМАЛК-3» И «ИЗОМАЛК-3R» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЛЕГКИХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК СЫРЬЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Ключевые слова: изомеризация, парафиновые углеводороды, ароматические углеводороды, сульфатированные катализаторы, хлорированные катализаторы, нефтехимический синтез, н-бутан, изобутан, нормализация, обратная изомеризация, этилен, экология.

Развитие нефтехимической отрасли вызвало спрос на технологии и катализаторы, необходимые для обеспечения сырьем новых производств. В качестве экологически чистого и экономически эффективного решения ООО «НПП Нефтехим» предложены технология «Изомалк-3» для получения максимального количества изобутана и технология «Изомалк-3R» для получения н-бутана из бутановой фракции.

УДК 66.097

DOI 10.32758/2071-5951-2021-0-2-8-12

Одной из основных тенденций мирового рынка нефтепереработки и нефтехимии в последние годы стало повышение экологичности производства высокооктановых автобензинов и создание новых производств нефтехимической продукции.

Сокращение доли ароматических углеводородов и кислородсодержащих добавок в автомобильных бензинах на законодательном уровне привело к повышению востребованности экологически чистых высокооктановых компонентов бензинового пула, таких как алкилат и изомеризат. Новые законодательные инициативы, направленные на стимулирование переработки углеводородных газов в продукцию нефтехимии, повысили привлекательность инвестиций в отрасль.

Трансформация рынка выразилась в появлении новых технологий и катализаторов, строительстве новых интегрированных комплексов производства ароматики и олефинов для нефтехимического синтеза.

На этом фоне значительно возросла ценность компонентов бутановой фракции. Изобутан востребован как сырье для производства алкилата, бутилкаучука, оксигенатов (МТБЭ и ЭТБЭ), изооктана. Н-бутан является ценным сырьем устано-

вок пиролиза, обеспечивающим высокий выход этилена, пропилена и н-бутена, используемых для производства полимеров.

Распределение н-бутана и изобутана в доступной на предприятиях бутановой фракции зависит от ее происхождения. Во фракции, полученной в процессе первичной переработки углеводородного сырья (газоконденсата и сырой нефти), преобладает н-бутан.

На большинстве нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий бутановая фракция может быть выделена из сжиженного углеводородного газа (СУГ), являющегося побочным продуктом процессов вторичной переработки. Количество вырабатываемого СУГ относительно высоко и зачастую превышает количество СУГ от первичной переработки. Так, на установке гидроочистки дизельной фракции его выход составляет примерно 1–2 % масс., на установке гидрокрекинга – 6–8 % масс., на установке риформинга – 4–6 % масс. В бутановой фракции вторичного происхождения высока доля изобутана, она может достигать 70–80 % масс. [1].

Предприятия, ориентированные на получение моторных топлив, как правило, испытывают повы-

шенную потребность в изобутане для получения алкилата как одного из перспективных высокооктановых компонентов автомобильных бензинов. К неоспоримым преимуществам алкилата можно отнести высокое октановое число – 94–98 пунктов по исследовательскому методу (ИМ), низкое давление насыщенных паров – не более 20 кПа, и отсутствие в составе олефинов, ароматики, а также серо- и азотсодержащих соединений.

Процесс алкилирования изобутана бутиленами проводится при стехиометрическом соотношении 1 моль/1 моль. Однако на практике для переноса процесса алкилирования из диффузионной области в кинетическую необходимо использование избытка изобутана, из-за чего предприятия часто сталкиваются с его дефицитом [2].

Получение дополнительных количеств изобутана возможно за счет применения технологии каталитической изомеризации н-бутана в изобутан. Для решения этой задачи ООО «НПП Нефтехим» была разработана технология «Изомалк-3» [3–5], зарекомендовавшая себя в промышленности как одно из наиболее эффективных решений.

Изобутановая фракция, получаемая по технологии «Изомалк-3», отличается высокой чистотой – содержание изобутана может достигать 99 %масс. и выше, отсутствуют примеси серы, азота, хлора и кислорода. Выход побочных продуктов, представленных исключительно углеводородами состава C<sub>3</sub> и C<sub>5</sub>, в процессе минимизирован. Получаемые продукты также вовлекаются в сырье нефтехимических процессов. Пентановая фракция содержит 75–80 %масс. изопентана и имеет октановое число по ИМ в диапазоне от 85 до 88 пунктов, что позволяет использовать ее в качестве компонента автомобильного бензина [6].

Для предприятий нефтехимического профиля, где бутановая фракция используется для получения этилена, ситуация выглядит несколько иначе.

Возможность использования бутановой фракции вторичного происхождения в качестве сырья процесса пиролиза достаточно ограничена. В дан-

ном случае повышенное содержание изобутана является существенным недостатком, так как способствует снижению выхода целевого этилена в процессе пиролиза. Выход этилена при пиролизе н-бутана достигает 35–40 %масс., в то время как в процессе пиролиза изобутана образование этилена не происходит.

В связи с этим экономическая эффективность использования СУГ в качестве сырья производства этилена невысока. Предварительная подготовка сырья зачастую нецелесообразна, поскольку хранение излишнего изобутана затратно, а реализация ограничена.

Этилен и пропилен – базовые сырьевые компоненты нефтехимического и органического синтеза. Этилен является исходным сырьем при производстве пластмасс, косметики, красок, растворителей, используется для получения полиэтилена, этиленпропиленового каучука, этанола, этиленгликоля, окиси этилена, этилбензола, поливинилхлорида и многих других продуктов [7].

По состоянию на 2020 год суммарная мощность установок пиролиза по производству этилена в РФ вплотную подошла к отметке 5 млн т/г. В табл. 1 приведены предприятия, осуществляющие выпуск этилена.

В перспективе развития производства этилена в РФ ожидается ввод в эксплуатацию новых установок пиролиза, которые позволят увеличить производство этилена на 7,6 млн т/г. Крупные проекты заявлены к реализации на ООО «РусХим-Альянс» – 3,1 млн т/г., ООО «Амурский ГХК» – 2,3 млн т/г., ООО «Иркутский завод полимеров» – 0,67 млн т/г., ПАО «Нижнекамскнефтехим» планирует удвоить производство этилена до 1,2 млн т/г. [8].

В октябре 2020 года в главу 22 Налогового кодекса РФ внесены изменения, направленные на стимулирование переработки этана и сжиженного углеводородного газа в продукцию нефтехимии [9].

Ввиду востребованности на нефтехимических предприятиях, вслед за технологией изомеризации н-бутана «Изомалк-3», ООО «НПП Нефтехим»

Таблица 1

Производство этилена в РФ		
№ п/п	Предприятие	Мощность по производству этилена, млн т/г.
1	ООО «ЗапСибНефтехим»	1,5
2	ПАО «Казаньоргсинтез»	0,64
3	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	0,6
4	ООО «СИБУР-Кстово»	0,42
5	АО «Ангарский завод полимеров»	0,3
6	ООО «Ставролен»	0,35
7	ООО «Газпром нефтехим Салават»	0,3
8	ООО «Томскнефтехим»	0,3
9	ПАО «Уфаоргсинтез»	0,21
10	АО «СИБУР-Нефтехим»	0,3
11	АО «СИБУР-Химпром»	0,06

была разработана технология обратной изомеризации «Изомалк-3R», позволяющая с высокой эффективностью конвертировать избыточный изобутан в н-бутан.

Реакция изомеризации бутанов является равновесной, при этом термодинамическая равновесная концентрация в паре н-бутан–изобутан зависит исключительно от температуры реакции. Низкие температуры способствуют смещению равновесия в сторону образования изобутана – оптимальная температура изомеризации н-бутана при работе катализатора находится в диапазоне 130–160° С.

В свою очередь «нормализацию» изобутана целесообразно вести при повышенных температурах, при которых термодинамическое равновесие более благоприятно для образования н-бутана.

Технология «Изомалк-3R» таким образом позволяет расширить сырьевую базу производства этилена за счет вовлечения дополнительного количества н-бутана, полученного каталитической нормализацией изобутана. Такой подход позволяет увеличить объем производства этилена без вовлечения в переработку дополнительных количеств свежего сырья.

Нормализация изобутана по технологии «Изомалк-3R» позволяет увеличить производство этилена более чем в 2 раза по сравнению с использованием в качестве сырья пиролиза изобутановой фракции.

Технологии «Изомалк-3» и «Изомалк-3R» не предусматривают подачи хлорирующих реагентов, а высокоактивная каталитическая система устойчива к воздействию ядов и примесей. Эти технологии имеют ряд весомых преимуществ перед технологиями на хлорированных алюмооксидных катализаторах:

- не применяются реагенты, не требуется добавление коррозионных хлорсодержащих промоторов, что исключает оборудование для подачи хлорорганики из технологической схемы производства;
- отсутствуют кислые стоки, требующие нейтрализации, исключается необходимость проведения щелочной очистки и установки соответствующего оборудования;
- катализаторы, используемые в технологиях «Изомалк-3» и «Изомалк-3R», отличаются устойчивостью к действию каталитических ядов, – после проскоков влаги и серы с сырьем катализаторы восстанавливают свою активность;
- процедуры пуска, останова, проведения капитального ремонта не требуют специальных мер для катализаторов;
- высокая эксплуатационная надежность каталитической системы позволяет сохранить работоспособность катализатора даже при нарушениях технологического режима;
- гарантированный срок службы катализатора превышает среднестатистический срок службы хлорированной каталитической системы более чем в два раза;
- катализатор является регенируемым, но на практике для катализаторов такого типа достигнут межрегенерационный период более 15 лет при работе с постоянной высокой активностью;
- высокая устойчивость катализатора к влаге позволяет обеспечивать длительную работу адсорбционного блока, сократив эксплуатационные затраты по сравнению с хлорированной системой;
- отсутствие подачи хлорорганических промоторов исключает риск проскока хлора в товарный продукт, что важно при использовании изомери-

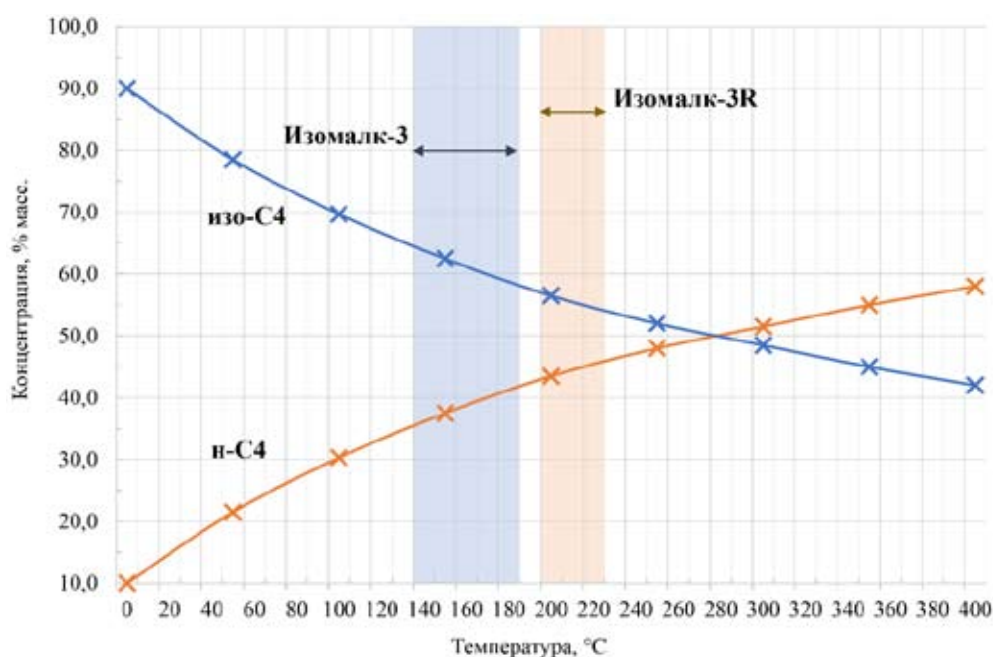


Рис. 1. Термодинамическое равновесие смеси н-бутан + изобутан

Основные показатели работы реакторного блока изомеризации и обратной изомеризации изобутана по технологиям «Изомалк-3» и «Изомалк-3R»			
Наименование показателя, единицы измерения	Ед. изм.	Показатель	
		Изомалк-3	Изомалк-3R
Температура процесса	°С	140–190	200–220
Давление на входе в реактор	МПа	1,5–2,0	
Объемная скорость подачи сырья	ч <sup>-1</sup>	6–10	
Мольное отношение H <sub>2</sub> /HC	–	0,1-0,15	
Конверсия за проход	–	50–55	40–45
Выход C <sub>3+</sub> за проход	%масс.	99,0–99,5	
Срок службы катализатора	лет	10–15	
Регенерируемость	–	Да	
Тип катализатора	–	Оксидный платиносодержащий, нехлорированный	
Использование хлорсодержащих добавок	–	Не требуется	
Доочистка продукта и отходящего газа	–	Не требуется	

зата в качестве сырья для химических процессов, катализаторы которых чувствительны к микропримесям хлора в сырье.

Технологические схемы процессов «Изомалк-3» и «Изомалк-3R» очень близки, что позволяет интегрировать две установки в одну для переменного производства н-бутана и изобутана. Это решение актуально для заводов, имеющих сезонные колебания качества поставляемого сырья и востребованность как в н-бутановой, так и в изобутановой фракции.

В табл. 2 приведены основные показатели работы реакторного блока изомеризации и обратной изомеризации изобутана по технологиям «Изомалк-3» и «Изомалк-3R».

#### Список литературы

- Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти и газа. В 2 ч. Часть 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. 334 с.
- Liu Z., Feng X., Sun B., Karpenko T., Demidova E. Optimize the “molecule management” of butanes for transportation fuels and petrochemical applications // Hydrocarbon processing. September 2020.
- Китайская Sinopec запустила одну из самых мощных в мире установок получения изобутана: Сайт. URL: <https://neftim.ru/o-kompanii/novosti-kompanii/news-20191129100710-172733> (дата обращения: 19.03.2021). Текст: электронный.
- Isomalk-3<sup>SM</sup> : Сайт. URL: <https://gtctech.com/technology-licensing/isomalk/isomalk-3/> (дата обращения: 19.03.2021). Текст: электронный.

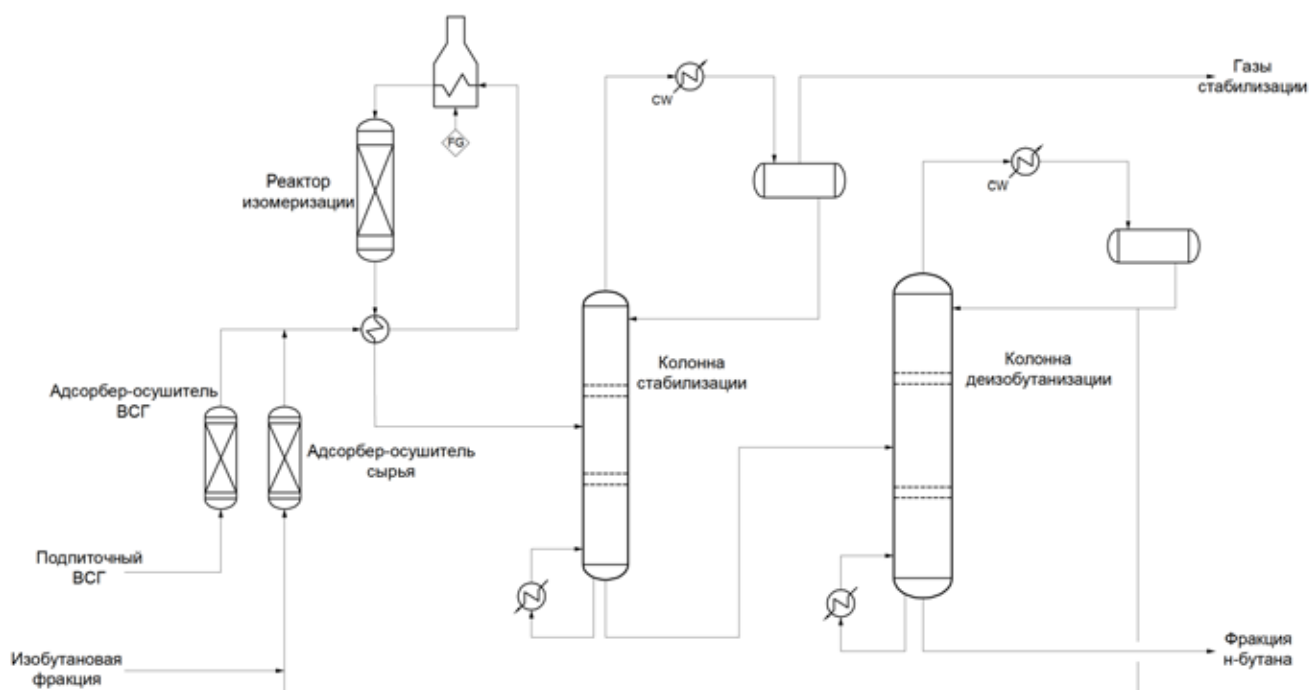


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема установки Изомалк-3/Изомалк-3R

5. Sulzer GTC technology licensing: A global licensor for your process technologies and mass transfer solutions : Сайт. URL: <https://www.sulzer.com/en/shared/services/gtc> (дата обращения: 19.03.2021). Текст: электронный.

6. Meyers R. A. Handbook of petrochemicals production processes. Second Edition. McGraw-Hill Professional. 2018. 1066 p.

7. Погосян Н. М. Новые подходы к получению легких олефинов из газового сырья // Нефтегазохимия. 2016. № 2. С. 38–46.

8. К 2025 году производство этилена в России может вырасти в 3 раза : Сайт. URL: <http://www.finmarket.ru/news/5325353> (дата обращения: 19.03.2021). Текст: электронный.

9. Налоговый кодекс Российской Федерации. Часть вторая [Электронный ресурс] : глава 22, статья 179.8 // Консультант Плюс. URL: <http://www.consultant.ru/>

**Shakun A. N., Fedorova M. L., Karpenko T. V., Demidova E. V.**  
(SIE Neftehim, LLC, Krasnodar)

### **Isomalk-3 and Isomalk-3R Technologies for Production of Individual Light Paraffins as the Feed for Petrochemical Facilities**

**Keywords:** Isomerization, paraffins (paraffin hydrocarbons), aromatics (aromatic hydrocarbons), sulfated (sulfated) catalysts, chlorinated catalysts, petrochemical synthesis, n-butane, isobutane, normalization, reverse isomerization, ethylene, environment.

#### **Abstract**

The article discusses the new environmentally friendly catalytic technologies for processing butane cut, developed by SIE Neftehim LLC, giving wide opportunities for involving LPG in production of commercial value-added products. Development of petrochemical industry has created a demand for technologies and catalysts that enhance the economic efficiency of petrochemical products' manufacturing and expand the feed base of petrochemical facilities without involving primary processing feeds. As the environmentally safe and economically effective solution, SIE Neftehim, LLC offers Isomalk-3 technology to produce maximum amount of isobutane, and Isomalk-3R technology to produce maximum amount of n-butane from isobutane cut.

Application of Isomalk-3R technology expands the feed base for ethylene production due to isomerization of isobutane by-product to n-butane. N-butane is a valuable feed for pyrolysis units, providing high yields of ethylene, propylene, and n-butene used for polymer production. In turn, obtaining additional amounts of isobutane is possible due to application of n-butane to isobutane catalytic isomerization technology Isomalk-3. Isobutane cut produced

in Isomalk-3 technology is notable for its high purity: the isobutane content may exceed 99 wt.%, it has no sulfur, nitrogen, chlorine, and oxygen impurities. Isobutane is in demand as the feed for production of alkylate, butyl rubber, oxygenates (MTBE and ETBE), isooctane. Isomalk-3 and Isomalk-3R processes do not require injection of chlorinating reagents, and the highly active catalytic system is resistant to poisons and impurities. Isomalk-3 and Isomalk-3R process designs are very similar, which allows integrating two units into one for alternate production of n-butane and isobutane.

#### **References**

1. Kapustin V. M. Oil and gas processing technology. In 2 parts. Part 2. Destructive processes. M.: Koloss, 2007. 334 p.

2. Liu Z., Feng X., Sun B., Karpenko T., Demidova E. Optimize the “molecule management” of butanes for transportation fuels and petrochemical applications // Hydrocarbon processing. September 2020.

3. Chinese Sinopec has started up one of the most high-capacity isobutane production unit: Website. URL: <https://nefthim.ru/o-kompanii/novosti-kompanii/news-20191129100710-172733> (reference date: 19.03.2021). Text: electronic.

4. Isomalk-3<sup>SM</sup> : Website. – URL: <https://gtctech.com/technology-licensing/isomalk/isomalk-3/> (reference date: 19.03.2021). Text: electronic.

5. Sulzer GTC technology licensing: A global licensor for your process technologies and mass transfer solutions : Website. URL: <https://www.sulzer.com/en/shared/services/gtc> (reference date: 19.03.2021). Text: electronic.

6. Meyers R. A. Handbook of petrochemicals production processes. Second Edition // McGraw-Hill Professional. 2018. 1066 p.

7. Poghosyan N. M. New approaches to obtain light olefins from gas raw material // Oil & Gas Chemistry. 2016. No. 2. Pp. 38–46.

8. Ethylene production in Russia may triple by 2025: Website. URL: <http://www.finmarket.ru/news/5325353> (reference date: 19.03.2021). Text: electronic.

9. Tax Code of the Russian Federation. Part two [electronic source]: Chapter 22, Article 179.8 // Consultant Plus. Access mode: <http://www.consultant.ru/>