

Шакун А. Н., канд. хим. наук, Федорова М. Л., Карпенко Т. В., Демидова Е. В.  
(ООО «НПП Нефтехим», г. Краснодар)

# РАЗВИТИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ключевые слова: изомеризация, парафиновые углеводороды, октановое число, хлорированные катализаторы, цеолитные катализаторы, оксидноциркониевые сульфатированные и вольфраматированные катализаторы, экология, анализ рисков, эксплуатационные затраты.

Рассмотрена история развития процессов изомеризации парафиновых углеводородов  $C_4 - C_7$ . Отмечено изменение требований к технологиям и катализаторам в ответ на формирование новых потребностей промышленности и экологии. Представлен сравнительный анализ различных промышленных катализаторов и технологий изомеризации. Приведены новейшие направления в производстве индивидуальных парафиновых углеводородов.

УДК 66.097

DOI: 10.32758/2071-5951-2020-0-0-00-00

## 1. Введение

История развития процессов изомеризации парафиновых углеводородов неразрывно связана с различными типами катализаторов.

В 1933 году К. Неницеску и А. Драганом опубликованы первые результаты экспериментов по изомеризации *n*-гексана и *n*-гептана на хлориде алюминия в присутствии производных галогенов. В 1935 году советским ученым Б. Л. Молдавским открыта возможность промотирования реакции изомеризации хлористым водородом, а в 1936 году русским ученым академиком В. Н. Ипатьевым (был вынужден уехать из СССР в 1930 году в США и там был приглашен в компанию UOP, США) показана возможность получения изобутана изомеризацией *n*-бутана на хлориде алюминия, промотированным хлористым водородом. Первое промышленное внедрение этого процесса было осуществлено в 1941 году и оказало огромное значение во Второй мировой войне, поскольку процесс изомеризации *n*-бутана обеспечил сырьевой базой производство высокооктанового алкилата, необходимого для военной авиации. В дальнейшем процесс претерпевал различные модификации, а в 1959 году была введена в эксплуатацию первая установка Butamer с применением в качестве катализатора хлорированного оксида алюминия. В 1987 году технология Butamer была реализована с подачей водорода на проток и в таком виде остается практически неизменной до настоящего времени.

История повторилась и с другим процессом UOP – Repex – изомеризацией пентан-гексановых фракций на хлорированном оксиде алюминия. Первые установки были спроектированы с циркуляцией водорода, последующие – с подачей водорода на проток.

В начале 1990-х годов компания Axens (Франция) также разработала близкий по составу хлорированный алюмоплатиновый катализатор IS-614A, который успешно применялся на промышленных

установках. В то же время с начала 1990-х годов Akzo Nobel Catalysts объединилась с Total для разработки высокоактивных хлорированных катализаторов изомеризации. К ним относятся AT-2, AT-10 и AT-20, которые успешно использовались в промышленности. Затем, в начале 2000-х, Axens совместно с Akzo Nobel Catalysts представила на рынок катализатор ATIS-2L, отличавшийся высокой активностью и более низким насыпным весом [1].

В 2003 году состоялась первая промышленная загрузка катализатора ATIS-2L и в настоящее время его продолжают широко использовать на промышленных установках изомеризации наряду с хлорированными катализаторами UOP.

Технологическое оформление реакторного блока установок, лицензированных компанией Axens, с использованием катализатора ATIS-2L близко к установкам Repex с подачей водорода «на проток».

Хлорированные алюмоплатиновые катализаторы процесса изомеризации работают при низких температурах, термодинамически благоприятных для образования разветвленных парафиновых углеводородов  $C_4 - C_6$ . Это является главной причиной их широкого промышленного применения. Однако установки, в которых используется данный тип катализатора, обладают рядом недостатков.

В первую очередь установки не отвечают современным требованиям экологии и наносят значительный ущерб окружающей среде, так как необходима постоянная подача хлорирующего реагента в сырье. Постоянная подача хлорорганических соединений приводит к коррозии металла, рискам аварийных простоев, необходимости нейтрализации углеводородных газов с последующей утилизацией щелочных отходов.

Другим недостатком катализаторов на основе хлорированного оксида алюминия с нанесенной платиной является чрезвычайно высокая чувствительность к микропримесям  $H_2O$  и кислородсодер-

Таблица 1

Расходы реагентов и образование отходов	
Реагент	Расход, кг/сут
Перхлорэтилен	~530
Концентрированный едкий натр	~2600
Очищенная вода на разбавление	~10 000–15 000
Отходы на утилизацию	~13 000

жащим соединениям. Несмотря на глубокую осушку сырья и водорода и дополнительную адсорбционную очистку гидроочищенного сырья от микропримесей сернистых соединений, катализатор имеет короткий срок службы. Это потребовало оформления реакторного блока в виде двух идентичных реакторов с симметричной обвязкой, позволяющей заменять дезактивированный катализатор на ходу.

Необходимость постоянной подачи хлорирующего реагента при эксплуатации хлорированных катализаторов также требует существенных затрат, связанных с эксплуатацией установок и утилизацией отходов.

Усредненные ежесуточные расходы реагентов и образование отходов на примере установки производительностью 600 тыс. тонн в год представлены в табл. 1.

Кроме этого, анализ ситуаций, возникающих на действующих производствах, применяющих хлорированные катализаторы изомеризации, показывает, что нефтехимические и нефтеперерабатывающие предприятия сталкиваются с весьма серьезными рисками. К ним относятся:

- отравление катализатора влагой или микропримесями серы вследствие отказа автоматики или ошибки оператора;
- проскок хлорорганического соединения в товарный продукт вследствие байпасирования слоя катализатора или снижения активности металлической функции катализатора;
- выход из строя скруббера очистки отходящего газа вследствие коррозии оборудования или иных причин.

Вследствие перечисленных недостатков установок изомеризации на основе высокохлорированного оксида алюминия еще в 1960–70-е годы появилась технология изомеризации  $C_5$ – $C_6$  фракций с использованием цеолитных катализаторов, не имеющих перечисленных выше экологических недостатков. Промышленное применение получили технологии тех же компаний UOP и Axens и компании Sud-Chemie (Германия). Но из-за значительно более высокой термодинамически неблагоприятной рабочей температуры (250–280° С) эффективность цеолитных катализаторов существенно ниже.

Для повышения эффективности цеолитных катализаторов предлагались различные инженерные решения. Так, в 1975 г. была введена в эксплуатацию первая установка Полной Изомеризации (TIP), спроектированная компанией UOP. Более высокое октановое число изомеризата (86–88 пунктов) стало достижимо за счет применения/внедрения процесса адсорбции углеводо-

родов в паровой фазе, суть которого заключалась в избирательной адсорбции нормальных парафинов с целью их рециркуляции в реактор [2].

Поскольку адсорбционная система не позволяет выделять из продукта монозамещенные изомеры  $C_6$  и нафтеновые углеводороды, такое решение малоэффективно для переработки пентан-гексановой фракции с высоким содержанием углеводородов  $C_6$ . Поэтому после введения современных экологических стандартов на автобензины, обуславливающие необходимость увеличения доли высокооктанового изомеризата, строительство новых установок, спроектированных для цеолитных катализаторов, прекратилось.

Первой организацией, которая попыталась разрешить создавшееся положение в производстве автобензинов, снова была компания UOP. В 90-х годах была разработана новая технология изомеризации  $C_5$  –  $C_6$  фракций с использованием в качестве катализатора сульфатированного оксида циркония, промотированного платиной. После завершения своих разработок компания UOP представила катализатор LPI-100 и соответствующий процесс изомеризации Par-Isom как более надежную и экологически чистую альтернативу процессу Penex, но уступающую ему по октановому числу изомеризата [2, 3]. Внедрение процесса предлагалось для заводов, на которых применение хлорированной технологии не представлялось возможным, в том числе и как решение для перевода на процесс изомеризации установок риформинга со стационарным слоем. Несмотря на более низкое октановое число изомеризата технология быстро получила промышленное внедрение и в настоящее время представлена на рынке.

Российская компания НПП Нефтехим приступила к разработке промышленных катализаторов и технологий изомеризации только в конце 90-х годов, когда в России появились первые экологические требования по снижению ароматических углеводородов в товарных автобензинах. До этого компания успешно проявила себя в разработке, производстве и внедрении катализаторов риформинга на установках со стационарным слоем катализатора и располагала обширным собственным научным материалом в области изомеризации, в том числе на сверхкислотных катализаторах.

Первое промышленное внедрение цеолитного катализатора изомеризации СИ-1 [4] в 1999 году на Рязанском НПЗ было успешным, но постоянно повышающиеся требования к автобензинам мобилизовали компанию к созданию нового катализатора и технологии изомеризации на основе сульфатированного оксида циркония, способного конкурировать по активности не только с появив-

шимися на рынке катализаторами LPI-100, PI-242 и PI-244, но и хлорированными катализаторами компаний UOP и Axens.

Высокая чувствительность хлорированной каталитической системы к действию ядов, необходимость частой замены катализатора, высокая стоимость его замены и эксплуатации: все эти проблемы предстояло решить с помощью нового типа катализаторов изомеризации парафиновых углеводородов и основанной на его применении технологии. Конечно, дополнительным стимулом для разработки явилось ужесточение норм экологического регулирования.

НПП Нефтехим удалось в короткие сроки разработать и приступить к масштабному внедрению в промышленную практику технологий изомеризации пентан-гексановых фракций Изомалк-2 и изомеризации н-бутана Изомалк-3 на основе сульфатированных катализаторов СИ-2 и СИ-3 [5].

Первая промышленная установка Изомалк-2 была введена в эксплуатацию в 2003 году путем перепрофилирования установки риформинга на процесс изомеризации и загрузки сульфатированного циркониевого катализатора СИ-2 [6, 7]. В последующем эта установка была реконструирована и переведена на схему с рециклом н-пентана и низкооктановых гексанов с доведением октанового числа изокомпонента до 90-91 пунктов. Следующие три установки Изомалк-2 были пущены в 2005 году на Рязанском НПЗ, ПО Киришинефтеоргсинтез [8] и Лисичанском НПЗ (Украина) [9]. А в 2006 году установка Петротел-Лукойл (Румыния) была перегружена с катализатора LPI-100 на СИ-2.

К 2020 году число запущенных в работу установок Изомалк-2 достигло 17, в том числе в России – 11, Румынии – 1, Индии – 1, Китае – 2, Украине – 1, на Ближнем Востоке – 1. В настоящее время проектируется и строится ряд новых установок.

Первая промышленная установка изомеризации н-бутана Изомалк-3 была введена в эксплуатацию в Китае в 2015 году на заводе Shandong Sincier Petrochemical Co. После этого введено в эксплуатацию еще 4 установки, на стадии проектирования и строительства находится 5 установок Изомалк-3. На 2020 год промышленных аналогов технологии Изомалк-3 не существует.

## 2. Современные промышленные процессы изомеризации парафиновых углеводородов

### 2.1. Процессы изомеризации $C_5 - C_6$ – фракции с применением хлорированного оксида алюминия

Процесс Penex (UOP) – первый внедренный в промышленность процесс изомеризации  $C_5 - C_6$  – фракции на хлорированном оксиде алюминия. В конце 50-х годов XX века компания UOP успешно перенесла положительный опыт использования катализатора процесса Butamer на процесс изомеризации пентан-гексановой фракции, получивший торговое название Penex.

С момента внедрения процесс претерпевал различные модификации и усовершенствования. Наиболее существенная модификация была произ-

ведена в 1987 году, когда компания UOP внедрила в промышленность однопроходную схему процесса Penex (HOT) [5]. Модификация исключала систему циркулирующего водородсодержащего газа без значительного снижения октановых характеристик и выходов, получаемых на традиционной установке Penex.

С учетом всех вариантов технологических схем процесс Penex в настоящее время является самым распространенным процессом изомеризации пентан-гексановой фракции в мире.

Как правило, процесс Penex предполагает использование двух одинаковых реакторов, имеющих симметричную обвязку, что позволяет проводить замену катализатора без останова производства.

Поскольку реакции изомеризации экзотермичны, схема с двумя реакторами позволяет устанавливать обратный температурный градиент, охлаждая потоки между реакторами. Первый реактор может работать при повышенной температуре, при которой скорости реакции будут выше, а второй реактор эксплуатируется при минимально возможной рабочей температуре в термодинамически благоприятных условиях процесса.

Реакции изомеризации протекают в водородной среде на стационарном слое катализатора при умеренных рабочих условиях. Рабочая температура составляет от 120 до 175° С, давление ~3,2–3,8 МПа позволяет обеспечить высокую степень превращения парафиновых углеводородов в разветвленные изомеры.

Реакции разрыва нафтенового кольца ввиду особенности работы хлорированного катализатора в процессе Penex протекают слабо. Как правило, продукты реакции изомеризации содержат лишь немного меньше нафтенов  $C_6$ , чем сырье реакции. В схемах с рециркуляцией малоразветвленных гексанов эта особенность приводит к риску накопления нафтенов, а также высокому выходу низкооктанового кубового продукта колонны деизогексанизации (ДИГ) [12].

Гидрирование бензола в условиях процесса Penex проходит эффективно, но количество бензола в сырье ограничено из-за высокого экзотермического эффекта реакции гидрирования. Типовая схема процесса Penex подходит для переработки сырья с содержанием бензола до 4-5 % об. Для сырья с более высоким содержанием бензола, примерно до 8-9 % об., компанией UOP предлагается схема Penex (ДИГ), где бензол в сырье реакторного блока разбавляется гексановым рециркулятом, или процесс Penex-Plus. В процессе Penex-Plus реакции насыщения бензола протекают отдельно от реакций изомеризации в реакторе предварительного гидрирования.

Для типового сырья  $C_5 - C_6$  процесс Penex позволяет получить продукт с октановым числом 82–84 пункта по исследовательскому методу при использовании однопроходной схемы.

Для получения изомеризата с более высоким октановым числом требуется обеспечить разделение изомеризата и рециркуляцию малоразвет-

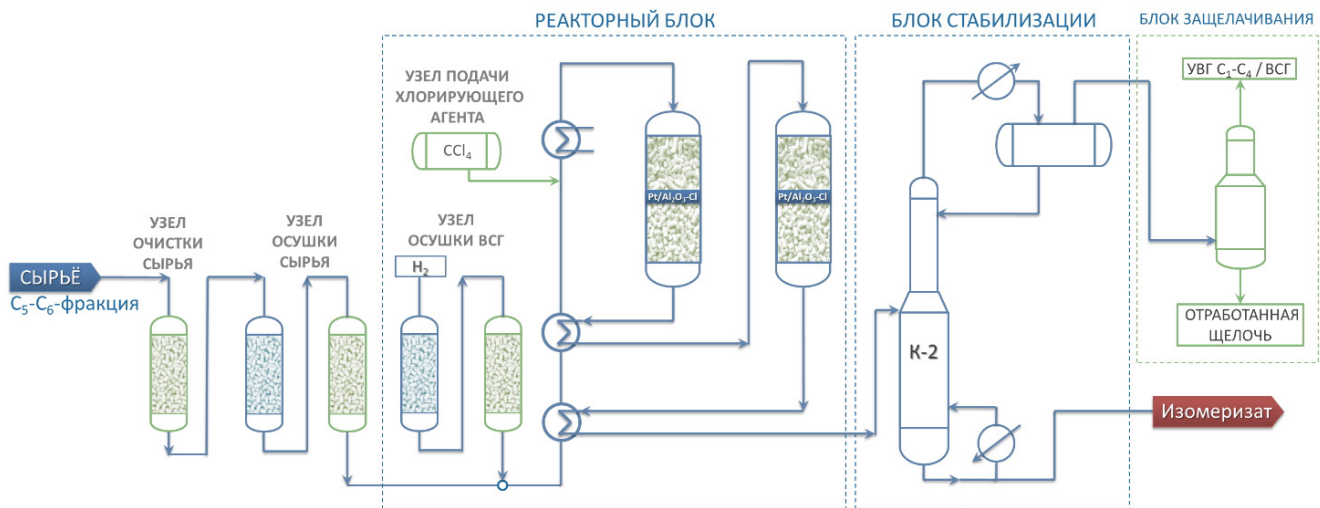


Рис. 1. Типовая схема установки изомеризации «за проход» с применением хлорированного катализатора

вленных низкооктановых изомеров в сырье перед подачей в реакторы.

Для процесса Repex, как правило, применяются:

- селективная адсорбционная сепарация (процесс «Молекс»), ИОЧ = 87–90 (октановое число по исследовательскому методу);
- фракционирование в колонне ДИГ, ИОЧ = 88–89;
- фракционирование в колонне деизопентанизации (ДИП), ИОЧ = 85–88;
- фракционирование по схеме, включающей колонны ДИП и ДИГ, ИОЧ = 89–90;
- фракционирование с применением трех колонн – ДИП, ДИГ и ДП (депентанизация), ИОЧ = 91–93.

В связи с повышением требований к автобензинам в настоящее время большее распространение получили схемы с рециклом n-пентана и малоразветвленных гексанов, обеспечивающие максимальную глубину превращения. Такие схемы позволяют получать изомеризат с октановым числом 91–93 пункта по исследовательскому методу. В ряде проектов выделение пентанового и гексанового рециклов осуществляется в одной колонне фракционирования, получившей название «Супер-ДИГ».

Кроме компании UOP, на мировом рынке процесс с применением катализаторов на основе

хлорированного оксида алюминия представлен компанией Axens. Принципиально процесс Axens похож на процесс Repex, процесс с подачей водорода на проток был разработан Axens в 1990-х гг. Для процесса Axens справедливы те же преимущества, что и для процесса Repex, как, впрочем, и его недостатки:

- в качестве промотирующего агента в сырье постоянно добавляется хлорорганика, которая превращается в реакторе в хлористый водород;
- для очистки от примесей хлора поток газа стабилизации направляется в щелочной скруббер – на установке присутствуют постоянные щелочные стоки;
- система щелочной очистки подвержена сильному воздействию коррозии;
- хлорированный катализатор подвергается безвозвратной дезактивации под действием каталитических ядов – прежде всего воды, а также кислородсодержащих соединений.

Кроме этого, эксплуатация установок изомеризации с применением хлорированных катализаторов несет для производства весомые риски.

Анализ ситуаций, возникающих на действующих производствах, применяющих хлорированные катализаторы изомеризации, приведен в табл. 2.

Таблица 2

Основные риски при эксплуатации хлорированного катализатора			
№ п/п	Описание риска	Вероятность возникновения риска	Степень опасности/ Возможные последствия
1	Отравление катализатора влагой вследствие отказа автоматики или ошибки оператора	Умеренная	Критическая/Безвозвратная потеря активности, резкое снижение качества выпускаемой продукции, требуется замена катализатора
2	Прекращение подачи хлорирующего реагента	Низкая	Высокая/Прекращение подачи сырья и выпуска товарной продукции
3	Проскок хлорорганического соединения в товарный продукт вследствие байпасирования слоя катализатора, либо снижения активности металлической функции катализатора	Умеренная	Высокая/Прекращение выпуска продукции, остановка производства до устранения причин
4	Выход из строя скруббера очистки отходящего газа в следствие коррозии оборудования или иных причин	Высокая	Высокая/Попадание хлористого водорода в топливную сеть завода, коррозия оборудования, остановка производства на ремонт



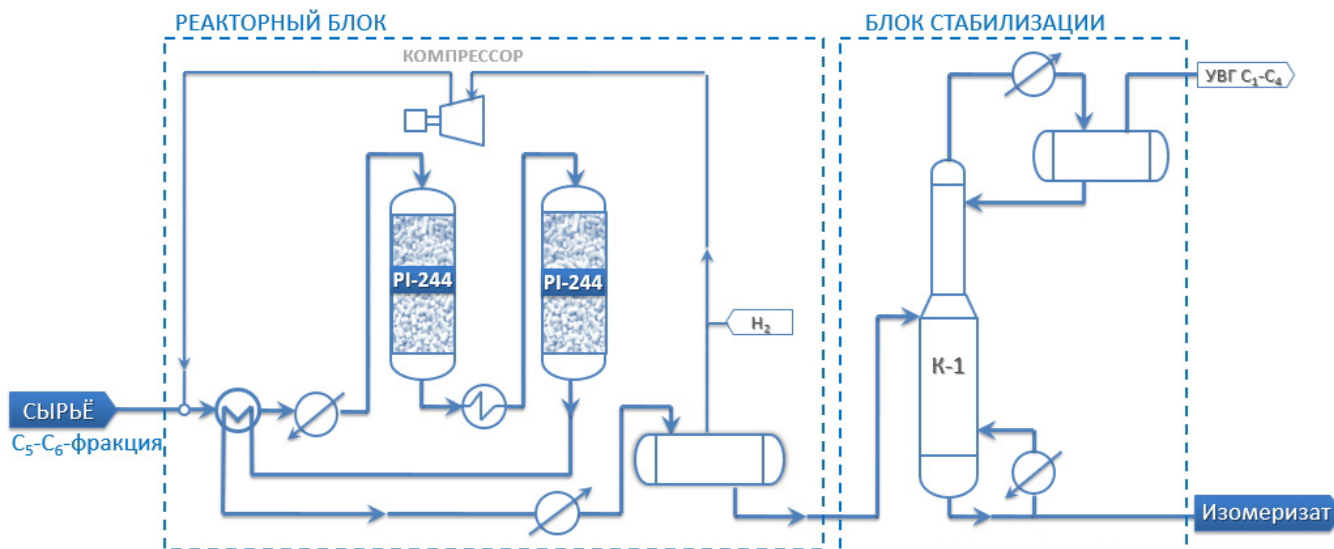


Рис. 2. Типовая схема установки изомеризации Par-Isom «за проход» с применением сульфатированного катализатора PI-244

Стоимость реагентов, сложности, возникающие с утилизацией образующихся отходов, а также сложная экологическая ситуация в регионах с развитой промышленностью требуют от производителей поиска других путей получения продукции.

**2.2. Процессы изомеризации C<sub>5</sub> – C<sub>6</sub> фракции на сульфатированных оксидных катализаторах**

Активность катализаторов на основе сульфатированных оксидов металлов обсуждалась в научной литературе и была предметом научных исследований в 1980–1990-е гг. Эти катализаторы чаще всего представляют собой оксид олова (SnO<sub>2</sub>), оксид циркония (ZrO<sub>2</sub>), оксид титана (TiO<sub>2</sub>), вольфраматированный оксид циркония или оксид железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которые сульфатируются в реакции с серной кислотой или сульфатом аммония. Однако, несмотря на многочисленные исследования, создать промышленные катализаторы такого типа удалось только двум компаниям в мире – UOP (США) [3] и НПП Нефтехим (Россия) [6].

Компанией UOP были разработаны катализаторы LPI-100, а позже – PI-242 и PI-244 и процесс с их применением, получивший название Par-Isom. Процесс позиционируется как экологически чистая технология, но уступающая процессу Repex по глубине изомеризации и, соответственно, по достигаемым показателям эффективности.

Катализаторы процесса Par-Isom эксплуатируются при температурах 130–220° С и давлении ~2,8–3,4 МПа в среде циркулирующего водородсодержащего газа. По активности катализаторы Par-Isom уступают хлорированным, но значительно в меньшей мере чувствительны к примесям в сырье. Кроме этого, в отличие от хлорированных катализаторов, катализаторы Par-Isom регенерируются простой процедурой окисления, которая сопоставима с процедурой, используемой для цеолитных катализаторов.

Упрощенная технологическая схема для процесса Par-Isom, работающего в конфигурации углеводородов «за проход», показана на рис. 2.

Технологическая схема процесса во многом близка к традиционной схеме процесса Repex с циркуляцией водородсодержащего газа. Для рецикла низкооктановых углеводородов аналогично процессу Repex применяются колонны ДИП, ДП и ДИГ в различных конфигурациях.

В зависимости от конкретного применения может использоваться один или два реактора последовательно. Два реактора обеспечивают лучшие показатели процесса, но с большими капитальными затратами и дополнительными расходами на катализатор. В системе с двумя реакторами первый реактор работает при более высокой температуре (до 200–220° С) для повышения скорости реакции, а второй – при более низкой температуре, в более благоприятных термодинамических условиях [7].

Ввиду устойчивости сульфатированных катализаторов к действию влаги и каталитических ядов получило распространение решение по переводу установок риформинга со стационарным слоем катализатора на процесс изомеризации.

*Процесс изомеризации C<sub>5</sub> – C<sub>6</sub> фракции Изомалк-2*

В отличие от направления, выбранного компанией UOP, НПП Нефтехим была поставлена задача разработки катализатора изомеризации, не уступающего по активности катализатору на основе хлорированного оксида алюминия.

Освоение процесса Изомалк-2 с применением катализатора СИ-2 можно разделить на два этапа.

**П е р в ы й э т а п.** 2003–2009 годы. Внедрение процесса Изомалк-2 осуществлялось путем модернизации существующих установок газокаталитических процессов. На процесс изомеризации C<sub>5</sub> – C<sub>6</sub> фракции были переведены установки риформинга со стационарным слоем катализатора, установки изомеризации, спроектированные для работы с цеолитным катализатором изомеризации, а также установки гидроочистки бензинов, установки деалкилирования толуола и процесса

Таблица 3

Сравнение промышленных технологий изомеризации			
Наименование показателя	Технологии на хлорированных катализаторах	Технология Par-Isom	Технология Изомалк-2 на катализаторе СИ-2
Температура на входе в реакторы, °С	120–170	130–220	120–160
Давление, МПа	3,2–3,8	2,8–3,6	2,8–3,6
Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	1,0–2,0	2,0–3,0	2,0–3,0
Мольное отношение H <sub>2</sub> : сырье	0,07–0,15	1,5–2,5	1,5–2,5/ 0,07–0,15*
Срок службы катализатора, лет	3–5	8–10	Более 10
Регенерируемость	Нет	Да	Да
Необходимость адсорбционной доочистки сырья от примесей воды	Да	Нет	Нет
Необходимость адсорбционной доочистки сырья от примесей серы и азота	Да	Нет	Нет
Устойчивость к проскокам каталитических ядов	Безвозвратная дезактивация	Активность восстанавливается	Активность восстанавливается
Подача хлорирующего реагента	Да	Нет	Нет
Продукты зашелачивания	Да	Нет	Нет
Октановое число общего изокомпонента по различным схемам процесса, пункты и. м.: «за проход» ДИГ ДИП+ДП+ДИГ/ДИП+Супер-ДИГ	81–85	80–84	81–85
	88–89	86–88	88–89
	91–93	90–92	91–93
Выход высокооктанового изокомпонента, %	86–90	96–97	97–98
Выход низкооктанового изокомпонента (ИОЧ ~76), %	6–12	0,5	0,5
Эксплуатационные затраты для схемы «за проход», относительные, включая затраты на реагенты и катализаторы	1,0	0,6	0,6/0,5*

\*Для технологии Изомалк-2М.

Par-Isom. Замена катализатора на последней установке позволила повысить октановое число изомеризата более чем на 4 пункта и показала высокую эффективность катализатора СИ-2.

В т о р о й э т а п. С 2010 года по настоящее время. Внедрение процесса Изомалк-2 осуществляется преимущественно вводом в эксплуатацию новых установок, на которых удалось в полной мере раскрыть преимущества катализатора СИ-2 и получить высокие показатели эффективности технологии [10]. Полученные результаты эксплуатации установок Изомалк-2 обеспечили востребованность этого процесса во многих странах мира.

Одновременно с совершенствованием аппаратного оформления процесса непрерывно совершенствовался и катализатор СИ-2. Для новых проектов рабочие температуры на входе в реакторный блок находятся в пределах 120–130° С, обеспечивая работу катализатора в той же температурной области, в которой эксплуатируются хлорированные катализаторы. Но в отличие от хлорированных катализаторных систем, катализатор СИ-2 не подвержен существенной дезактивации в течение срока службы. Для большинства

новых установок температуры на входе в реакторы сохраняются на постоянном уровне. Сравнение условий промышленной эксплуатации технологий, использующих хлорированные катализаторы, с технологиями на сульфатированных оксидных катализаторах изомеризации приведено в табл. 3

### 2.3. Процессы изомеризации н-бутана

Технология изомеризации н-бутана с применением хлорированных катализаторов оставалась единственной технологией, получившей промышленное применение, вплоть до 2015 года. Подавляющее большинство проектов выполнено для процесса Butamer, разработанного компанией UOP, несколько установок представлены процессом компании Axens. Современное оформление процесса изомеризации н-бутана полностью аналогично процессу Penex HOT (см. рис. 1).

В 2015 году в компании Shandong Sincier Petrochemical (Китай) на комплексе получения МТБЭ, лицензированном компанией Lummus, была введена в эксплуатацию первая установка Изомалк-3 с применением катализатора СИ-3.

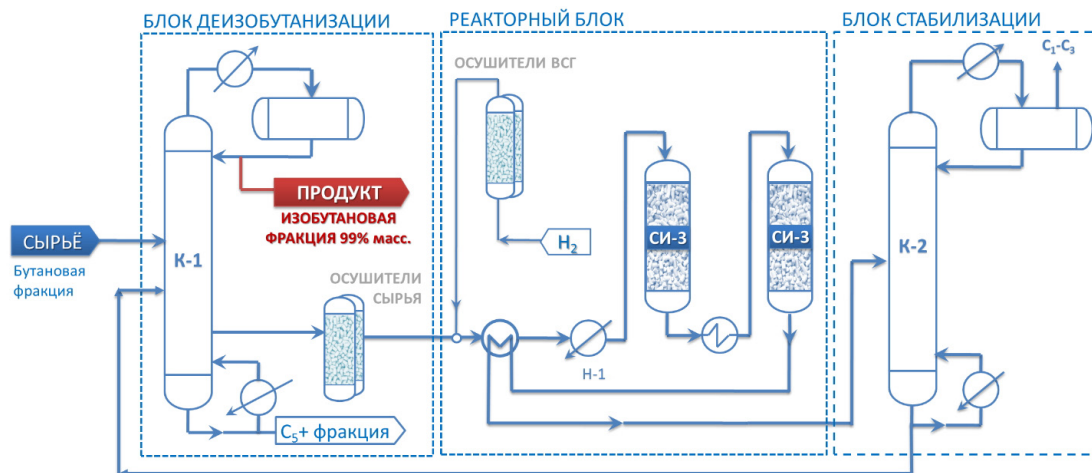


Рис. 3. Типовая схема установки изомеризации Изомалк-3

Принципиальная технологическая схема процесса Изомалк-3 представлена на рис. 3.

Аппаратное оформление процесса Изомалк-3 близко к процессу Butamer, но в процессе Изомалк-3 не применяется подача реагентов, на установке отсутствует защелачивание сбросных газов.

Катализатор СИ-3 устойчив к действию влаги, после проскока влаги активность полностью восстанавливается. Следует отметить, что давление в реакторах ниже, чем для хлорированных систем, и регулируется режимом работы колонны стабилизации. Такое решение существенно снижает капитальные затраты и упрощает регулирование работы реакторного блока. Сравнение параметров эксплуатации технологии Изомалк-3 с технологиями на хлорированных катализаторах приведено в табл. 4.

### 3. Новые направления в изомеризации парафиновых углеводородов

Процесс изомеризации пентан-гексановых фракций на текущий период и в ближайшие десятилетия останется наиболее востребованным в производстве экологически чистых автобензинов. В последние

годы НПЗ в большинстве случаев выбирают технологии Изомалк-2 или Par-Isom. Вместе с тем существуют пути совершенствования технологии на базе сульфатированных оксидных катализаторов. Значительное снижение эксплуатационных затрат возможно при переходе на технологическую схему без циркуляции водородсодержащего газа. Решение такой задачи возможно за счет увеличения активности и стабильности катализатора. В НПП Нефтехим разработали новую модификацию катализатора СИ-2Б и проведены длительные пилотные испытания, подтвердившие возможность эксплуатации установки изомеризации с подачей водорода на проток. Схема процесса Изомалк-2М с применением катализатора нового поколения показана на рис. 4.

Такое решение сочетает в себе компактность схемы реакторного блока с подачей водорода на проток, но при этом лишено недостатков хлорированных каталитических систем.

Высокая устойчивость сульфатированных катализаторов к каталитическим ядам и отсутствие необходимости подачи реагентов делает такую схему простой в реализации и в то же время эффективной для производства изокомпонента.

Таблица 4

Сравнение параметров работы технологий изомеризации n-бутана		
Наименование показателя	Технологии на хлорированных катализаторах	Технология Изомалк-3
Температура на входе в реакторы, °С	110–180	140–190
Давление, МПа	3,2–3,8	1,5–2,0
Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	6–8	6–10
Мольное отношение H <sub>2</sub> : сырье	0,07–0,15	0,07–0,15
Срок службы катализатора, лет	3–5	Более 8
Регенерируемость	Нет	Да
Необходимость адсорбционной доочистки сырья от примесей воды	Да	Да
Необходимость адсорбционной доочистки сырья от примесей серы и азота	Да	Нет
Устойчивость к проскокам каталитических ядов	Безвозвратная дезактивация	Активность восстанавливается
Подача хлорирующего реагента	Да	Нет
Продукты защелачивания	Да	Нет
Эксплуатационные затраты для схемы «за проход» относительные, включая затраты на реагенты и катализаторы	1,0	0,8

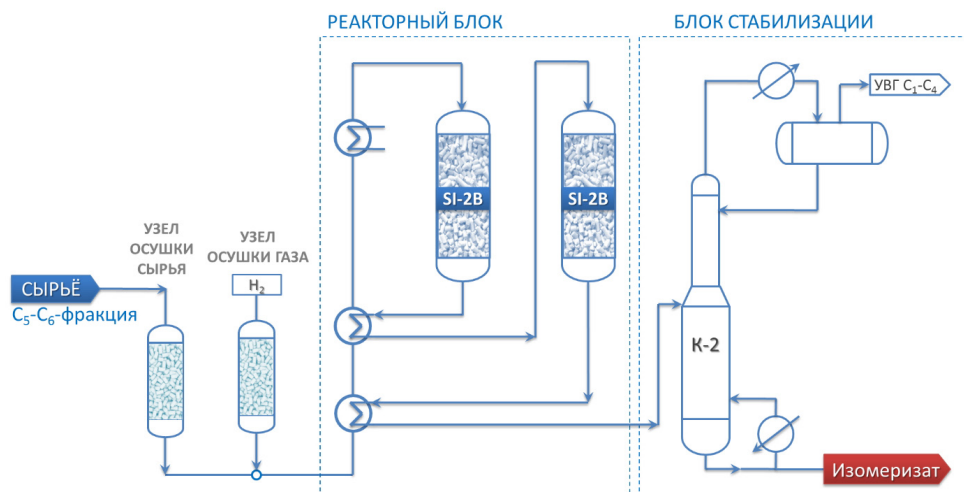


Рис. 4. Схема установки изомеризации Изомалк-2М с применением катализатора СИ-2Б

Ввиду близких условий эксплуатации катализатор СИ-2Б применим для замены хлорированного катализатора на соответствующих установках. Такое решение позволит сохранить показатели работы, достигаемые на хлорированном катализаторе, но отказаться от использования хлорирующих реагентов, существенно снизить энергозатраты и исключить щелочные отходы, повысив при этом эксплуатационную надежность установки.

Еще одним процессом, который может быть востребован в нефтепереработке в ближайшие годы, является изомеризация  $C_7$ -фракции.

Фракция  $C_7$ -углеводородов составляет ~10–15 % от широкой бензиновой фракции НК-180° С. В настоящее время на большинстве нефтеперерабатывающих предприятий она вовлекается в сырье установок каталитического риформинга или выводится в качестве низкосортного растворителя или в составе газового бензина.

В условиях процесса риформинга скорость реакции дегидроциклизации для парафиновых углеводородов  $C_7$  намного ниже скорости реакции гидрокрекинга. Поэтому  $C_7$ -парафиновые углеводороды являются нежелательным компонентом сырья риформинга, поскольку снижают выход получаемого автокомпонента и его октановое число.

Технология изомеризации  $C_7$  фракции Изомалк-4 на катализаторе СИ-4, разработанная НПП Нефтехим, позволяет переработать фракцию парафиновых  $C_7$ -углеводородов, имеющую октановое число 55–65 пунктов по исследовательскому методу в неароматический автокомпонент с октановым числом до 83–85 пунктов [11]. Технология позволит нефтепереработчикам повысить выход автобензина и сократить количество ароматических углеводородов в производимом бензиновом пуле, минимизировав или полностью исключив применение октаноповышающих добавок, таких как МТБЭ и ЭТБЭ.

Совершенно новым направлением в нефтепереработке и нефтехимии стала так называемая «обратная изомеризация» или нормализация парафиновых углеводородов  $C_4$  и  $C_5$ , являющихся сырьем для установок дегидрирования и последующего синтеза полимерной продукции.

### Список литературы

1. Ross J. Advanced solutions for paraffins isomerization / J. Ross, B. Domergue, L. Watrion, S. Graeme, S. Decker, R. Le Gall, M. Van der Laan // Annual Meeting March 21–23. Marriott Rivercenter Hotel San Antonio, TX. 2004. 26 p.
2. Sullivan D., Metro S., Pujado P. R. Handbook of Petroleum Processing // Springer International Publishing AG Switzerland. 2015. P. 479–497.
3. Патент США № 5120898. Process for isomerizing hydrocarbons / Shigeo Baba; Yukio Shibata; Takahiro Kawamura et al.; заявитель и патентообладатель Research Association for Utilization of Light Oil. № 702209; заявл. 15.05.1991; опублик. 09.06.1992.
4. Бабиков А. Ф., Шакун А. Н., Федорова М. Л., Зеленцов Ю. Н., Порублев М. А., Ченец В. В., Скорникова С. А., Фрейман Л. Л., Горбаткина И. Е. Новый цеолитный катализатор изомеризации легких бензиновых фракций СИ-1 // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996. № 10. С. 17.
5. Патент России № 2176233. Способ изомеризации легких парафиновых углеводородов  $C_4 - C_6$  / А. Н. Шакун, М. Л. Федорова, заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Научно-производственное предприятие Нефтехим». № 2000114606/04; заявл. 08.06.2000; опублик. 27.11.2001.
6. Патент России № 2171713. Катализатор для изомеризации легких парафиновых углеводородов  $C_4 - C_6$  / А. Н. Шакун, М. Л. Федорова, заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Научно-производственное предприятие Нефтехим». № 2000129216/04; заявл. 23.11.2000; опублик. 10.08.2001.
7. Шакун А. Н., Федорова М. Л. Технология изомеризации легких бензиновых фракция «ИЗОМАЛК-2». Промышленный опыт // 4-й Международный форум «Топливо-энергетический комплекс России: Региональные аспекты»: сб. трудов. СПб., 2004. С. 155.
8. Костенко А. В., Гоев М. М., Феркель Е. В., Соловых А. И., Шакун А. Н., Федорова М. Л. Освоение низкотемпературного процесса изомеризации легких бензиновых фракций «Изомалк-2» // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 2. С. 58.
9. Мириманян А. А., Шакун А. Н., Федорова М. Л., Парсентьев Н. Н., Макеев С. А., Мкртычев А. А.



Промышленный опыт перевода установки изомеризации пентан-гексановой фракции ОАО «ЛИНОС» на катализаторе СИ-2 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 3. С. 12.

10. Чернер А., Санников А., Мелинг А., Глазов А., Шакун А., Федорова М. Новый комплекс изомеризации на Омском НПЗ // Oil & Gas Journal. 2011. № 3. Р. 67.

11. Шакун А. Н., Федорова М. Л., Карпенко Т. В., Николайчук В. А., Воробьев А. А. Модернизация установки изомеризации ОАО «Башнефть-Уфанефтехим» и  $C_7$ -изомеризация как способ увеличения производства автобензинов по стандартам ЕВРО-5 // Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2013». Уфа, 2013. С. 37–38.

12. Капустин В. М., Соснова Н. А., Смирнов В. А. ОАО «Газпромнефть-Московский НПЗ». Установка изомеризации легкой нефти // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2014. № 1. С. 28.

**Shakun F. N., Fedorova M. L., Karpenko T. V., Demidova E. V.**

(SIE Neftehim, LLC, Krasnodar)

#### Development of paraffin hydrocarbons isomerization processes

**Keywords:** isomerization, paraffin hydrocarbons, octane number, chlorinated catalysts, zeolite (Zeolitic) catalysts, sulfated (sulphated) zirconia and tungsten catalysts, ecology (Environment), risk assessment analysis, operating costs (OPEX).

#### Abstract

An insight into the background of processes for  $C_4 - C_7$  paraffin hydrocarbons isomerization is provided, from the first commercial introduction up to now. Attention is drawn to changing requirements for technologies and catalysts in response to the new industrial and environmental demands. Benchmarking, efficiency evaluation, operating reliability and risk assessment for different pentane-hexane cut isomerization technologies, as well as for n-butane isomerization process are presented. Application features of the various isomerization catalysts (chlorinated isomerization catalysts, catalysts based on sulfated metal oxides, and zeolite isomerization catalysts) are considered. Process diagrams of the most widespread commercial isomerization processes are presented. Operating experience is shown. The environmental risks and the scope of waste generation when using chlorinated catalysts are considered; modern solutions to abandon the injection of chlorinating reagents and completely eliminate the waste generation for grassroot and operating plants are shown. The latest trends in the development of isomerization process are presented. The solutions that reduce operating and capital costs for grassroot and operating facilities and eliminate production wastes and the associated environmental risks are among the new trends. New development trends for industrial processes are presented –  $C_7$  cut isomerization technology and technologies for production of individual paraffin hydrocarbons.

#### References

1. Ross J., Domergue B., Watripont L., Graeme S., Decker S., Le Gall R., Van der Laan M., Domergue B., Watripont L., Graeme S., Decker S., Le Gall R., Van der Laan M. Advanced solutions for paraffins isomerization // Annual Meeting March 21–23. Marriott Rivercenter Hotel San Antonio, TX. 2004. 26 p.

2. Sullivan D., Metro, Pujado P. R. Handbook of Petroleum Processing // Springer International Publishing AG Switzerland. 2015. P. 479–497.

3. US patent No 5120898 Process for isomerizing hydrocarbons / Shigeo Baba; Yukio Shibata; Takahiro Kawamura et al.; assignee: Research Association for Utilization of Light Oil. No 702209; filed: 15.05.1991; published: 09.06.1992.

4. Babikov A. F., Shakun A. N., Fedorova M. L., Zelentsov Y. N., Porublev M. A., Chenets V. V., Skornikova S. A., Freiman L. L., Gorbatkina I. E. New zeolite catalyst SI-1 for light naphtha isomerization // Oil Processing and Petrochemistry. 1996. No 10. P. 17.

5. Russian patent No 2176233 Method for isomerization of light paraffin hydrocarbons  $C_4-C_6$  / Shakun A. N., Fedorova M. L., assignee: Limited Liability Company Scientific Industrial Enterprise Neftehim. No 2000114606/04; filed: 08.06.2000; published: 27.11.2001.

6. Russian patent No 2171713 Catalyst for isomerization of light paraffin hydrocarbons  $C_4-C_6$  / Shakun A. N., Fedorova M. L., assignee: Limited Liability Company Scientific Industrial Enterprise Neftehim. No 2000129216/04; filed: 23.11.2000; published: 10.08.2001.

7. Shakun A. N., Fedorova M. L. Light naphtha isomerization technology ISOMALK-2. Commercial experience. 4th International Forum “Russian Fuel and Energy Complex: Regional Aspects”, Proceedings. Saint-Petersburg. 2004. P. 155.

8. Kostenko A. V., Goev M. M., Ferkel E. V., Solovykh A. I., Shakun A. N., Fedorova M. L. Mastering the low-temperature light naphtha isomerization process // Oil Processing and Petrochemistry. 2006. No 2. P. 58.

9. Mirimanyan A. A., Shakun A. N., Fedorova M. L., Parsentiev N. N., Makheyev S. A., Mkrtychev A. A. Commercial experience of OAO LINOS (Lisichansk Refinery) pentane-hexane fraction isomerization unit conversion over SI-2 catalyst // Oil Processing and Petrochemistry. 2006. No 3. P. 12.

10. Cherner A., Sannikov A., Meling A., Glazov A., Shakun A., Fedorova M. Commercial experience of OAO LINOS (Lisichansk Refinery) pentane-hexane fraction isomerization unit conversion over SI-2 catalyst // Oil & Gas Journal. 2011. No 3. P. 67.

11. Shakun A. N., Fedorova M. L., Karpenko T. V., Nikolaychuk V. A., Vorobiev A. A. AO Bashneft-Ufaneftehim’s isomerization unit revamp and  $C_7$  isomerization as a method to increase motor gasoline production as per EURO-5 standards / Proceedings of the International Workshop and Conference “Neftgazopererabotka-2013”. Ufa. 2013.

12. Kapustin V. M., Sosnova N. A., Sмирнов V. A. OAO Gazpromneft - Moscow Refinery (MNPZ). Light naphtha isomerization unit / World of Oil Products. The oil companies’ bulletin. 2014. No 1. P. 28.