

УДК 66.097.3;  
544.473-039.63; 546.92

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КАТАЛИЗАТОРОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

© 2014 г. А.Н. Шакун,  
М.Л. Фёдорова

ОАО «Научно-производственное предприятие «Нефтехим»  
(ОАО «НПП «Нефтехим»»), г. Краснодар

### Введение

Изомеризация легких бензиновых фракций в последнее десятилетие стала едва ли не самым востребованным процессом в нефтепереработке. Причина заключается в общемировой тенденции — наблюдается полномасштабный переход к выпуску экологически чистых автобензинов, требующих включения в схему производства максимального количества неароматических высокооктановых автокомпонентов. К числу последних относятся олигомеризаты, алкилаты, эфиры (МТБЭ, ЭТБЭ) и изомеризаты.

Изомеризаты обладают рядом преимуществ перед другими из перечисленных неароматических автокомпонентов. Прежде всего, это доступность сырья. Если под изомеризатом понимать продукт каталитической изомеризации легкой фракции, выкипающей при 30—70 °С, то доля этой фракции в прямогонной широкой бензиновой фракции НК-180 °С достигает 25—28 %. Кроме того, включение в схему переработки нефти установок гидрокрекинга увеличивает сырьевую базу изомеризации за счет получения низкооктановых легких бензиновых фракций в этом процессе. В последние годы все больший интерес для изомеризации привлекает и  $C_7$ -фракция, выкипающая при 70—105 °С. А это означает увеличение сырьевой базы еще на 10—12 %.

Другим преимуществом изомеризата является его углеводородный состав, позволяющий выровнять октановые характеристики автобензина по всему фракционному составу и делающий изомеризат практически незаменимым в производстве высококачественных бензинов.

Изомеризация  $C_5$ — $C_6$ -фракции «за проход» характеризуется самыми низкими капитальными и эксплуатационными затратами среди известных процессов получения неароматических автокомпонентов. Даже при включении в схему установок изомеризации сложных

колонн фракционирования для возвращения в реакторный блок низкооктановых изомеров сохраняются высокая рентабельность и окупаемость проектов за 3—5 лет.

Перечисленные выше преимущества изомеризации легких бензиновых фракций достигаются только при использовании самых эффективных современных катализаторов. Некоторые типы катализаторов и технологий, применявшихся в 1980—90-е гг. [1, 2], не отвечают современным требованиям. В нефтепереработке заявили о себе новые технологии, резко увеличился объем публикаций в области исследования катализаторов изомеризации, в которых потребителям катализаторов и технологий не всегда легко разобраться. В настоящей статье авторы ставят задачу проанализировать промышленный опыт применения различных катализаторов и технологий изомеризации и оценить перспективы дальнейшего развития процесса. Анализ работы катализаторов выполнялся на основе опубликованных работ, но основной фактический материал представлен на базе собственных исследований авторов и показателей промышленных установок, на которых применяются разработанные ими катализаторы. В настоящей публикации представлен анализ работы катализаторов только для изомеризации пентан-гексановой фракции. Катализаторы изомеризации  $n$ -бутана и изомеризации  $C_7$ -фракции, вызывающие все больший интерес у нефтепереработчиков, будут освещены в последующих публикациях.

### Экспериментальная часть

Анализ эффективности промышленных катализаторов изомеризации пентан-гексановых фракций осуществлялся по материалам мониторинга установок изомеризации «Изомалк-2» с использованием разра-

ботанного авторами сульфатированного оксидного катализатора СИ-2 и по литературным данным о катализаторах других разработчиков. Результаты исследований катализаторов изомеризации получены на прочных пилотных установках ОАО «НПП Нефтехим» с хроматографическим анализом продуктов реакции на потоке. Испытания осуществлялись в условиях, приближенных к промышленным. Пилотные испытания проводились в непрерывном режиме с длительностью пробегов не менее 240 ч.

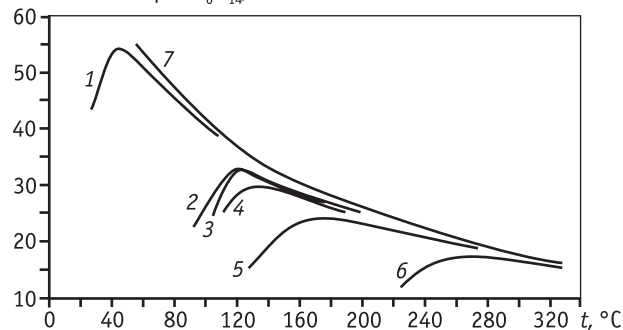
## Результаты и обсуждение

Прежде чем перейти к обсуждению, следует остановиться на классификации катализаторов изомеризации. Длительное время в литературе превалировало представление о разделении катализаторов изомеризации на низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные. Такая систематизация особенно прочно укоренилась на постсоветском пространстве. К низкотемпературным катализаторам относят высокохлорированные алюмооксидные катализаторы, к среднетемпературным — цеолитные, а к высокотемпературным — фторированные алюмоплатиновые катализаторы.

По нашему мнению, такая классификация уже устарела. Для доказательства этого утверждения на рис. 1 представлена кривая термодинамического равновесия 2,2-диметилбутана в смеси гексанов. На этом же рисунке показаны термодинамические и кинетические ограничения известных катализаторов изомеризации. Из них следует, что деление катализаторов по рабочему температурному диапазону условно. По нашему мнению, катализаторы изомеризации более рационально классифицировать по химическому составу (табл. 1).

Включение катализатора в определенный класс по химическому составу не означает строго опреде-

Концентрация 2,2-ДМБ  
в смеси изомеров  $C_6H_{14}$ , мас. %



**Рис. 1.** Термодинамические и кинетические ограничения при изомеризации гексанов для различных катализаторов: 1 –  $SbF_5$ -HF;  $TaF_5$ -HF; 2 –  $Pt/Al_2O_3$ -Cl; 3 – СИ-2; 4 –  $Pt/ZrO_2$ - $SO_4$ ; 5 –  $Pt/ZrO_2$ - $WO_3$ ; 6 – Pt/цеолит; 7 – равновесие 2,2-ДМБ

ленной глубины изомеризации и жесткого диапазона температурного режима. Так, например, большинство известных промышленных цеолитных катализаторов работают в диапазоне 280–300 °С, но известны примеры работы и при 240–250 °С. Большой интерес в последнее десятилетие вызывает конкуренция между хлорированными и сульфатированными катализаторами. Долгое время бесспорным считалось, что хлорированные катализаторы могут работать при более низкой температуре, чем сульфатированные. Такое мнение сохранялось и после внедрения первого промышленного сульфатированного катализатора LPI-100 фирмы UOP, а затем и последующих марок PI-242 и PI-244. На рис. 1 кривая рабочей активности этих катализаторов находится в области 140–200 °С. Возможность работы сульфатированных катализаторов в том же температурном диапазоне, в каком работают хлорированные катализаторы, была подтверждена лишь после внедрения сульфатированного катализатора СИ-2 (ОАО «НПП Нефтехим»). В настоящее время низкотемпературный диа-

Таблица 1

**Различные типы катализаторов изомеризации  $C_5$ – $C_6$ -парафиновых углеводородов**

| Наименование                                                      | Фторированные<br>алюмо-<br>оксидные | Цеолитные               | Вольфрамовые<br>оксидно-<br>циркониевые | Сульфатированные<br>оксидно-<br>циркониевые | Хлориро-<br>ванные | Пента-<br>и гексафториды          |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Формула                                                           | $Pt/Al_2O_3$ -F                     | $Pt/HMor$ , $Pt/H\beta$ | $Pt/WO_3$ - $ZrO_2$                     | $Pt/SO_4$ - $ZrO_2$                         | $Pt/Al_2O_3$ -Cl   | $SbF_5$ , $TaF_5$ ,<br>$WF_6$ -HF |
| Рабочий температурный<br>диапазон, °С                             | 360–420                             | 240–300                 | 180–240                                 | 110–180                                     | 110–180            | 20–50                             |
| Глубина изомеризации<br>гексанов, 2,2-ДМБ/ $\Sigma C_6H_{14}$ , % | 2–6                                 | 15–18                   | 20–22                                   | 30–38                                       | 30–38              | 45–50                             |

пазон работы катализатора СИ-2 120–160 °С подтвержден на 10 промышленных установках, в том числе и на самой мощной в России установке изомеризации — на Омском НПЗ [3].

Хотя способность работать при низких температурах имеет для катализаторов изомеризации большое значение, это не единственный показатель эффективности процесса. Поэтому оценку катализаторов изомеризации необходимо проводить с учетом всех показателей и характеристик процесса.

Хлорированные алюмооксидные катализаторы, применяемые в промышленности с 1960-х гг., работают в диапазоне от 110 до 180 °С. Но конкретная температура зависит от ряда факторов:

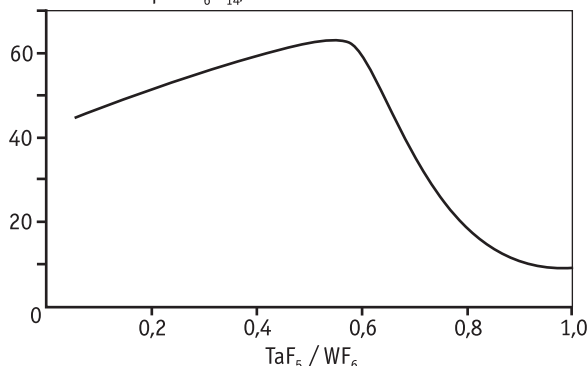
- объемной скорости подачи сырья (обычно требуется не более  $1,5 \text{ ч}^{-1}$ );
- давления процесса (3–4 МПа);
- состава сырья (соотношения  $C_5 : C_6$ , содержания нафтен, бензола,  $C_{7+}$ );
- микропримесей серы и  $H_2O$  (менее 0,1 ppm);
- постоянной подачи хлорорганики для компенсации потери активности.

В связи с тем, что многие параметры трудно поддерживать постоянными, начальная температура на промышленных установках довольно быстро смещается со 110–120 до 140–160 °С. Тем не менее долгое время вполне заслуженно этот тип катализаторов считался самым эффективным в промышленности, а технологии, предлагаемые фирмами UOP (США) и Axens (Франция), самыми популярными.

Существует класс катализаторов изомеризации, которые могут работать и при значительно более низкой температуре, 25–50 °С, термодинамически еще более благоприятной. Это жидкие сверхкислоты, представляющие собой пентафториды  $SbF_5$ ,  $TaF_5$ ,  $NbF_5$ ,  $AsF_5$  и гексафторид  $WF_6$  в безводных кислотах  $HF$ ,  $HSO_3F$ . Один из авторов настоящей статьи еще в конце 1970-х гг. посвятил несколько лет изучению сверхкислотных систем. В рамках этих исследований [4] был открыт синергизм при смешении в определенной пропорции пента- и гексафторидов (рис. 2). Разработанные каталитические системы были изучены в пилотных условиях при температуре 20–30 °С и давлении 0,4–0,5 МПа. Но разработка промышленного процесса не состоялась из-за высокой химической агрессивности фторидов.

В конце 1990-х гг. возросла потребность в процессах изомеризации пентан-гексановой фракции и альтернативных технологиях, что вызвано рядом обстоятельств.

Концентрация 2,2-ДМБ  
в смеси изомеров  $C_6H_{14}$ , мас. %



**Рис. 2.** Изомеризация *n*-гексана в присутствии сверхкислотного катализатора  $HF-TaF_5-WF_6$ . Температура 30 °С, давление  $H_2$  – 0,4 МПа, время контакта 60 мин

Анализ промышленной эксплуатации установок изомеризации на основе хлорированных катализаторов свидетельствует о следующих недостатках:

- необходимость постоянной подачи хлорорганических соединений из расчета 200–300 ppm на сырье. Следствием этого являются необходимость установки скрубберов для нейтрализации кислых отходящих газов и появление отходов — продуктов защелачивания, ухудшающих экологические характеристики установок;
- чрезвычайно высокая чувствительность хлорированных катализаторов к микропримесям воды, серы, азота. Поэтому нередко наблюдается необратимое отравление катализатора в результате проскока  $H_2O$  и  $H_2S$  даже в количестве 1–2 ppm;

— относительно низкая степень гидрирования нафтенных углеводородов (МЦП и ЦГ) и протекание побочных реакций образования углеводородов  $C_{7+}$ . Это свойство хлорированных катализаторов приводит к увеличению затрат на рециркуляцию низкооктановых  $C_6$ -углеводородов и снижение октановых характеристик общего изокомпонента за счет получения низкооктанового кубового продукта колонны деизогексаннизации. Поскольку утяжеление  $C_5$ – $C_6$ -фракции является общей современной тенденцией, выход низкооктанового куба колонны ДИГ с октановым числом 72–76 пунктов может достигать 10–15 % на сырье.

Увеличение количества установок изомеризации и необходимость получения изокомпонента с максимально высоким октановым числом стимулировало создание новой технологии на базе сульфатированных оксидных катализаторов сводятся к следующему.

1. Более высокая устойчивость к действию каталитических ядов, что повышает надежность эксплу-

атации установки. Сульфатированные катализаторы могут работать при содержании  $\text{H}_2\text{O}$  в сырье 3—5 ppm, а серы 1—2 ppm. Это означает, что в отличие от хлорированных катализаторов для них не требуется адсорбционная доосушка и доочистка гидрогенизата, а достаточно традиционной гидроочистки с отпаркой  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в отпарной колонне. Катализаторы выдерживают проскоки воды и сероводорода до 50 ppm с восстановлением активности после устранения технологических нарушений.

2. Значительно более высокая способность катализировать реакцию раскрытия нафтеновых колец с образованием гексанов. Это снижает количество рециклов. Образование углеводородов  $\text{C}_{7+}$  за счет реакций диспропорционирования и алкилирования в процессе снижается до 0,5—1,5 % на сырье.

3. Сохранение постоянной активности катализатора в течение длительного времени (до 10 лет при соблюдении условий эксплуатации) и способность к регенерации. Снижение активности хлорированных катализаторов связано с постепенной потерей хлора при эксплуатации. В случае сульфатированных катализаторов потеря сульфат-иона возможна только при неконтролируемом повышении температуры выше 220 °C за счет гидрирования сульфатов с образованием сероводорода. К настоящему времени достигнут 9-летний период работы сульфатированного катализатора СИ-2 в ООО «КИНЕФ» без существенной потери активности. Значительное нарушение режима (подача некондиционного сырья, использование водорода с высоким содержанием  $\text{CO}$ ) могут привести к коксованию и снижению активности. При регенерации активность полностью восстанавливается.

В настоящее время в нефтепереработке продолжают использоваться все известные промышленные катализаторы: хлорированные, сульфатированные и цеолитные [5]. Безусловно, цеолитные катализаторы будут постепенно вытесняться более эффективными — сульфатированными и хлорированными катализаторами. При этом переход с цеолитных на сульфатированные катализаторы возможен при минимальной реконструкции установок, а для хлорированных катализаторов требуется строительство новых установок.

Что касается конкуренции хлорированных и сульфатированных катализаторов, то в ближайшее время ожидается применение обоих типов катализаторов. Но при выборе технологии для проектирования новых установок все чаще будет отдаваться предпочтение сульфатированным катализаторам.

## Промышленный опыт эксплуатации различных типов катализаторов изомеризации пентан-гексановых фракций

### Цеолитные катализаторы

Промышленные цеолитные катализаторы изомеризации  $\text{C}_5$ — $\text{C}_6$ -фракции представляют собой цеолитный носитель с содержанием, как правило, морденита в  $\text{H}$ -форме в количестве 60—80 % и нанесенную платину в количестве 0,3—0,4 %.

В мировой нефтепереработке цеолитные катализаторы изомеризации пентан-гексановых фракций появились позднее хлорированных катализаторов и позиционировались как катализаторы, способные существенно снизить капитальные затраты на строительство установок изомеризации. Кроме этого цеолитные катализаторы позволяли практически без модернизации переоборудовать высвобождающиеся установки платформинга на процесс изомеризации по схеме «за проход».

С учетом минимизации затрат на строительство новых установок в 1970—90-е гг. во всем мире было введено в эксплуатацию несколько десятков установок изомеризации пентан-гексановых фракций с использованием цеолитных катализаторов. Но по мере перехода рынка к экологическим сортам автобензинов стало понятно, что цеолитные катализаторы не могут обеспечить требуемые высокие октановые характеристики. Выход начали искать в облегчении сырья, вовлекая преимущественно пентановую фракцию. Но такой путь оказался неэффективным, поскольку в настоящее время на НПЗ требуется максимальное вовлечение в переработку гексановой фракции. Недостаточно экономичным является и вариант технологии с выделением на молекулярных ситах  $n$ -парафиновых углеводородов, поскольку такие адсорбционные блоки очень энергоемки.

До середины 1990-х гг. в России не было ни одной установки изомеризации. Ввод их в эксплуатацию начался с использованием цеолитных катализаторов, требующих минимальных затрат на модернизацию или строительство установок. В дальнейшем почти все эти установки подверглись модернизации (табл. 2), связанной с переходом на сульфатированный оксидный катализатор СИ-2.

### Хлорированные катализаторы

Современные хлорированные катализаторы изомеризации представляют собой  $\eta$ -оксид алюминия с большой удельной площадью поверхности и нанесенным хлором в количестве до 10—12 %. Для обеспечения стабильности в катализатор вводится 0,2—0,3 % платины.

Таблица 2

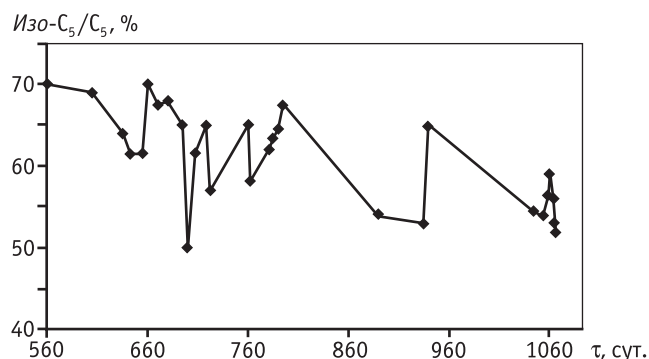
**Установки изомеризации  $C_5$ – $C_6$ -фракции в России на цеолитных катализаторах**

| Наименование организации   | Цеолитный катализатор | Год пуска | ИОЧ изомеризата «за проход»             | Последующая модернизация                                  |
|----------------------------|-----------------------|-----------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| ОАО «Новыйл»               | IS-632, Axens         | 1997      | 77–78                                   | В 2009 г. переведена на сульфатированный катализатор СИ-2 |
| ЗАО «РНПК»                 | СИ-1, Нефтехим        | 1999      | 77–78                                   | В 2005 г. переведена на сульфатированный катализатор СИ-2 |
| ОАО «Уфимский НПЗ»         | ИПМ-02, ВНИИ Нефтехим | 2003      | 77–78                                   | В 2008 г. переведена на сульфатированный катализатор СИ-2 |
| ОАО «Новокуйбышевский НПЗ» | Hysopar, Süd-Chemie   | 2004      | 77–78                                   | Планируется перепрофилирование                            |
| ОАО «Хабаровский НПЗ»      | Hysopar, Süd-Chemie   | 2006      | 77–79<br>(с рециклом $n$ - $C_5$ до 85) | Планируется модернизация                                  |
| ОАО «АНХК»                 | Hysopar, Süd-Chemie   | 2007      | 77–79<br>(с рециклом $n$ - $C_5$ до 85) | Планируется модернизация                                  |

Большое содержание хлора обуславливает высокую гигроскопичность, сравнимую с гигроскопичностью треххлористого алюминия.

Первая установка изомеризации на хлорированном катализаторе в России была введена в эксплуатацию в 2004 г. на Комсомольском НПЗ. Установка спроектирована по технологии Axens с блоком деизогексанизатора (ДИГ) для обеспечения октанового числа изокомпонента не менее 88 пунктов и была выведена на проектируемые параметры. Но уже через два года октановое число суммарного изокомпонента снизилось до 85 пунктов [7]. Обследование показало, что причиной отравления катализатора явился кратковременный проскок сероводорода. Глубина изомеризации пентанов и особенно гексанов снизилась до уровня цеолитного катализатора (рис. 3). Кардинальное решение проблемы было достигнуто только путем замены катализатора.

Этот пример показывает высокую чувствительность хлорированных катализаторов к примесям  $H_2S$  и  $H_2O$ .



**Рис. 3.** Изменение глубины изомеризации пентанов в стабильном изомеризате на установке Комсомольского НПЗ [7]

При строгом поддержании уровня влажности и содержания серы (менее 0,1 ppm) хлорированные катализаторы могут работать достаточно долго, сохраняя высокую активность, но второй недостаток, отмеченный выше (высокий выход низкооктанового куба колонны ДИГ), можно минимизировать только увеличивая долю пентанов в сырье. Но, как уже было отмечено, общей тенденцией в мировой нефтепереработке является утяжеление сырья  $C_5$ – $C_6$ -фракции.

После пуска установки на Комсомольском НПЗ аналогичные проекты были реализованы на Волгоградском НПЗ (2006 г., технология Repex, UOP), в Пермьнефтеоргсинтезе (2007 г., Repex, UOP), на Ачинском НПЗ (2008 г., Repex, UOP) и Сызранском НПЗ (2011 г., Axens).

В 2013 г. завершен проект строительства установки изомеризации Repex мощностью 650 тыс. т в год по сырью на Московском НПЗ. Показатели установки, включая материальный баланс (см. табл. 3), опубликованы в [8]. Установка включает все современные усовершенствования компании UOP, главное из которых — объединение колонн депентанизации стабильного изомеризата и деизогексанизации в колонну Супер ДИГ. Схема позволяет осуществлять и рецикл  $n$ -пентана, и рецикл низкооктановых изомеров  $C_6$ . Конечно, установка включает предгидроочистку и адсорбционную доочистку гидрогенизата.

Опубликованные данные позволяют сделать вывод, что при переработке необлегченной  $C_5$ – $C_6$ -фракции выход высокооктанового изокомпонента составляет только 81,08 мас.%. Октановое число этого изокомпонента составляет 90,3 пункта (и.м.). Выход низкооктановой (74–78 пунктов) фракции достигает 13,91 мас.%. В эту фракцию входят циклогексан и углеводороды  $C_{7+}$ .

Таблица 3

**Материальный баланс установки изомеризации Репех на Московском НПЗ [8]**

| Сырье                                  | Мас. % |
|----------------------------------------|--------|
| Прямогонные легкие фракции             | 74,15  |
| Легкая нефтя с установок гидрокрекинга | 9,6    |
| Легкий риформат                        | 15,42  |
| Технологический водород                | 0,83   |
| Всего                                  | 100    |
| Продукция                              | Мас. % |
| Изомеризат                             | 81,08  |
| Фракция C <sub>7+</sub>                | 13,91  |
| Отдув ВСГ                              | 0,50   |
| Балансовый газ                         | 4,15   |
| Кислый газ                             | 0,02   |
| Потери                                 | 0,34   |
| Всего                                  | 100    |

Таким образом, суммарный выход жидкого продукта составляет не более 96 мас. %.

Приведенные показатели работы установки изомеризации на хлорированном катализаторе свидетельствуют о том, что при переработке утяжеленной C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-фракции для увеличения выхода высокооктановой части изокомпонента и октановых характеристик изокомпонента необходим переход на катализаторы, обеспечивающие более глубокое раскрытие нафтеновых колец и снижающие вклад реакций алкилирования и диспропорционирования, что уменьшает и количество рециркулята, и количество низкооктанового куба колонны.

**Сульфатированные оксидные катализаторы**

Недостатки цеолитных и хлорированных катализаторов, перечисленные выше, давно уже являются причиной интенсивных исследований по разработке новых катализаторов изомеризации пентан-гексановых фракций. Большая часть их направлена на разработку сульфатированных оксидных катализаторов [9].

В настоящее время в мировой нефтепереработке только две инжиниринговые организации поставляют на рынок проверенные на практике сульфатированные оксидные катализаторы и технологии их эксплуатации — фирмы UOP (США) и ОАО «НПП «Нефтехим»» (Россия).

К приходу в Россию с технологией изомеризации на сульфатированных катализаторах компания UOP

уже имела опыт работы этих катализаторов на четырех установках. Но этот опыт не позволял позиционировать новый тип катализаторов изомеризации как равноценную по эффективности замену хлорированным катализаторам. Разница заключалась в более высоком рабочем температурном диапазоне (140—180 °С) и более низком октановом числе изомеризата (на 1—3 пункта в зависимости от технологической схемы). Не очень удачным был и первый опыт работы катализатора LPI-100 в ОАО «Славнефть-ЯНОС», где установка была остановлена через два года эксплуатации. Более удачным является опыт работы установки Л-35-5 НОРСИ, которая была переведена на процесс Par-Isom в 2005 г. Но показатели этой установки по октановому числу также значительно уступают показателям установок на хлорированных катализаторах.

ОАО «НПП «Нефтехим»» с самого начала поставило перед собой задачу разработать технологию изомеризации C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-фракции на сульфатированном катализаторе с показателями по октановому числу не хуже, чем на хлорированных катализаторах. С этой целью был разработан катализатор и промышленная технология его производства, который позволяет осуществлять процесс изомеризации при температуре 120—140 °С на входе в реакторы с высокой глубиной изомеризации и пентанов, и гексанов. Известно, что максимальная глубина изомеризации на промышленных хлорированных катализаторах составляет 75—78 % для пентанов (*i*-C<sub>5</sub>/ΣC<sub>5</sub>, %) и 35—38 % для гексанов (2,2-ДМБ/ΣC<sub>6</sub>, %). Такая же глубина изомеризации достигается на сульфатированном катализаторе СИ-2 при обеспечении необходимых требований эксплуатации.

Первое промышленное внедрение российского сульфатированного оксидного катализатора СИ-2 осуществлено в ОАО «Уфанефтехим» в 2003 г. путем перепрофилирования установки риформинга Л-35-5 на процесс изомеризации C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-фракции по схеме «за проход». Первые годы эксплуатации установки были сопряжены с повышенным содержанием H<sub>2</sub>O в сырье с проскоками до 20—30 ppm. Тем не менее эффект перехода на сульфатированный катализатор был настолько очевиден, что уже в 2005 г. сразу три установки (ЧАО «ЛИНИК», ЗАО «РНПК», ООО «КИНЕФ») были введены в эксплуатацию на катализаторе СИ-2. Таким образом, в 2005 г. три установки изомеризации работали по схеме «за проход», а четвертая (ЧАО «ЛИНИК») предусматривала рецикл *n*-пентана. Установка с рециклом обеспечивала получение изокомпонента с ОЧ 85—86 пунктов в зависимости от содержания пентанов в сырье, а установки, работающие по схеме «за проход», вырабатывали ста-

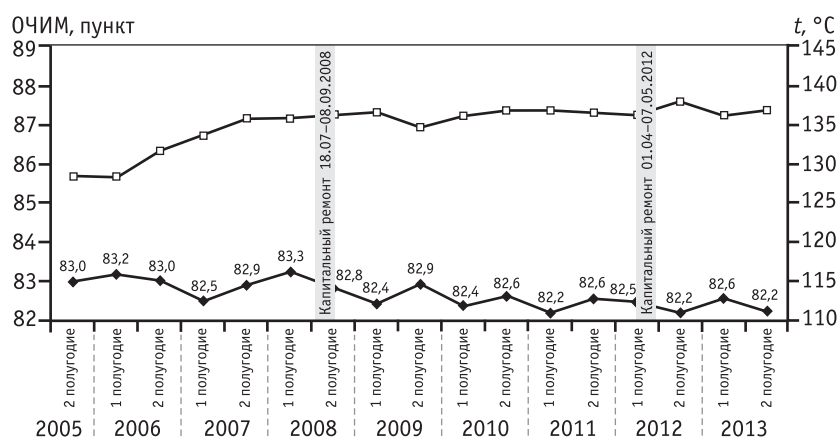


Рис. 4. Показатели работы катализатора СИ-2 на установке в ООО «КИНЕФ».

◆ – ОЧИМ стабильного изомеризата; □ – температура на входе в реакторный блок

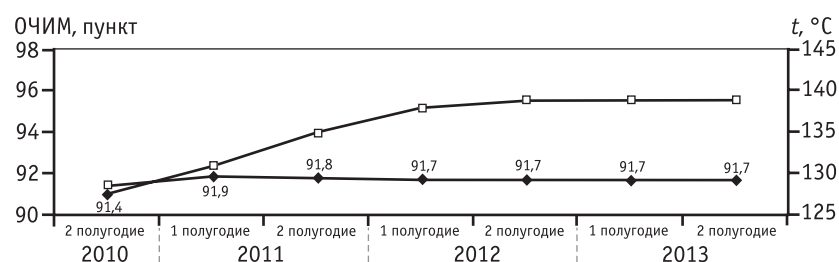


Рис. 5. Основные показатели работы комплекса «Изомалк-2»

в ОАО «Газпромнефть–Омский НПЗ». Давление 3,1 МПа, объемная скорость подачи сырья  $2,5 \text{ ч}^{-1}$  (схема ДИП + ДП + ДИГ).

◆ – ОЧИМ товарного изомеризата; □ – температура на входе в реакторный блок

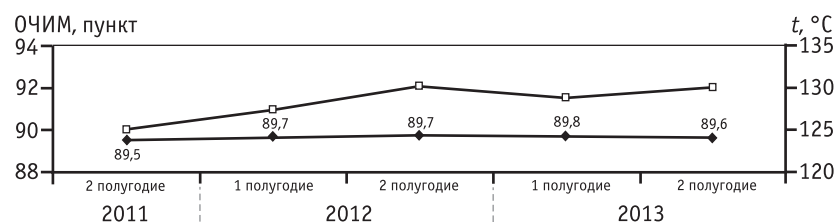


Рис. 6. Основные показатели работы комплекса «Изомалк-2»

в ОАО «Славнефть–ЯНОС». Давление 3,1 МПа, объемная скорость подачи сырья  $2,5 \text{ ч}^{-1}$  (схема ДИП + ДИГ).

◆ – ОЧИМ товарного изомеризата; □ – температура на входе в реакторный блок

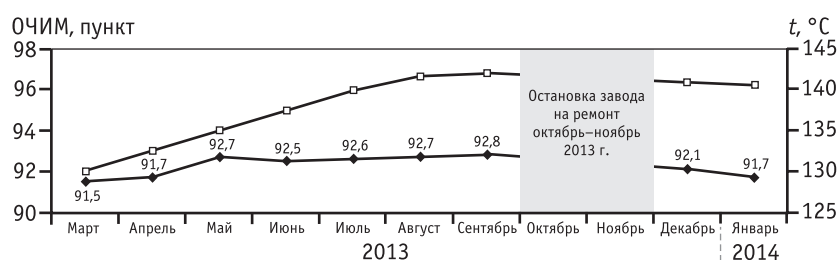


Рис. 7. Основные показатели работы комплекса «Изомалк-2»

в ОАО «Саратовский НПЗ». Давление 3,2 МПа, объемная скорость подачи сырья  $2,0 \text{ ч}^{-1}$  (схема ДИП + ДП + ДИГ).

◆ – ОЧИМ товарного изомеризата; □ – температура на входе в реакторный блок

бильный изомеризат с ОЧ 81–84 пункта в зависимости от соотношения  $C_5 : C_6$  и содержания микропримесей  $H_2O$  в сырье. Наиболее характерным является почти 9-летний пробег без регенерации катализатора СИ-2 в ООО «КИНЕФ». Очевидно, что будет достигнут и 10-летний безрегенерационный пробег.

Высокая оценка работы сульфатированного катализатора СИ-2 на четырех установках способствовала расширению его использования на НПЗ России и в других странах. В 2006 г. установка изомеризации в АО «Петротел-Лукойл» (Румыния) была переведена с катализатора LPI-100 на катализатор СИ-2. Октановое число изокомпонента увеличено на 3 пункта, и достигнуто значение 88–89 пунктов (установка работает с деизопентанизацией сырья и рециклом  $C_6$ ). К настоящему времени без изменения показателей межрегенерационный пробег составляет 8 лет. Установка в Плоешти впервые продемонстрировала одно из основных преимуществ катализатора СИ-2 — глубокое превращение нафтеновых углеводородов и низкую диспропорционирующую активность, что способствует снижению количества рециклов. Для румынской установки эта характеристика катализатора оказала решающее значение в повышении эффективности, так как колонна ДИГ имеет ограничения по производительности.

Накопленный промышленный опыт эксплуатации установок изомеризации с катализатором СИ-2 позволил приступить к реализации технологии (технология зарегистрирована в Роспатенте под названием «Изомалк-2») при проектировании и строительстве новых установок. Общая картина внедрения технологии «Изомалк-2» представлена в табл. 4, а основные показатели трех новых построенных комплексов «Изомалк-2» показаны на рис. 5, 6 и 7.

Таблица 4

**Установки изомеризации «Изомалк-2» с использованием сульфатированного катализатора СИ-2**

| Год внедрения (пуска)   | Предприятие, производительность, тыс. тонн в год | Тип установки             | ОЧИМ изокомпонента | Способ реализации                                                         |
|-------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 2003                    | ОАО «Уфанефтехим», 400                           | За проход*                | 80–81              | Перепрофилированная установка риформинга Л-35-5                           |
| 2005                    | ЧАО «ЛИНИК» (Украина), 250                       | С рециклом $n\text{-C}_5$ | 85–86              | Новая установка                                                           |
| 2005                    | ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» 500               | За проход                 | 82–84              | Перепрофилированная установка Л-35-11/300                                 |
| 2005                    | ЗАО «РНПК», 450                                  | За проход                 | 82–84              | Замена цеолитного катализатора на сульфатированный                        |
| 2006                    | АО «Петротел-Лукойл», 180                        | ДИП + ДИГ                 | 88–89              | Замена катализатора LPI-100 на СИ-2                                       |
| 2008                    | ОАО «Уфимский НПЗ», 400                          | ДИГ                       | 85–86              | Замена цеолитного катализатора на катализатор СИ-2                        |
| 2009                    | ОАО «Новыйл», 500                                | ДИГ**                     | 86–87              | Замена цеолитного катализатора IS-632 (Axens) на СИ-2                     |
| 2010                    | ОАО «Газпромнефть–Омский НПЗ», 800               | ДИП + ДП + ДИГ            | 91–92              | Проектирование и строительство новой установки, загрузка СИ-2, пуск       |
| 2011                    | ОАО «Славнефть–ЯНОС», 720                        | ДИП + ДИГ                 | 89–90              |                                                                           |
| 2013                    | ОАО «Саратовский НПЗ», 300                       | ДИП + ДП + ДИГ            | 91–92              |                                                                           |
| 2014, III кв. (план)    | ОАО «Орскнефтеоргсинтез», 300                    | ДИП + ДП + ДИГ            | 91–92              | Проектирование и строительство новой установки. Пуск на катализаторе СИ-2 |
| 2014, III–IV кв. (план) | ЗАО «РНПК», 800                                  | ДП + ДИГ                  | 89–90              |                                                                           |
| 2014, IV кв. (план)     | ТПП «Когалымнефтегаз», 28                        | ДИГ                       | 86–87              |                                                                           |
| 2015 (план)             | ОАО «ТАНЕКО», 420                                | ДИП + ДП + ДИГ            | 91–92              |                                                                           |
| 2015 (план)             | ТПП «Урайнефтегаз», 12                           | За проход                 | 81–82              |                                                                           |

\* В 2012 г. модернизирована в схему с рециклом  $n\text{-C}_5$  и гексанов.\*\* В 2013 г. модернизирована в схему с рециклом  $n\text{-C}_5$  и гексанов.

Примечание. ДИП – деизопентанизатор, ДИГ – деизогексанизатор, ДП – депентанизатор.

Для всех новых установок «Изомалк-2» характерным является температурный режим в начале пробеге 130 °С на входе в первый реактор и его увеличение до 140 °С за счет утяжеления сырья (доли  $C_6$ ). Особенно заметно утяжеление сырья для саратовской установки. Доля нафтеновых  $C_6$ -углеводородов и углеводородов  $C_7$  выросла с 8–10 до 15–18 мас.%, что и потребовало увеличения температуры на 10 °С. Материальный баланс процесса «Изомалк-2» на примере установки в ОАО «Газпромнефть – Омский НПЗ» представлен в табл. 5.

## Заключение

В течение последних 15 лет российские НПЗ осуществили прорыв в производстве экологических сортов автобензинов. Основным драйвером роста оказалось включение в схему переработки установок изомеризации пентан-гексановых фракций.

В связи с тем, что среди стран с развитой нефтепереработкой Россия приступила к строительству установок изомеризации на позднем этапе, на ее примере

Таблица 5

**Материальный баланс установки «Изомалк-2»  
в ОАО «Газпромнефть – Омский НПЗ»**

| Исходная смесь                          | Тыс. т/год    | Мас. %        |
|-----------------------------------------|---------------|---------------|
| Сырье (гидроочищенная фракция НК-70 °С) | 790,0         | 100,0         |
| Водородсодержащий газ,                  | 10,11         | 1,28          |
| в том числе H <sub>2</sub>              | 3,24          | 0,41          |
| <b>Всего</b>                            | <b>800,11</b> | <b>101,28</b> |
| Продукция                               |               |               |
| Изомеризат с ИОЧ 92 пункта,             | 770,3         | 97,5          |
| в том числе:                            |               |               |
| – изопентановая фракция                 | 423,20        | 53,57         |
| – изогексановая фракция                 | 340,41        | 43,09         |
| – фракция C <sub>7</sub>                | 6,64          | 0,84          |
| Углеводородный газ                      | 29,8          | 3,78          |
| Сбросной ВСГ                            | –             | –             |
| <b>Всего</b>                            | <b>800,11</b> | <b>101,28</b> |

хорошо отслеживаются мировые тенденции развития этого процесса:

1. Прежде всего, требуется безусловное вовлечение всех пентан-гексановых фракций в процесс изомеризации. При этом необходимо максимально включать в сырье C<sub>6</sub>-углеводороды для увеличения выработки неароматического автокомпонента и снижения давления насыщенных паров.

2. Утяжеление сырья не должно включать чрезмерное количество C<sub>7</sub>-углеводородов, которые снижают показатели и по октановому числу, и по выходу целевого продукта.

3. Для производства бензинов, удовлетворяющих стандартам Евро-5, требуется увеличение как количества изокомпонента, так и его октанового числа до 91–92 пунктов по исследовательскому методу. Поэтому основным рычагом повышения эффективности процесса является переход к каталитическим системам, обеспечивающим максимальную глубину изомеризации при сохранении высокой селективности и обладающим устойчивостью к каталитическим ядам.

4. Общей мировой тенденцией является переход от цеолитных катализаторов к катализаторам, обеспечивающим протекание процесса в термодинамически

благоприятной температурной области, 120–160 °С. Такими катализаторами являются высокохлорированные алюмооксидные катализаторы и сульфатированные оксидноциркониевые катализаторы.

5. Промышленный опыт строительства новых установок изомеризации в России в последние 5–6 лет свидетельствует о том, что сульфатированные катализаторы обладают преимуществом перед хлорированными. Кроме более высокой устойчивости к действию каталитических ядов, более длительного срока службы и в целом большей надежности, на новых промышленных установках «Изомалк-2» с использованием катализатора СИ-2 показана возможность получения более высоких октановых характеристик и выхода изокомпонента.

6. Дальнейшее развитие процесса изомеризации бензиновых фракций будет протекать путем перехода все большего числа установок к использованию сульфатированных катализаторов и усложнению технологических схем с целью получения более высокого выхода и октанового числа изокомпонента.

7. В ближайшее время ожидается реальный спрос на технологию изомеризации C<sub>7</sub>-фракции (70–105 °С), которая позволит увеличить количество изокомпонента и повысить селективность процессов изомеризации C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>-фракций и риформинга бензинов за счет снижения содержания углеводородов C<sub>7</sub> в сырье этих процессов.

## Литература

1. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия, 1985.
2. Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. М.: Химия, 1983.
3. Чернер А.М., Санников А.Л., Мелинг А.А., Глазов А.В., Шакун А.Н., Федорова М.Л. // Oil & Gas Journal. 2011. № 3. С. 67–72.
4. Катализатор для изомеризации алканов и циклоалканов: А.с. 810254 СССР. № 2461621/23-04. Заявл. 21.02.77. Опубл. 07.03.81. Бюл. 9 (45).
5. Ясакова Е.А., Ситдикова А.В., Ахметов А.Ф. // Нефтегазовое дело: электрон. научн. журнал. 2010. Вып. 1. URL: [www.ogbus.ru](http://www.ogbus.ru).
6. Kimura T. // Catal. Today 81 (2003) 57–63.
7. Ежов В.В., Мелехин В.В., Камалов К.Г., Мурашенко М.Г., Дегтярев С.Г., Боруцкий П.Н., Марышев В.Б. // Нефтяное хозяйство. 2006. № 9. С. 76–79.
8. Капустин В.М., Соснова Н.А., Смирнов В.А. // Мир нефтепродуктов. 2014. № 1. С. 28–30.
9. Yadav G.D., Nair J.J. // Micropor. Mesopor. Mater. 33 (1999) 1.