

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ В ОАО «АНПЗ ВНК»

И.В. Павлов¹, О.А. Дружинин¹, А.Е. Прошкин¹, Н.В. Гавголенко², Ф.А.
Бурюкин², В.П. Твердохлебов²

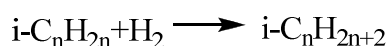
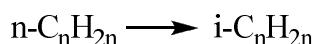
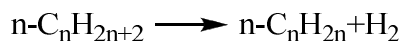
Научный руководитель – д.х.н., профессор Твердохлебов В.П.

¹ОАО «АНПЗ ВНК», г.Ачинск, ²Сибирский федеральный университет

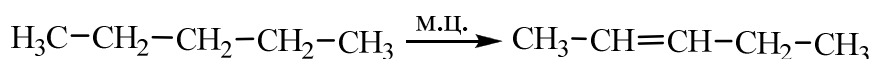
Анализ данных компонентного углеводородного состава сырья и продукции установки изомеризации ОАО «АНПЗ ВНК» позволил формализовать механизм превращения реагентов и учитывать те реакции, которые оказывают наибольшее влияние на выход продукта (брутто-реакции).

Процесс формализации начинается с анализа механизма и термодинамических расчетов вероятности протекания реакций по величине свободной энергии Гиббса.

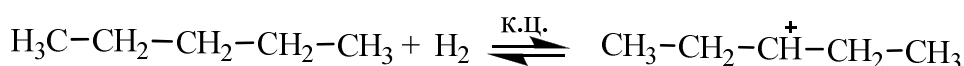
В процессе изомеризации на стационарном слое катализатора I-82 (I-8 Плюс) фирмы UOP происходит перегруппировка молекулярной структуры нормальных парафинов в их изомеры с более высоким октановым числом. Изомеризация парафинов на бифункциональных катализаторах протекает по механизму, который предусматривает участие в реакции как металлических, так и кислотных центров катализатора согласно следующей схеме:



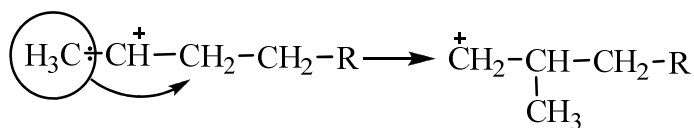
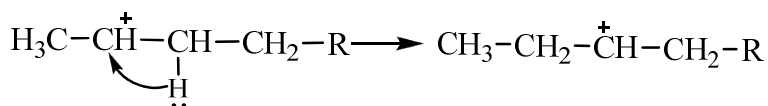
В качестве металлического компонента бифункционального катализатора I-82 используется платина, а в качестве носителя - хлорированный оксид алюминия. На начальной стадии происходит дегидрирование n-парафина на металлических центрах (м.ц.) катализатора:



Образовавшийся олефин на кислотном центре (к.ц.) катализатора превращается в карбоний-ион, который легко изомеризуется:



Изомеризация карбониевых ионов может происходить либо путем передачи протона (гидридный сдвиг), либо метильной группы (скелетная изомеризация) вдоль углеводородной цепи:



Изомерные карбоний-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины, которые далее гидрируются на металлических центрах катализатора изомеризации:



На металлических центрах катализатора I-82 адсорбируются большие количества водорода. Кроме того, металлы адсорбируют молекулы олефинов, взаимодействуя с электронами их двойных связей. Вероятно, связь Н-Н в молекуле водорода значительно ослаблена в результате адсорбции молекулы H_2 на поверхности металлических центров. По этой причине можно рассматривать каталитическую гидрогенизацию как реакцию радикального присоединения.

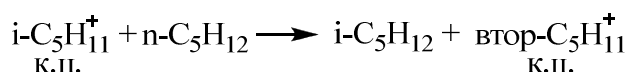
Двойная связь в олефинах также до некоторой степени ослаблена, и ее электроны становятся более доступными в том случае, когда олефин адсорбирован на поверхности металла.

Таким образом, возникает ситуация, когда молекула олефина, адсорбированная в активированном состоянии на поверхности металла-катализатора, сближается с атомами водорода, расположенными в более глубоких слоях металла-катализатора.

Реагирующие частицы фиксируются вместе на матрице до тех пор, пока между ними происходит реакция; образующаяся молекула парафина, не имеющая доступных электронов, не сорбируется металлом, поэтому отделяется от поверхности катализатора, освобождая место для адсорбции следующей молекулы олефина. Эта десорбция гидрированного продукта с реакционного участка очень важна, поскольку только очень небольшая часть общей поверхности катализатора имеет достаточную активность для влияния на гидрогенизацию.

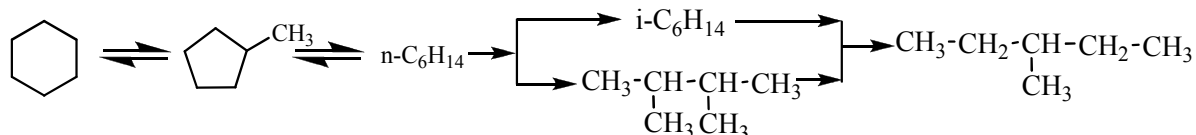
Это можно объяснить тем, что расстояния между атомами металлов в кристаллах катализатора I-82 очень изменчивы, и только в том случае, когда эти расстояния соизмеримы с длиной связи $\text{C}=\text{C}$ (или $\text{H}-\text{H}$), кристалл металла-катализатора содержит активный участок.

На кислотных центрах катализатора протекают следующие реакции:

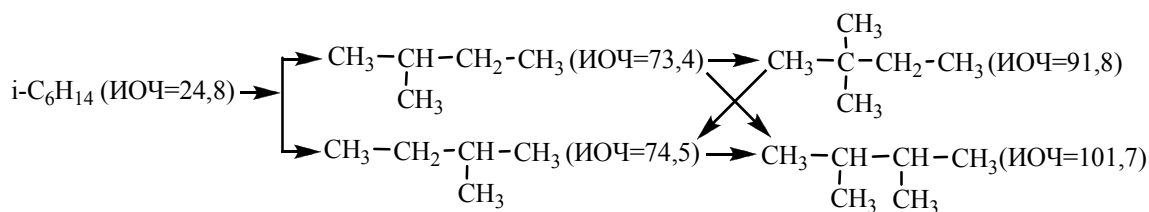
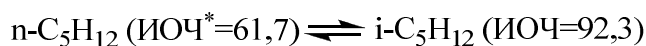


Помимо парафинов изомеризации подвергаются другие классы углеводородов. В соответствии с анализом сырья и продукции блока изомеризации ОАО «АНПЗ ВНК», рассмотрим основные схемы превращений углеводородов в условиях работы установки изомеризации:

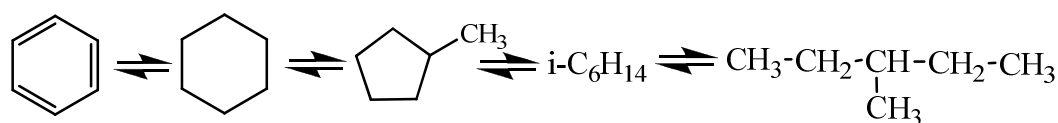
Превращения нафтенов:



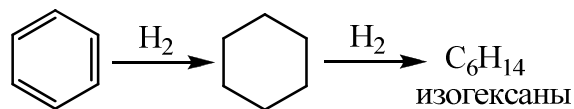
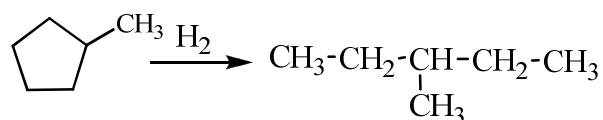
Изомеризация парафинов:



Превращения бензола:



Гидрирование нафтеновых углеводородов и ароматических углеводородов:



Учет в модели детального механизма реакций изомеризации, включающего все промежуточные стадии и промежуточные вещества в условиях ОАО «АНПЗ ВНК» не возможен, так как в используемых данных хроматографического анализа сырья и продуктов процесса отсутствуют данные по промежуточным соединениям, образующимся в реакторах, а также отсутствует возможность анализа проб непосредственно в реакторах изомеризации 200-R-1B (ведущий) и 200-R-1A (ведомый).

На основании выше указанного ограничения принята схема превращений, в которой компоненты фракции C₅-C₆ представлены индивидуально, а компоненты фракции C₇₊ – агрегированным соединением (реакционной серией, которая объединяет 2,2-диметилпентан, 3-метилгексан и другие).

Таким образом, составлена следующая схема реакций установки изомеризации ОАО «АНПЗ ВНК»:

Реакции изомеризации:

- 1) $n\text{-C}_4\text{H}_{10} = i\text{-C}_4\text{H}_{10}$;
- 2) $n\text{-C}_5\text{H}_{12} = i\text{-C}_5\text{H}_{12}$;
- 3) $n\text{-C}_6\text{H}_{16} = 2\text{-МП}$;
- 4) $n\text{-C}_6\text{H}_{16} = 3\text{-МП}$;
- 5) $2\text{-МП} = 3\text{-МП}$;
- 6) $2\text{-МП} = 2,3\text{-ДМБ}$;
- 7) $2,3\text{-ДМБ} = 2,2\text{-ДМБ}$;
- 8) $n\text{-C}_7\text{H}_{16} = i\text{-C}_7\text{H}_{16}$;
- 9) ЦГ = МЦП.

Реакции гидрокрекинга:

- 1) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = \text{Г}$;
- 2) $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2 = \text{Г}$;
- 3) $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2 = \text{Г}$;
- 4) $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2 = \text{Г}$;
- 5) $\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2 = \text{Г}$;
- 6) $i\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2 = \text{Г}$;
- 7) $\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2 = \text{Г}$;
- 8) $2\text{-МП} + \text{H}_2 = \text{Г}$;
- 9) $3\text{-МП} + \text{H}_2 = \text{Г}$;
- 10) $2,3\text{-ДМБ} + \text{H}_2 = \text{Г}$; 11) $2,2\text{-ДМБ} + \text{H}_2 = \text{Г}$; 12) $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{H}_2 = \text{Г}$; 13) $i\text{-C}_7\text{H}_{16} + \text{H}_2 = \text{Г}$.

Реакции дегидроциклизации:

- 1) $n\text{-C}_6\text{H}_{14} = \text{ЦГ} + \text{H}_2$;
- 2) $2\text{-МП} = \text{МЦП} + \text{H}_2$;
- 3) $3\text{-МП} = \text{МЦП} + \text{H}_2$;
- 4) $2,3\text{-ДМБ} = \text{МЦП} + \text{H}_2$;
- 5) $2,2\text{-ДМБ} = \text{МЦП} + \text{H}_2$;
- 6) $\text{C}_7\text{H}_{16} = z\text{-C}_7\text{H}_{14} + \text{H}_2$;
- 7) $i\text{-C}_7\text{H}_{16} = z\text{-C}_7\text{H}_{14} + \text{H}_2$.

Реакции дегидрирования нафтенов:

- 1) $\text{ЦГ} = \text{БЗ} + 3\text{H}_2$;
- 2) $\text{МЦП} = \text{БЗ} + 3\text{H}_2$,

где МП - метилпентан, ДМБ - диметилбутан, ЦГ - циклогексан, МЦП - метилциклопентан, Г - газ, БЗ - бензол, ДМЦП - диметилциклопентан, МЦГ - метилциклогексан, i, z, n - углеводороды изо-, цикло- и нормального строения.