

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи



ЧУЗЛОВ ВЯЧЕСЛАВ АЛЕКСЕЕВИЧ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПРЯМОГОННЫХ
БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА СТАДИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ПРЕВРАЩЕНИЯ И РЕКТИФИКАЦИИ

02.00.13 – Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор

Э.Д. Иванчина

Томск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЁГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ.....	12
1.1 Теоретические основы процесса изомеризации углеводородов.....	14
1.1.1 Термодинамика и механизм реакций изомеризации углеводородов	14
1.1.2 Основные параметры процесса изомеризации углеводородов	18
1.2 Катализаторы процесса изомеризации легкой бензиновой фракции	20
1.2.1 Цеолитсодержащие катализаторы.....	20
1.2.2 Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов .	24
1.2.3 Сравнительная оценка отечественных катализаторов изомеризации	30
1.2.4 Жидкофазные катализаторы изомеризации	33
1.3 Технология изомеризации лёгких бензиновых фракций «Изомалк-2».....	36
1.4 Постановка цели и задачи исследования.....	41
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ..	45
2.1 Характеристика объекта исследования.....	45
2.2 Методика проведения анализа состава прямогонных бензиновых фракций, сжиженных углеводородных газов, гидрогенизата и изомеризата	52
2.2.1 Анализ бензола и ароматических углеводородов в бензиновых фракциях	57
2.3 Данные промышленного пробега установки ректификации широкой бензиновой фракции	57
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ.....	65

3.1 Термодинамика процесса каталитической изомеризации бензиновых фракций	65
3.2 Закономерности механизма изомеризации алканов.....	68
3.3 Оценка реакционной способности углеводородов в процессе изомеризации	69
3.4 Кинетические закономерности процесса каталитической изомеризации бензиновых фракций.....	71
3.5 Гидродинамические закономерности процесса изомеризации бензиновой фракции в промышленном реакторе	74
3.6 Моделирование процесса ректификации с использованием программного пакета Aspen HYSYS	78
ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ.....	82
4.1 Влияние состава перерабатываемого сырья на состав и свойства продукта. 82	
4.1.1 Влияние нафтеновых углеводородов на конверсию нормальных алканов	84
4.1.2 Влияние бензола на конверсию нормальных алканов	87
4.2 Влияние технологических параметров процесса изомеризации бензиновых фракций на состав продукта	91
ГЛАВА 5. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ	100
5.1 Повышение октанового числа изомеризата снижением доли изопентана в сырьевом потоке.....	101
5.2 Анализ эффективности эксплуатации катализаторов процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций с использованием предложенной модели	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	116

ВЫВОДЫ	118
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122
Приложение А	139
Приложение Б	154
Приложение В.....	156
Приложение Г	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Основным компонентом автомобильных бензинов, производимых отечественными НПЗ, является продукт процесса каталитического риформинга – риформат, который в зависимости от состава исходного сырья и применяемой технологии может содержать до 70 мас. % ароматических углеводородов, в том числе до 8 мас. % бензола. Содержание данных компонентов в составе риформата определяет степень его вовлечения в процесс производства товарных бензинов, соответствующих современным стандартам.

Экологически чистым компонентом бензинов является изомеризат – продукт процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций с концом кипения от 62 °С до 85 °С, представленных, главным образом, пентанами, гексанами и гептанами нормального строения.

Для катализаторов, используемых в различных технологиях изомеризации, наблюдается общность кинетических закономерностей. При высоких температурах выход изоалканов ограничивается термодинамическим равновесием, а при низких температурах – низкой скоростью реакций.

Для достижения максимального выхода изомеризата с заданным октановым числом (80-82 для технологии «за проход») необходимо найти компромисс между динамически изменяющейся активностью катализатора и условиями достижения термодинамического равновесия процесса.

Повышению селективности процесса изомеризации способствует увеличение доли углеводородов нормального строения по отношению к углеводородам изостроения в составе сырья реакторного блока.

Таким образом, для совершенствования технологий переработки легких нефтяных фракций путем изомеризации n-алканов в изоалканы необходимо развивать исследования, направленные на разработку более эффективных катализаторов и режимов их эксплуатации, а также установление влияния технологических параметров и конструкции аппаратов на выход и состав продукта в промышленных и лабораторных условиях.

Хотя вопросами разработки новых и интенсификации реализованных технологий изомеризации легких бензинов занимаются многие ведущие научные коллективы (ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва, ОАО «ВНИИ НП», г. Москва, ИК СО РАН, ИППУ СО РАН, НПО «Нефтехим» г. Краснодар, ЗАО «Нефтехимпроект» и др.), недостаточно изученными остаются термодинамические, кинетические и гидродинамические закономерности сопряженных промышленных процессов химического превращения углеводородов в присутствии катализатора и ректификации с учетом изменения химического состава перерабатываемого сырья и активности катализаторов. В то же время актуальной задачей, как с научной, так и с практической точек зрения является совершенствование процесса изомеризации на основе анализа фактических данных по эксплуатации промышленных установок.

В связи с этим возникает необходимость исследования закономерностей протекания процесса изомеризации по данным промышленных испытаний и построения прогностических моделей, на основе законов термодинамики, кинетики и гидродинамики.

Цель диссертационной работы заключается в разработке математической модели промышленного процесса изомеризации, позволяющей определять технологические параметры стадий каталитического превращения и ректификации исходного сырья, при которых достигается максимальный выход изоалканов в условиях изменения углеводородного состава перерабатываемого сырья.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **научную задачу**: установить кинетические параметры процесса изомеризации на основе данных о закономерностях изменения углеводородного состава продуктов вследствие изменения состава перерабатываемого сырья, а также протекания целевых и побочных реакций.

Этапы исследования

1. Проведение промышленных испытаний процесса изомеризации легких алканов и лабораторных анализов углеводородного состава сырья и продуктов.

2. Определение термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностей протекания процесса изомеризации алканов в промышленных реакторах.

3. Определение кинетических параметров процесса с учетом динамики дезактивации катализатора в промышленных условиях в зависимости от количества и углеводородного состава перерабатываемого сырья, а также от технологических режимов изомеризации n-алканов.

4. Разработка и применение прогностических моделей для определения технологических режимов процесса на стадии каталитического превращения и ректификации, при которых достигается максимальная степень превращения n-алканов в условиях переменного углеводородного состава перерабатываемого сырья.

Научная новизна

1. Впервые предложен уровень формализации схемы превращений в промышленном процессе изомеризации, а также установлены кинетические закономерности, численно выраженные константами скоростей протекающих реакций в промышленных условиях. Обоснован гидродинамический режим процесса. Показано, что реакция гидрирования бензола протекает с высокой скоростью, что подтверждается значением константы скорости реакции $5,61 \text{ с}^{-1}$. Более низкими скоростями обладают реакции дециклизации нафтеновых углеводородов, а также реакции циклизации изоалканов, которые имеют константы скоростей реакций порядка 10^{-3} - 10^{-5} с^{-1} (температура $138 \text{ }^\circ\text{C}$, давление 3 МПа), соответственно.

2. Впервые установлено, что присутствие в сырье нафтенных и ароматических углеводородов приводит к торможению превращений n-алканов в изоалканы. При переработке сырья с содержанием нафтенных углеводородов в пределах $10,0$ - $15,0 \%$ и ароматических углеводородов в пределах $2,0$ - $3,0 \text{ мас. } \%$ температура достижения максимального выхода изоалканов лежит в интервале 130 - $155 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Впервые показано, что в процессе ректификации широкой бензиновой фракции технологический режим функционирования колонны определяет степень превращения n-алканов, которая по n-C₅ увеличивается с 62,9 до 64,4, а по n-C₆ с 69,8 % до 71,3 отн. % за счет снижения концентрации изопентана в составе сырья стадии каталитической изомеризации (технологические условия процесса: температура 138 °С, давление 3 МПа). Оптимальные параметры работы колонны лежат в следующих интервалах: расход орошения 155-165 м³/ч, температура низа колонны 185-195 °С, в зависимости от углеводородного состава перерабатываемого сырья.

Теоретическая и практическая значимость работы

Определены термодинамические, кинетические и гидродинамические закономерности изомеризации алканов.

Показана принципиальная возможность увеличения конверсии n-алканов, за счет изменения технологических условий процесса изомеризации как на стадии каталитического превращения, так и на стадии разделения сырья и продуктов.

Разработаны прогностические модели процессов каталитической изомеризации и ректификации, применение которых обеспечило возможность обработки экспериментальных данных с действующих установок и выдачи практически значимых рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима процесса (температура, давление, расход сырья) для достижения оптимального уровня (60-65 %) конверсии n-алканов разветвленные алканы. Подписан акт о внедрении компьютерной моделирующей системы производства компонентов автомобильных бензинов, включающей стадии каталитической изомеризации и ректификации с ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» (2017 г.).

Разработанные математические модели используются в учебном процессе студентами и аспирантами Томского политехнического университета и Павлодарского государственного университета имени С. Торайгырова (г. Павлодар, Казахстан). На основе данных моделей разработан тренажер для

операторов технологических установок изомеризации ООО «КИНЕФ» и АО «Газпромнефть-ОНПЗ».

Методология исследования

В основе методологии исследования лежит стратегия системного анализа химико-технологических процессов, которая заключается в последовательном установлении термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностей с последующим созданием математической модели сложного нестационарного процесса изомеризации n-алканов, включающего стадии химического превращения и ректификации углеводородного сырья.

Построение прогностических моделей выполнено с использованием методологии научной школы Кравцова А.В. по математическому моделированию многокомпонентных каталитических процессов на физико-химической основе. Моделирование работы колонн ректификации осуществлялось в среде Aspen HYSYS.

Для определения влияния технологического режима работы реакторов и колонн ректификации на состав и физико-химические свойства продуктов были проведены опытно-промышленные испытания, включающие работу установки изомеризации прямогонных бензиновых фракций на различных технологических режимах. Анализ состава сырья и продукта изомеризации, а также определение их физико-химических свойств, проводились по стандартным методикам с использованием современного оборудования в аналитическом центре ООО «КИНЕФ» в период стажировок по программе аспирантской подготовки.

Положения, выносимые на защиту

1. Формализованная схема превращения углеводородов и кинетические параметры математической модели промышленного процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций.
2. Взаимосвязь углеводородного состава сырья и температуры процесса изомеризации, при которой достигается максимальный выход изоалканов.
3. Влияние технологических режимов процесса ректификации на степень превращения n-алканов при переменном составе перерабатываемого сырья.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечена массивом экспериментальных данных с промышленных установок, полученных в широких пределах изменения технологических режимов работы и состава сырья, применением комплекса современных физико-химических методов исследования и подтверждается адекватностью предложенной модели экспериментальным данным (абсолютная погрешность расчетов сопоставима с погрешностью лабораторного определения индивидуального углеводородного состава и не превышает 1,5 мас. %). Основные положения диссертационного исследования обсуждены на всероссийских и международных научных мероприятиях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) (Самара, 2012 г.), XXIII Менделеевской конференции молодых ученых (Казань, 2013 г.), Международном научно-технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (Санкт-Петербург, Белград (Сербия), 2014, 2016 гг.), Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2014, 2015, 2016 гг.), Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2014, 2015, 2016 гг.), Международной конференции по химическим реакторам «CHEMREACTOR» (The Netherlands, London, 2014, 2016 гг.).

Личный вклад состоит в определении термодинамических и кинетических параметров реакций процесса изомеризации парафинов, обобщении теоретических и экспериментальных закономерностей, полученных при проведении промышленных испытаний режимов процесса изомеризации в условиях изменения углеводородного состава перерабатываемого сырья и активности катализатора, формулировке основных положений и выводов диссертационной работы.

Результаты исследований являются оригинальными и получены соискателем лично или при его непосредственном участии.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 34 работы, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 6 статей в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science, и материалы 20 докладов на научных конференциях Международного и Всероссийского уровней. Получены 2 авторских свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка и 38 таблиц, библиография включает 152 наименования.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЁГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Легкие прямогонные бензиновые фракции, получаемые в процессе ректификации нефтяного сырья и газового конденсата, как правило, содержат большое количество нормальных алканов, имеющих низкое октановое число и поэтому не могут быть использованы в качестве автомобильного бензина без дополнительной переработки. Повышения октанового числа бензиновых фракций можно достичь путем их изомеризации в среде водорода.

Целью процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций в современной нефтеперерабатывающей промышленности является производство изомеризата – компонента автомобильных бензинов, обладающего высокой детонационной стойкостью, а также чистого изопентана – сырья нефтехимического производства каучуков. При этом необходимо подобрать катализатор и условия протекания процесса таким образом, чтобы обеспечить минимальный выход ароматических соединений и олефинов. Высокие октановые числа (таблица 1) и давление насыщенных паров продуктов изомеризации углеводородов легких прямогонных бензиновых фракций обуславливают их исключительную ценность в процессе производства автомобильных бензинов.

Таблица 1 – Октановые числа углеводородов

Углеводород	Октановые числа	
	моторный метод	исследовательский метод
nC ₄	92,0	93,6
nC ₅	61,0	61,7
iC ₅	90,3	92,3
nC ₆	24,8	25,0
2MC ₅	73,0	73,4
3MC ₅	74,3	74,5
23MC ₄	95,0	101,7
nC ₇	0,0	0,0

Продолжение таблицы 1

2МС ₆	42,4	45,0
3МС ₆	52,0	55,0
23МСС ₅	88,5	91,1
24МСС ₅	82,0	83,1
nC ₈	10,0	22,0
2МС ₇	21,7	24,0
4МС ₇	26,7	39,0
24МС ₆	65,2	69,9
224МС ₅	100,0	100,0
МСС ₅	81,0	91,3
СС ₆	77,2	83,0
ЕСС ₅	62,0	67,2
МСС ₆	71,1	74,8
ЕСС ₆	41,0	46,5
12МСС ₆	78,6	80,9
Toluene	102,5	115,7
iPropyl – benzene	99,0	108,0
p – Xylene	100,6	116,4

Актуальность включения в схему нефтеперерабатывающих предприятий процесса изомеризации нормальных алканов прямогонных бензиновых фракций обусловлена следующими требованиями к качеству автомобильных бензинов [3, 4]:

1. Сокращение доли ароматических углеводородов (35 % об.);
2. Сокращение доли бензола до 1 % об. и менее;
3. Снижение содержания серы до 10ppm;
4. Снижение содержания олефинов на первом этапе до 18 %, далее до 4% об.;

5. Увеличение доли легких углеводородов, выкипающих при $T < 100^{\circ}\text{C}$ до 40 – 50 %.

В большинстве случаев, катализаторы процесса изомеризации чувствительны к соединениям серы в составе сырья, по причине чего требуется его

глубокая гидроочистка. Протекание процесса в среде ВСГ требует наличия источника водорода, эта задача решается за счет процесса риформинга.

Для предприятий, с несколькими установками риформинга значительными ресурсами пентан-гексановых фракций, с целью производства экологически чистых бензонов, целесообразно в первую очередь подвергать изомеризации низкооктановую гексановую фракцию (ИОЧ~60) [5-8].

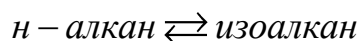
1.1 Теоретические основы процесса изомеризации углеводородов

1.1.1 Термодинамика и механизм реакций изомеризации углеводородов

В процессе изомеризации перерабатывают низкооктановые компоненты нефти – легкие прямогонные бензиновые фракции, а также рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном углеводороды C₅-C₆ парафинового и нафтенового рядов.

Тепловой эффект изомеризации n-алкана зависит не от числа метильных групп, в боковой цепи, а от их взаимного расположения, и незначительно меняется при изменении температуры [9].

Реакции изомеризации n-алканов равновесны, протекают без изменения объема, с низким выделением тепла (2-20 кДж/моль). В таблице 2 представлены энтальпии образования n-алканов, изо-алканов и значения энтальпий реакций изомеризации, протекающих по схеме:



Энтальпии реакций изомеризации рассчитываются по формуле:

$$\Delta H_{\text{реак}} = \sum \nu_i \Delta H_{i(\text{прод})} - \sum \nu_j \Delta H_{j(\text{исх})},$$

где ν_i и ν_j - количества вещества соответственно продуктов реакции и исходных веществ, моль;

$\Delta H_{i(\text{прод})}$ и $\Delta H_{j(\text{исх})}$ -энтальпии образования соответственно продуктов реакции и исходных веществ, кДж/моль.

Таблица 2 – Энтальпии образования н-алканов, изо-алканов и энтальпии изомеризации

н-алкан	$\Delta H_{\text{обр}},$ 298*, кДж/моль	изо-алкан	$\Delta H_{\text{обр}},$ 298*, кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак}},$ 298*, кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак}},$ 300**, кДж/моль
$n-C_4H_{10}(z)$	-124,7	2 – метилпропан(z)	-131,6	-6,9	-8,4
$n-C_5H_{12}(z)$	-146,4	2 – метилбутан(z)	-154,5	-8,1	-8,0
		2,2 – диметилпропан(z)	-166,0	-19,6	-19,5
$n-C_6H_{14}(z)$	-167,19	2 – метилпентан(z)	-	-	-7,1
		3 – метилпентан(z)	-	-	-4,4
		2,2 – диметилбутан(z)	-	-	-18,3
		2,3 – диметилбутан(z)	-	-	-10,6

*Краткий справочник физико-химических величин / Под редакцией Мищенко К.П. и Равделя А.А. / Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.

**Ю.М. Жоров Изомеризация углеводородов. Химия и технология. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

Поскольку реакции изомеризации нормальных алканов протекают при постоянном объеме, термодинамическое равновесие определяется только температурой: в смеси «н-парафины - изопарафины» с увеличением температуры равновесие смещается в направлении образования исходных веществ, низкие температуры напротив, способствуют образованию разветвленных структур с более высокими октановыми числами (таблица 3). Равновесное содержание н-алканов, для данной температуры, уменьшается с увеличением числа атомов С в его молекуле (таблица 3) [10].

Снижение температуры благоприятствует образованию разветвленных алканов, но при этом снижается скорость реакции.

Таблица 3 – Равновесный состав смесей парафиновых углеводородов

Углеводород	Состав, % мол.				
	При 25 °С	При 127 °С	При 227°С	При 327 °С	При 527 °С
C_4					
nC_4	28,0	44,0	54,0	60,0	68,0
iC_4	72,0	56,0	46,0	40,0	32,0

C_5					
nC_5	3,0	11,0	18,0	24,0	32,0
MC_4	44,0	65,0	63,0	67,0	63,0
$di - MC_3$	53,0	24,0	13,0	9,0	5,0
C_6					
nC_6	1,3	6,3	13,0	19,0	26,0
метилпентаны	9,6	23,5	36,0	42,0	64,0
диметилбутаны	89,1	70,2	51,0	39,0	10,0

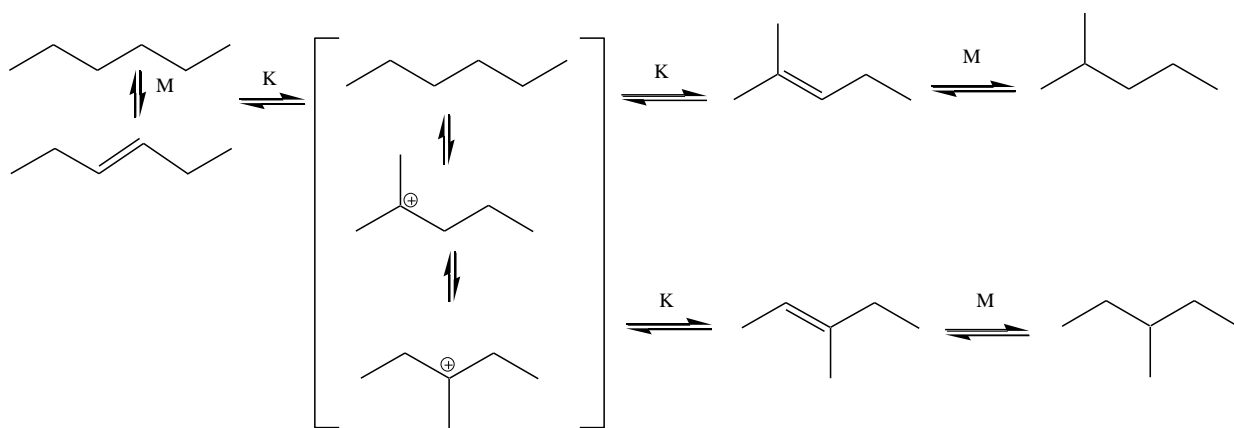
Понижение давления при низких температурах также приводит к увеличению выхода разветвленных алканов. Однако для повышения продолжительности рабочего цикла катализатора процесс проводят в среде водорода (водородсодержащего газа) [11].

Снижение температуры благоприятствует образованию разветвленных алканов, однако снижается скорость реакции. Понижение давления при низких значениях температуры тоже приводит к увеличению выхода разветвленных алканов. Однако для повышения продолжительности рабочего цикла катализатора процесс проводят в среде водорода (водородсодержащего газа) [11].

Вместе с тем, на изомеризацию нормальных алканов оказывает влияние тип применяемого катализатора. В зависимости от свойств и активности используемого катализатора будет меняться скорость достижения равновесия в реакциях превращения сырья.

Этот процесс легко катализируется кислотами Льюиса - хлоридом алюминия, фторидом бора, хлоридом цинка.

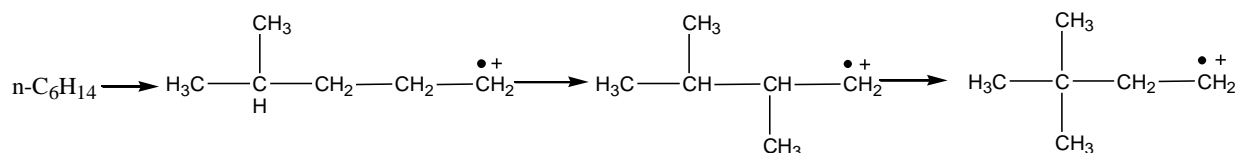
На бифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующей и изомеризирующей активностями, процесс изомеризации идет как на металлических (М), так и на кислотных (К) центрах. Классическое представление этого процесса отражено на схеме:



Сначала происходит отщепление водорода на металлическом центре катализатора. Образовавшийся олефин на кислотном центре превращается в карбений – ион, который легко изомеризуется. Изомерные карбений – ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины, которые затем гидрируются на металлических центрах катализаторов изомеризации [12, 14].

В реакции изомеризации самой медленной является вторая стадия, проходящая на кислотном центре. Гидрирование и дегидрирование протекают быстро [12].

Механизм реакции, который было принято считать ионным, в последние годы подвергся некоторым изменениям. Для того, чтобы объяснить ряд расхождений с классической схемой, был представлен механизм с образованием катион-радикалов ($\text{RH}^{\bullet+}$) как первичных интермедиатов [13,14]. Поскольку катион-радикалы несут положительный заряд, они являются аналогами карбокатионов и для них типичны такие же перегруппировки, что и для ионов, т.е. 1,2-метильный и 1,2 – этильный сдвиги. Предложенная схема позволяет, в частности, объяснить появление 2 – и 3 – метилпентанов и 2,3- диметилбутана при изомеризации n – гексана [13,14].



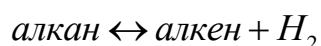
Активные центры как металлические, так и кислотные при отсутствии ВСГ быстро блокируются в результате закоксовывания катализатора. Для снижения вклада побочных реакций крекинга процесс проводят при повышенном давлении и циркуляции водорода [10].

1.1.2 Основные параметры процесса изомеризации углеводородов

На изомеризацию, как и на любой процесс нефтепереработки, оказывают значительное влияние такие параметры как температура, давление, скорость подачи сырья и т.д.

Влияние температуры. При повышении температуры скорость реакций изомеризации нормальных алканов возрастает до определяемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры ведет лишь к усилению вклада побочных реакций образования низкомолекулярных алканов. При этом повышается расход ВСГ, а выход изомеризата снижается [15].

Влияние давления. Ввиду того, что процесс изомеризации нормальных алканов протекает при постоянном объеме, давление не влияет на равновесие реакции, а существенно оказывает влияние на скорость всех химических превращений, протекающих в ходе процесса. Увеличение давления при заданном молярном отношении $H_2 : C_nH_{2n+2}$ сдвигает равновесие реакции



в направлении образования исходных веществ, в результате чего снижается выход изоалканов.

Данные о влиянии давления на изомеризацию *n*-гексана при молярном соотношении $H_2 : C_6H_{14} = 4:1$ и постоянном времени контакта приведены ниже (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние давления на процесс изомеризации н-гексана при мольном соотношении $H_2 : C_6H_{14} = 4:1$ и заданном времени контакта

Давление, МПа	0,63	2,2	2,2	4,9	4,9
Температура, °С	316	316	344	318	345
Степень превращения, % мольн.	60,7	32,0	65,6	14,5	33,5
Выход изогексанов, % мольн.	49,8	31,3	59,2	13,1	31,0
Селективность	0,82	0,98	0,90	0,91	0,93

Таким образом, увеличение давления при прочих равных условиях снижает полноту, но повышает избирательность процесса. При увеличении давления от 0,63 до 2,2 МПа селективность процесса существенно возрастает, а при последующем увеличении давления до 4,9 МПа незначительно снижается в силу увеличения вклада реакций гидрокрекинга на металлических активных центрах. Варьирование в широких пределах мольного соотношения $H : CH$ не оказывает влияния на выход продуктов изомеризации (таблица 5).

Таблица 5 – Влияние соотношения водород : н-гексан на изомеризацию н-гексана

Показатели	0,5 моль / моль		2 моль / моль		8 моль / моль	
	316 °С	348 °С	316 °С	345 °С	316 °С	344 °С
Степень превращения гексана, %	22,4	51,7	20,1	52,5	18,5	50,0
Выход изогексанов, %	22,1	50,4	50,4	50,9	17,6	49,3
Селективность	0,99	0,98	0,95	0,97	0,95	0,99

Повышение парциального давления водорода уменьшает дезактивацию катализатора в результате замедления процесса образования кокса; в зависимости от природы катализатора процесс проводят при 1,4 ÷ 4 МПа и соотношение $H : CH = 0,1 ÷ 4:1$. Повышать парциальное давление H_2 выше 4 МПа нерационально, так как дезактивация катализатора при этом существенно не изменяется, а скорость реакций изомеризации снижается, как и селективность процесса [1, 2, 10, 15].

Влияние объёмной скорости подачи сырья. При заданной конверсии исходного сырья, объёмная скорость и температура оказывают антибатное воздействие на скорость процесса. Для увеличения объёмной скорости в два раза необходимо повысить температуру изомеризации приблизительно на 8–11°C [15].

Влияние времени реакции. Варьирование времени реакции оказывает влияние на степень изомеризации, почти не изменяя ее селективности (если выход изоалканов не близок к термодинамически возможному). Это объясняется низкой скоростью побочных реакций [1, 2, 10].

Определение области оптимальных технологических параметров процесса, определяющих активность, селективность и стабильность катализатора, наиболее эффективно можно осуществить с использованием компьютерных моделирующих систем, учитывающих физико-химическую основу промышленных процессов переработки углеводородов [16].

1.2 Катализаторы процесса изомеризации легкой бензиновой фракции

1.2.1 Цеолитсодержащие катализаторы

Матрица цеолитсодержащего катализатора может содержать Al_2O_3 , SiO_2 , глину или аморфный алюмосиликат (иногда смесь этих веществ); в ней распределён и закреплён кристаллический цеолит [17, 18].

В составе промышленных цеолитсодержащих катализаторов используют цеолиты (таблица 6) с определенными характеристиками.

Каталитическое действие таких цеолитсодержащих катализаторов связано с их свойством образовывать карбений-ионы, по этой причине они могут ускорять крекинг, изомеризацию и диспропорционирование алкилароматических углеводородов, перенос водорода и др. Бифункциональные цеолитсодержащие катализаторы содержат катионы металлов, заряд которых компенсирует избыточный отрицательный заряд в каркасе цеолита. Наличие металлов позволяет

цеолитсодержащим катализаторам ускорять окислительно-восстановительные реакции.

Таблица 6 – Цеолиты промышленных цеолитсодержащих катализаторов

Название цеолита, формула элементарной ячейки	Средний размер каналов, нм*	Средний размер полостей, нм	Соотношение атомов Si / Al
ТипА $\text{Na}_{12} [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] * 24\text{H}_2\text{O}$	0,41 (3Д)	0,66; 1,14	1,0–1,05
ТипХ $\text{Na}_n [\text{Al}_n\text{Si}_{192-n}\text{O}_{384}] * 260\text{H}_2\text{O}$ $87 \geq n \geq 83$	0,74 (3Д)	0,66; 1,18	1,2–1,3
Тип Y $\text{Na}_n [\text{Al}_n\text{Si}_{192-n}\text{O}_{384}] * 260\text{H}_2\text{O}$ $75 \geq n \geq 56$	0,74 (3Д)	0,66; 1,18	1,7–2,1
Морденит $\text{Na}_8 [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] * 28\text{H}_2\text{O}$	0,67–0,70 (1Д)	-	5,0
Эрронит $(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2)_{4,5} [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] * 28\text{H}_2\text{O}$	0,36–0,52 (3Д)	0,63; 1,30	3,0
Оффретит $\text{Na}_5 [\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] * 15\text{H}_2\text{O}$	0,64 (1Д); 0,36–0,52 (2Д)	0,6; 0,74	3,5
ZSM–5 $\text{Na}_n [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] * 16\text{H}_2\text{O}; n = 3$	0,51–0,56 (3Д)	-	30

* 1Д, 2Д и 3Д - соотв. одно-, двух- и трехмерные структуры.

Эффективными кислотными компонентами катализаторов изомеризации парафиновых углеводородов оказываются цеолиты, входные окна пор которых допускают диффузию изо-парафинов, таких как цеолиты X, Y, L, Q и широкопористый морденит [20], в н-форме или включающих поливалентные обменные катионы. Активность катализаторов на основе цеолитов типа фожазита или морденита значительно возрастает при увеличении мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, что позволяет существенно снизить температуру реакции изомеризации. Максимум изомеризирующей активности катализаторов типа Pt-морденит наблюдается при удалении 50% алюминия.

При введении металла в цеолит Y ионным обменом, активность катализаторов в реакции изомеризации н-гексана линейно возрастает с увеличением концентрации металла до 0,05 % Pd и 0.1 % Pt. Дальнейшее повышение содержания металла мало влияет на выход изогексанов [21, 22]. Для поликатионных форм цеолита типа фожазита, содержащих 0,5 % Pd, селективность по изомерным гексанам составляет 92,3 % при конверсии н-гексана 22,0 % на Ca, Na-Y и, соответственно, 65,0% при конверсии 48,8 % на La, Ca, Na-Y. При использовании катализатора на основе ультрастабильного цеолита Y, согласно [23], конверсия н-гексана возрастает до 71,7 %, а селективность падает до 43 %.

Активность и селективность цеолитов типа фожазита в реакции изомеризации н-парафиновых углеводородов, как и в других реакциях карбоний-ионного типа, в большей степени определяется природой, силой и концентрацией кислотных центров. В работе [24] показано, что в реакции изомеризации н-гексана высокую каталитическую активность и селективность проявляют палладиевые катализаторы, которые содержат два многозарядных катиона: Ca и редкоземельного элемента.

В работе [25] изучались каталитические свойства Pt-содержащих цеолитов L и Э в изомеризации н-гексана. Данные цеолиты состоят из одних и тех же структурных элементов (колонн чередующихся канкринитовых ячеек и гексагональных призм), но различаются размерами входных окон (0,71 нм в НКЛ и 0,36x0,52 нм в НКЭ), величиной адсорбционной емкости и кислотностью. Превращения н-гексана осуществляли в проточной установке с неподвижным слоем катализатора при P=0,1 МПа, T=300 – 400 °C в интервале объёмных скоростей подачи углеводорода 0,01-0,08 моль / (ч*г) и мольном отношении $H_2/C_6H_{14} = 5$.

Полученные результаты (таблица 7) показывают, что цеолиты Pt/НКЛ и Pt/НКЭ относятся к системам, активным в среднетемпературной изомеризации.

В большинстве случаев гидроизомеризация сопровождается крекингом исходных молекул [26]. Кроме того, использование в качестве основы ультрастабильного цеолита Y, преимущество использования которого в процессах

нефтепереработки, дает возможность в достаточно широких пределах варьировать соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, существенно не изменяя при этом геометрию входных каналов цеолита [27-28].

Таблица 7 – Изомеризация н-гексана на катализаторах Pt/НKL и Pt/НКЭ

Степень ионного обмена α , %	Т, °С	Конверсия н-гексана, %	Выход изомеров, % мас.			
			2,2-ДМБ	2,3-ДМБ	2-МП	3-МП
Pt/НKL						
17	350	15,5	-	0,2	3,6	2,4
	400	26,1	-	0,4	6,6	4,4
57	350	15,6	-	0,3	7,1	5,0
	400	32,9	0,1	1,8	13,7	10,0
82	350	40,7	1,4	2,4	20,0	14,0
	400	47,0	1,7	3,2	20,0	14,5
Pt/НКЭ						
75	350	28,0	0,2	0,7	13,2	8,6
	400	44,9	0,9	2,0	16,3	11,4

Получены достаточно активные и высокоселективные катализаторы изомеризации н-гексана на основе Pt-содержащего ультрастабильного цеолита Y. Оптимальные результаты достигаются в случае предварительной обработки цеолита соединением фосфора при достаточно малом количестве введенного модификатора (0,2-0,4 мас. % фосфора). Активность бифункциональных катализаторов, в основном, определяется природой металла и зависит от его состояния после восстановления [29-32].

Изучение свойств палладий содержащих цеолитов типа β , L и ZSM-5 в процессе изомеризации н-гексана показало, что активность и селективность катализатора определяется технологическими условиями проведения процесса, молекулярно-ситовым эффектом и соотношением изомеризующей и металлической функций катализатора [33-35]. Варьируя условия процесса и соотношение кислотной и гидрирующей функции катализатора, можно получать изомеры гексана с выходом, близким к теоретическому [36-38].

Высокая активность и селективность Pd-цеолитных катализаторов, содержащих два многозарядных катиона, обусловлена преобладанием на их поверхности кислотных центров средней силы [39-42].

1.2.2 Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов

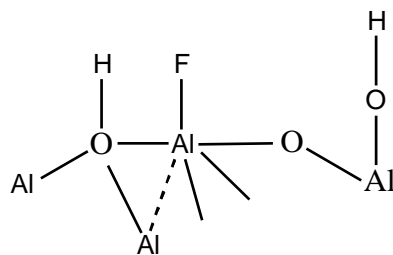
В процессе каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции используются бифункциональные катализаторы, сочетающие в себе гидро - (дегидро)генизационные и кислотные функции. Кислотные функции обеспечиваются анион-модифицированными оксидами металлов в составе катализаторов. Наибольшее применение в этом качестве получили оксид алюминия, а также оксиды циркония, модифицированные галогенидными и сульфатными соединениями.

Результаты модифицирования оксидов металлов, направленного на развитие их кислотных и каталитических свойств, сильно зависят как от природы модифицируемого оксида и аниона-модификатора, так и от метода введения модификатора и условий термообработки, определяющих степень взаимодействия компонентов и содержание модификатора в готовом материале.

Модифицированию могут подвергаться как непосредственно оксид металла, так и его гидроксидный предшественник.

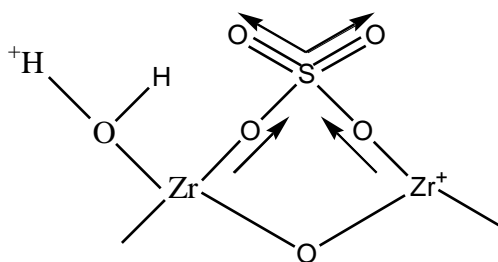
Большинство анион-модифицированных оксидов алюминия, циркония и титана по своим кислотным свойствам являются суперкислотами. Сульфатирование в высокой степени повышает кислотность всех без исключения оксидов металлов и, в частности, оксида циркония [43]. Сильнокислотные галогенсодержащие системы известны только для оксида алюминия, а боратсодержащие – для оксида циркония.

Возникновение бренстедовской кислотности при формировании анион-модифицированных оксидов металлов обусловлено реакцией нейтрализации части основных гидроксильных групп на поверхности оксида и образованием связи между катионом металла и модифицирующим анионом [44, 45]:



Наличие брэнстедовских кислотных центров (БКЦ), связанных с терминальными и мостиковыми группами М-ОН установлено также для сульфатсодержащих оксидов алюминия, титана, циркония. Кроме того, для сульфатированных оксидов титана и циркония предполагают возникновение дополнительного типа протона, делокализованного между атомами кислорода группы SO_4^{2-} и кислородом ближайшей группы М-ОН [46-48].

Помимо этого, сульфатирование и последующее прокалывание приводят к формированию лююисовских кислотных центров (ЛКЦ), представленных координационно ненасыщенными катионами алюминия, титана и циркония [49, 50]:



Существует более 10 моделей активной поверхности сульфатированного оксида циркония, с различными вариантами распределения атомов циркония с гидроксильными группами и моно-, би- и тридентантными лигандами, включающими S(VI) [51].

Процесс изомеризации лёгких бензиновых фракций связан с наличием водорода в реакционной среде. Вовлечение водорода в процесс регулируется специально вводимым в катализаторы металлическим компонентом. В качестве металлического компонента бифункциональных катализаторов на основе анион-модифицированных оксидов традиционно используются платина, палладий, никель, а также ряд других, дополнительно их модифицирующих переходных металлов. Оптимальное содержание металлов в катализаторах может составлять

0,1-1,0 % (мас.). При синтезе в качестве предшественника платины в основном используют гексахлороплатиноводородную кислоту. Для введения палладия применяют его хлорид. Никельсодержащие катализаторы чаще всего получают с использованием нитратной соли. На заключительных стадиях модифицирования проводят повторное прокалывание и обработку катализаторов в атмосфере водорода [52].

В высокотемпературных процессах риформинга и изомеризации углеводородов, протекающих на системах $\text{Pt/F}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температурах 350—500 °С, на основных стадиях превращения углеводородов происходит их дегидрирование на дисперсных металлических частицах, а кислотные функции носителя лишь промотируют протекание целевых реакций. Гидрирование ненасыщенных углеводородов, осуществляемое в термодинамически благоприятной области низких температур, также в основном обусловливается присутствием в составе катализатора металла.

Для низко- и среднетемпературных катализаторов изомеризации алканов, в которых металлический компонент - платина - распределен по поверхности сильнокислотной матрицы типа $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-$ или $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, определяющими их активность являются уже кислотные свойства. В этом случае функции металла сводятся к активации водорода и к донированию в реакционную систему частиц H^+ и H^- . Гидрид-ионы, генерируемые из молекулярного водорода, обеспечивают повышенную скорость насыщения изоалкильных катионов на кислотных центрах, способствуя быстрой десорбции молекул изоалканов и сводя к минимуму их вторичные превращения по пути крекинга и олигомеризации [53].

Системы на $\text{F}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$

Наиболее активные формы анион-модифицированного оксида алюминия, в частности галогенсодержащего, формируются на основе его γ - и η -модификаций.

Фторид-ионы обычно вводятся из растворов фтористоводородной кислоты или фторида аммония на стадии приготовления гидроксида или оксида с последующим закреплением F^- при прокалывании (500 °С). Наиболее высокое количество БКЦ имеет модифицированный оксид с содержанием фтора 1 % (мас.).

В случае введения фтора в гидроксидный предшественник максимальную кислотность приобретают катализаторы, содержащие 3-4 % (мас.) фтора [54-56]. Первые версии катализаторов риформинга готовили на основе фторированных алюмооксидных носителей с содержанием фтора 0,3-0,4 % (мас.), что обеспечивало оптимальное соотношение между реакциями ароматизации и гидрокрекинга углеводородов [57-59].

Фтор прочно связывается с оксидом алюминия и поэтому фторированный оксид алюминия может быть достаточно стабилен в гидротермальных условиях. Это позволяло использовать его в ранних вариантах процессов риформинга и изомеризации, не предполагавших осушку исходного сырья. Более того, катализаторы на основе F^-/Al_2O_3 могут работать и в среде водяного пара, например, при скелетной изомеризации *n*-бутенов.

Что касается хлорированного оксида алюминия, то использование его для получения катализаторов риформинга и изомеризации углеводородов стало возможным после введения в технологии этих процессов систем сорбционной осушки. Оптимальным считается содержание хлора в катализаторе риформинга 0,8-1,0 % (мас.). К преимуществам хлорсодержащих катализаторов относятся более высокая активность, а главное, возможность дозирования содержания хлора на поверхности носителя катализатора и, следовательно, его кислотной функции, непосредственно в ходе эксплуатации путем варьирования подачи хлорирующих и гидролизующих агентов [60-63].

Сильнокислотные галоген содержащие системы получают при газофазном фторировании или хлорировании [64-66] оксида алюминия с использованием галогензамещенных углеводородов (CF_4 , CCl_4 и др.).

Начиная с 1960-х годов и по настоящее время катализаторы на основе хлорированного оксида алюминия, содержащие до 16 % (мас.) хлора, остаются наиболее активными и селективными катализаторами изомеризации прямогонных бензиновых фракций [67-70].

Система $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Системы на основе сульфатированного оксида циркония – наиболее сильные твердые кислоты, позволяющие в мягких условиях проводить различные превращения углеводородного сырья.

В качестве базового метода получения каталитически активной системы $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (SZ) используется методика Арата [71] и ее модифицированные версии. Эти методы синтеза основаны на щелочном осаждении гидрата диоксида циркония из растворов хлоридных (ZrOCl_2 , ZrCl_4) или нитратных ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$) солей циркония при $\text{pH} = 8-11$ и температуре $20-90^\circ\text{C}$. В отличие от алюмооксидных систем для формирования каталитически активного сульфатированного ZrO_2 введение сульфатного модификатора именно в гидрат диоксида циркония имеет принципиальное значение. В отсутствие сульфатной серы высокотемпературная обработка гидрата диоксида циркония приводит к получению грубодисперсного ZrO_2 (размер частиц около 200 \AA , удельная поверхность $30-50 \text{ м}^2/\text{г}$), в основном представленного моноклинной модификацией (М) и не обладающего каталитической активностью в процессах изомеризации алканов. Введение сульфатной серы существенно повышает температуру кристаллизации ZrO_2 (примерно с 250 до 455°C) и приводит к образованию сульфатированного продукта, обогащенного дефектной и метастабильной Т-фазой ZrO_2 с размером частиц не более 100 \AA . Именно Т-модификация обуславливает высокую кислотность и каталитическую активность SZ-катализаторов. Оптимальным считается содержание серы, близкое к теоретическому монослойному покрытию поверхности ZrO_2 сульфат-ионами ($4\text{SO}_4^{2-}/\text{нм}^2$) [72-74].

Направленное формирование фазового состава массивных SZ-катализаторов, в частности соотношения М : Т. может служить способом регулирования кислотных свойств и каталитической активности. На примере алкилирования изобутана бутенами было показано [75-77], что активность традиционно получаемого сульфатированного диоксида циркония является избыточной для алкилирования, а его использование в качестве катализатора этого процесса вызывает образование значительных количеств продуктов реакций

крекинга и переноса водорода. Для селективного проведения алкилирования SZ-катализатор должен быть представлен смесью Т- и М-модификаций с преобладанием последней. Формирование такого катализатора может быть обеспечено термообработкой осажденного гидроксида циркония при 400 °С с его частичной кристаллизацией в диоксид перед введением сульфатирующего агента.

Температура прокаливания также является фактором регулирования состояния активной поверхности SZ-катализатора и его реакционной способности. SZ системы, наиболее активные в изомеризации алканов, получают при температурах прокаливания не ниже 650 °С. Для реакции алкилирования изобутана бутенами высокоактивные и селективные катализаторы формируются уже при прокаливании (550-570 °С) [78-80]. По данным дериватографических исследований промежуточных (после прокаливания при 400 °С) и конечных форм (после прокаливания при 550 °С) катализаторов это связали со степенью термического разложения соединений S(VI), имеющих минимальную энергию закрепления на оксидной поверхности. Как и в случае других оксидных систем, методы золь-гель синтеза позволяют формировать SZ-системы с улучшенными структурными, прочностными и, как следствие, каталитическими характеристиками [45]. Контролируемый гидролиз алкоксидов циркония, сверхкритическая сушка образующихся гелей и последующее прокаливание дают возможность получать однородно фазовый сульфатированный диоксид циркония Т-модификации с удельной поверхностью до 500-600 м²/г. В последние годы получили развитие работы по синтезу структурно модифицированного SZ с введением оксидов металлов II и III групп, имеющих ионный радиус, близкий иону циркония. На практике такое модифицирование осуществляют путем совместного осаждения гидроксидов циркония и металла-модификатора с последующим сульфатированием. В зависимости от природы модификатора могут быть получены SZ-системы не только с Т-структурой, но и с еще более метастабильной кубической структурой (С). При этом уровень кислотных и каталитических свойств может как превышать, так и быть ниже уровня этих характеристик у немодифицированного сульфатированного диоксида циркония. Например, введение кальция и иттрия

приводит к получению катализаторов с С-структурой, однако активность кальцийсодержащего катализатора в реакции изомеризации н-бутана существенно ниже, чем немодифицированного образца. Модификация иттрием, наоборот, повышает степень превращения алкана. Катализаторы системы $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, модифицированные оксидами алюминия или галлия (2-3 % мол.), являются наиболее эффективными для изомеризации н-алканов. Они обладают кислотностью и активностью в 1,5-2 раза выше по сравнению с традиционно получаемыми SZ-катализаторами. Улучшения каталитических свойств можно достигнуть и при модифицировании поверхности традиционно сформированной системы $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ оксидом галлия [81-83] и особенно оксидами железа и марганца. Такие катализаторы получают пропиткой SZ-образца растворами нитратных солей соответствующих металлов с последующим повторным прокаливанием при 550-650 °С. Содержание введенных в катализатор металлов может составлять 0.5-6 % (мас.). Функции подобных промоторов чаще всего сводятся не к прямому участию в каталитических реакциях, а к модифицированию активных центров SZ-системы за счет взаимодействия как с самим диоксидом циркония, так и с расположенными на его поверхности сульфатными группами. Особый интерес представляют нанесенные SZ-катализаторы. Формирование дисперсного сульфатированного диоксида циркония на поверхности пористых носителей позволяет получать катализаторы изомеризации алканов, а также алкилирования изобутана бутенами [84-87], отличающиеся либо повышенной активностью, либо селективностью действия.

1.2.3 Сравнительная оценка отечественных катализаторов изомеризации

В России производится несколько типов катализаторов для процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций.

1. Катализатор алюмоплатиновый высокотемпературной изомеризации ИП-62ВК. ИП-62ВК используется в процессе высокотемпературной изомеризации н-пентана в изопентан и изомеризации легких фракций бензина, не

прошедшего гидроочистку и азеотропную осушку. Представляет собой Pt, нанесенную на фторированный γ - Al_2O_3 .

2. Катализатор алюмоплатиновый высокотемпературной изомеризации ИП-82. ИП-82 применяется в процессе высокотемпературной изомеризации н-пентана и пентан-гексановой фракции для получения сырья производства изопренового каучука и компонента автомобильных бензинов. Представляет собой Pt, равномерно локализованную по внутренней и внешней поверхности экструдатов ZrO_2/SO_4 , содержащий фтор [88].

3. Катализатор низкотемпературной изомеризации НИП-3А. Предназначен для низкотемпературной изомеризации н-алканов: н- C_4 - с целью получения и- C_4 - сырья для синтеза каучуков, метил-трет-бутилового эфира и алкилата; н- C_5 - с целью получения и- C_5 для синтеза изопрена и получения изомеризата – высокооктанового компонента автомобильных бензинов. Представляет собой композицию платины и промоторов на активном высокоповерхностном γ -оксиде алюминия. Катализатор оксихлорирование и изомеризация проводится непосредственно в реакторе изомеризации [89].

4. Катализатор среднетемпературной изомеризации СИП-2А. Используется в процессе изомеризации н-пентана и C_5 - C_6 фракций при $T = 240$ - 280 °С для получения изопентана – сырья для синтеза изопрена или высокооктановых изоалканов – компонентов автомобильных бензинов. Катализатор СИП - 2А представляет собой Pt и промотор на носителе в виде смеси цеолита, Al_2O_3 и модифицирующих добавок [90].

5. Катализатор изомеризации легких бензинов СИ-2. Используется при среднетемпературной изомеризации лёгких алканов. Представляет собой Pt, равномерно распределенную по поверхности ZrO_2 , модифицированного добавкой Al_2O_3 [91].

6. Катализатор среднетемпературной изомеризации «ХАИЗОПАР». Применяется при среднетемпературной изомеризации смесового сырья (фракции 30-70 °С, легкого риформата и C_5 фракции с ГФУ) при $T = 240$ - 280 °С в легкий компонент высокооктанового автомобильного автобензина. Является

бифункциональным катализатором на основе морденита, промотированного Pt [92].

В таблице 8 приведена сравнительная характеристика процессов изомеризации C_5 - C_6 фракции на различных катализаторах, основные физико-химические свойства которых приведены в таблице 9 [88, 90, 93-94].

Таблица 8 – Сравнительная оценка процессов изомеризации C_5 - C_6 фракции на различных катализаторах

Наименование	ИП – 62ВК	ИП – 82	СИП – 2А	НИП – 3А	СИ – 2 («за проход»)
Состав катализатора	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -F	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -F	Pt/ η -морденит	Pt/ η -Al ₂ O ₃ -Cl	Pt/ZrO ₂ -SO ₄
T, °C	360 – 400	360 – 390	250 – 290	120 – 200	120 – 140
P, МПа	3,5	2,5 – 3,5	2,5 – 3,0	2,5 – 3,5	2,0 – 3,0
Объёмная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,0	2,0	2,0	1,5 – 2,0	2,0 – 3,5
Соотношение H ₂ : CН (мольн.)	-	2,0 – 3,0 : 1,0	2,0 – 3,0 : 1	0,2 – 3,0 : 1,0	1,5 – 2,0 : 1,0
ИОЧ	-	68-76	70-80	78-84	82-84
Выход изомеризата мас. %	98	95 – 96	93 – 97	98	98

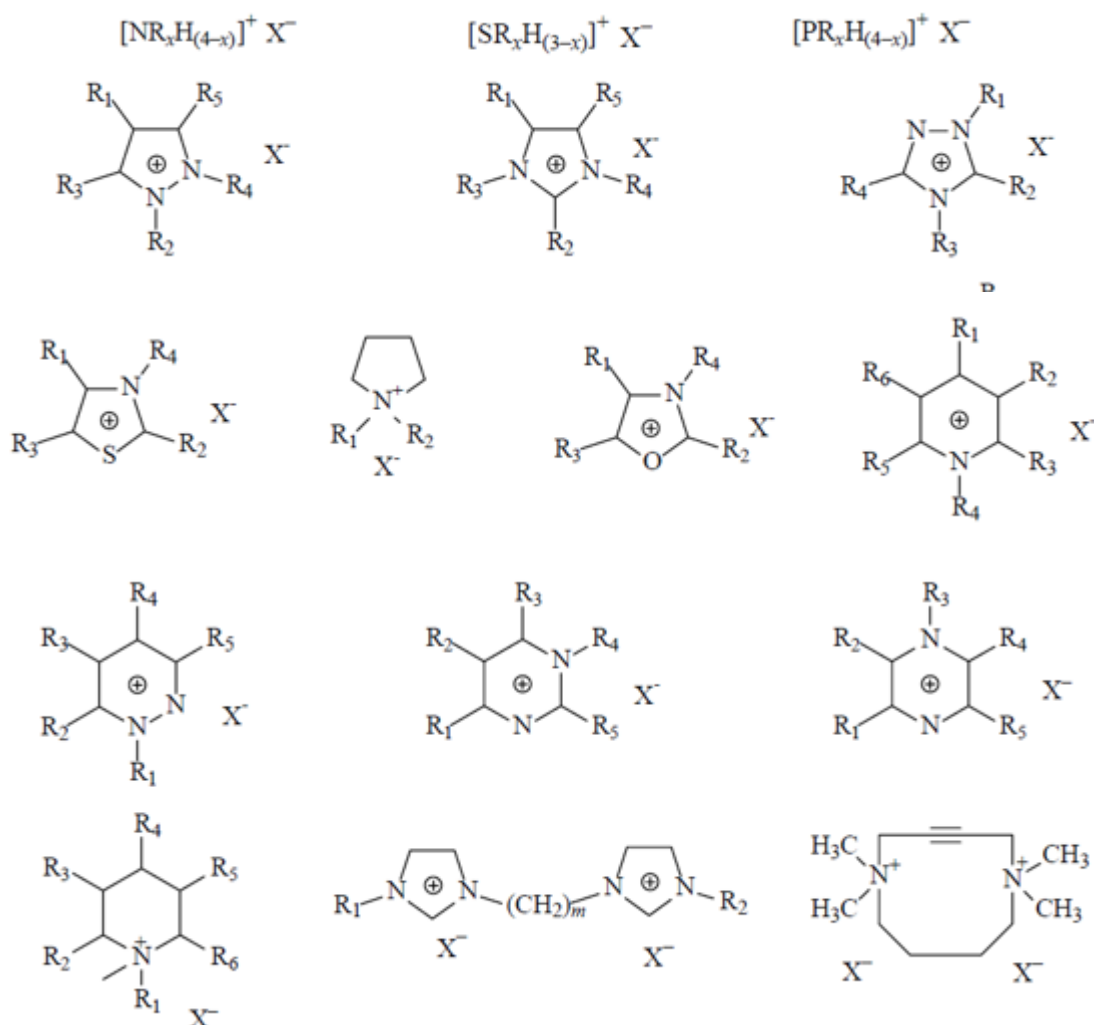
Таблица 9 – Основные физико-химические характеристики катализаторов

Показатели	ИП – 62ВК	ИП – 82	НИП – 3А	СИП – 2А	СИ – 2	ХАЙ – ЗОПАР
Содержание платины, % мас.	0,55	0,45	0,25-0,3	0,3-0,4	0,30±0,02	0,35
Насыпная плотность, г / см ³	0,6-0,7	≤ 0,80	0,75	0,65-0,75	≤ 1,3	0,65±0,05
Диаметр экструдатов, мм	2,6 – 3,0	2,8±0,2	1,5 – 2,0	1,5 – 2,0	2,8±0,3	1,5
Индекс прочности средний, кг/мм, не менее	1,0	1,0±0,2	1,0	1,0	1,30	2,0

По результатам анализа данных, представленных в таблице 8 видно, что из существующих отечественных катализаторов оптимальными показателями работы обладает сульфатированный катализатор СИ-2. На его использовании основана технология изомеризации лёгких бензиновых фракций «Изомалк-2».

1.2.4 Жидкофазные катализаторы изомеризации

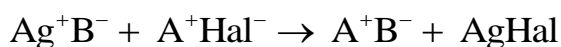
Ионными жидкостями называют новый класс жидких при комнатной температуре веществ на основе расплавов солей. Ионные жидкости являются эффективными катализаторами многих процессов переработки углеводородов, таких как олигомеризация, алкилирование, диспропорционирование, изомеризация, и других. Далее представлены некоторые наиболее известные ионные жидкости:



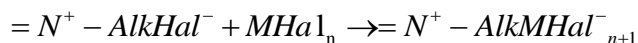
$R_i = H$, алкил, арил, гетарил, аллил, и др., в том числе функциональные группы, $x = 1-4$, $m = 2,3$; $X^- = [BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[NO_3]^-$, $[NO_2]^-$, $[SO_4]^-$, $[AlkSO_3]^-$, $[ClO_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CH_3COO]^-$, $[CuCl_2]^-$, $[Cu_2Cl_3]^-$, $[Cu_3Cl_4]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[AlBr_4]^-$, $[AlI_4]^-$, $[AlCl_3Et]^-$, $[Al_2Cl_7]^-$, $[Al_3Cl_{10}]^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[Me(CO)_n]^-$ и др.

Методы приготовления ионных жидкостей достаточно просты и могут быть легко масштабированы. Наибольшее распространение получили три метода [95, 96]:

1) реакция обмена между солью серебра, содержащей необходимый анион B^- , и галогенпроизводным с необходимым катионом A^+ :



2) реакция кватернизации N-алкилпроизводного с галогенидами металла:



3) реакции ионного обмена на ионообменных смолах или глинах.

Так как реакции изомеризации нормальных алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов протекают по кислотному механизму, то в качестве катализаторов используются ионные жидкости, содержащие $AlCl_3$.

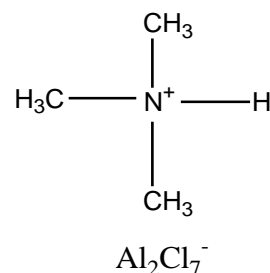
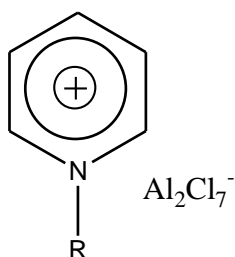
В присутствии ионных жидкостей реакции изомеризации n-алканов C_5-C_7 протекают при температурах 20-60 °C. Степень превращения n-алканов достигает 50-60 % при избирательности образования изоалканов до 95 % [97]. Сравнение ионной жидкости на основе хлорида алюминия с известными кислотными катализаторами изомеризации парафинов (твёрдые и жидкие суперкислоты, твёрдый $AlCl_3$) приведено в таблице 10.

Из приведённых данных видно, что ни концентрированная серная кислота, ни гетерополикислота, ни сульфатированный оксид циркония, который, как известно, является активным суперкислотным катализатором изомеризации парафинов при температурах выше 150-180 °C, не проявляют сколь-нибудь заметной активности при температурах ниже 90 °C. Даже твёрдый $AlCl_3$ способен активировать парафин лишь при 90 °C, а при комнатной температуре его активность ничтожна.

Таблица 10 – Сравнение активности различных кислотных катализаторов в изомеризации н-октана

Катализатор	T, °C	Конверсия, %
ИЖ-AlCl ₃	30	40
AlCl ₃	30	1,8
	90	32
SO ₄ /ZrO ₂	90	1,5
H ₄ PW ₁₂ O ₄₀	20	1,6
	90	1,1
H ₂ SO ₄ конц.	90	0

Наибольшей каталитической активностью в реакции изомеризации н-гептана проявляют ионные жидкости на основе N-алкилпиридиний хлоридов с алкильной группой н-бутил- и н-пентил- и хлорида алюминия, а также триметиламмоний гидрохлорид-AlCl₃ (1:2 мол.) [98]:



Для подавления конкурирующих с изомеризацией процессов крекинга и диспропорционирования, с целью повышения активности и селективности образования изомеров н-гептана, используются активирующие добавки, инициирующие образование карбокатиона и способствующие переносу водорода в процессе изомеризации. В качестве добавок могут быть использованы трет-бутилхлорид (трет-Bu-Cl), метилциклопентан (МЦП), 1,3-дметициклопентан (ДМЦП), адамантан. На рисунке 1 представлены данные о влиянии различных добавок на изомеризацию н-гептана в ионной жидкости.

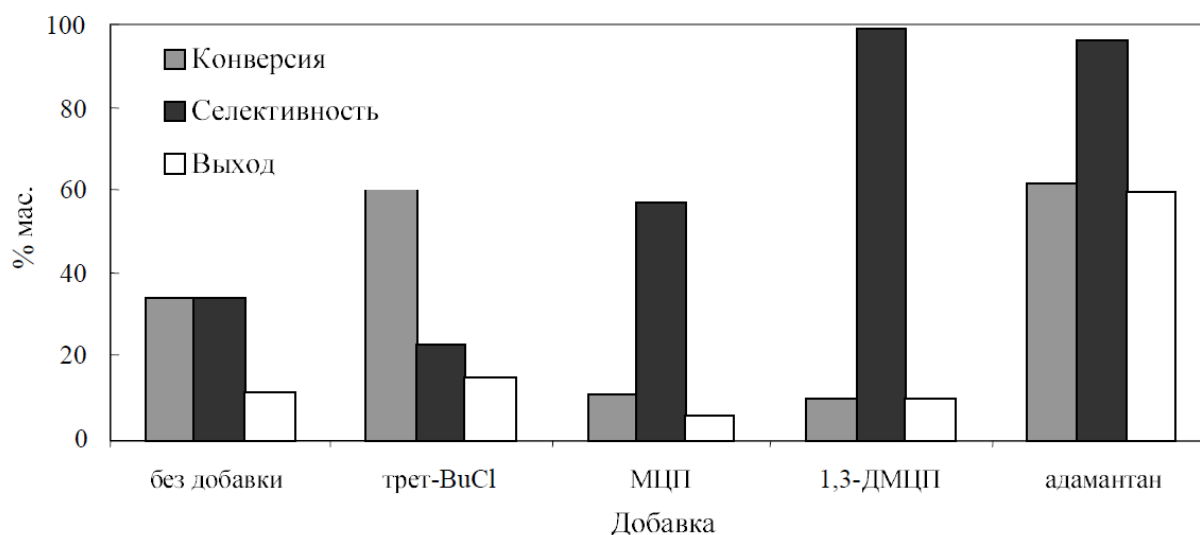


Рисунок 1 – Изомеризация н-гептана в ионной жидкости N-н-пентилпиридиний хлорид- AlCl_3 (1:2 мол.) в присутствии активирующих добавок (5 % мас.) ($T_{\text{реак}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; скорость перемешивания 450-500 об/мин)

Наиболее эффективной добавкой к сырью является адамантан. В его присутствии в два раза увеличивается конверсия н-гептана, а селективность образования изогептанов достигает 95 %. В свою очередь, добавки циклоалканов, в частности, МЦП и 1,3-ДМЦП, повышают селективность процесса изомеризации, однако, конверсия н-гептана в их присутствии снижается. В отличие от добавок адамантана и циклоалканов, в присутствии трет-ВuCl конверсия н-гептана повышается, но, в основном, за счет усиления процесса крекинга, при этом селективность образования изогептанов заметно снижается [98].

1.3 Технология изомеризации лёгких бензиновых фракций «Изомалк-2»

Катализатор изомеризации СИ-2 и технология изомеризации легких бензиновых фракций «Изомалк-2» разработана предприятием ОАО НПП Нефтехим.

Сравнение отечественной технологии «Изомалк-2» с зарубежными аналогами «Axens», «UOP» приведено в таблице 11.

Таблица 11 – Сравнение процессов изомеризации пентан-гексановой фракции

Показатель	ОАО «НПП Нефтехим», г. Краснодар	UOP Limited, Великобритания	Axens, Франция
Тип процесса	Изомалк – 2	ДИП/Пенекс/Супер ДИГ	Axens
ИОЧ изомеризата (ИМ)	90,5-92,0	90,5-92,0	88,9
Выход изомеризата, % мас.	98,0	98,0	88,9
Тип катализатора изомеризации	СИ – 2	I – 82	ATIS – 2L
Параметры работы блока изомеризации :			
Давление процесса, МПа	2,5 – 3,5	3,0 – 3,5	3,0 – 3,5
Кратность циркуляции, нм ³ /м ³ сырья*ч	500 – 550	На проток	На проток
Температура на входе в реактор, °С	130 – 160	130 – 160	130 – 160
Подача хлороганики	Не требуется	Требуется	Требуется
Осушка сырья	Не требуется	Требуется	Требуется
ОСПС, ч ⁻¹	2,0 – 4,0	1,5 – 2,0	1,5 – 2,0
Мольное отношение Н ₂ :сырьё	1,5-2,5	0,5-1,5	0,5-1,5
Устойчивость катализатора к проскокам серы, азота, воды	Устойчив	Неустойчив	Неустойчив
Регенерируемость катализатора	+	-	-
Требования к сырью изомеризации :			
Допустимое содержание серы, ppm	1,0 – 2,0	Не более 0,5	Не более 0,5

Допустимое содержание влаги, ppm	До 10,0	Не более 1,0	Не более 1,0
Допустимое содержание азота, ppm	1,0 – 2,0	Не более 0,1	Не более 0,1

Технология изомеризации C_5 - C_6 фракции «Изомалк-2» не только не уступает зарубежным аналогам по октановому числу изомеризата и выходу продукта, но и позволяет не применять глубокую очистку сырья, а также не требует подачи хлорорганических соединений. Единственным усложнением процесса является дополнительная нагрузка циркуляционного компрессора ВСГ. Однако затраты компенсируются более длительным межрегенерационным периодом катализатора и его устойчивостью к микропримесям S, N_2 и H_2O .

Технологии изомеризации классифицируются по аппаратному оформлению.

При минимизации затрат на разделение потоков используется схема «за проход», при которой сырье установки проходит через реакторный блок, и затем изомеризат разделяют в колонне-стабилизаторе с получением стабильного изомеризата и головки стабилизации. В случае использования данной схемы, в соответствии с правилами конверсии, только часть n-алканов превращается в изоалканы с более высоким октановым числом. Непревращенные низкооктановые компоненты существенно снижают ИОЧ изомеризата, при этом его увеличение составляет примерно 11-14 пунктов.

Повышению степени превращения способствует увеличение концентрации n-алканов по отношению к изоалканам в сырье реактора.

Для извлечения изопентана и изогексана из сырья и продукта используются деизопентанизатор и деизогексанизатор, верхним продуктом которых выводится высокооктановый компонент, а в реактор направляются кубовые продукты колонн. После прохождения реакторного блока изомеризат подвергается стабилизации, а после смешивается с высокооктановыми фракциями [88, 89].

На рисунках 2-5 представлены принципиальные схемы процесса изомеризации C_5-C_6 фракции на катализаторе СИ-2, отличающиеся октановыми числами изомеризата.

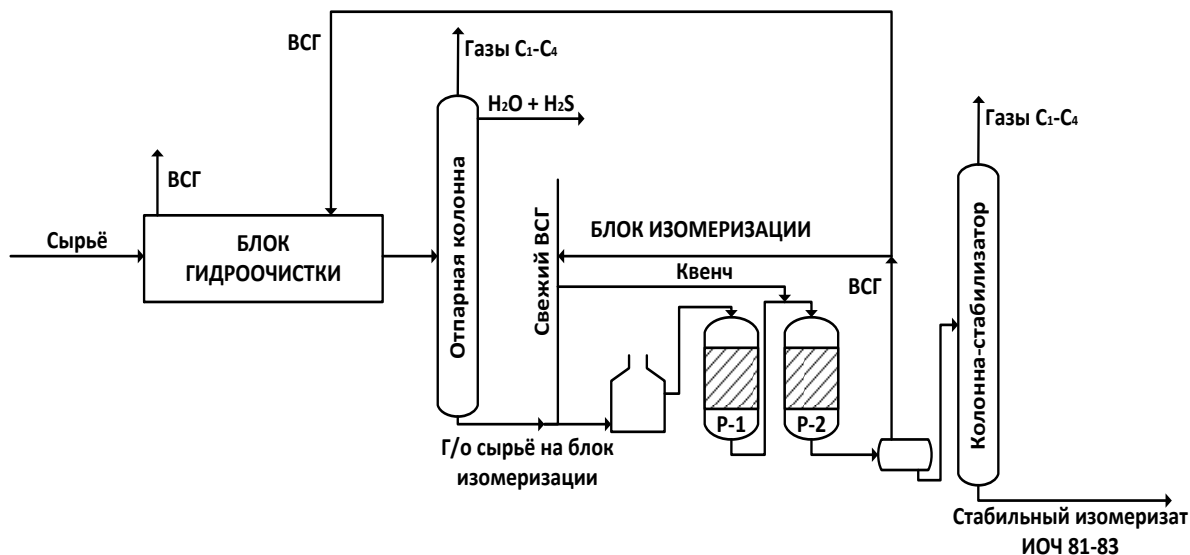


Рисунок 2 – Блок-схема установки изомеризации «Изомалк-2» (за проход)

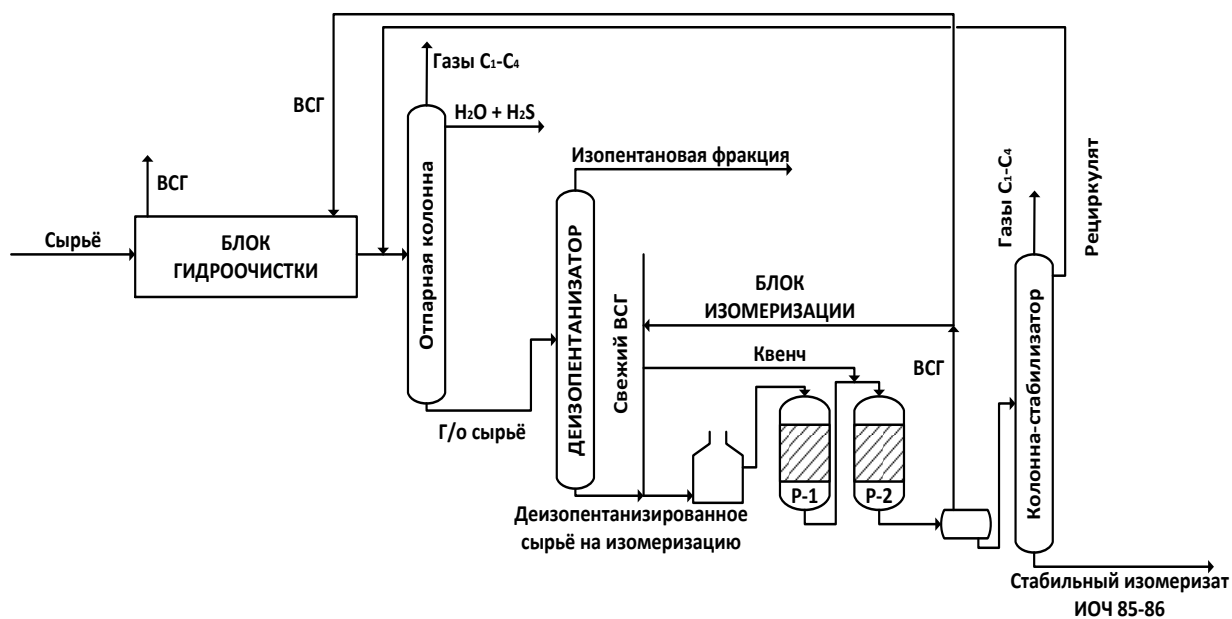


Рисунок 3 – Блок-схема установки изомеризации «Изомалк-2» с рециклом по н-пентану

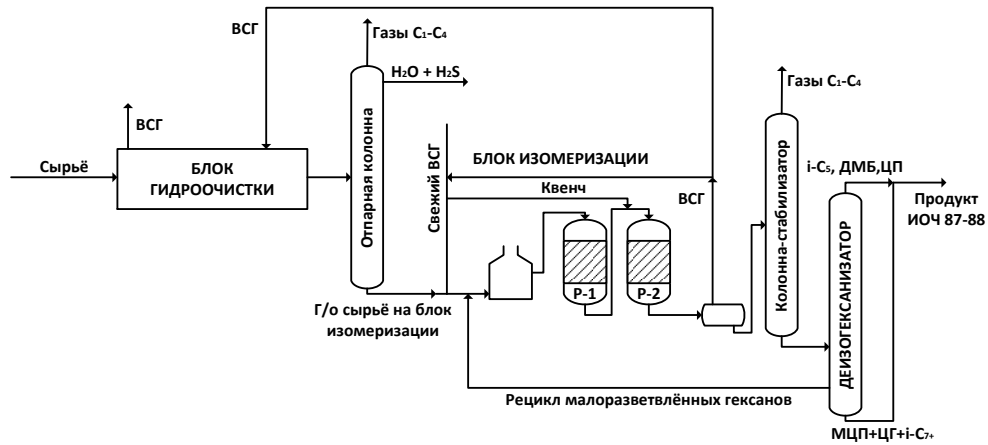


Рисунок 4 – Блок-схема установки изомеризации «Изомалк-2» с рециклом малоразветвённых гексанов

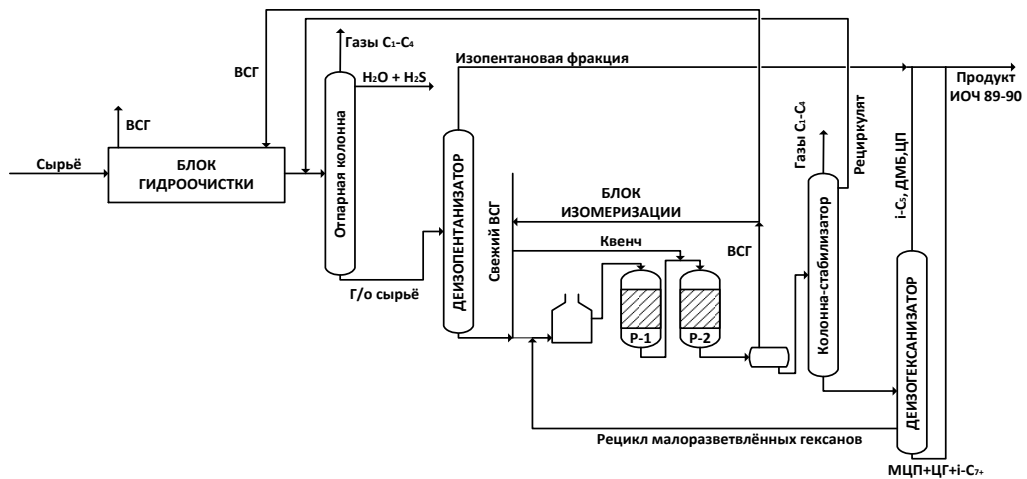


Рисунок 5 – Блок-схема установки изомеризации «Изомалк-2» с рециклом по н-пентану и н-гексану

Сравнение технологии «Изомалк-2» за проход и с рециклом представлено ниже в таблице 12.

Для различных технологических решений процесса изомеризации, наблюдается общность кинетических закономерностей – зависимость скорости реакции от температуры носит экстремальный характер, величина и положение максимума зависят от природы катализатора, температуры процесса и углеводородного состава сырьевой фракции.

Таблица 12 – Сравнительная оценка различных вариантов технологии «Изомалк-2»

Наименование	«Изомалк-2», НПП Нефтехим			
	«за проход»	с рециклом н-С ₅	с деизогексанизацией и рециклом С ₆	с рециклом С ₆ и н-С ₅
Прирост октанового числа, пункты	11-14	12-16	17-20	18-24
Октановое число изомеризата, пункты (ИМ)	82-84	85-86	87-89	89-91
Выход изомеризата на сырьё С ₅₋₆ , % мас.	98	97-98	97-98	97-98
Относительные эксплуатационные затраты	1,0	2,6	3,2	5,0
Относительные капитальные затраты	1,0	1,7	1,8	3,2

Увеличению выхода разветвленных изомеров в процессе изомеризации способствует увеличение концентрации н-алканов по отношению к изоалканам в сырье реакторного блока. Наиболее эффективно решение перечисленных задач может быть выполнено методом математического моделирования на физико-химической основе.

1.4 Постановка цели и задачи исследования

Широкое внедрение процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций в структуру нефтеперерабатывающих производств, необходимость научных исследований в области разработки технологий и катализаторов процесса изомеризации, нерешенность вопроса оптимальных условий протекания изомеризации обуславливают актуальность установления термодинамических и кинетических закономерностей данного процесса. Исследование данных закономерностей позволяет выполнить моделирование процесса для повышения эффективности работы промышленных аппаратов оптимизацией технологических режимов их работы на основе учета сопряженности стадий каталитического превращения и ректификации, что обеспечивает достижение требуемого состава и

свойств получаемых продуктов при изменении углеводородного состава перерабатываемого сырья.

При создании математической модели важно учитывать, что производство компонентов автомобильных бензинов является сложной многостадийной химико-технологической системой, включающей взаимосвязанные стадии ректификации широкой бензиновой фракции и каталитической изомеризации легких алканов. Повышение эффективности работы такой системы в целом возможно только при оптимизации каждого из взаимосвязанных процессов и аппаратов всех стадий с использованием метода математического моделирования.

Ранее на кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета была разработана математическая модель для процесса каталитической изомеризации фракции нормальных парафиновых углеводородов C_5-C_6 [99-101]. Данная модель разрабатывалась для решения проблем совершенствования технологического оборудования, не имеет достаточного уровня детализации и не учитывает дезактивацию катализатора отложением кокса на его поверхности. В настоящее время общемировой тенденцией является вовлечение в процесс изомеризации фракции нормальных парафиновых углеводородов состава C_{7+} как одного из способов снижения доли ароматических углеводородов и, в том числе, бензола в составе автомобильных бензинов.

В связи с этим, актуальным вопросом является совершенствование процесса каталитической изомеризации прямогонных бензиновых фракций с применением метода математического моделирования на базе термодинамических и кинетических закономерностей процесса, а также взаимосвязи процессов ректификации широкой бензиновой фракции и каталитической изомеризации нормальных парафинов состава C_5-C_8 , позволяющее разработать рекомендации по корректировке технологических условий процесса изомеризации, что обеспечивает достижение оптимального состава и свойств изомеризата при изменении углеводородного состава перерабатываемого сырья: по снижению содержания

изопентана в составе сырьевого потока реакторного блока за счет оптимизации работы колонн ректификации широкой бензиновой фракции.

Проблемой создания новых и интенсификацией действующих процессов изомеризации легких бензинов ведутся научными коллективами ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва, ОАО «ВНИИ НП», г. Москва, ИК СО РАН, ИППУ СО РАН, НПО «Нефтехим» г. Краснодар, ЗАО «Нефтехимпроект» и др. Коллективы исследователей данных организаций отмечают, что для повышения эффективности производства изоалканов необходимо развивать исследования, направленные на энерго – и ресурсосбережение процессов переработки легкой нефти.

В связи с вышеизложенным, целью диссертационной работы является разработка математической модели промышленного процесса изомеризации, позволяющей определять технологические параметры стадий каталитического превращения и ректификации исходного сырья, при которых достигается максимальный выход изоалканов в условиях изменения углеводородного состава перерабатываемого сырья.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **научную задачу** установить кинетические параметры процесса изомеризации на основе данных о закономерностях изменения углеводородного состава продуктов вследствие изменения состава перерабатываемого сырья, а также протекания целевых и побочных реакций.

Этапы исследования

1. Проведение промышленных испытаний процесса изомеризации легких алканов и лабораторных анализов углеводородного состава сырья и продуктов.
2. Определение термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностей протекания процесса изомеризации алканов в промышленных реакторах.
3. Определение кинетических параметров процесса с учетом динамики дезактивации катализатора в промышленных условиях в зависимости от

количества и углеводородного состава перерабатываемого сырья, а также от технологических режимов изомеризации нормальных алканов.

4. Разработка и применение прогностических моделей для определения технологических режимов процесса на стадии каталитического превращения и ректификации, при которых достигается максимальная степень превращения нормальных алканов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Объектом исследования является промышленный процесс изомеризации лёгких бензиновых фракций совместно с процессом стабилизации и вторичной ректификации бензиновой фракции (НК-180 °С) установки ЭЛОУ-АВТ-6.

Также в работе исследовались процессы изомеризации с рециклом по непревращенным гексанам на каталитической системе Pt/Cl/Al₂O₃ (в структуре предприятия РН-Комсомольский НПЗ) и процесс каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции предварительным отделением изопентановой фракции, рециклом по непревращенным пентанам и рециклом по непревращенным гексанам на каталитической системе Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ (в структуре предприятия АО «Газпромнефть-ОНПЗ»).

2.1 Характеристика объекта исследования

Блок изомеризации бензиновых фракций. В ходе процесса изомеризации вырабатывается высокооктановый экологически чистый (без содержания серы и ароматических углеводородов) компонент товарных бензинов. Блок-схема процесса представлена на рисунке 6 [102-104].

В рассмотренной технологии изомеризации, реализованной в трёх реакторной схеме «за проход», используется платинооксидный катализатор (Pt/SO₄²⁻/ZrO₂), обладающий значительно более высокой эффективностью, чем Pt/цеолитные катализаторы, а также высокой устойчивостью к каталитическим ядам в сравнении с системами Pt/Cl/Al₂O₃. Схема процесса изомеризации «за проход» (рис. 6) является наиболее простой и наименее затратной, при этом позволяет вырабатывать изокомпонент с ИОЧ 81-83 пункта.

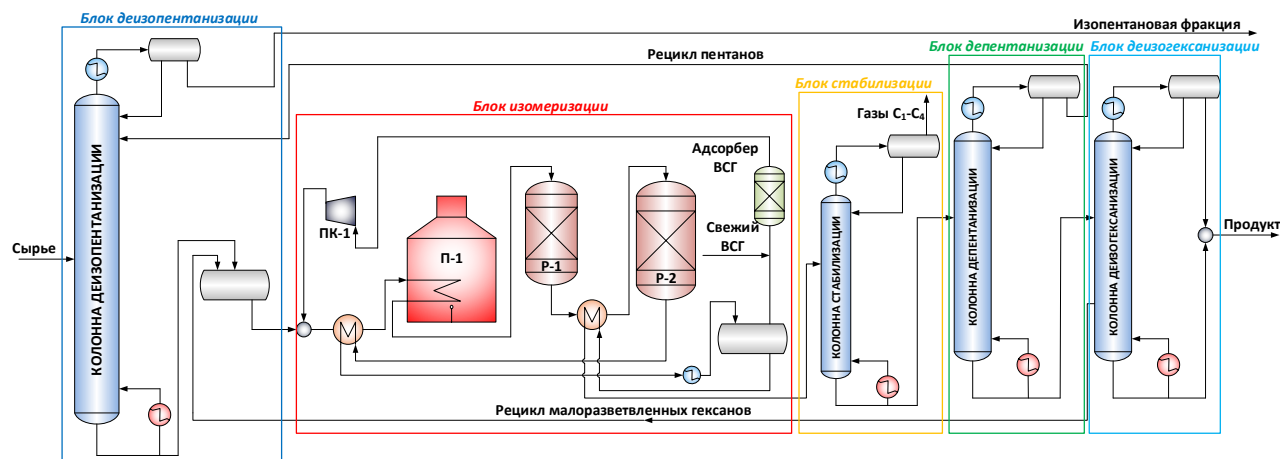


Рисунок 6 – Принципиальная схема процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций углеводородного сырья («за проход»)

Сырьём процесса изомеризации являются прямогонные бензиновые фракции, выкипающие в интервале 35-65 °С. Гидроочищенное сырьё (с содержанием серы не более 0,5 ppm) насосом Н-1 подается в тройник смешения с циркулирующим водородсодержащим газом, подаваемым от компрессора ПК-2. В теплообменнике газосырьевая смесь нагревается за счет тепла выходящей из реактора Р-3 газопродуктовой смеси и с температурой 120÷160 °С поступает в третью радиантную секцию печи П-1. Из печи П-1 газосырьевая смесь с температурой 120÷180 °С поступает в реактор Р-1. Из Р-1 газопродуктовая смесь поступает в IV секцию печи П-1, откуда с температурой 140÷180 °С и поступает в реактор Р-2. После реактора Р-2 газопродуктовая смесь поступает в реактор Р-3 с температурой 160÷200 °С. В реакторах Р-1, Р-2 и Р-3 на платино-циркониевом катализаторе СИ-2, при давлении 26÷32 кг/см² протекают реакции изомеризации сырья. В реакторах по всей высоте катализатора установлены специальные распределительные устройства для улучшения распределения потоков. Объемная скорость подачи сырья 1,5÷2,5 час⁻¹. Температурный перепад в Р-1 составляет +25÷+35 °С, для Р-2 +15 ÷ + 20 °С, Р-3 +10 ÷ +15 °С. Для того, чтобы высокий перепад температур в реакторах не привел к развитию неконтролируемого подъема температур в слое катализатора (к нарушению структуры катализатора), для снижения температуры на входе Р-2, Р-3 предусмотрена подача холодного ВСГ (квенча).

Газопродуктовая смесь из реактора Р-3 двумя параллельными потоками направляется в трубное пространство теплообменника Т-1, где охлаждается, отдавая тепло газосырьевой смеси. Газопродуктовая смесь поступает в сепаратор высокого давления С-1, где происходит разделение на водородсодержащий газ и изомеризат. ВСГ с верха сепаратора С-1 направляется в сепаратор С-2 и далее на прием компрессора ПК-1.

Технологические параметры работы установки изомеризации, а также состав перерабатываемого сырья и получаемого изомеризата, определенные методом газожидкостной хроматографии, представлены в таблицах 13- 15.

Таблица 13 – Технологические параметры работы установки изомеризации Л-35-11/300

Эксперимент №	Темп-ра входа в Р-1, °С	Темп-ра входа в Р-2, °С	Темп-ра входа в Р-3, °С	Давление на входе в Р-1, кгс/см ²	Загрузка блока изомеризации, м ³ /ч	Подача ВСГ, м ³ /ч (н.у.)
1	137	148	158	30,2	88	28650
2	137	148	158	30,2	87	28800
3	136	150	161	29,4	65	38750
4	137	148	158	29,2	72	26840
5	131	142	151	31,3	58	33620
6	134	147	159	29,2	62	31108
7	136	149	159	29,2	63	25120
8	136	149	159	29,2	60	29358

Таблица 14 – Состав сырья процесса каталитической изомеризации бензиновой фракции

Компонент	Эксперимент №											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
iC ₅	11,8	11,8	10,2	11,2	11,4	10,6	8,3	9,1	0,0	0,7	0,7	0,0
nC ₅	33,3	32,3	32,0	31,7	29,2	32,9	33,1	34,6	0,0	1,9	1,9	0,0
22МС ₄	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
СС ₅	3,6	3,8	3,5	3,7	3,7	3,4	3,5	3,9	0,0	0,0	2,5	0,0
23МС ₄	1,9	1,9	2,0	1,9	1,6	1,9	1,9	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0
2МС ₅	14,8	15,1	15,0	14,9	14,4	14,6	14,8	15,0	0,0	0,3	0,3	0,0
3МС ₅	8,6	8,8	8,9	8,7	8,4	8,7	8,7	8,7	0,0	0,4	0,4	0,0
nC ₆	16,7	17,5	18,2	18,0	19,0	17,9	17,9	17,6	0,7	4,4	4,5	0,1
МСС ₅	5,9	6,3	6,6	6,6	7,4	6,1	6,4	6,2	0,0	0,0	2,5	0,0

Продолжение таблицы 14

24MC ₅	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	0,0	0,4	0,0
33MC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
CC ₆	1,3	0,7	1,6	1,4	2,4	1,2	2,3	1,0	0,0	5,1	5,2	0,0
Benzene	1,6	1,5	1,6	1,5	1,8	2,2	2,0	1,6	0,0	0,6	0,6	0,0
223MC ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
22MC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
23MC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	3,5	3,3	3,1
24MC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,4	0,4
33MC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2	0,2
2MC ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,7	11,3	10,6	9,8
3MC ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,4	14,5	13,6	12,5
EC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,1	1,0	1,0
nC ₇	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,4	0,0	29,1	34,2	32,0	29,6
11MCC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,9	0,8	0,7
13MCC ₅ (cis)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,3	2,2	2,0
13MCC ₅ (trans)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	2,2	2,1	1,9
MCC ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6	12,6	11,8	11,0
ECC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,7	0,7	0,6	0,6
nC ₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2	0,0	0,1	4,6
iC ₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,8	0,0	0,0	13,0
N ₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	0,0	0,0	4,3
Toluene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,6	2,2	1,8	5,0
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 15 – Состав продукта процесса каталитической изомеризации бензиновой фракции

Компонент	Эксперимент №											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,4	0,8
C ₃	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,0	0,7	0,8	0,8	1,6
iC ₄	1,0	1,0	0,8	0,8	1,5	0,9	0,9	0,7	1,4	1,7	1,6	3,2
nC ₄	0,4	0,4	0,5	0,4	0,9	0,5	0,4	0,5	1,1	1,3	1,2	2,4
iC ₅	33,9	35,1	34,0	32,6	37,0	32,6	28,8	33,6	0,8	0,0	1,6	0,8
nC ₅	13,7	13,8	13,1	13,9	13,9	14,0	13,7	13,2	0,3	0,0	0,5	0,8
22MC ₄	12,3	12,2	12,9	12,1	12,2	11,9	12,0	13,1	1,9	0,4	2,7	2,4
CC ₅	2,0	2,0	1,4	2,0	1,1	1,9	2,2	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
23MC ₄	4,6	4,5	4,8	4,7	4,3	4,7	5,0	4,8	0,8	0,1	1,0	0,8
2MC ₅	14,4	14,0	15,0	14,9	13,3	14,9	15,9	15,0	0,9	0,0	1,1	0,2
3MC ₅	8,5	8,3	8,9	8,8	7,8	8,8	9,4	8,9	0,7	0,0	1,2	0,3
nC ₆	6,0	5,8	6,2	6,2	5,3	6,2	6,7	6,2	0,7	0,1	0,9	0,9

Продолжение таблицы 15

MCC ₅	1,9	1,7	1,4	2,1	1,4	2,1	3,0	1,4	0,8	0,0	1,7	2,2
CC ₆	1,3	1,1	0,9	1,4	1,0	1,4	2,0	1,0	1,9	0,0	4,3	4,5
Benzene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
223MC ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,4	2,9	2,4	2,6
22MC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,5	10,3	7,4	8,1
23MC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9	6,9	4,9	4,8
24MC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	3,9	2,9	2,9
33MC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,9	6,3	6,1	5,5
2MC ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,6	9,7	9,8	8,6
3MC ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,9	12,1	12,1	10,6
EC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,9	0,8	0,6
nC ₇	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,0	16,9	16,5	14,5
11MCC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,6	1,9
13MCC ₅ (cis)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	1,5	1,6	1,8
13MCC ₅ (trans)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	1,4	1,6	1,8
12MCC ₅ (trans)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	2,7	3,0	3,4
MCC ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,0	11,5	10,5	11,7
ECC ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,4	0,5	0,5
nC ₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	2,1	0,0	0,0
iC ₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	3,8	0,0	0,0
N ₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	1,4	0,0	0,0
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Блок стабилизации и вторичной ректификации установки ЭЛОУ-АВТ-6. Прямогонный бензин (проектная фракция НК-180°С) поступает в стабилизатор К-1 на 22, 28, 34 тарелки, считая сверху (рисунок 7) [105].

Колонна К-1 оборудована 40 клапанными трапециевидными тарелками. Температура верха колонны К-1 не выше 100°С. Температура низа колонны К-1 не выше 230°С. Давление в колонне К-1 не более 14,0 кгс/см². С верха колонны К-1 пары пропан бутановой фракции поступают в конденсаторы-холодильники Т-1,2, где конденсируются, охлаждаются и поступают далее в рефлюксную емкость Е-1.

Головка стабилизации (рефлюкс) из емкости Е-1 забирается насосом Н-3(Н-4) и подается в виде орошения на первую тарелку стабилизатора К-1, а балансовый избыток головки стабилизации откачивается с установки.

Необходимое количество дополнительного тепла для поддержания требуемой температуры низа колонны К-1 вносится "горячей струей" из печи П-1. Для этого стабильная фракция НК-180 °С с низа колонны К-1 забирается насосами

Н-1 (Н-2) и четырьмя потоками прокачивается через печь П-1, где нагревается, испаряется и с температурой не выше 240 °С возвращается в колонну К-1 под 40-ю тарелку.

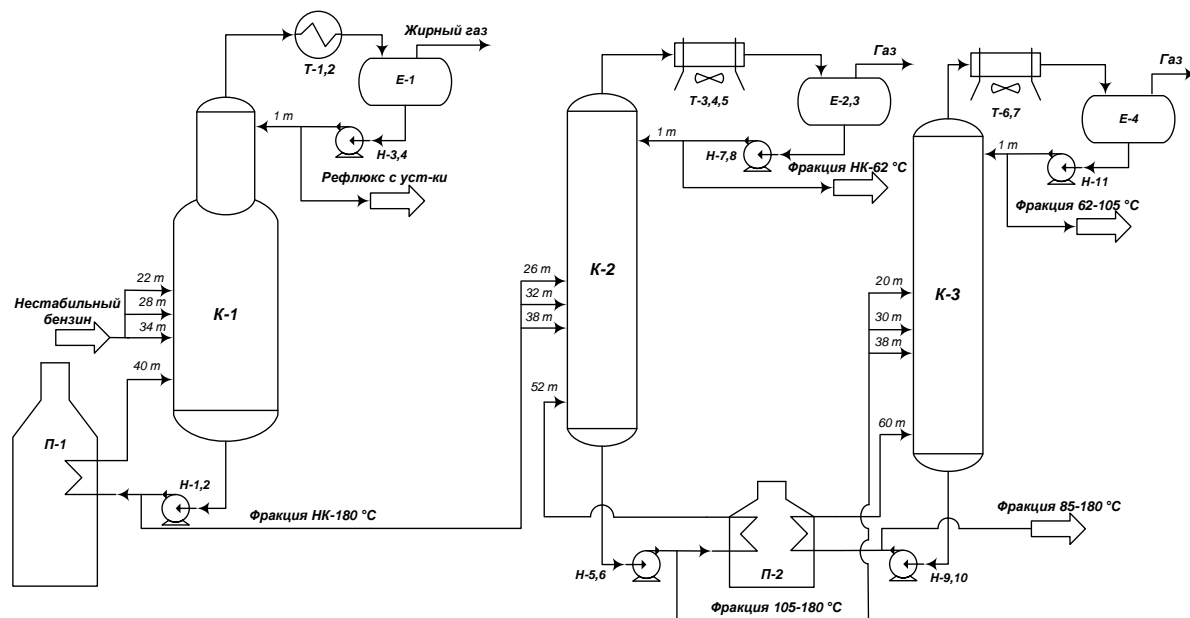


Рисунок 7 – Блок-схема процесса ректификации установки ЭЛОУ-АВТ-6

Стабильный бензин с низа колонны К-1 под собственным давлением поступает на блок вторичной ректификации бензина в колонну К-2 на 26, 32 и 38 тарелки, считая сверху. Стабильный бензин из колонны К-1 в колонну К-2 может также откачиваться насосом Н-1(Н-2).

Колонна вторичной ректификации бензиновой фракции К-2 предназначена для разделения стабильного бензина на фракции НК-62 °С и 62-180 °С. Колонна К-2 оборудована 60 клапанными трапециевидными тарелками.

Температура верха К-2 не выше 140 °С. Температура низа колонны К-2 не выше 200 °С. Давление в колонне К-2 не более 5,5 кгс/см².

С верха колонны К-2 пары бензина (фракция НК-62 °С) направляются в конденсаторы воздушного охлаждения Т-3,4,5. Затем сконденсированные пары бензина поступают в емкость орошения Е-1. Температура в емкости Е-1 не выше 100 °С.

Фракция НК-62 °С из емкости Е-2 забирается насосом Н-7(Н-8) и подается в виде острого орошения в верхнюю часть колонны К-2. Балансовый избыток фракции НК-62 °С насосом Н-7(Н-8) из емкости Е-2 направляется в воздушный холодильник Т-13, водяной холодильник Т-12 и направляется на защелачивание в емкость Е-3. Фракция НК-62 °С с верха емкости Е-7 выводится с установки с температурой не выше 40 °С.

Необходимое количество дополнительного тепла для поддержания требуемой температуры низа колонны К-2 вносится "горячей струей" из печи П-2. Для этого фракция 62-180 °С с низа К-2 забирается насосом Н-5(Н-6) и прокачивается через печь П-2, где нагревается, испаряется и в паровой фазе с температурой не выше 210 °С возвращается под 60 тарелку колонны К-2. Фракция 62-180 °С с низа колонны К-2 забирается насосом Н-5(Н-6) и подается в колонну К-3 на 20, 30, 38 тарелки, считая сверху.

Колонна вторичной ректификации бензиновой фракции К-3 предназначена для разделения фракции 62-180 °С на фракции 62-105 °С и 105-180 °С. Колонна К-3 оборудована 60 клапанными трапециевидными тарелками.

Температура верха колонны К-3 не выше 150°С. Температура низа колонны К-3 не выше 200°С. Давление в колонне К-3 не более 2 кгс/см².

С верха колонны К-3 пары бензина (фракция 62-105 °С) направляются в конденсаторы воздушного охлаждения Т-6,7. Затем сконденсированные пары бензина поступают в емкость орошения Е-4. Температура в емкости Е-4 не выше 100 °С.

Фракция 62-105 °С из Е-4 подается в виде острого орошения на верх колонны К-3. Балансовый избыток фракции 62-105 °С с температурой не выше 40 °С выводится с установки.

Необходимое количество дополнительного тепла для поддержания требуемой температуры низа колонны К-3 вносится "горячей струей" из печи П-2. Для этого фракция 105-180 °С с низа К-3 забирается насосом Н-9(Н-10) и прокачивается через печь П-2, где нагревается, испаряется и с температурой не выше 220 °С возвращается под 60 тарелку К-3.

Фракция 105-180 °С с низа К-3 с температурой не выше 50 °С выводится с установки.

2.2 Методика проведения анализа состава прямогонных бензиновых фракций, сжиженных углеводородных газов, гидрогенизата и изомеризата

Для решения перечисленных в выводах по главе 1 задач наиболее важным этапом является проведение опытно-промышленных пробегов на установках изомеризации. При выполнении диссертационной работы проведены лабораторные и промышленные исследования о влиянии состава сырья и технологических условий на выход и качество продукта. Все анализы составов и физико-химических свойств сырья и продуктов реакций проводились по стандартным методикам с использованием современного оборудования в заводских лабораториях ООО «КИНЕФ», «Роснефть-Комсомольский НПЗ» и «Газпромнефть-ОНПЗ» в период стажировок по программе аспирантской подготовки методами, представленными в таблице 16.

Таблица 16 – Перечень методов анализа и их характеристика

№ п/п	Наименование показателя	Характеристика метода
1	Определение индивидуальных компонентов в топливах для двигателей внутреннего сгорания	ASTM D6730-01(2011) - стандартный метод определения индивидуальных компонентов в топливах для двигателей внутреннего сгорания на 100 м капиллярной колонке (с предколонкой) методом газовой хроматографии высокого разрешения распространяется на определение характеристик отдельных углеводородных составляющих различных видов топлива для двигателей внутреннего сгорания и их смесей, содержащих окисляющие добавки (МТБЭ, ЭТБЭ, этанол и т.п.) с температурой кипения до 225 °С. Кроме того, могут быть проанализированы жидкие углеводородные смеси, обычно присутствующие в продуктах нефтепереработки, к которым можно отнести продукты для смешивания (лигроины, продукты

		<p>изомеризации, риформинга, алкилаты и т.п.) [109]. Исходя из результатов общего анализа, концентрации отдельных компонентов топлива при выбранной сходимости определяются в диапазоне 0,01 – около 30 % по массе.</p>														
2	<p>Определение легких углеводородов в бензинах</p>	<p>ASTM D2427-06 «Стандартный метод определения углеводородов C₂-C₅ в бензинах газовой хроматографией». Данный метод используется для определения содержания парафинов C₂-C₅ и моноолефинов в бензинах и не применим для определения содержания циклических олефинов, диолефинов или ацетиленов. Анализируемые пробы не должны содержать значительного количества компонентов, температура кипения которых ниже температуры кипения этилена [110].</p>														
3	<p>Определение ароматических углеводородов в составе бензинов</p>	<p>ГОСТ Р 51941-2002 «Бензины. Газохроматографический метод определения ароматических углеводородов» (ASTM D 4420-94). По данному методу используют хроматографическую систему с двумя колонками, соединенную с детектором по теплопроводности с двумя катодами (или два детектора с одним катодом). Воспроизводимый объем образца впрыскивают в колонку, содержащую полярную жидкую фазу. [111]. Диапазон концентраций ароматических компонентов, определяемых в бензинах:</p> <table border="0"> <tr> <td>бензол</td> <td>от 0,1 до 5,0</td> </tr> <tr> <td>толуол</td> <td>от 1,0 до 20,0</td> </tr> <tr> <td>ароматические C₈.</td> <td>от 3,0 до 25,0</td> </tr> <tr> <td>ароматические C₉ и более</td> <td></td> </tr> <tr> <td>тяжелые</td> <td>от 5,0 до 30,0</td> </tr> <tr> <td>общая объемная доля</td> <td></td> </tr> <tr> <td>ароматических углеводородов . . .</td> <td>от 10,0 до 80,0</td> </tr> </table>	бензол	от 0,1 до 5,0	толуол	от 1,0 до 20,0	ароматические C ₈	от 3,0 до 25,0	ароматические C ₉ и более		тяжелые	от 5,0 до 30,0	общая объемная доля		ароматических углеводородов . . .	от 10,0 до 80,0
бензол	от 0,1 до 5,0															
толуол	от 1,0 до 20,0															
ароматические C ₈	от 3,0 до 25,0															
ароматические C ₉ и более																
тяжелые	от 5,0 до 30,0															
общая объемная доля																
ароматических углеводородов . . .	от 10,0 до 80,0															
4	<p>Плотность</p>	<p>ASTM D 4052 «Стандартный метод определения плотности и относительной плотности жидкостей с помощью цифрового измерителя плотности». Метод заключается в изменении частоты колебаний жидкого образца в осцилляционной трубке, и определении плотности образца по изменению массы трубки [112].</p>														
5	<p>Фракционный состав</p>	<p>ASTM D 86 «Стандартный метод дистилляции нефтепродуктов и жидких топлив». Разгонку выполняли на лабораторной установке периодического действия при давлении окружающей среды в условиях, которые</p>														

		рассчитаны для обеспечения фракционирования приблизительно с одной теоретической тарелкой. При этом регистрировали температуру кипения и объем конденсата [113].
--	--	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Экспериментальная часть диссертационной работы выполнялась с использованием приборов и оборудования, перечисленных в таблице 17.

Таблица 17 – Перечень использованного аналитического оборудования

№ п/п	Наименование метода	Наименование контролируемого показателя	Наименование оборудования
1	ASTM D6730-01(2011)	Содержание индивидуальных компонентов в топливах для двигателей внутреннего сгорания	Хроматограф ХроматэкКристалл-5000.1
2	ASTM D2427-06	Содержание легких углеводородов в бензинах	Хроматограф ХроматэкКристалл-5000
3	ГОСТ Р 51941-2002	Содержание ароматических углеводородов в бензинах	Хроматограф ХроматэкКристалл-5000.1
4	ASTM D 4052	Плотность	Плотномер автоматический с модулем промывки, нагрева и подачи образца, DE-40+SC30
5	ASTM D 86	Фракционный состав	Автоматический аппарат для определения фракционного состава, AD 86 5G

Чтобы обеспечить постоянный порядок элюирования углеводородов и их разделения, а также воспроизводимое время удерживания, используется ГОСТ Р 52714-2007 «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии, которым установлены жесткие требования к колонке, температуре и расходам газов».

ASTM D6730-01(2011) Стандартный метод определения индивидуальных компонентов в топливах для двигателей внутреннего сгорания на 100 м капиллярной колонке (с предколонкой) методом газовой хроматографии высокого разрешения распространяется на определение характеристик отдельных

углеводородных составляющих различных видов топлива для двигателей внутреннего сгорания и их смесей, содержащих окисляющие добавки (МТБЭ, ЭТБЭ, этанол и т.п.) с температурой кипения до 225 °С. Кроме того, могут быть проанализированы жидкие углеводородные смеси, обычно присутствующие в продуктах нефтепереработки, к которым можно отнести продукты для смешивания (лигроины, продукты риформинга, алкилаты и т.п.).

Исходя из результатов общего анализа, концентрации отдельных компонентов топлива при выбранной сходимости определяются в диапазоне 0,01 – около 30 % по массе. Данный метод испытаний может быть применим для более высоких и более низких концентраций отдельных составляющих, однако в этом случае пользователь должен проверять точность полученных результатов.

Кроме того, указанный метод испытаний определяет в диапазоне 1 – 30 % от массы концентрации в топливе для топлива двигателей внутреннего сгорания метанол, этанол, и-бутанол, метил-третбутилового эфира (МТБЭ), этил-третбутилового эфира (ЭТБЭ) и третамил-метилового эфира (ТАМЭ). Однако результаты общего анализа не дают достаточных статистических данных для получения необходимой сходимости результатов для этих соединений.

Хотя данный метод определяет большинство присутствующих углеводородов, определенная коэлюция соединений принимается во внимание. Если данный метод испытаний используется для оценки объемного группового состава углеводородов, то пользователь этих данных должен помнить о наличии в них определенной погрешности из-за коэлюции и нечеткой идентификации присутствующих компонентов. Пробы, содержащие значительные количества нафтеновых (например, лигроина прямой перегонки) компонентов сверх н-октана, могут давать существенные погрешности.

С учетом результатов, полученных во время межлабораторных исследований проб бензина, данный метод испытания может быть применим к образцам, содержащим олефины меньше 25 % по массе. Однако существует определенная вероятность проявления совместной коэлюции с олефинами сверх C_7 , особенно если анализируются смешиваемые компоненты или компоненты с

высокими температурами кипения, например, продукты каталитического крекинга, так что полученные значения для общего содержания олефинов могут быть неточными.

Определение легких углеводородов в бензинах осуществляется по ASTM D2427-06 Стандартный метод определения углеводородов C₂-C₅ в бензинах газовой хроматографией.

Данный метод используется для определения содержания парафинов C₂ – C₅ и моноолефинов в бензинах и не применим для определения содержания циклических олефинов, диолефинов или ацетиленов. Они являются второстепенными компонентами в конечных бензинах. Анализируемые пробы не должны содержать значительного количества компонентов, температура кипения которых ниже температуры кипения этилена.

Для определения углеводородов C₁-C₆ с массовой долей более 0,01 % в нефти используется методика ГОСТ 13379-82 «Нефть. Определение углеводородов C₁-C₆ методом газовой хроматографии».

Определение углеводородного состава нефти осуществляется также методом UOP 551-08 Определение C₆ и более легких углеводородов в нефти, не содержащей олефины, методом газовой хроматографии. Этот метод предназначен для определения бензола, индивидуальных гексановых и низших углеводородов, в нефти, не содержащей олефиновых углеводородов и имеющей конечную точку кипения 260 °C или ниже. Нижний предел обнаружения для любого компонента составляет 0,01 мас. % .

Компоненты C₇ и более тяжелые углеводороды измеряются для расчетных целей, но не являются «отчетными» по данному методу. Для регламентированного анализа C₇ и более тяжелых углеводородов применяется методы ASTM D6729-04(2009) Стандартный метод определения индивидуальных компонентов в топливах для двигателей внутреннего сгорания методом высокоэффективной газовой хроматографии на 100 м капиллярной колонке, UOP 690-13 Определение углеводородов до n-нонана в бензиновых фракциях, не содержащих олефинов,

методом газовой хроматографии, или UOP 880-08 Распределение углеводородов по типам в дистиллятах с низким содержанием олефинов по методу ГХ.

2.2.1 Анализ бензола и ароматических углеводородов в бензиновых фракциях

Газохроматографический метод определения бензола, толуола, ароматических углеводородов C_8 – C_9 и более тяжелых, общая объемная доля ароматических углеводородов в автомобильных товарных бензинах, а также в компонентах их смешения в диапазонах, указанных в таблице 18, регламентируется ГОСТ Р 51941-2002 «Бензины. Газохроматографический метод определения ароматических углеводородов».

Таблица 18 – Диапазон концентраций ароматических компонентов, определяемых в бензинах по ГОСТ Р 51941-2002

Компонент	Диапазон, об. %
бензол	от 0,1 до 5,0
толуол	от 1,0 до 20,0
ароматические C_8	от 3,0 до 25,0
ароматические C_9 и более тяжелые	от 5,0 до 30,0
общая объемная доля ароматических углеводородов	от 10,0 до 80,0

Бензол определяют в диапазоне от 0,1 до 5 % по объему, толуол – от 2 до 20 % по объему. Внутренний стандарт – метил-этилкетон (МЭК) добавляют к образцу, который затем вводят в газовый хроматограф, снабженный двумя последовательно соединенными колонками.

2.3 Данные промышленного пробега установки ректификации широкой бензиновой фракции

С целью повышения эффективности работы колонн блока стабилизации и вторичной ректификации установки ЭЛОУ-АВТ-6 был произведен промышленный

пробег данной установки с регистрацией технологических режимов работы колонных аппаратов, а также хроматографическими анализами всех материальных потоков данного блока, а именно жирного газа, головки стабилизации, фракций НК-180 °С, НК-62 °С, 62-105 °С и 105-180 °С. Компонентный состав головки стабилизации (рефлюкса), определенный методом газовой хроматографии представлен в таблице 19.

В соответствии с результатами, представленными в таблице 19, рефлюкс установки ЭЛОУ - АВТ-6 представляет собой сжиженную бутановую фракцию, с содержанием бутанов 60-80 % об.

Таблица 19 – Компонентный состав рефлюкса установки ректификации широкой бензиновой фракции

Эксп-нт №	Плотн. при 20°С, кг/м ³	Состав, % мас.											
		C ₁	C ₂	C ₂ '	C ₃	C ₃ '	i-C ₄	n-C ₄	C ₄ '	i-C ₅	n-C ₅	C ₅ '	C ₆₊
1	0,55	0,01	0,77	0,00	22,00	0,02	19,32	57,79	0,04	0,01	0,00	0,00	0,04
2	0,56	0,01	0,50	0,00	14,76	0,01	15,25	65,03	0,10	0,12	3,99	0,23	0,00
3	0,56	0,01	0,55	0,00	16,76	0,01	15,90	63,13	0,11	3,06	0,19	0,00	0,28
4	0,56	0,02	0,75	0,00	17,39	0,02	15,23	59,92	0,11	5,93	0,44	0,00	0,19
5	0,56	0,29	0,29	0,00	13,38	0,01	15,60	66,15	0,11	3,93	0,24	0,00	0,00
6	0,57	0,01	0,58	0,00	14,21	0,01	12,47	48,89	0,09	17,70	6,03	0,01	0,00
7	0,58	0,00	0,02	0,00	4,81	0,01	12,26	63,83	0,15	16,42	2,46	0,04	0,00
8	0,56	0,04	0,84	0,00	17,84	0,02	15,18	59,85	0,11	5,73	0,39	0,00	0,00
9	0,57	0,01	0,57	0,00	14,36	0,01	13,06	54,39	0,16	15,90	1,54	0,00	0,00
10	0,54	0,03	1,04	0,00	30,01	0,02	29,38	39,48	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
11	0,54	0,03	1,02	0,00	29,30	0,02	28,76	40,81	0,03	0,00	0,01	0,02	0,00
12	0,55	0,00	0,60	0,00	26,16	0,02	30,80	42,36	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00
13	0,56	0,00	0,34	0,00	14,59	0,01	18,83	66,09	0,05	0,09	0,00	0,00	0,00
14	0,56	0,00	0,53	0,00	19,60	0,01	21,18	58,61	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00
15	0,58	0,01	0,40	0,00	12,07	0,01	11,56	45,86	0,08	24,26	5,51	0,05	0,19

В составе данного содержится значительное количество пропана: 4-20 % об. Такое широкое изменение состава объясняется различным содержанием легких углеводородов в исходном составе нефти, а также технологическим режимом колонны-стабилизатора данной установки.

Компонентный состав жирного газа установки ЭЛОУ-АВТ-6 представлен в таблице 20.

Таблица 20 – Компонентный состав жирного газа

Эксп-нт №	Плотн. при 20 °С, кг/м ³	Состав, % мас.										
		C ₁	C ₂	C ₂ '	C ₃	C ₃ '	i-C ₄	n-C ₄	C ₄ '	i-C ₅	n-C ₅	C ₆₊
1	1,84	3,33	9,70	0,00	45,16	0,08	15,62	25,77	0,03	0,20	0,10	0,01
2	1,89	2,41	8,49	0,00	42,80	0,06	15,32	29,37	0,14	1,11	0,30	0,00
3	1,89	2,35	8,09	0,00	44,71	0,07	14,84	29,20	0,00	0,61	0,13	0,00
4	1,97	1,78	6,46	0,00	39,29	0,06	14,86	35,29	0,08	1,69	0,41	0,08
5	1,94	1,93	7,09	0,00	41,17	0,07	14,74	33,64	0,07	0,98	0,31	0,00
6	1,95	2,13	7,15	0,00	40,29	0,06	14,44	31,10	0,06	3,91	0,80	0,06
7	1,85	2,61	9,09	0,00	48,64	0,08	15,87	22,77	0,04	0,84	0,06	0,00
8	1,92	2,19	7,58	0,00	42,55	0,06	15,14	30,73	0,06	1,38	0,27	0,04
9	1,91	2,36	8,31	0,00	44,07	0,06	15,74	25,04	0,07	3,84	0,47	0,04
10	2,03	6,30	10,20	0,12	34,06	0,08	12,43	30,20	0,09	4,21	1,91	0,40
11	1,80	18,83	12,23	0,14	31,38	0,06	8,69	21,00	0,07	4,08	2,85	0,67
12	1,96	17,70	13,11	0,15	31,94	0,06	8,96	20,57	0,08	4,19	2,55	0,69
13	1,81	17,26	12,44	0,15	30,81	0,05	8,88	21,84	0,09	4,61	3,05	0,82
14	1,93	14,52	11,38	0,14	31,69	0,06	9,60	22,98	0,08	5,17	3,35	1,03
15	1,84	17,21	12,06	0,15	31,28	0,06	9,17	21,78	0,06	4,57	2,93	0,73

Согласно результатам, представленным в таблице 20, жирный газ преимущественно содержит пропан, порядка 30-45 % об. и бутаны: 30-49 % об. Изменение состава жирного газа в таких широких пределах объясняется различным содержанием легких углеводородов C₁-C₅ в составе исходной нефти, а также различными технологическими режимами блока стабилизации установки ЭЛОУ-АВТ-6.

Технологический режим работы блока стабилизации и вторичной ректификации установки ЭЛОУ-АВТ-6 представлен в таблице 22.

Составы фракций НК-180 °С, НК-62 °С, 62-105 °С и 105-180 °С эксперимента № 1, определенные методом газожидкостной хроматографии представлены в таблице 21. Результаты остальных анализов представлены в **приложении А**.

Таблица 21 – Детальный углеводородный состав прямогонных бензиновых фракций

Компоненты	НК-62 °C	62-105 °C	105-180 °C	НК-180 °C
C ₁	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₂	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₃	0,00	0,00	0,00	0,00
iC ₄	0,00	0,00	0,00	0,00
O4	0,00	0,00	0,00	0,00
nC ₄	0,03	0,00	0,00	0,01
22MC ₃	0,00	0,00	0,00	0,00
iC ₅	23,19	0,00	0,00	5,19
O5	0,07	0,00	0,00	0,02
nC ₅	36,20	0,00	0,00	8,10
22MC ₄	0,44	0,01	0,00	0,10
CC ₅	3,73	0,04	0,00	0,83
23MC ₄	1,91	0,47	0,00	0,52
2MC ₅	14,19	4,62	0,00	4,18
3MC ₅	7,67	5,13	0,00	2,84
O6	0,05	0,04	0,00	0,02
nC ₆	10,15	25,01	0,01	7,89
22MC ₅	0,00	0,00	0,00	0,00
MCC ₅	1,40	15,05	0,00	3,64
24MC ₅	0,00	1,17	0,00	0,25
223MC ₄	0,00	0,08	0,00	0,02
Benzene	0,96	3,39	0,00	0,97
33MC ₅	0,00	0,20	0,01	0,05
CC ₆	0,01	11,23	0,07	2,48
2MC ₆	0,00	10,44	1,71	3,24
23MC ₅	0,00	0,00	0,00	0,00
11MCC ₅	0,00	0,00	0,00	0,00
3MC ₆	0,00	7,54	2,16	2,86
1c3MCC ₅	0,00	3,00	0,86	1,03
1t3MCC ₅	0,00	2,48	0,82	1,12
3EC ₅	0,00	0,57	0,26	0,26
1t2MCC ₅	0,00	4,85	1,79	2,07
O7	0,00	0,06	0,03	0,03

Продолжение таблицы 21

nC ₇	0,00	3,95	11,61	7,35
1c,2MCC ₅	0,00	0,00	0,00	0,00
MCC ₆	0,00	0,55	8,26	4,72
113MCC ₅	0,00	0,00	0,69	0,39
22MC ₆	0,00	0,00	0,06	0,04
ECC ₅	0,00	0,02	1,51	0,85
25MC ₆	0,00	0,00	0,49	0,28
24MC ₆	0,00	0,00	0,59	0,33
1c2t4cMCC ₅	0,00	0,00	1,28	0,72
33MC ₆	0,00	0,00	0,11	0,06
1c2t3cMCC ₅	0,00	0,00	1,71	0,96
234MC ₅	0,00	0,00	0,09	0,05
Toluene	0,00	0,10	3,30	1,86
nC ₈	0,00	0,00	8,19	4,52
ECC ₆	0,00	0,00	1,88	1,03
Ethylbenzene	0,00	0,00	0,96	0,54
m – Xylene	0,00	0,00	1,22	0,68
p – Xylene	0,00	0,00	0,35	0,20
o – Xylene	0,00	0,00	0,90	0,50
iP8	0,00	0,00	9,87	5,52
N8	0,00	0,00	6,77	3,72
O8	0,00	0,00	0,08	0,05
nC ₉	0,00	0,00	5,30	2,89
iP9	0,00	0,00	7,61	4,40
A9	0,00	0,00	2,61	1,44
N9	0,00	0,00	4,06	2,21
O9	0,00	0,00	1,43	0,86
C ₉₊	0,00	0,00	11,35	6,11
в т.ч. н – парафиновые	0,00	0,00	2,26	1,21
в т.ч. изо – парафиновые	0,00	0,00	5,82	3,32
в т.ч. ароматические	0,00	0,00	0,46	0,32
в т.ч. нафтеновые	0,00	0,00	0,78	0,42
в т.ч. олефиновые	0,00	0,00	0,56	0,26

Фракция НК – 180 °С является широкой фракцией прямогонного бензина, прошедшей блок стабилизации и содержащей в своем составе углеводороды C₅₊. Фракция 105 - 180 °С является сырьем каталитического риформинга и в основном

состоит из парафиновых и нафтеновых углеводородов состава $C_7 - C_9$. Фракция 62 - 105 °С является сырьем процесса каталитического риформинга, направленного на получение ароматических углеводородов: бензола, толуола и ксилолов. Данная фракция в значительных количествах содержит бензолобразующие компоненты: нафтены C_6 , а также парафины и нафтены C_7 . Фракция НК – 62 °С является сырьем процесса каталитической изомеризации легких алканов и преимущественно содержит в своем составе парафиновые углеводороды C_5-C_6 . Значительные концентрации изопентана в составе данного потока приводят к смещению химического равновесия реакции *n-пентан* \leftrightarrow *изопентан* в сторону образования исходных веществ.

Выводы по главе 2

1. Опытнo-промышленные испытания установки изомеризации легкой бензиновой фракции являются необходимым условием для установления физико-химических закономерностей протекающих реакций, разработки и применения прогностических моделей взаимосвязанных явлений в сопряженных аппаратах.
2. Определение индивидуального углеводородного состава таких потоков как как широкая бензиновая фракция НК-180 °С, фракция 105-180 °С, фракция НК-105 °С, фракция 62-105 °С, фракция НК-62 °С, гидрогенизат, изомеризат, а также составы жирного газа, сжиженного газа (рефлюкса) методом хроматографического анализа позволило установить кинетические и гидродинамические закономерности промышленного процесса изомеризации.
3. Следующим этапом при составлении математического описания процесса изомеризации углеводородного сырья является термодинамический анализ для обоснования уровня формализации химических превращений, протекающих при его промышленной реализации.

Таблица 22 – Технологический режим работы блока ректификации широкой бензиновой фракции

Показатель технологического режима	Эксперимент №														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Расход, м³/ч															
Загрузка установки	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Жирный газ Е-1	134,50	407,05	392,38	347,83	367,42	378,79	388,37	404,24	376,76	357,60	361,33	367,58	350,28	350,36	810,71
Сырье в К-8 (нестаб бензин Н-16)	177,32	151,92	159,03	157,08	158,08	159,08	160,08	158,08	156,88	157,48	158,24	160,06	155,70	155,75	156,15
Остр. орошение К-8 (рефлюкс)	107,03	148,53	133,64	128,57	134,71	97,36	101,72	155,38	152,91	153,11	155,80	151,33	158,87	153,42	151,51
Рефлюкс с уст-ки	16,00	16,98	17,01	17,01	16,99	19,96	17,01	17,01	16,51	16,50	16,49	16,49	16,52	16,50	21,01
Жир. газ с Е-2	2166,34	3004,50	3249,87	3498,47	3197,53	3192,25	3199,29	3203,91	3400,31	3403,34	3395,51	3402,72	3400,20	3398,97	2300,05
Бензин из К-8 в К-3	196,08	159,28	161,02	161,00	161,55	151,07	159,63	160,58	155,73	155,55	156,70	158,17	153,43	156,31	148,40
Остр. орошение К-3	129,80	138,04	157,59	159,26	159,05	163,22	156,91	153,58	144,97	165,79	158,99	146,82	142,62	158,04	165,00
Фр. НК-62 с уст-ки	50,79	34,60	36,11	34,30	37,65	29,17	32,22	36,13	37,00	32,96	34,97	41,11	35,59	35,32	20,93
Фр. 62-180 из К-3 в К-5	146,85	117,47	115,33	115,18	114,16	116,86	117,01	114,09	113,65	117,25	116,54	112,28	115,81	114,11	124,84
Фр. 62-105 с уст-ки	18,77	27,45	22,99	22,75	21,45	23,21	20,24	22,06	17,74	24,03	19,80	14,39	22,09	20,18	34,01
Фр. 105-180 с уст-ки	101,60	67,60	64,66	66,74	66,96	67,22	70,87	66,05	68,57	67,26	70,76	71,96	66,91	69,00	66,04
Остр. орошение К-5	121,18	109,50	124,94	126,46	127,47	120,01	124,12	121,43	129,93	120,10	125,88	130,13	126,51	126,21	111,98
Температура, °С															
Верх К-8	63,02	66,66	67,24	68,71	67,58	78,94	73,26	68,25	68,89	68,33	67,91	67,08	68,47	69,26	82,17
Бензин от Т-11/2 вход в К-8	156,46	159,56	157,15	157,05	157,41	158,38	159,73	157,97	157,91	157,34	157,76	157,27	157,92	158,03	154,72
Остр. орошение К-8 (рефлюкс)	46,24	52,38	52,79	54,44	52,98	59,36	57,32	53,22	54,60	54,20	53,66	53,32	53,91	54,45	63,11
Низ К-3	169,09	159,69	160,31	160,41	160,21	159,65	160,89	160,63	162,01	158,97	160,39	160,33	159,46	160,34	158,89
Верх К-3	95,20	93,88	94,98	95,05	94,98	94,95	94,94	95,00	97,05	93,03	94,91	95,04	94,88	95,03	92,19

Продолжение таблицы 22

Температура в Е-4 (К-3)	82,27	86,21	86,68	86,82	86,60	87,08	85,92	87,06	88,51	85,05	86,68	85,53	87,00	86,78	86,45
Низ К-5	153,60	151,82	149,53	149,71	149,34	150,18	149,90	150,00	149,52	150,32	149,93	149,31	149,79	149,86	153,00
Верх К-5	103,41	104,30	102,36	102,40	102,33	102,36	102,41	102,43	102,51	102,49	102,47	102,55	102,49	102,45	103,37
Остр. орошение К-5	91,76	95,01	92,25	92,86	92,60	92,75	92,99	93,17	92,97	93,27	93,11	93,69	92,76	92,98	92,78
Гор. струя из П-2/1 лев. в К-3	192,07	180,98	184,42	184,55	184,55	184,42	184,57	184,45	184,50	183,94	184,73	184,41	181,32	184,30	181,68
Гор. струя из П-2/1 прав. в К-5	179,44	175,13	175,12	175,22	174,93	175,22	175,05	175,02	174,96	175,01	174,87	174,94	174,79	175,11	177,26
Гор. струя из П-2/2 лев. в К-8	206,32	198,75	194,49	194,51	194,59	194,37	194,74	198,14	202,03	201,96	202,11	201,94	201,99	202,02	209,99
Гор. струя из П-2/2 прав. в К-8	208,51	199,13	194,95	195,07	195,00	194,94	194,78	198,17	201,97	201,98	202,10	201,92	202,02	201,96	209,97
Темп. пропан-бутан после Т-6/1	47,18	53,00	53,25	54,93	53,50	60,01	57,81	53,65	54,89	54,55	54,02	53,69	54,24	54,81	64,10
Темп. пропан-бутан после Т-6/2	47,12	53,01	53,31	54,89	53,51	59,98	57,83	53,74	54,87	54,54	54,09	53,69	54,29	54,85	64,08
Давление, кгс/см²															
Давление верха К-8	9,38	9,11	9,10	9,09	9,10	9,00	9,50	9,11	9,30	9,30	9,31	9,30	9,32	9,30	9,40
Давление верха К-3	2,88	2,98	3,01	3,01	3,00	3,00	3,00	3,00	2,99	3,00	3,00	2,70	3,01	3,00	3,26
Давление низа К-3	3,09	3,17	3,17	3,17	3,16	3,16	3,16	3,16	3,16	3,17	3,17	2,86	3,16	3,16	3,43
Давление верха К-5	0,99	1,09	1,06	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,09	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,09
Давление низа К-5	1,32	1,37	1,41	1,42	1,42	1,40	1,41	1,41	1,45	1,43	1,44	1,45	1,45	1,45	1,42

ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Построение физико-химической модели реактора в общем случае включает следующие этапы: анализ экспериментальных данных с промышленной установки; исследование механизма реакций на поверхности катализатора; составление списка возможных химических реакций, протекающих в ходе процесса; оценка вероятности протекания составленных реакций с точки зрения термодинамики, выбор и обоснование уровня детализации схемы превращений углеводородов и гидродинамической модели реактора; составление системы дифференциальных уравнений материального и теплового баланса; оценка кинетических параметров модели с использованием экспериментальных данных; проверка модели на адекватность.

3.1 Термодинамика процесса каталитической изомеризации бензиновых фракций

Парафиновые углеводороды нормального строения обладают низкой реакционной способностью ввиду их низкой полярности и сильных связей С – Н [3]. Поскольку разветвлённые алканы с точки зрения термодинамики более устойчивы, чем алканы линейного строения, возможно осуществление каталитического превращения в разветвлённые изомеры.

Критерием термодинамического равновесия при постоянном давлении и температуре является равенство изменения свободной энергии Гиббса каждой возможной реакции в данной системе нулю [4].

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \bar{G}_i = 0 = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

Равновесные мольные концентрации изомеров гексана представлены на рисунке 8. С точки зрения термодинамики, низкие температуры реакции

предпочтительны при образовании сильно разветвлённых и, следовательно, высокооктановых алканов.

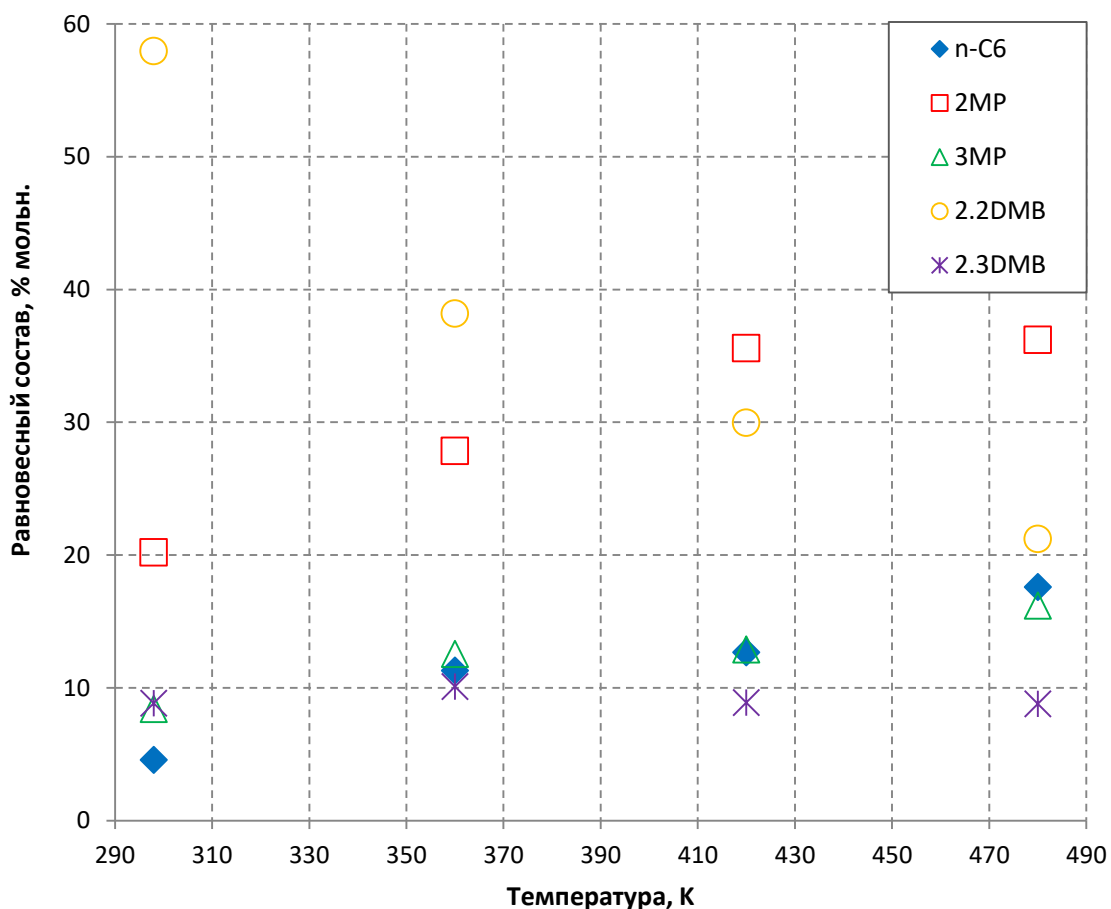


Рисунок 8 – Температурная зависимость равновесного состава изомеров гексана

Реакции изомеризации нормальных алканов слабо экзотермические. Энтальпия образования изомеров октана изменяется в пределах от -16,98 до -1,96 кДж/моль [5, 6].

Таким образом, высокие температуры необходимы для активации и превращения непрореагировавших алканов, однако, низкие температуры благоприятствуют образованию сильно разветвлённых изомеров (рисунок 9).

Таким образом, для достижения желаемого выхода изомеризата с максимальным октановым числом необходимо найти компромисс между активностью катализатора и термодинамическим равновесием процесса. На практике для каждого типа катализатора существуют оптимальные температуры,

при которых степень превращения исходных веществ близка к термодинамически возможной (таблица 23).

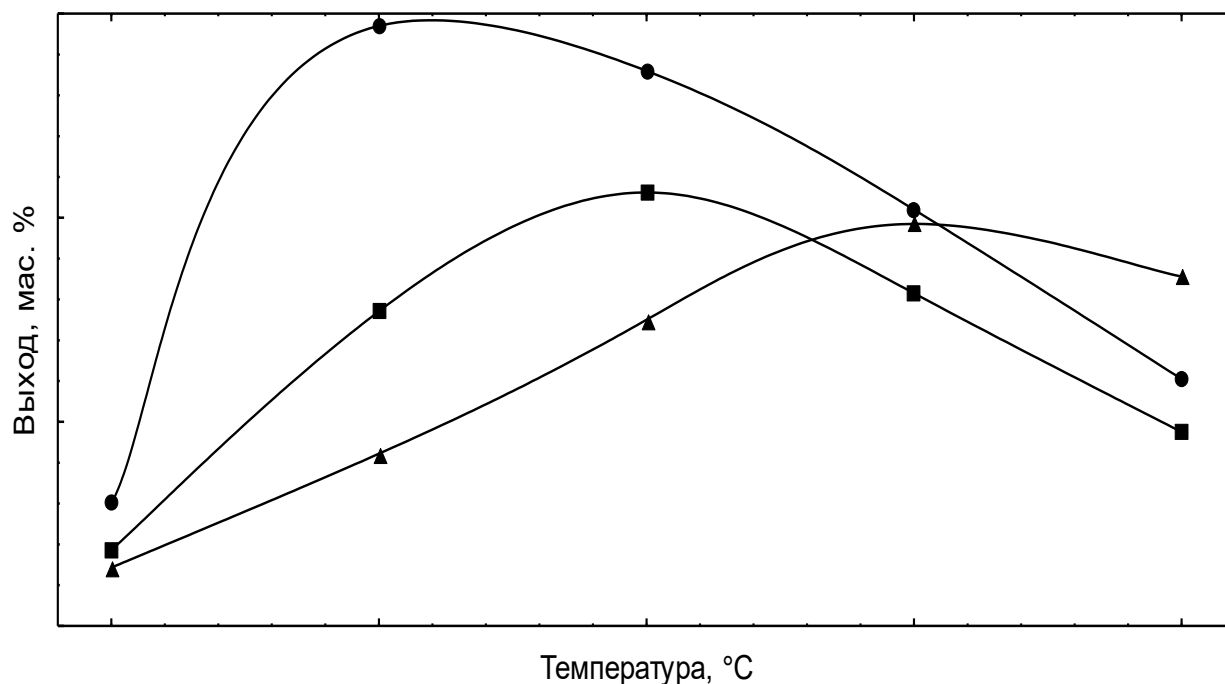


Рисунок 9 – Выход изоалканов в зависимости от температуры

Таблица 23 – Содержание изопентана в сумме пентанов (в %) для различных типов катализаторов [7]

Температура, °C	Термодинамически возможный равновесный выход	Pt/Al ₂ O ₃ -CCl ₄	Pt/SO ₄ -ZrO ₂	Pt/zeolite
100	81	65	40	-
150	78	73	75	-
200	74	70	73	40
300	65	-	62	62

Таким образом, катализатор на основе сульфатированного оксида циркония при наиболее благоприятных для изомеризации n-алканов температурах 150-200 °C обеспечивает максимально близкий к термодинамически возможному выход алканов изостроения.

3.2 Закономерности механизма изомеризации алканов

Изомеризация нормальных алканов протекает по механизму с образованием карбений-иона как основного интермедиата [8 - 13]. Карбений-ионы являются не только промежуточными структурами для реакций скелетной изомеризации, но и для нежелательных побочных реакций, снижающих селективность образования разветвлённых алканов [14 - 19].

Изомеризация алканов рассматривается как цепная реакция, включающая три стадии: зарождение цепи, рост цепи, обрыв цепи [20 - 22]. Схема изомеризации нормального гексана на кислотном катализаторе представлена на рисунке 10.

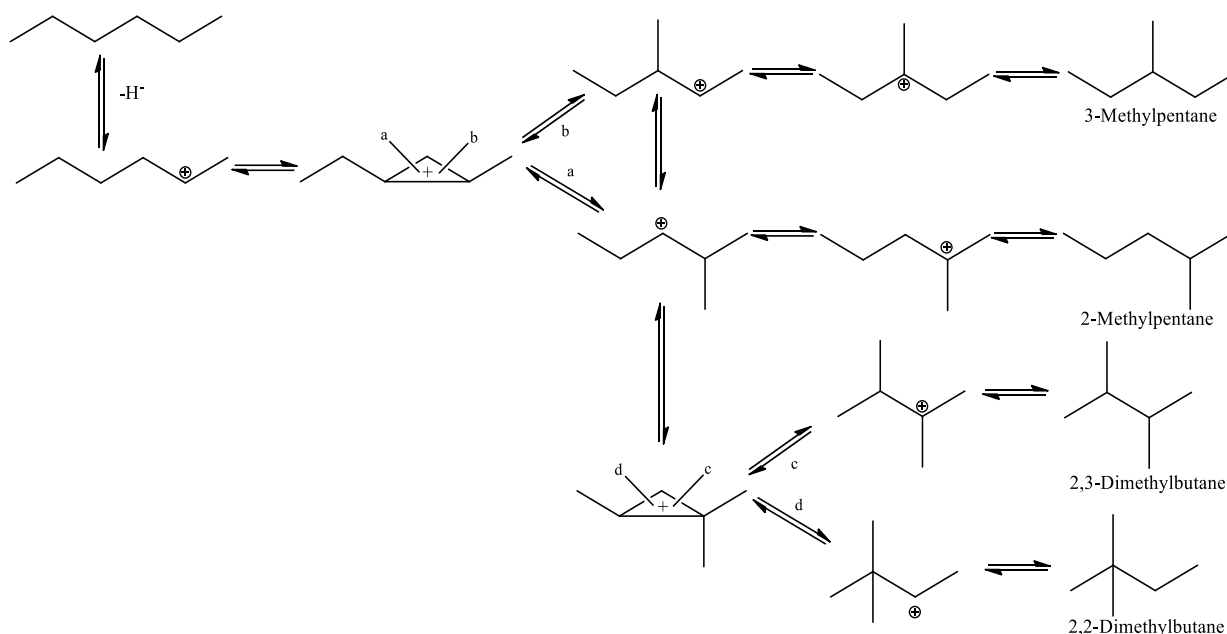


Рисунок 10 – Механизм изомеризации гексана на кислотном катализаторе [27]

Изомеризация парафиновых углеводородов нормального строения на бифункциональном катализаторе ($\text{Pt}/\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$) проходит через несколько стадий [23 - 26]. На металлическом центре катализатора (Pt) происходит дегидрирование алканов. Образовавшийся алкен протонируется на кислотном центре, образуя карбений-ион (рисунок 11).

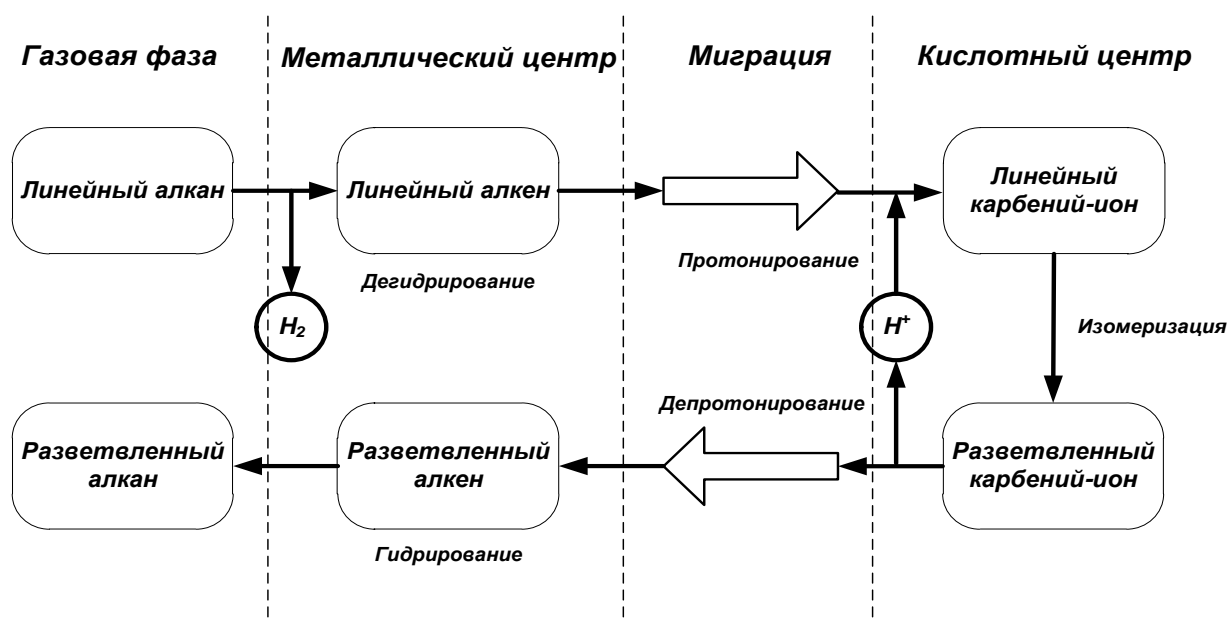


Рисунок 11 – Механизм изомеризации нормальных парафинов на бифункциональном катализаторе [29]

Разветвлённый карбений - ион отдаёт протон металлическому центру, а разветвлённый алкен, в свою очередь, гидрируется на металлическом центре катализатора, образуя разветвлённый алкан, десорбирующийся с поверхности катализатора [28 - 34].

3.3 Оценка реакционной способности углеводородов в процессе изомеризации

Таблица 24 – Термодинамические параметры реакций, протекающих в ходе процесса изомеризации (при температуре 400 К)

Реакция	ΔH , кДж / моль	ΔG , кДж / моль
$n\text{-C}_4 \rightarrow i\text{-C}_4$	-8,37	-2,18
$n\text{-C}_5 \rightarrow i\text{-C}_5$	-8,12	-5,86
$n\text{-C}_6 \rightarrow 2\text{MC}_5$	-6,95	-3,97
$n\text{-C}_6 \rightarrow 3\text{MC}_5$	-4,44	-0,96
$\text{CC}_6 \rightarrow n\text{-C}_6$	-311,75	-27,99
$\text{CC}_6 \rightarrow 2\text{MC}_5$	-318,70	-31,97
$2\text{MC}_5 \rightarrow 3\text{MC}_5$	2,51	3,01
$\text{CC}_6 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{MC}_5$	-316,18	-28,95
$2\text{MC}_5 \rightarrow 23\text{MC}_4$	-3,81	2,47
$2,2\text{MC}_4 \rightarrow 23\text{MC}_4$	7,66	4,77
$n\text{-C}_7 \rightarrow 2\text{MC}_6$	-11,05	-2,01
$\text{CC}_6 \rightarrow \text{MCC}_5$	-251,54	-0,25

$C_6H_6+H_2 \rightarrow CC_6$	56,48	-60,08
$CC_5 \rightarrow n-C_5$	-68,53	-39,54
$CC_5 \rightarrow i-C_5$	-76,65	-45,40
$MCC_5 \rightarrow 2MC_6$	-67,15	-31,71
$MCC_5 \rightarrow 3MC_6$	-64,64	-28,70
$Toluene \rightarrow MCC_6$	-209,70	-56,32
$MCC_6 \rightarrow n-C_7$	-67,40	-50,63

Таблица 25 – Значения энергии активации реакций, протекающих в ходе процесса изомеризации

Реакция	Энергия активации реакции, кДж/моль	
$n-C_5H_{12} \rightarrow i-C_5H_{12}$	120,50	
$n-C_6H_{14} \rightarrow 2MC_5$	105,86	
$n-C_6H_{14} \rightarrow 3MC_5$	105,86	
$n-C_6H_{14} \rightarrow 2,2MCC_4$	103,76	
$n-C_6H_{14} \rightarrow CC_6+H_2$	158,99	
$CC_6+H_2 \rightarrow n-C_6H_{14}$	167,36	
$n-C_6H_{14}+H_2 \rightarrow C_2H_6+n-C_4H_{10}$	121,34	
$n-C_6H_{14}+H_2 \rightarrow 2 C_3H_8$	112,97	
$2,2MC_4+H_2 \rightarrow CH_4+i-C_5H_{12}$	0,00	
$n-C_7H_{16} \rightarrow 2MC_6$	104,60	
$n-C_7H_{16} \rightarrow 3MC_6$	104,60	
$n-C_7H_{16} \rightarrow 3,3MC_5$	105,44	
$n-C_7H_{16} \rightarrow 2,4MC_5$	105,44	
$n-C_7H_{16}+H_2 \rightarrow CH_4+n-C_6H_{14}$	125,52	
$n-C_7H_{16}+H_2 \rightarrow C_2H_6+n-C_5H_{12}$	117,15	
$n-C_7H_{16}+H_2 \rightarrow C_3H_8+n-C_4H_{10}$	104,60	
$MCC_5 \rightarrow CC_6$	104,60	
$CC_6 \rightarrow MCC_5$	125,52	
$CC_6 \rightarrow Benzene+3H_2$	104,60	
$MCC_6 \rightarrow Toluene+3H_2$	112,97	
$ECC_5 \rightarrow MCC_6$	104,60	
$2MC_6 + H_2 \rightarrow CH_4+n-C_6H_{14}$	142,26	
$2MC_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8+n-C_4H_{10}$	121,34	
$2MC_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8+i-C_4H_{10}$	142,26	
$2MC_6 + H_2 \rightarrow C_2H_6+i-C_5H_{12}$	150,62	
$2MC_6 + H_2 \rightarrow CH_4+2MC_5$	150,62	
$3MC_6 + H_2 \rightarrow CH_4+2MC_5$	150,62	
$3MC_6+ H_2 \rightarrow C_2H_6+n-C_5H_{12}$	129,70	
$3MC_6+ H_2 \rightarrow C_3H_8+n-C_4H_{10}$	125,52	
$3MC_6+ H_2 \rightarrow C_2H_6+i-C_5H_{12}$	146,44	
$3MC_6+ H_2 \rightarrow CH_4+n-C_6H_{14}$	150,62	
$2MC_6 + H_2 \rightarrow CH_4+n-C_5H_{12}$	138,07	
$ECC_5 \rightarrow C_2H_6+CC_5$	125,52	
$3MC_5+H_2 \rightarrow CH_4+n-C_5H_{12}$	138,07	
$3,3MC_5+H_2 \rightarrow CH_4+3MC_5$	129,70	

3,3MC ₅ +H ₂	→	C ₂ H ₆ +i-C ₅ H ₁₂	104,60
2,4MC ₅ +H ₂	→	CH ₄ +2MC ₅	129,70
2,4MC ₅ +H ₂	→	C ₃ H ₈ +i-C ₄ H ₁₀	104,60
MCC ₆	→	n-C ₆ H ₁₄	158,99
n-C ₇ H ₁₆	→	ECC ₅ +H ₂	150,62
ECC ₅	→	n-C ₇ H ₁₆	167,36
n-C ₇ H ₁₆	→	MCC ₆ +H ₂	146,44
MCC ₆	→	n-C ₇ H ₁₆	167,36
n-C ₇ H ₁₆	→	2,3MC ₅	104,60
2,3MC ₅ +H ₂	→	CH ₄ +3MC ₅	138,07
2,3MC ₅ +H ₂	→	CH ₄ +2MC ₅	138,07
2,3MC ₅ +H ₂	→	C ₃ H ₈ +n-C ₄ H ₁₀	112,97
2,3MC ₅ +H ₂	→	C ₂ H ₆ +i-C ₅ H ₁₂	112,97
n-C ₆ H ₁₄	→	2,3MC ₅	105,44
2,3MC ₅ +H ₂	→	2 C ₃ H ₈	125,52
2,3MC ₅ +H ₂	→	CH ₄ +i-C ₅ H ₁₂	171,54
MCC ₆	→	CH ₄ +CC ₆	146,44
1,3MCC ₅ (cis)	→	2MC ₆	146,44
1,3MCC ₅ (cis)	→	3MC ₆	146,44
1,3MCC ₅ (trans)	→	2MC ₆	146,44
1,3MCC ₅ (trans)	→	3MC ₆	146,44
1,2MCC ₅ (trans)	→	n-C ₇ H ₁₆	146,44
1,2MCC ₅ (trans)	→	3MC ₆	146,44
MCC ₅	→	CH ₄ +CC ₅	146,44
n-C ₅ H ₁₂	→	CC ₅ +H ₂	125,52

3.4 Кинетические закономерности процесса каталитической изомеризации бензиновых фракций

Сырьём процесса изомеризации являются лёгкие прямогонные бензиновые фракции, преимущественно содержащие парафины нормального строения C₅ - C₆ [35 – 40, 50]. Для определения формализованной схемы превращения необходимо проанализировать составы сырья и продукта (таблица 26) методом газожидкостной хроматографии.

Лимитирующей стадией изомеризации является перегруппировка карбений – иона. Карбений – ионы легко депротонируются с образованием алкенов, которые полимеризуясь, формируют коксогенные структуры [31, 35 - 40]. На Pt-центре катализатора протекают реакции дегидрирования – гидрирования в присутствии водорода, подавляющие процесс коксообразования в системе [47 - 49].

Таблица 26 – Экспериментальные составы сырья и продукта с промышленной установки изомеризации

<i>Компонент</i>	<i>Сырьё, % мас.</i>	<i>Изомеризат, % мас.</i>
nC ₄	0,08	0,37
iC ₄	0,00	1,62
nC ₅	37,41	16,87
iC ₅	12,54	37,16
nC ₆	12,45	4,40
2MC ₅	12,06	11,12
3MC ₅	6,41	6,38
22MC ₄	0,66	8,29
23MC ₄	1,35	3,34
nC ₇	4,52	2,20
2MC ₆	0,06	0,08
3MC ₆	0,04	0,05
23MC ₅	0,04	0,03
223MC ₄	0,02	0,02
Сумма C ₈	0,00	0,00
CC ₅	4,28	3,25
MCC ₅	5,35	2,85
CC ₆	1,60	1,93
Benzene	1,12	0,00

В данной работе при разработке формализованной схемы превращений в ходе процесса изомеризации углеводороды с числом атомов углерода до C₈ представлены индивидуально, т.к. их реакционная способность, а также октановые числа сильно отличаются. Таким образом, на основе экспериментальных данных полученных с промышленной установки изомеризации составлена следующая формализованная схема превращений углеводородов для процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций (рисунок 12) (приложение В).

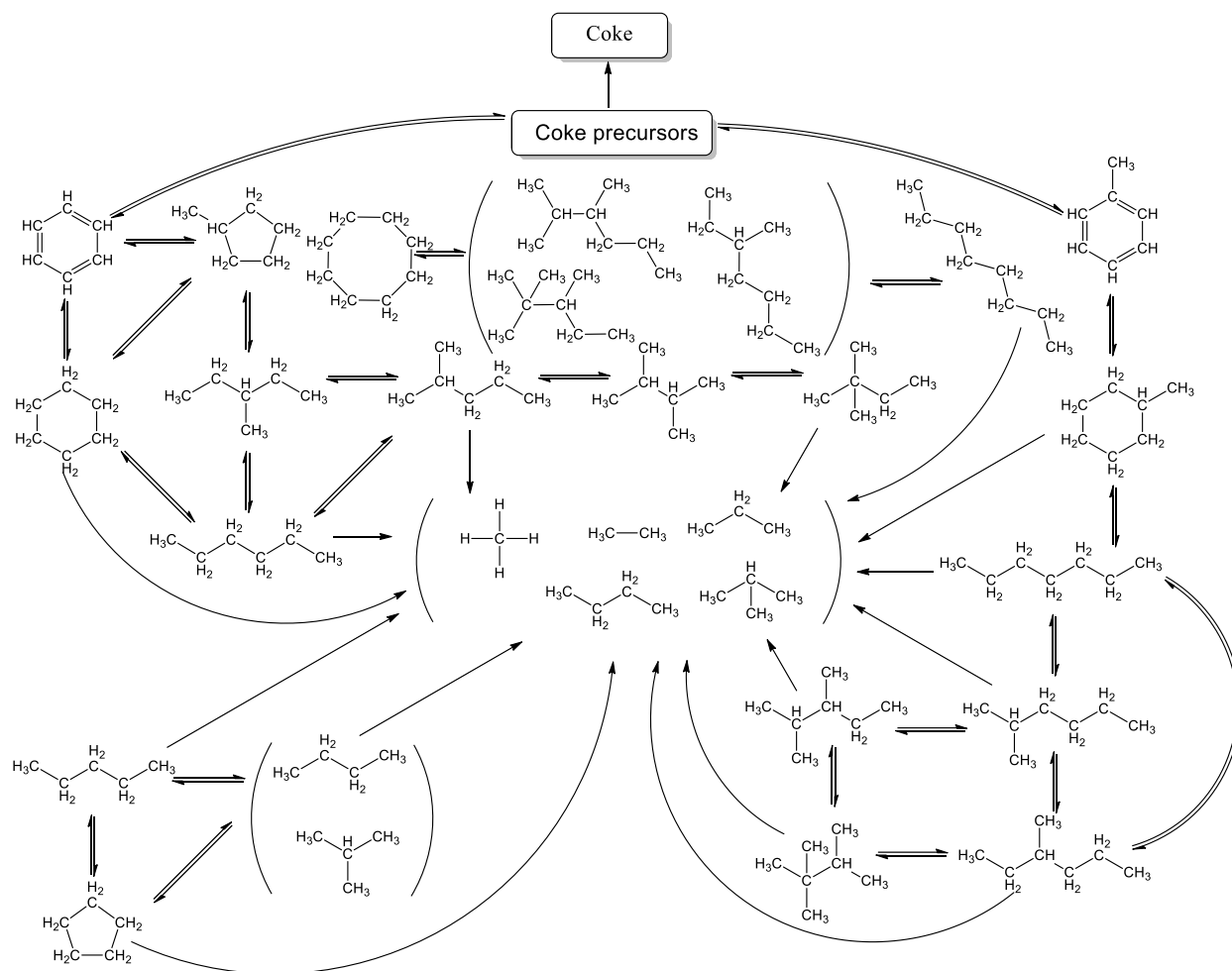


Рисунок 12 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе изомеризации

В соответствии с законом действующих масс, скорость элементарной реакции при постоянной температуре пропорциональна концентрации реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов [41 - 46]:

$$r = k \cdot f(C)_i \quad (1)$$

$$f(C) = C_1^{\nu_1} \cdot C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n} \quad (2)$$

где r – скорость реакции, k – константа скорости, C_i – начальные концентрации компонентов, ν_i – стехиометрический коэффициент в уравнении химической реакции.

Принимая данный уровень формализации процесса изомеризации, изменение изокомпонентов в ходе обратной реакции в первом приближении может быть представлено в виде системы уравнений материального баланса:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_j k_j^{app} \cdot C_i \cdot C_{H_2}^{l_j} \quad (3)$$

при $t = 0$, $C_i = C_{i0}$,

где $j = 1, \dots, m$ – номер химической реакции, C_i – концентрация углеводорода, k_j^{app} – кажущаяся константа скорости, l_j – порядок реакции по водороду, t – время.

3.5 Гидродинамические закономерности процесса изомеризации бензиновой фракции в промышленном реакторе

Расчет критерия Рейнольдса:

$$Re = \frac{wd\rho}{\mu} \quad (4)$$

где w – линейная скорость потока в слое катализатора [м/с], d – диаметр зерна катализатора [м], ρ – плотность [кг/м³], μ – вязкость [Па·с].

$$Re = \frac{1,5704 \cdot 0,0011 \cdot 6,726}{0,00153} = 7,83$$

Расчет теплового критерия Пекле:

$$Pe_T = RePr = \frac{wdc\rho}{\lambda} \quad (5)$$

где Re – критерий Рейнольдса, Pr – критерий Прандтля, w – линейная скорость потока [м/с], d – диаметр частиц слоя катализатора [м], c – теплоемкость [Дж/(кг·К)], ρ – плотность [кг/м³], λ – теплопроводность [Дж/(с·м·К)].

$$Pe_T = \frac{1,5704 \cdot 0,0011 \cdot 2217 \cdot 6,726}{0,138} = 192,47 \quad (6)$$

Расчет диффузионного критерия Пекле:

$$Pe_D = \frac{uL}{E} \quad (7)$$

где u – линейная скорость [м/с], L – длина слоя катализатора [м], E – коэффициент продольной диффузии [м²/с].

$$\text{Так как } Re < 100, \text{ то } \frac{E}{ud} = \frac{Re \cdot Sc}{192} = \frac{wd}{192D} \quad (8)$$

В соответствии с экспериментальными данными, коэффициент продольной диффузии для n -алканов $C_5 - C_{12}$ составляет $\approx 4,21 - 5,90 \cdot 10^{-7}$ м²/с.

$$Pe_D = \frac{192 \cdot L}{Re \cdot Sc \cdot d} = 192 \cdot \frac{D \cdot L}{u \cdot d^2} = 192 \cdot \frac{5,9 \cdot 10^{-7} \cdot 4,63}{1,5704 \cdot 0,0011^2} = 259,61$$

Таким образом, конвективные потоки переноса тепла и массы в слое катализатора значительно превышают диффузионные, следовательно, в реакторе имеет место гидродинамический режим идеального вытеснения ($Pe_T > 100$, $Pe_D > 100$).

Определение области протекания процесса

Модуль Тиле определяется по формуле:

$$\Psi = R \sqrt{\frac{kC^{n-1}}{D_{эф}}} \quad (9)$$

где k – константа скорости реакции; R – размер зерна катализатора; n – порядок реакции; C – концентрация компонента; $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии.

Фактор эффективности использования зерна катализатора рассчитывается по следующей формуле:

$$\eta = \frac{1}{\Psi} \left(\text{cth}(\Psi) - \frac{1}{\Psi} \right) \quad (10)$$

где Ψ – модуль Тиле.

Результаты расчета значений параметра Тиле и фактора эффективности для реакции первого порядка n -пентан \leftrightarrow изопентан представлена в таблице 27.

Таблица 27 – Значения параметра Тиле и фактора эффективности для реакции $n - C_5H_{12} \rightleftharpoons i - C_5H_{12}$

Реакция	Прямая	Обратная
Параметр Тиле	$5,45 \cdot 10^{-5}$	$4,23 \cdot 10^{-5}$
Фактор эффективности	0,993	0,998

В соответствии с полученными результатами ($\varphi \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1$) делаем вывод о том, что реакция протекает в кинетической области.

Для описания промышленного процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций в реакторе со стационарным слоем катализатора возможно применение модели реактора идеального вытеснения.

Модель реактора изомеризации представлена системой дифференциальных уравнений материального баланса для каждого компонента и теплового баланса:

$$\begin{cases} G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m a_j \cdot r_{ij} \\ G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho \cdot C_p^m} \cdot \sum_{j=1}^m Q_j \cdot a_j \cdot r_{ij} \end{cases} \quad (11)$$

начальные и граничные условия:

при $z = 0$, $C_i = C_{i0}$, $T = T_{en}$

при $V = 0$, $T = T_{en}$, $C_i = C_{i0}$;

где G – нагрузка по сырью, $\text{м}^3 / \text{с}$; C_i – концентрация i -го компонента, моль / м^3 ; Z – объем переработанного сырья, м^3 ; $i = 1, \dots, N$; $j = 1, \dots, M$; N – число веществ, участвующих в реакциях; M – число реакций; r_j – скорость протекания j -ой реакции, моль / $\text{м}^3 \cdot \text{с}$; V – объем реактора изомеризации, м^3 ; T – температура в реакторе, $^{\circ}\text{C}$; ρ – плотность, моль / м^3 ; Q_j – тепловой эффект j -ой реакции, Дж / моль; $C_p^{\text{см}}$ – удельная теплоемкость газовой смеси, Дж / (моль · град); a – активность катализатора.

Замена параметра t на $z = Gt$ отражает нестационарность процесса ввиду дезактивации поверхности катализатора продуктами уплотнения (коксом) при

изменении параметра G . $\partial C_i / \partial z$ показывает изменение концентрации i -го компонента в отношении дезактивации катализатора, вызванного старением. Материальный баланс для каждого компонента представлен в **приложении Б**.

Модель учитывает падение активности катализатора во времени. Активность катализатора определяется как отношение текущей константы скорости к величине первоначальной константы скорости реакции (на свежем катализаторе):

$$a_j = \frac{k_{j,current}}{k_{j,initial}} \quad (12)$$

где $k_{j,initial}$ - константа скорости j -ой реакции на свежем катализаторе, $k_{j,current}$ – константа скорости j -ой реакции в текущий момент.

Программная реализация модели реактора изомеризации выполнена в среде Borland Delphi 7.0. Адекватность модели проверялась путём сравнения экспериментальных данных с промышленной изомеризации Л-35-11/300 с расчётными значениями (таблица 28).

Таблица 28 – Оценка адекватности модели фактическим данным

Компонент	Сырьё, % мас.	Изомеризат, % мас.	
		расчётный	эксплуатационный
nC ₄	0,02	0,13	0,54
iC ₄	0,00	0,10	0,86
nC ₅	33,61	14,71	14,27
iC ₅	13,23	32,96	33,35
nC ₆	14,86	5,56	5,22
2MC ₅	14,69	14,00	13,90
3MC ₅	8,36	7,00	7,59
22MC ₄	0,39	11,30	11,08
23MC ₄	2,08	4,21	4,15
CC ₅	3,50	3,40	2,99
MCC ₅	4,39	1,80	1,39
CC ₆	0,39	0,54	0,94
Benzene	1,43	0,21	0,00
ИОЧ	64,99	80,59	80,56

Проверка адекватности составленной модели реактора показала низкие отклонения расчётных значений от действительных в пределах 1-2 %, что говорит о возможности её использования для описания реального процесса.

3.6 Моделирование процесса ректификации с использованием программного пакета Aspen HYSYS

При расчёте колонн блока вторичной ректификации бензинов использовалась классическая модель фракционирующей колонны, представляющая систему уравнений материального и теплового балансов, а также условий фазового равновесия для всех ступеней разделения при учёте КПД контактных устройств. Вычисления выполнены в компьютерной среде технологического моделирования Aspen Hysys (рисунок 13) [61-62].

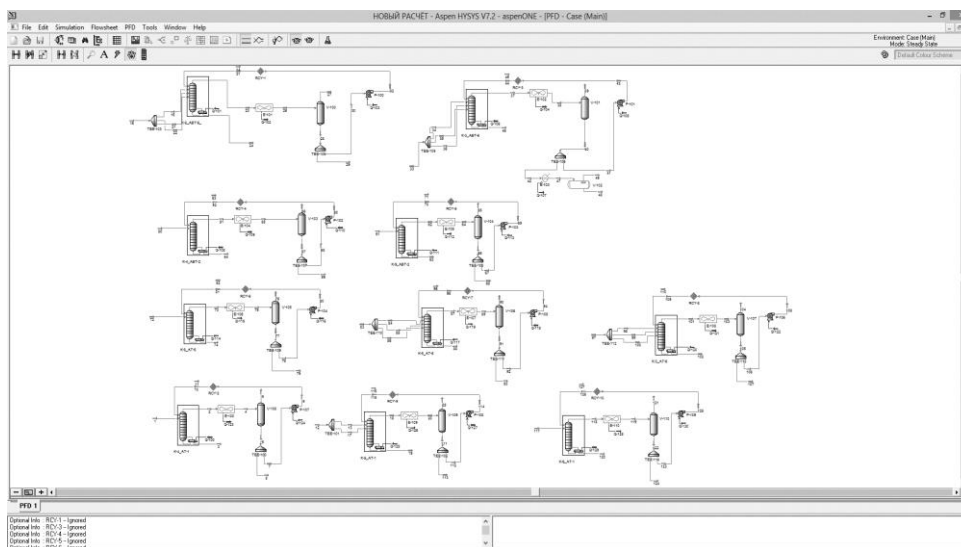


Рисунок 13 – Расчётная схема колонн установок ректификации широкой бензиновой фракции в программном пакете Aspen Hysys

В качестве исходных данных при расчете каждой колонны задавались следующие параметры:

- 1) количество тарелок, местоположение тарелки ввода питания;
- 2) характеристики потока питания колонны;
- 3) давление верха колонны, давление низа колонны;

- 4) температура и давление в ёмкости орошения;
- 5) расход дистиллята, расход орошения;
- 6) средний эффективный КПД тарелок колонны.

Оценка погрешности представленной модели проводилась сравнением составов дистиллята и кубового продукта (таблица 29) с экспериментальными составами, полученными с промышленной установки.

Таблица 29 – Погрешность расчёта составов дистиллята колонн блока вторичной ректификации бензинов

Компонент	Значение		Δ
	Действительное.	Расчётное	
К-3 (АВТ-6)			
iC ₅	0,117	0,116	0,001
nC ₅	0,286	0,281	0,005
nC ₆	0,182	0,187	-0,006
MCC ₅	0,081	0,087	-0,006
CC ₆	0,026	0,023	0,003
К-9 (АВТ-2)			
iC ₅	0,168	0,165	0,003
nC ₅	0,296	0,292	0,004
nC ₆	0,176	0,171	0,005
MCC ₅	0,06	0,059	0,001
CC ₆	0,003	0,002	0,001
К-3 (АТ-6)			
iC ₅	0,167	0,161	0,006
nC ₅	0,324	0,321	0,003
nC ₆	0,152	0,152	0
MCC ₅	0,056	0,064	-0,008
CC ₆	0,012	0,013	-0,001
К-5 (АТ-1)			
iC ₅	0,119	0,117	0,002
nC ₅	0,264	0,269	-0,006
nC ₆	0,163	0,164	-0,001

Продолжение таблицы 29

МСС ₅	0,056	0,069	-0,013
СС ₆	0,008	0,022	-0,014

В соответствии с представленными результатами (таблица 29), расхождение расчетных и экспериментальных данных и соизмеримо с погрешностью лабораторного анализа. Таким образом, разработанная модель блока вторичной ректификации бензинов позволяет описать его работу и может быть применена для выбора оптимальных режимов работы колонн.

Выводы по главе 3

1. Предложенная формализованная схема химических превращений углеводородного сырья в процессе каталитической изомеризации прямогонных бензиновых фракций содержит как индивидуальные компоненты, так и группы компонентов, объединенных на основе близости их физико-химических параметров, реакционной способности и термодинамических свойств. Данная схема химических превращений обусловлена возможностью экспериментального определения указанных групп и индивидуальных компонентов, механизмом протекания химических реакций на поверхности бифункционального катализатора изомеризации, а также результатами оценки возможности самопроизвольного протекания каждой реакции с точки зрения термодинамики.
2. Установлены кинетические закономерности протекания процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций, численно выраженные константами скоростей химических реакций. Реакция гидрирования бензола протекает с самой высокой скоростью, что подтверждается значением константы скорости реакции $5,61 \text{ с}^{-1}$. Затем следуют реакции изомеризации метилзамещенных изомеров C_6 в диметилзамещенные и

реакции гидрокрекинга, константы скоростей которых имеют значения порядка 10^{-1} с^{-1} . Более низкими скоростями обладают реакции изомеризации нормальных алканов C_5 , C_7 , значения констант скоростей которых имеют порядок 10^{-2} с^{-1} . Самыми низкими скоростями обладают реакции размыкания нафтеновых углеводородов, а также реакции циклизации изоалканов, которые имеют константы скоростей реакций порядка $10^{-3} - 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

3. Установленные гидродинамические закономерности протекания процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций соответствуют режиму идеального вытеснения, что подтверждается расчетом значений теплового и диффузионного критериев Пекле, которые составляют 153,92 и 379,57 соответственно.
4. Представленная математическая модель процесса каталитической изомеризации легких прямогонных бензиновых фракций адекватно описывает реальный промышленный процесс. Абсолютная погрешность расчета концентрации индивидуальных компонентов не превышает 1 % мас. На основе данного факта можно сделать вывод о том, что модель может быть применена для прогнозирования степени конверсии и выхода компонентов потоков сырья и продукта процесса изомеризации, а также для оптимизации процесса в интервале допустимых в рамках реального производственного процесса интервалов по технологическим параметрам (температура: 120-240 °С, объемная скорость подачи сырья 1-2,3 ч⁻¹, расход водородсодержащего газа 20000-180000 м³/ч при н.у.), что объясняется учетом термодинамических и кинетических закономерностей процесса.

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

На протекание процесса каталитической изомеризации легких прямогонных бензиновых фракций оказывают влияние следующие технологические параметры: температура на входе в реакторный блок, объемная скорость подачи сырья, состав перерабатываемого сырья. С использованием представленной математической модели процесса каталитической изомеризации было исследовано влияние технологических параметров и переменного состава перерабатываемого сырья на состав и свойства получаемого продукта.

4.1 Влияние состава перерабатываемого сырья на состав и свойства продукта

Состав сырья, перерабатываемого на установке изомеризации лёгких бензиновых фракций может изменяться в широких пределах, что, безусловно, оказывает влияние на качество получаемых продуктов, а также вызывает необходимость корректировки технологических параметров работы установки.

Исследование влияния состава перерабатываемого сырья на качество получаемого изомеризата проводилось при постоянных технологических параметрах (таблица 30).

Таблица 30 – Технологические параметры процесса изомеризации

Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,5
Температура входа в реактор изомеризации, °С	137
Мольное соотношение водород / углеводороды	3
Давление, МПа	3

Результаты исследования представлены на рисунке 14.

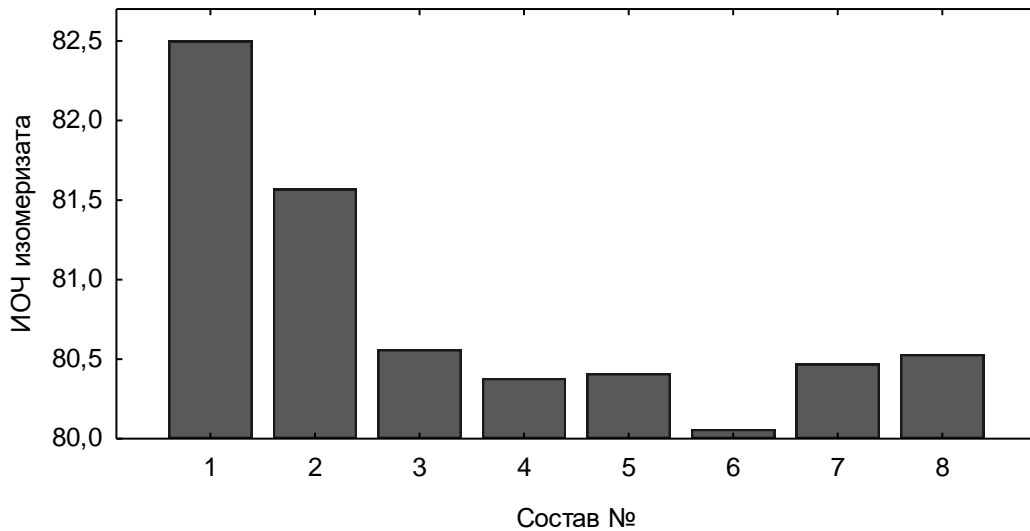


Рисунок 14 – Влияние состава перерабатываемого сырья на ИОЧ изомеризата

Согласно результатам проведённых исследований, октановое число изомеризата изменяется в пределах 1-2,5 пункта в зависимости от состава перерабатываемого сырья.

Составы сырья и продукта процесса изомеризации бензиновых фракций представлены в таблице 31.

Таблица 31 – Состав сырья и продукта процесса изомеризации бензиновых фракций

Компонент	Эксперимент №1		Эксперимент № 6	
	сырье, % мас.	продукт, % мас.	сырье, % мас.	продукт, % мас.
nC ₄	0,00	0,02	0,00	0,02
iC ₄	0,00	0,00	0,00	0,00
nC ₅	36,3	1,37	33,7	2,78
iC ₅	10,5	37,00	10,6	28,8
nC ₆	16,5	0,00	18,9	0,00
Изомеры C ₆	28,1	42,3	25,7	37,6
nC ₇	0,00	0,03	0,00	0,04
CC ₅	4,2	0,23	3,40	0,48
MCC ₅	1,30	0,00	1,50	0,04
CC ₆	2,60	5,30	3,10	5,25
Бензол	0,4	0,00	3,00	0,00

Для эксперимента №1 в составе сырья процесса изомеризации было больше нормального пентана на 3,4 % мас., а также минимальное количество нафтеновых и ароматических углеводородов, что положительно сказалось на октановом числе изомеризата. Для эксперимента №6 превращение нормальных алканов прошло в недостаточной степени вследствие высокого содержания ароматических углеводородов, что привело к снижению октанового числа изомеризата.

4.1.1 Влияние нафтеновых углеводородов на конверсию нормальных алканов

Влияние нафтеновых углеводородов в составе перерабатываемого сырья процесса изомеризации прямогонных бензинов исследовалось при постоянных технологических условиях процесса (см. таблицу 30).

Результаты исследования влияния метилциклопентана на изомеризацию углеводородов C_5 - C_6 представлено на рисунках 15- 16.

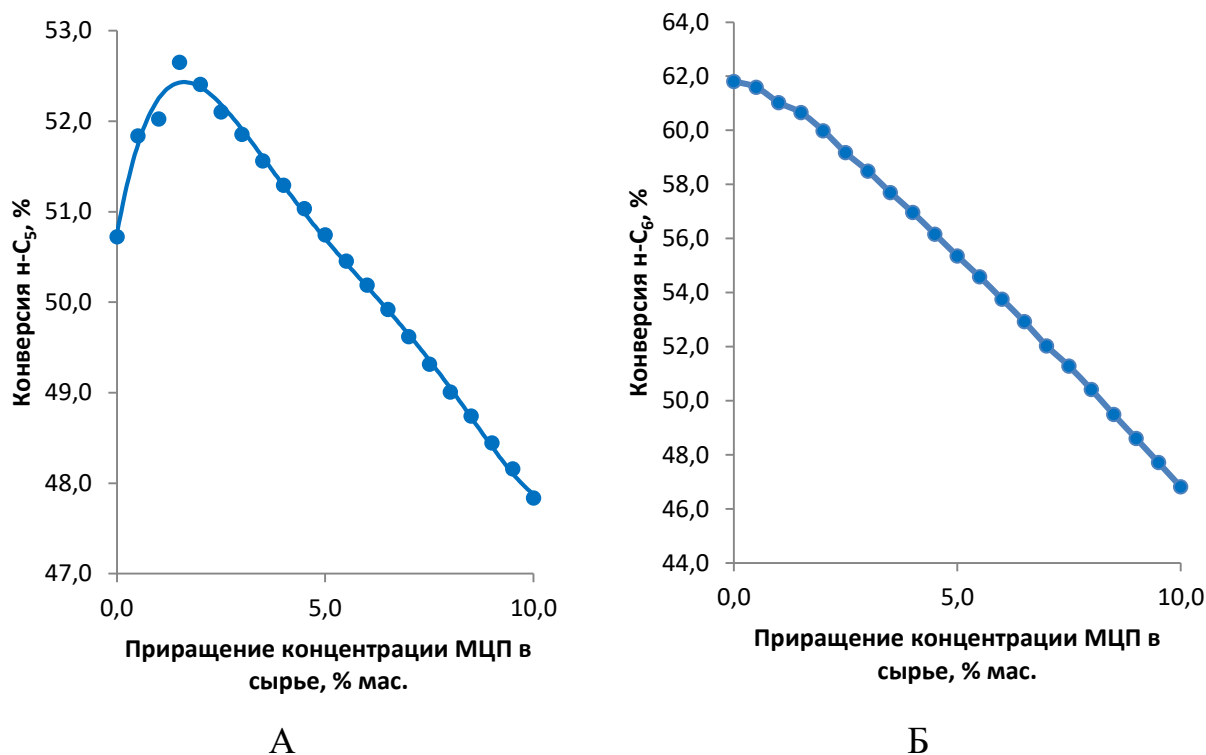
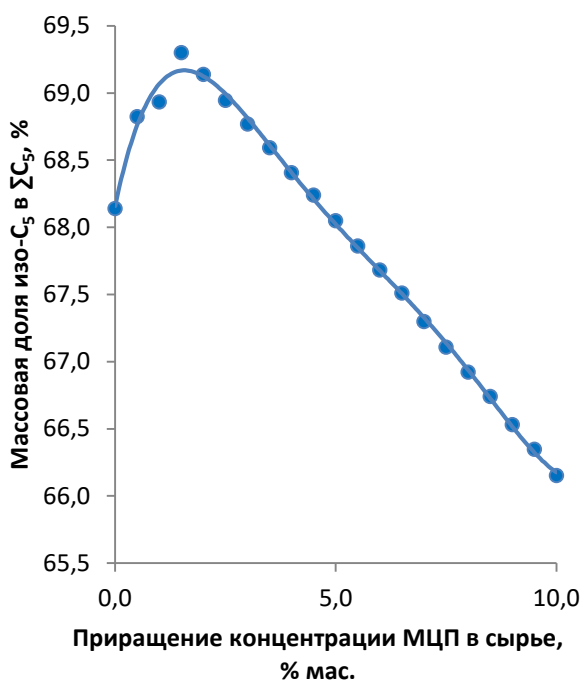
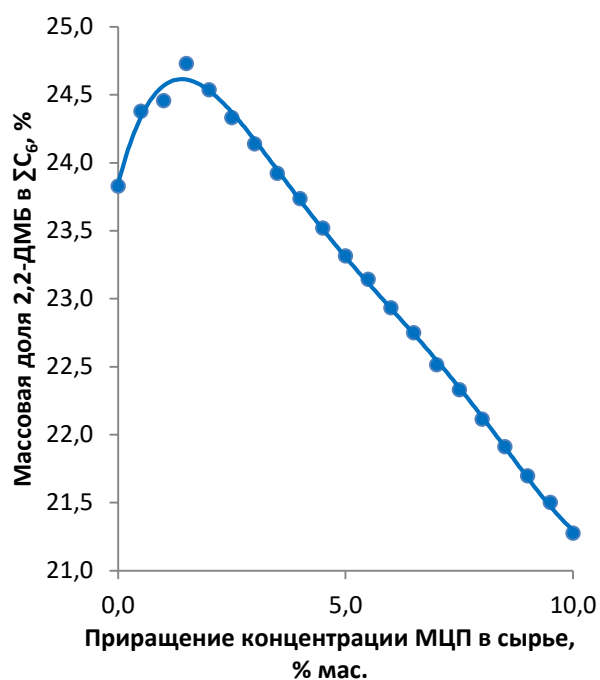


Рисунок 15 – Зависимость конверсии n-C₅ (А) и n-C₆(Б) от содержания метилциклопентана в сырье



А

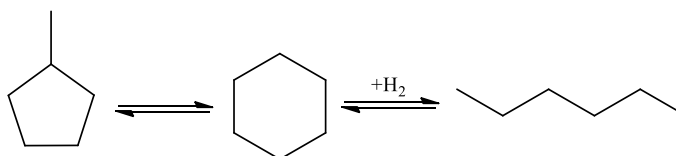


Б

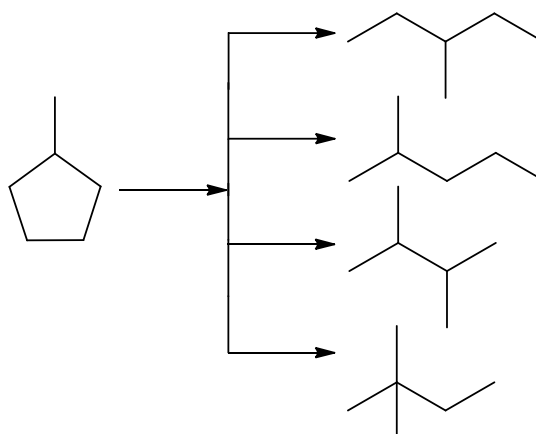
Рисунок 16 – Влияние метилциклопентана на выход изопентана (А) и 2,2-ДМБ (Б)

В ходе процесса изомеризации метилциклопентан превращается в соответствии со следующей схемой:

превращение в нормальный гексан:

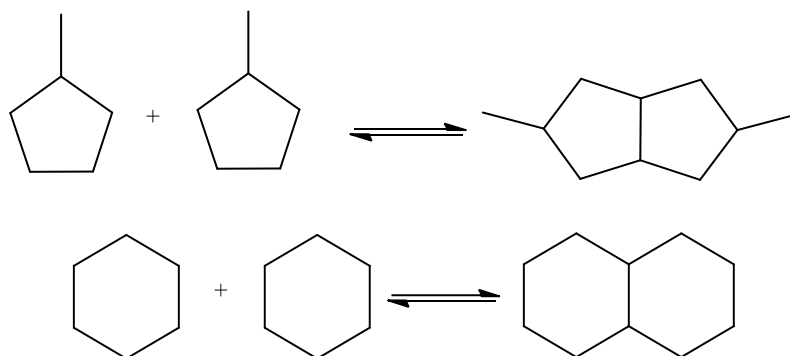


превращение в изогексаны:



Снижение выхода изопентана и 2,2-диметилбутана при увеличении доли нафтеновых углеводородов в составе перерабатываемого сырья процесса изомеризации легких бензиновых фракций объясняется побочными

превращениями данных компонентов в диметилдициклопентан и дициклогексан по следующей схеме:



Результаты исследования влияния циклогексана на изомеризацию углеводородов C_5 - C_6 представлено на рисунках 17- 18.

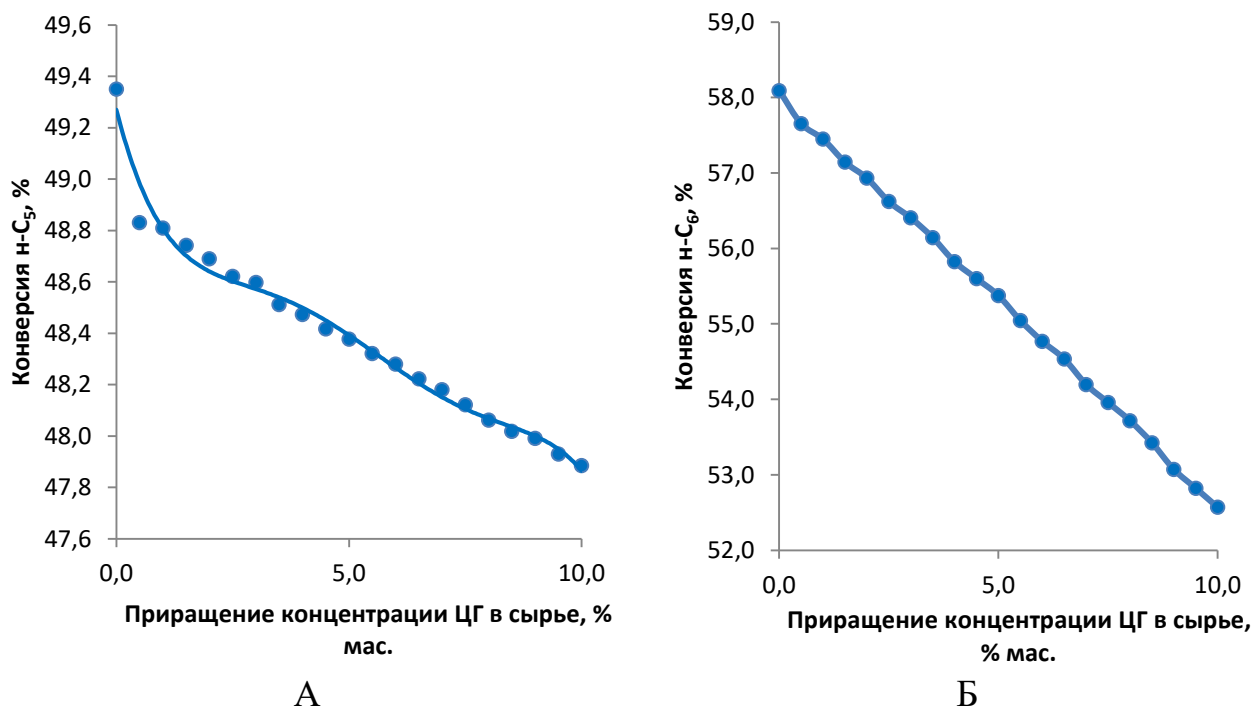


Рисунок 17 – Зависимость конверсии n-C₅ (А) и n-C₆(Б) от содержания циклогексана в сырье

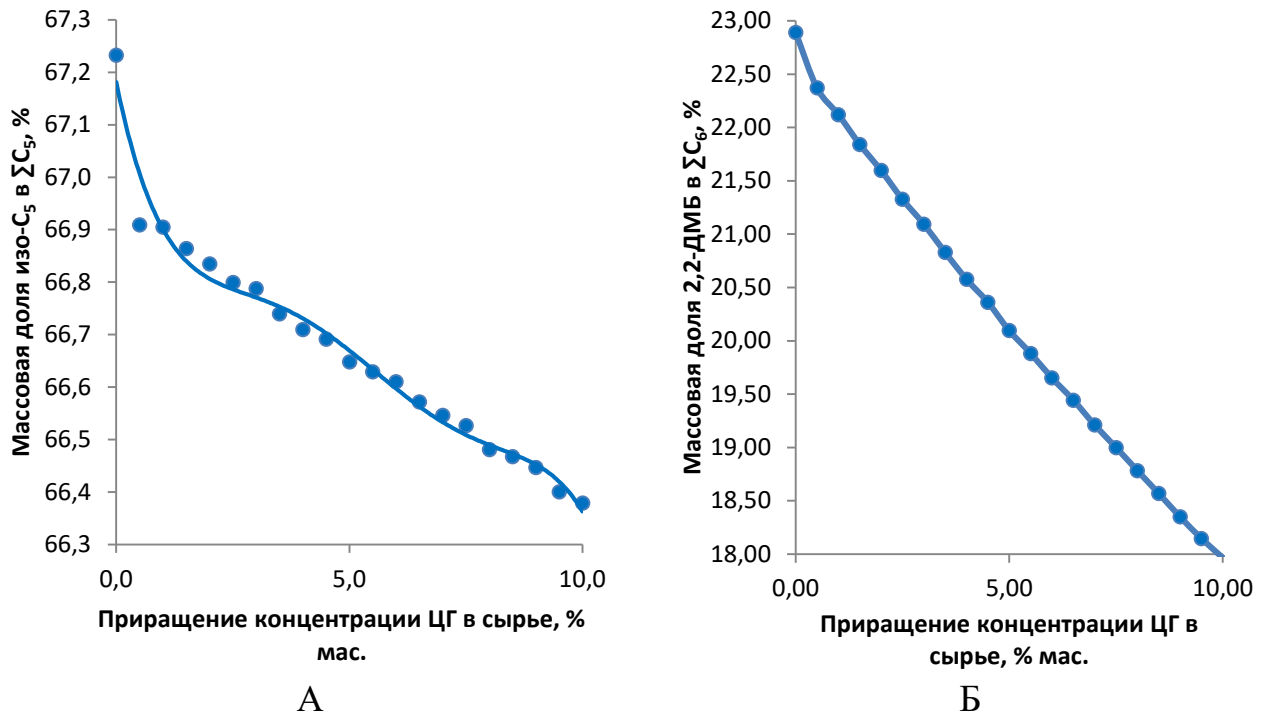


Рисунок 18 – Влияние циклогексана на выход изопентана (А) и 22МСС₄ (Б)

Результаты расчетов на модели подтверждают, что циклогексан оказывает ингибирующее влияние на изомеризацию n-алканов, в то время как влияние метилциклопентана влияет неоднозначно ввиду обратимости реакции превращения метилциклопентана в циклогексан. Положение максимума определяется содержанием циклогексана в сырье. Полученные результаты говорят о том, что для достижения максимального выхода изоалканов необходимо проводить оптимизацию сырья с целью повышения содержания целевых компонентов, а также обеспечения необходимой степени разделения нефтяных углеводородов, позволяющей достичь максимального положительного эффекта.

4.1.2 Влияние бензола на конверсию нормальных алканов

В составе сырья промышленного процесса изомеризации помимо парафинов нормального строения присутствуют также ароматические углеводороды (бензол, толуол). В связи с этим были проведены исследования влияния ароматических углеводородов на изомеризацию нормальных алканов. Для

проведения исследований по оценке влияния ароматических углеводородов использовалась смесь следующего состава (мас. %): н-гексан – 80; бензол – 20. Исследования проводились при постоянных технологических параметрах процесса: $T = 100\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, ОСПС = 2,5 ч⁻¹, $P = 3\text{ МПа}$, $H_2 / CH = 3$ (мол.).

Присутствие ароматических углеводородов в составе перерабатываемого сырья процесса изомеризации приводит к торможению превращений н-гексана – наблюдается сдвиг температурной зависимости конверсии н-гексана на 15-20 °С в направлении более высоких температур

Результаты исследования влияния бензола на изомеризацию гексана представлено на рисунках 19- 20.

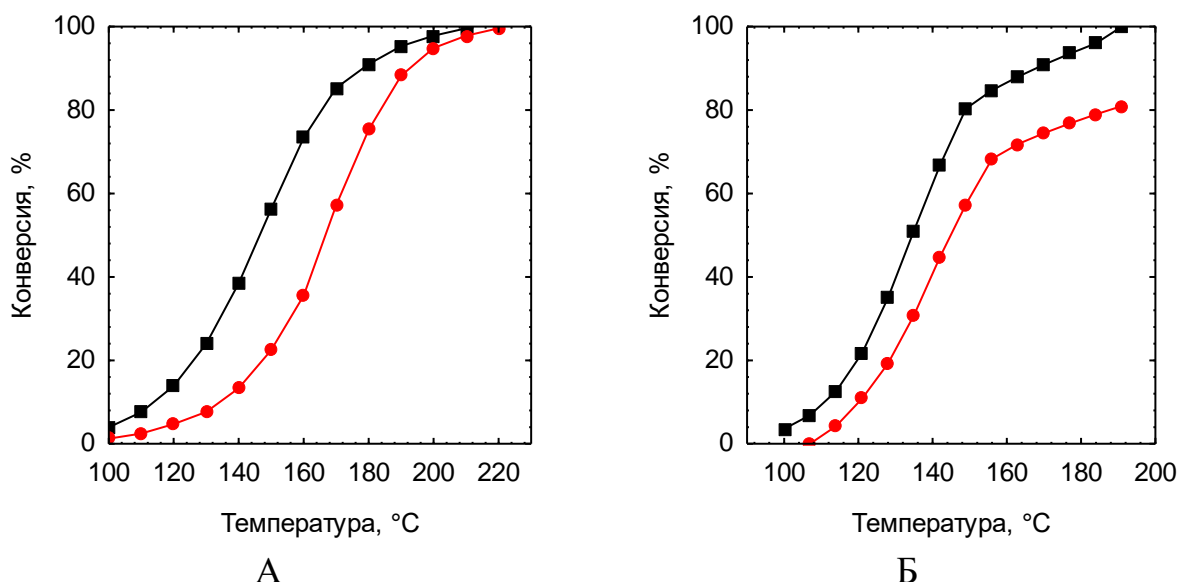


Рисунок 19 – Зависимость конверсии н-гексана от температуры процесса на:

■ – н-гексане; ● – модельном сырье; А – катализатор Pt/SO₄²⁻/ZrO₂;

Б – катализатор Pt/Cl⁻/Al₂O₃

Тормозящее действие ароматических углеводородов объясняется доминирующей адсорбцией молекул ароматических углеводородов на поверхности активных центров катализатора.

Выход изомеров гексана (рисунок 20), полученный на модельном сырье в присутствии катализатора Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ заметно снижается в сравнении с чистым гексаном. Выход суммы изомеров снижается на 12 мас. % (с 57 до 45 мас. %), при

этом выход диметил-замещенных изомеров составил 33 и 16 мас. % на н-гексане и модельном сырье, соответственно.

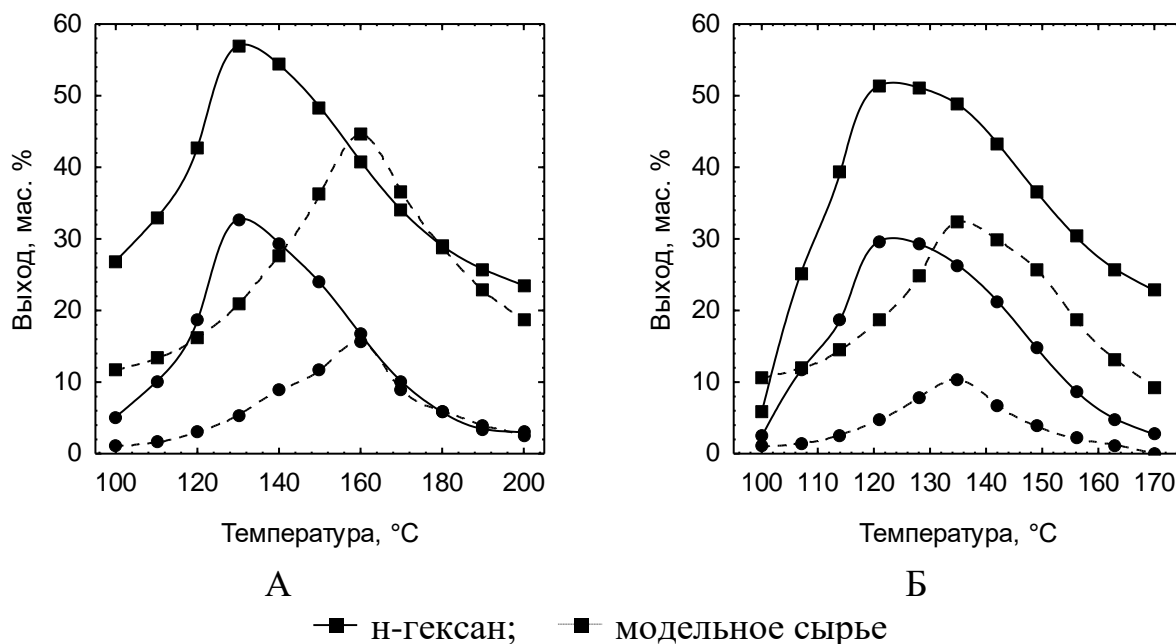
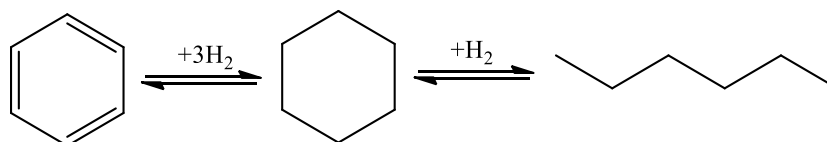


Рисунок 20 – Выход суммы изомеров гексана (■) и диметил-замещенных изомеров гексана (●) в зависимости от температуры процесса

А - катализатор Pt/SO₄²⁻/ZrO₂; Б - катализатор Pt/Cl⁻/Al₂O₃

Для катализатора Pt/Cl⁻/Al₂O₃, как и в случае с катализатором Pt/SO₄²⁻/ZrO₂, присутствие в сырье ароматических углеводородов тормозит превращения н-гексана, что следует из данных, представленных на рисунке 1(Б), где наблюдается сдвиг температурной зависимости конверсии н-гексана в смеси с бензолом на 15-20 °С в направлении более высоких температур. Максимальное количество изомеров гексана, полученных на модельном сырье, закономерно ниже в сравнении с н-гексаном и составляет 51 и 32 мас. %, при этом выход диметил-замещенных изомеров составил 29,72 и 10,72 мас. % для н-гексана и модельного сырья, соответственно.

В ходе процесса изомеризации бензол превращается в соответствии со следующей схемой:



Согласно проведенным исследованиям, увеличение содержания бензола в составе перерабатываемого сырья процесса изомеризации легких алканов приводит к снижению выхода целевых компонентов процесса: изопентана и 2,2-диметилбутана. В условиях изомеризации алканов строения C_5-C_6 бензол гидрируется до циклогексана, который, в свою очередь, в среде ВСГ превращается в н-гексан. Однако, как показано выше, в ходе процесса изомеризации алканов также возможна конденсация нафтеновых углеводородов, в том числе и циклогексана, с образованием дициклоалканов, ингибирующих реакции образования разветвленных алканов.

Реакция гидрирования бензола в циклогексан в условиях процесса изомеризации легких бензиновых фракций на катализаторах с металлическими центрами протекает достаточно быстро и, имея экзотермический эффект, приводит к резкому подъему температуры в реакторе изомеризации и, как следствие, к локальным перегревам катализатора. Кроме того, наличие бензола в составе перерабатываемого сырья процесса изомеризации в количестве выше 1 % мас. приводит к повышенному потреблению дорогостоящего ВСГ и, следовательно, удорожанию производства изомеризата. Результаты проведенных расчетов представлены на рисунке 21.

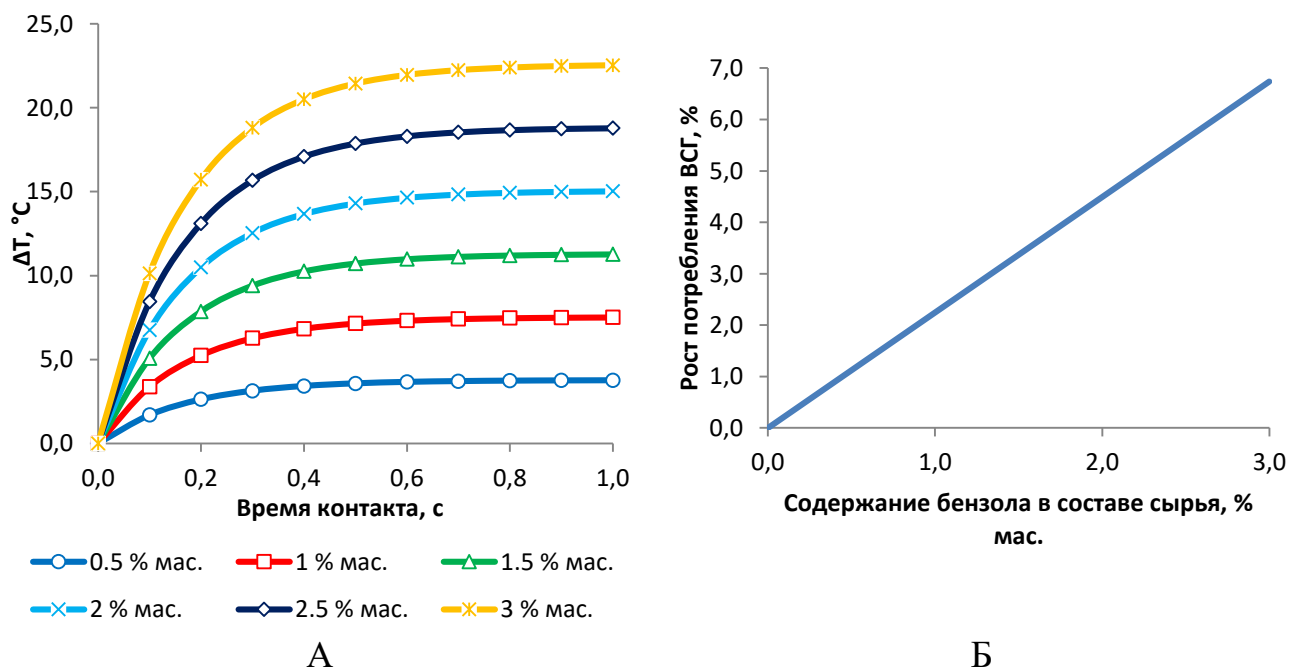


Рисунок 21 – Перепад температуры (А) и рост потребления ВСГ (Б) в зависимости от содержания бензола в составе перерабатываемого сырья

Таким образом, в соответствии с проведенными исследованиями, при увеличении содержания бензола в составе перерабатываемого сырья с до 3 % мас. происходит увеличение перепада температуры по длине реактора изомеризации на 20 - 22,5 °С, а также повышается потребление ВСГ на 6,7 – 7,0 %.

4.2 Влияние технологических параметров процесса изомеризации бензиновых фракций на состав продукта

Влияние температуры

Процесс изомеризации лёгких бензиновых является равновесным, и качество получаемого продукта зависит от положения равновесия между целевыми и побочными реакциями. При низких температурах процесс тормозит кинетический фактор, обусловленный низкими значениями констант скоростей изомеризации нормальных алканов. При высоких температурах проявляется термодинамический фактор торможения процесса: т.к. изомеризации нормальных парафинов благоприятствуют низкие температуры ввиду ее экзотермичности. Результаты прогнозных расчётов представлены на рисунках 22, 23.

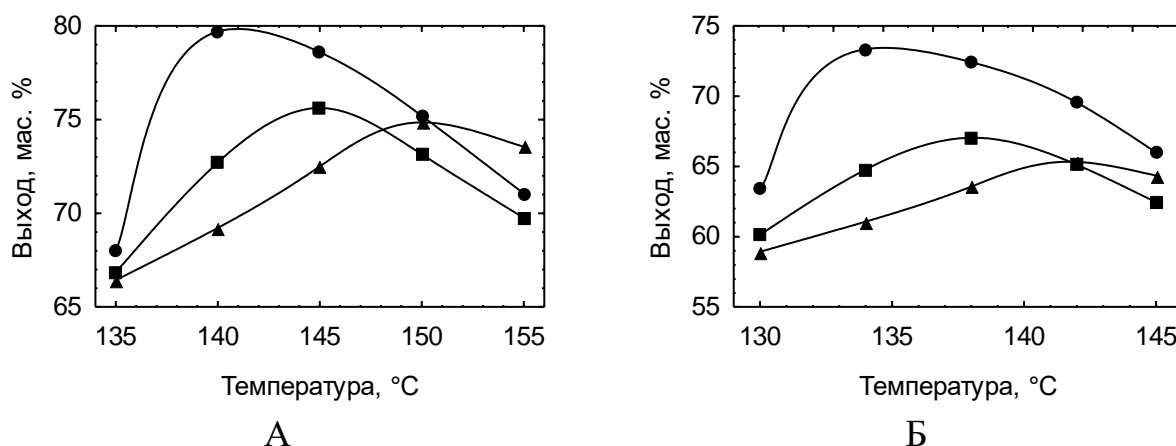


Рисунок 22 – Выход изоалканов C₅-C₆ в зависимости от температуры: А – сульфатированный катализатор; Б – хлорированный катализатор; (●) – состав №1, (■) – состав №3, (▲) – состав №6

По результатам проведённых исследований (рисунок 6) для сульфатированного катализатора повышение температуры изомеризации выше оптимальной (138-142 °С для сырья с низким содержанием нафтеновых и ароматических углеводородов, 145-147 °С для сырья с высоким содержанием нафтенов, 148-155 °С для сырья с высоким содержанием ароматических и нафтеновых углеводородов) приводит к снижению выхода изомеризата вследствие увеличения вклада побочных реакций.

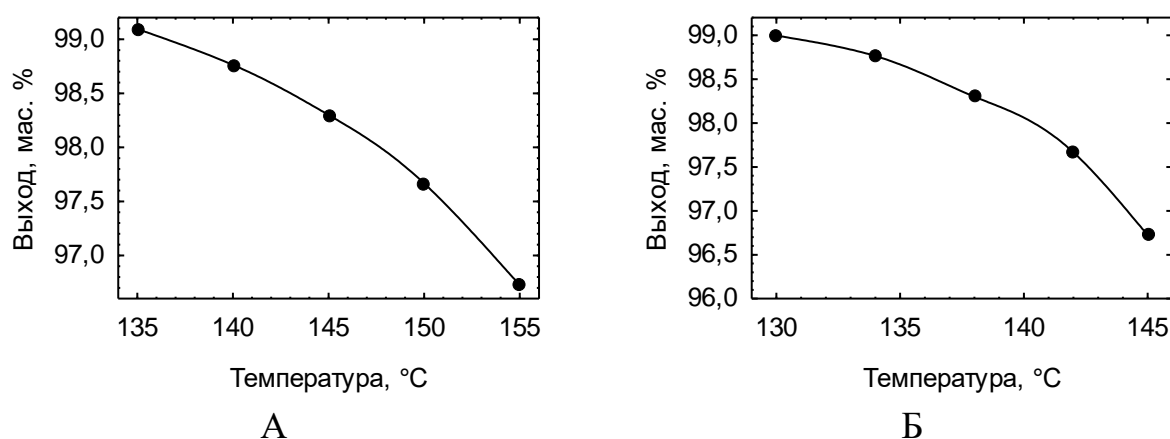


Рисунок 23 – Выход изомеризата в зависимости от температуры: А – сульфатированный катализатор; Б – хлорированный катализатор

Установлено, что для процесса на хлорированном катализаторе (рисунок 7) оптимальной температурой является 132-135 °С при переработке сырья с высоким содержанием н-С₅ и н-С₆, 138-142 °С для сырья с высоким содержанием нафтеновых углеводородов и 143-148 °С для сырья с высоким содержанием ароматических и нафтеновых углеводородов.

Таким образом, существует область оптимальной температуры процесса, положение которой определяется технологическим режимом, составом перерабатываемого сырья, а также аппаратным оформлением процесса.

Влияние объемной скорости подачи сырья

При увеличении нагрузки по сырью на реакторный блок изомеризации уменьшается время контакта сырья с катализатором, и снижается октановое число получаемого изомеризата. Прогнозный расчёт влияния загрузки по сырью на ИОЧ

изомеризата для технологии изомеризации с рециклом по $n\text{-C}_5\text{-C}_6$ и малоразветвленным гексанам для каталитической системы $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ представлен на рисунках 24, 25.

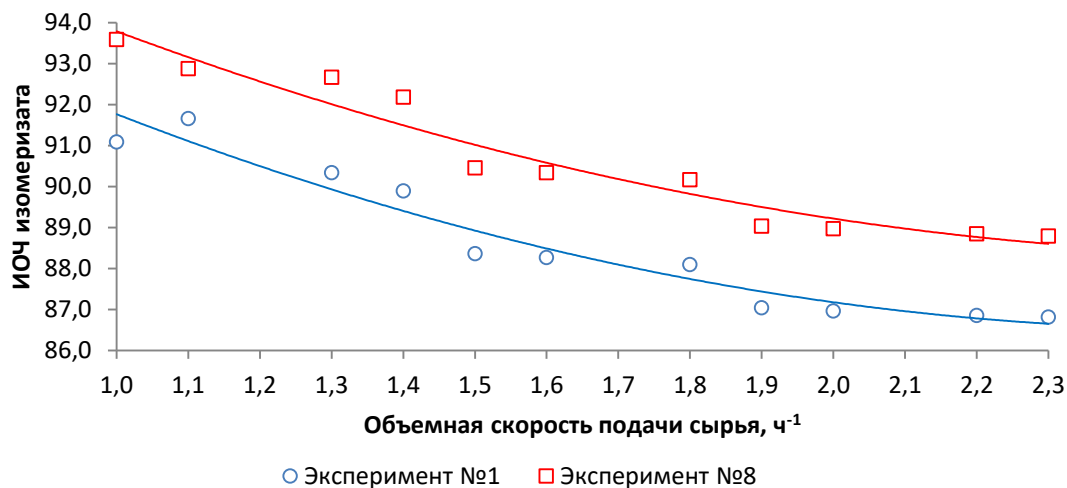


Рисунок 24 – ИОЧ изомеризата в зависимости от объемной скорости подачи сырья для технологии изомеризации с рециклом по $n\text{-C}_5\text{-C}_6$ и малоразветвленным гексанам на каталитической системе $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

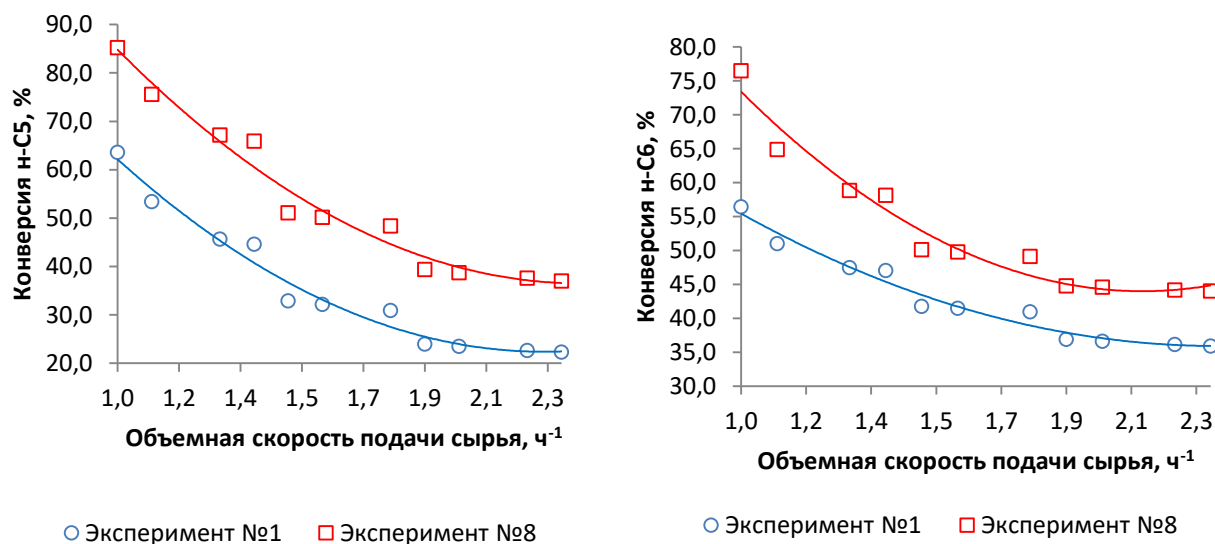


Рисунок 25 – Конверсия $n\text{-C}_5$ (А) и $n\text{-C}_6$ (Б) в зависимости от объемной скорости подачи сырья для технологии изомеризации с рециклом по $n\text{-C}_5\text{-C}_6$ и малоразветвленным гексанам на каталитической системе $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Результаты исследования влияния объемной скорости подачи сырья на процесс изомеризации легких бензиновых фракций для технологии «за проход» на каталитической системе $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ представлены на рисунках 26, 27.

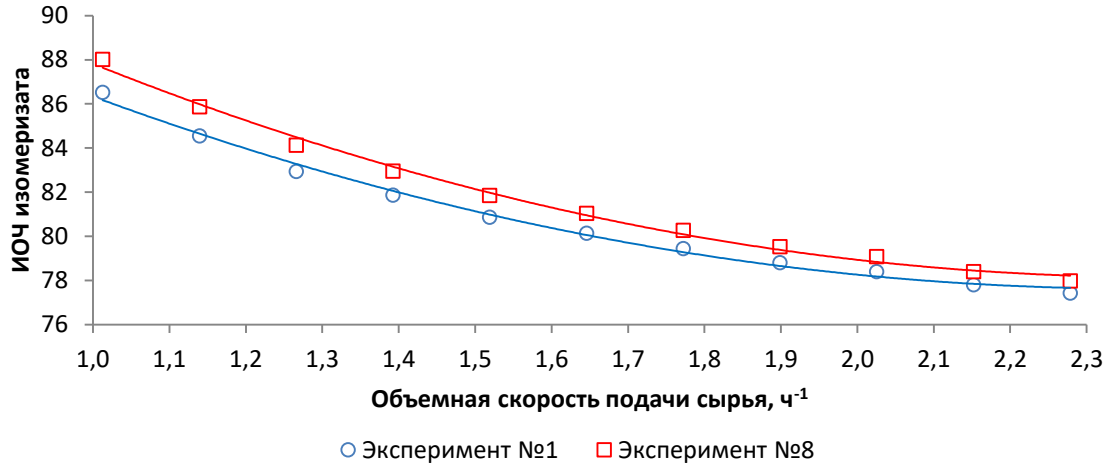
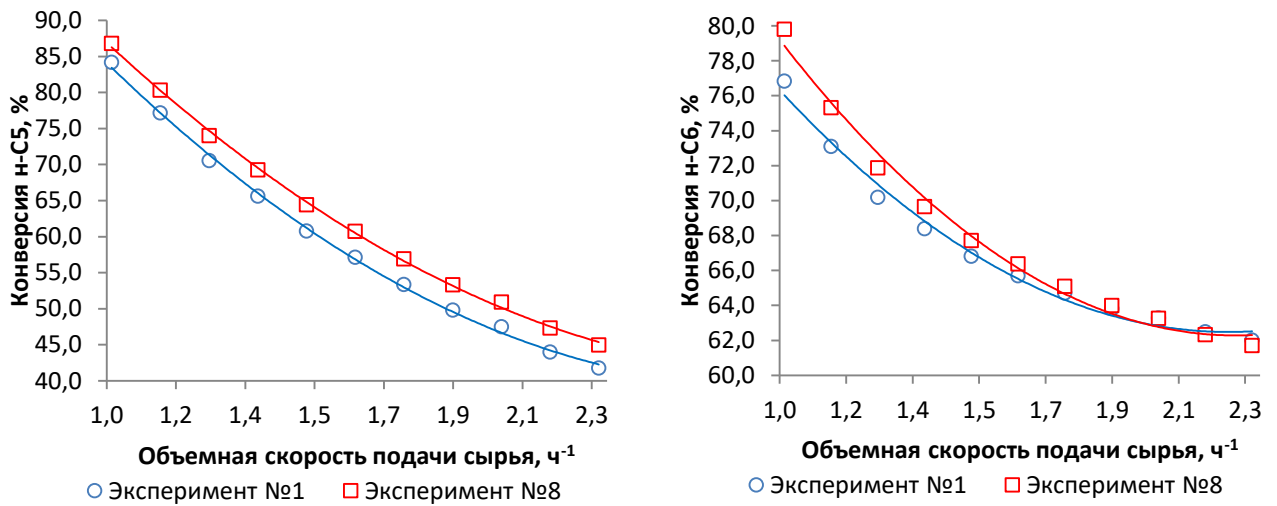


Рисунок 26 – ИОЧ изомеризата в зависимости от объемной скорости подачи сырья для технологии изомеризации «за проход» на каталитической системе $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$



А

Б

Рисунок 27 – Конверсия н-С₅ (А) и н-С₆ (Б) в зависимости от объемной скорости подачи сырья для технологии изомеризации «за проход» на каталитической системе $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Результаты исследования влияния объемной скорости подачи сырья на процесс изомеризации легких бензиновых фракций для технологии с рециклом по гексанам на каталитической системе Pt/Cl⁻/Al₂O₃ представлены на рисунках 28, 29.

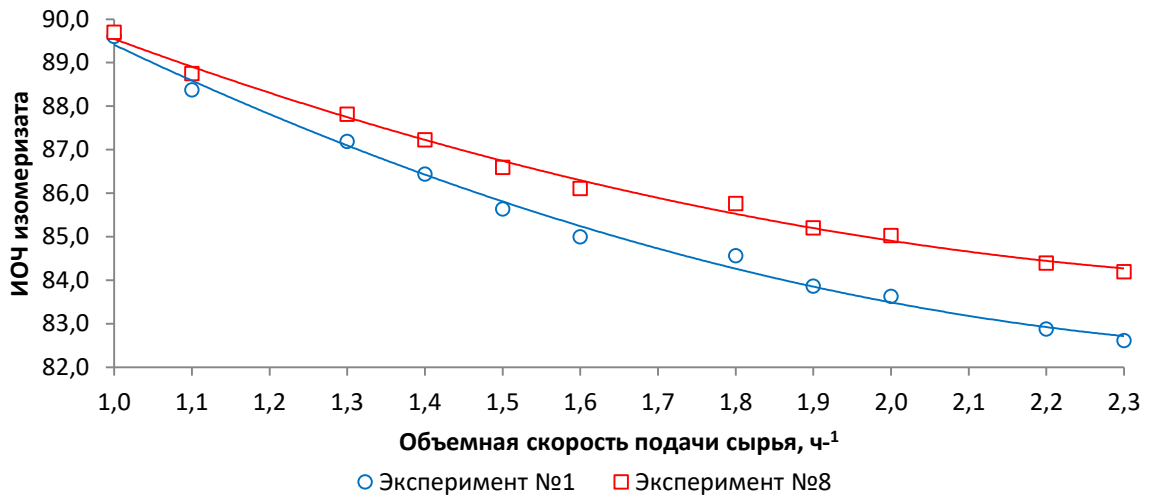


Рисунок 28 – ИОЧ изомеризата в зависимости от объемной скорости подачи сырья для технологии с рециклом по гексанам на каталитической системе Pt/Cl⁻/Al₂O₃

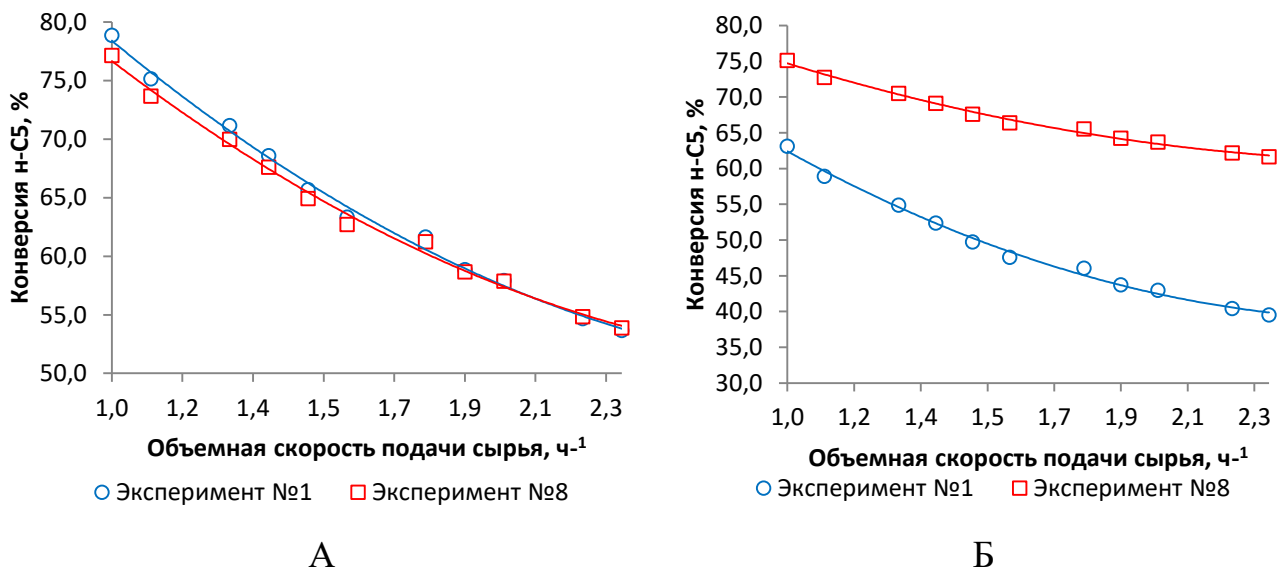


Рисунок 29 – Конверсия н-С₅ (А) и н-С₆ (Б) в зависимости от объемной скорости подачи сырья для технологии с рециклом по гексанам на каталитической системе Pt/Cl⁻/Al₂O₃

Обобщенные результаты исследования влияния объемной скорости подачи сырья на качество товарного изомеризата представлены на рисунках 30 - 32.

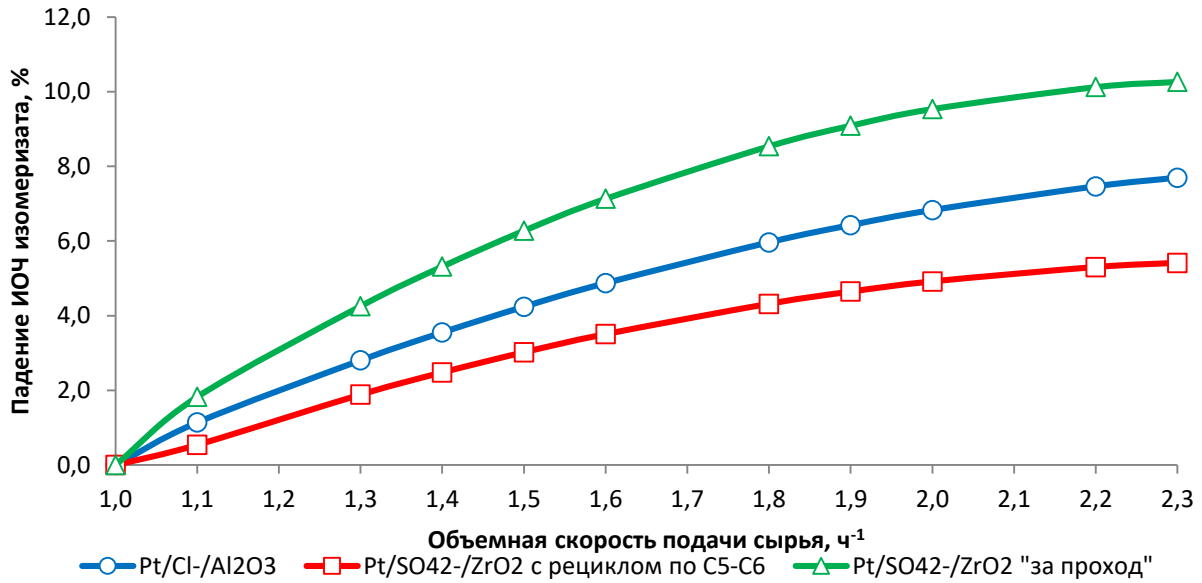


Рисунок 30 – Падение ИОЧ изомеризата в зависимости от объемной скорости подачи сырья реактора изомеризации

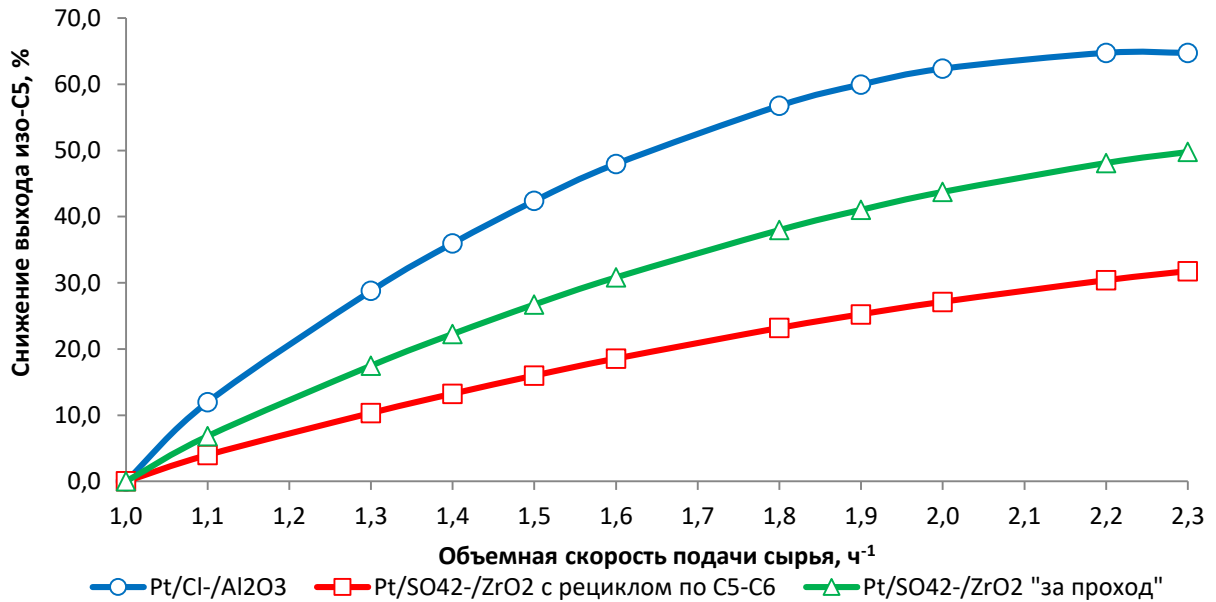


Рисунок 31 – Снижение выхода углеводородов изо-C₅ в зависимости от объемной скорости подачи сырья реактора изомеризации

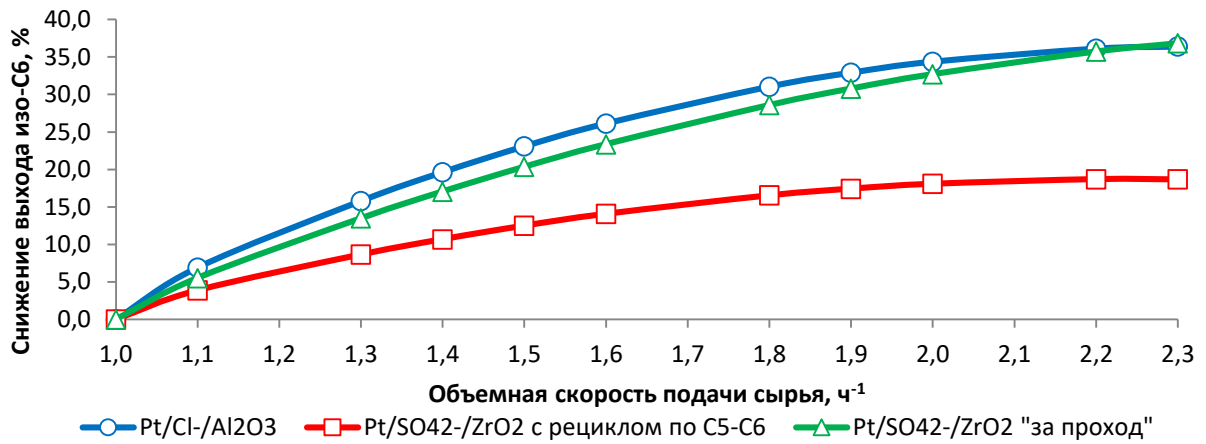


Рисунок 32 – Снижение выхода углеводородов изо-С₆ в зависимости от объемной скорости подачи сырья реактора изомеризации

По результатам исследований, представленным на рисунках 30- 32, наибольшим потенциалом в процессе изомеризации легких прямогонных бензиновых фракций обладает каталитическая система Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ в технологии с рециклом по н-С₅-С₆.

Для каждого типа каталитической системы и различных технологий изомеризации был рассчитан необходимый для достижения заданного ИОЧ изомеризата подъем температуры (рисунок 21).

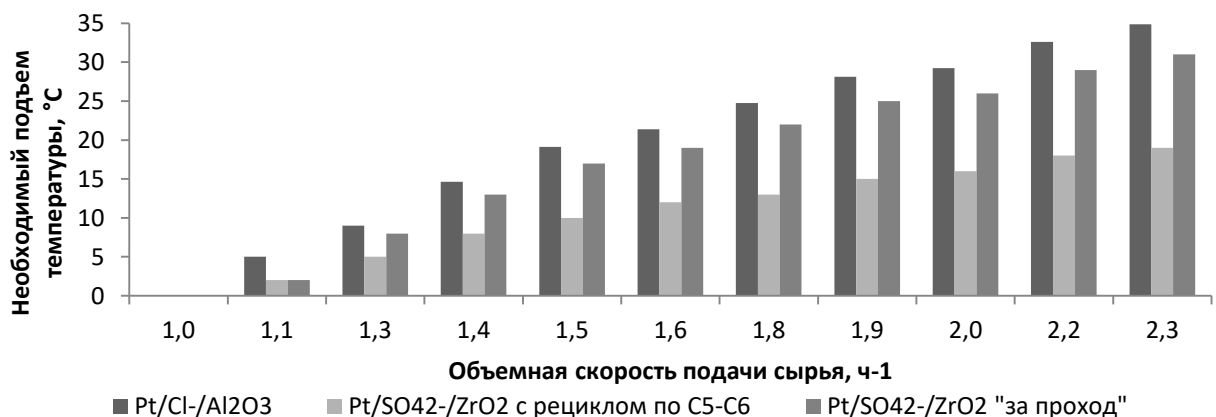


Рисунок 33 – Подъем температуры, необходимый для достижения заданного ИОЧ изомеризата в зависимости от объемной скорости подачи сырья в реактор изомеризации

В соответствии с результатами, представленными на рисунке 33, для каталитической системы $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ технологии изомеризации с рециклом по $n\text{-C}_5\text{-C}_6$ требуется минимальный подъем температуры для достижения заданного ИОЧ изомеризата, что объясняется его высокой изомеризирующей активностью.

Выводы по главе 4

1. При низких температурах процесс тормозит кинетический фактор, обусловленный низкими значениями констант скоростей изомеризации нормальных алканов. При высоких температурах проявляется термодинамический фактор торможения процесса: т.к. изомеризации нормальных парафинов благоприятствуют низкие температуры ввиду экзотермичности данного процесса. Область оптимальных температур в реакторах определяется технологическим режимом ведения процесса, составом перерабатываемого сырья, а также аппаратурным оформлением процесса. Высокое содержание в сырье нафтеновых и ароматических углеводородов приводит к торможению превращения нормальных алканов в изоалканы. Для сульфатированного катализатора оптимальная температура лежит в интервале 138-142 °С для сырья с низким содержанием нафтеновых и ароматических углеводородов, 145-147 °С для сырья с высоким содержанием нафтенов, 148-155 °С для сырья с высоким содержанием ароматических и нафтеновых углеводородов. Для хлорированного катализатора оптимальной температурой является 132-135 °С при переработке сырья с высоким содержанием $n\text{-C}_5$ и $n\text{-C}_6$, 138-142 °С для сырья с высоким содержанием нафтеновых углеводородов и 143-148 °С для сырья с высоким содержанием ароматических и нафтеновых углеводородов.
2. Содержание в составе перерабатываемого сырья процесса изомеризации таких компонентов как циклогексан и бензол приводит к ингибированию образования разветвленных изомеров $\text{C}_5 - \text{C}_6$. Влияние метилциклопентана

на процесс изомеризации пентан-гексановой фракции носит экстремальный характер ввиду обратимости реакции его превращения в циклогексан. Наличие ароматических углеводородов в составе перерабатываемого сырья процесса изомеризации приводит к дезактивации используемой каталитической системы ввиду отложения кокса на ее поверхности.

3. Повышение объемной скорости подачи сырья способствует увеличению производительности установки каталитической изомеризации углеводородного сырья, однако влечет за собой снижение степени превращения сырья и выхода целевых сильноразветвленных изомеров C_5 - C_6 за счет снижения времени контакта сырья с поверхностью катализатора.

ГЛАВА 5. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Переход отечественной нефтеперерабатывающей отрасли на выпуск моторных топлив, соответствующий высоким экологическим стандартам ЕВРО-5 требует реконструкции большинства действующих нефтеперерабатывающих предприятий. Одним из эффективных решений является строительство интегрированных комплексов производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов, обладающих как высокой детонационной стойкостью, так и низким содержанием бензола и серы в своем составе [1]. Однако, внедрение таких комплексов в структуру действующего нефтеперерабатывающего предприятия влечет за собой ряд сложных технологических проблем, таких как обеспечение заданного качества и количества сырья, поддержание оптимальной активности применяемых катализаторов, а также обеспечение оптимальных режимов работы каждого блока комплекса с учетом энерго- и ресурсоэффективности производства [2-17]. Экономическая эффективность от снижения содержания балластных компонентов в целевых фракциях этих установок становится заметной при анализе продуктов вторичной переработки. Проблема усложняется постоянно изменяющимся углеводородным составом перерабатываемого сырья на установках по первичной переработке нефти, что делает необходимым корректировку технологических режимов ректификации. Решение подобных комплексных химико-технологических задач наиболее эффективно можно выполнить, используя прогностические математические модели, построенные на основе физико-химических и макрокинетических закономерностей промышленных процессов производства бензинов.

5.1 Повышение октанового числа изомеризата снижением доли изопентана в сырьевом потоке.

Сопряженная химико-технологическая система: колонна стабилизации прямогонной бензиновой фракции – установка каталитической изомеризации легкой бензиновой фракции представлена на рисунке 34.

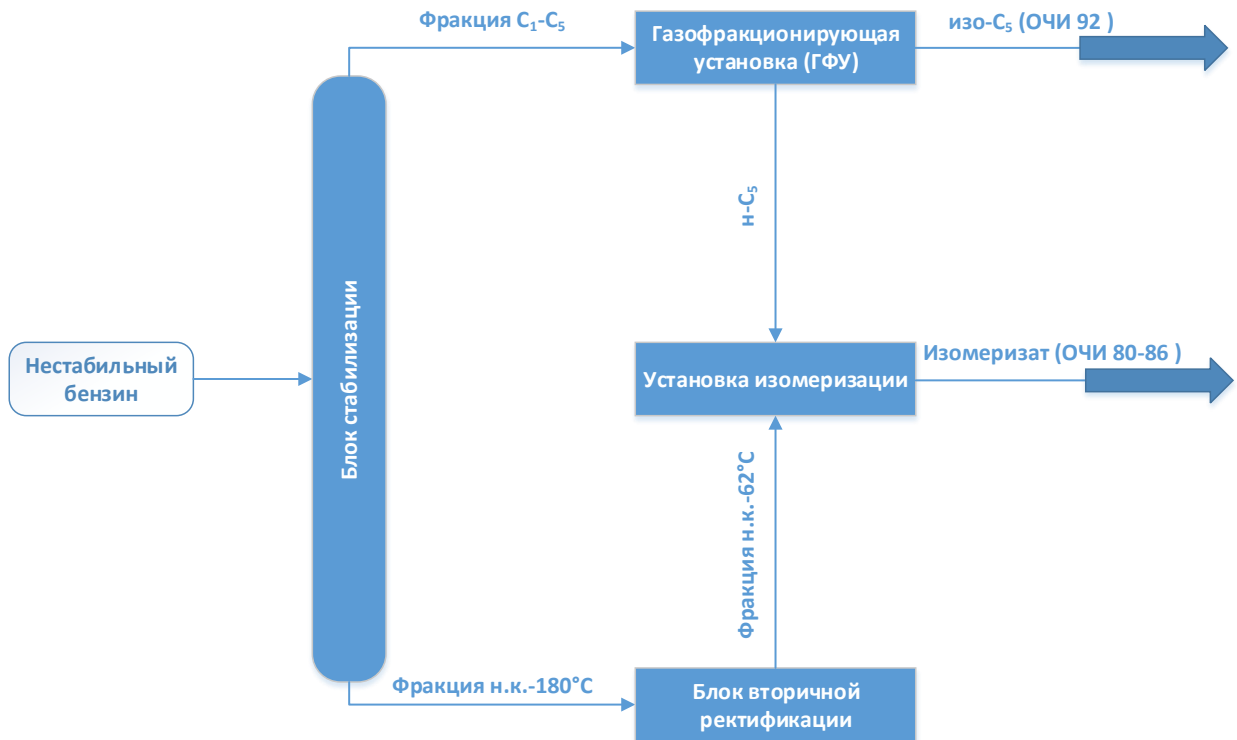


Рисунок 34 – Блок-схема сопряженной системы колонна стабилизации – установка изомеризации

Углеводородный состав нестабильного бензина - сырья колонны стабилизации прямогонной бензиновой фракции, определенный методом газожидкостной хроматографии представлен в таблице 32.

Назначение колонны-стабилизатора заключается в отделении легких углеводородов C₁-C₄ и, в том числе изо-C₅ для предотвращения его дальнейшего попадания в состав фракции НК-62 °С – сырья процесса изомеризации легкой бензиновой фракции.

Таблица 32 – Углеводородный состав нестабильного бензина

Компонент	Углеводородный состав, % мас.									
	парафиновые		изопарафиновые		олефиновые		нафтеновые		ароматические	
	Эксперимент №									
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
C ₁	0,09	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂	0,32	0,38	-	-	0,00	0,00	-	-	-	-
C ₃	0,00	0,00	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
C ₄	1,55	1,57	2,55	2,67	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
C ₅	6,05	7,53	5,17	5,22	4,03	4,71	0,07	0,09	-	-
C ₆	0,01	0,02	4,02	4,99	1,99	2,55	0,04	0,04	0,02	0,02
C ₇	0,02	0,03	14,76	17,58	1,63	1,86	8,76	10,36	0,05	0,04
C ₈	1,61	1,67	3,42	3,32	4,09	3,34	14,12	13,60	3,09	2,20
C ₉₊	1,11	0,82	5,36	3,79	2,85	2,40	2,95	1,61	9,88	7,24
Сумма	10,76	12,11	35,28	37,58	14,59	14,86	25,95	25,70	13,04	9,50

Расчет колонны-стабилизатора был выполнен в среде Aspen HYSYS. Исходными данными для расчета являются составы входных потоков, технологические параметры процесса ректификации (давление, температура, загрузка по сырью), а также конструктивные параметры колонны – стабилизатора. Спецификации колонны-стабилизатора:

Загрузка по сырью, м ³ /ч.	177,32
Температура входа, °С.	156,46
Температура верха колонны, °С.	63,02
Температура в емкости орошения, °С.	46,00
Температура низа колонны, °С.	158,00
Расход рефлюкса, м ³ /ч.	16,00
Расход жирного газа, м ³ /ч (при н.у.).	2166,34
Давление верха колонны, кгс/см ²	9,38

Зависимость парового и флегмового чисел от режимов работы ректификационной колонны К-8 представлена на рисунке 35.

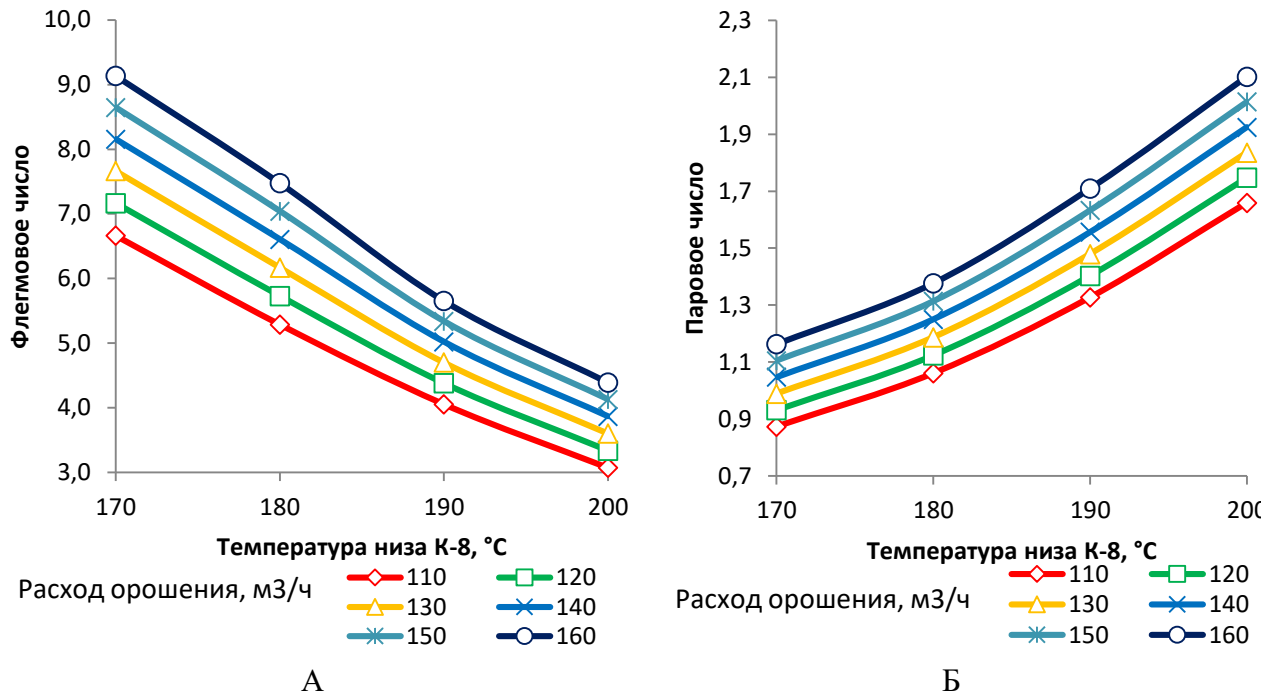


Рисунок 35 – Флегмовое (А) и паровое (Б) числа в зависимости от параметров работы колонны-стабилизатора

Расхождение расчетного и действительного составов фракции НК-180 °C представлено в таблице 33.

Таблица 33 – Результаты расчета углеводородного состава фракции НК-180 °C (состав №1)

Компонент	Углеводородный состав, % мас.									
	парафиновые		изопарафиновые		олефиновые		нафтеновые		Ароматические	
	Расчет	Факт	Расчет	Факт	Расчет	Факт	Расчет	Факт	Расчет	Факт
C ₁	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂	0,00	0,00	-	-	0,00	0,00	-	-	-	-
C ₃	0,00	0,00	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
C ₄	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
C ₅	6,66	6,61	0,61	1,21	4,43	4,40	0,08	0,08	-	-
C ₆	0,01	0,01	4,43	4,40	2,19	2,18	0,04	0,04	0,02	0,02
C ₇	0,02	0,02	16,24	16,14	1,79	1,78	9,64	9,58	0,06	0,05
C ₈	1,77	1,76	3,76	3,74	4,50	4,47	15,52	15,44	3,41	3,38
C ₉₊	1,21	1,21	5,90	5,86	3,14	3,11	3,26	3,23	10,88	10,81
Сумма	9,69	9,64	30,94	31,36	16,05	15,94	28,54	28,37	14,37	14,26

Таким образом, отклонение расчетных значений от фактических суммарно по группам углеводородов не превышает 1 %, что говорит о возможности использования данной модели для проведения дальнейших исследований.

Для поддержания стабильно высокого выхода и качества продукта необходимо максимально использовать ресурс по сырью процесса изомеризации, по возможности, при сохранении наиболее мягких условий эксплуатации катализатора. Повышение ресурсоэффективности процесса изомеризации легких бензиновых фракций зависит от оптимальной работы колонн блока стабилизации и вторичной ректификации бензинов установок по первичной переработке нефти, определяющих качество сырья, перерабатываемого на установке изомеризации.

В работе были проведены исследования влияния технологических режимов колонны-стабилизатора на состав сырья установки каталитической изомеризации легкой бензиновой фракции НК-62 °С. Варьируемые параметры: температура низа 170-200 °С, расход орошения 110-160 м³/ч. Результаты исследования влияния технологических режимов работы колонны-стабилизатора на углеводородный состав фракции НК-62 °С представлены на рисунках 36, 37.

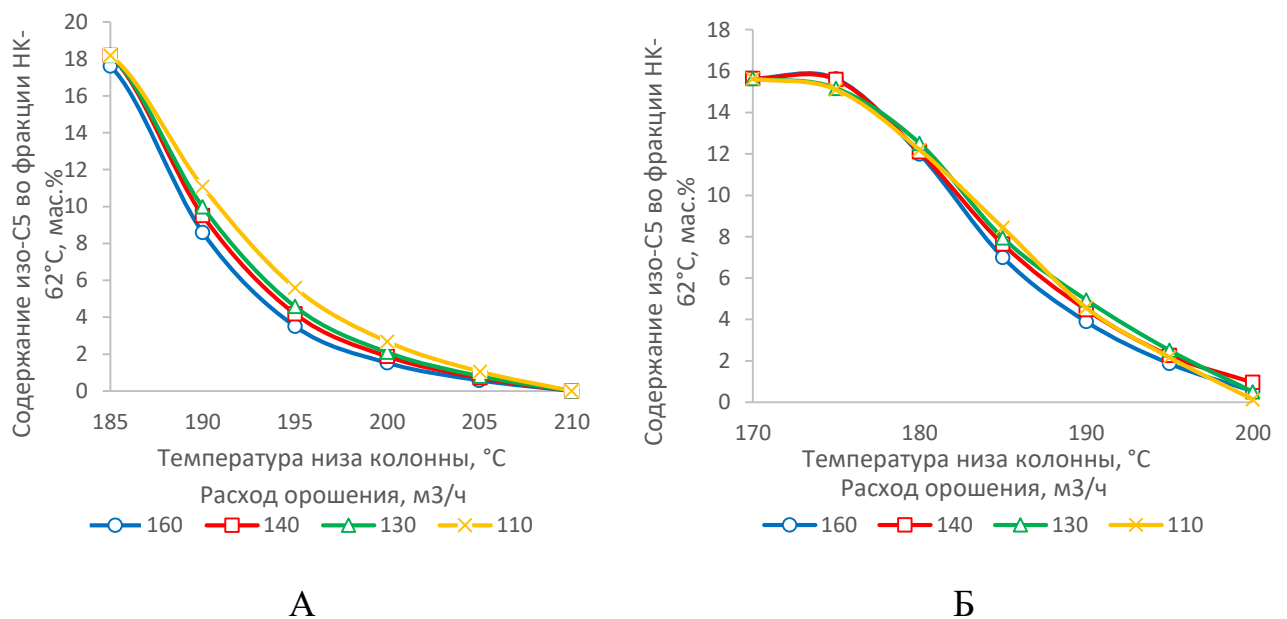


Рисунок 36 – Содержание изопентана в составе фракции НК-62 °С

А – состав №1 Б – состав №8

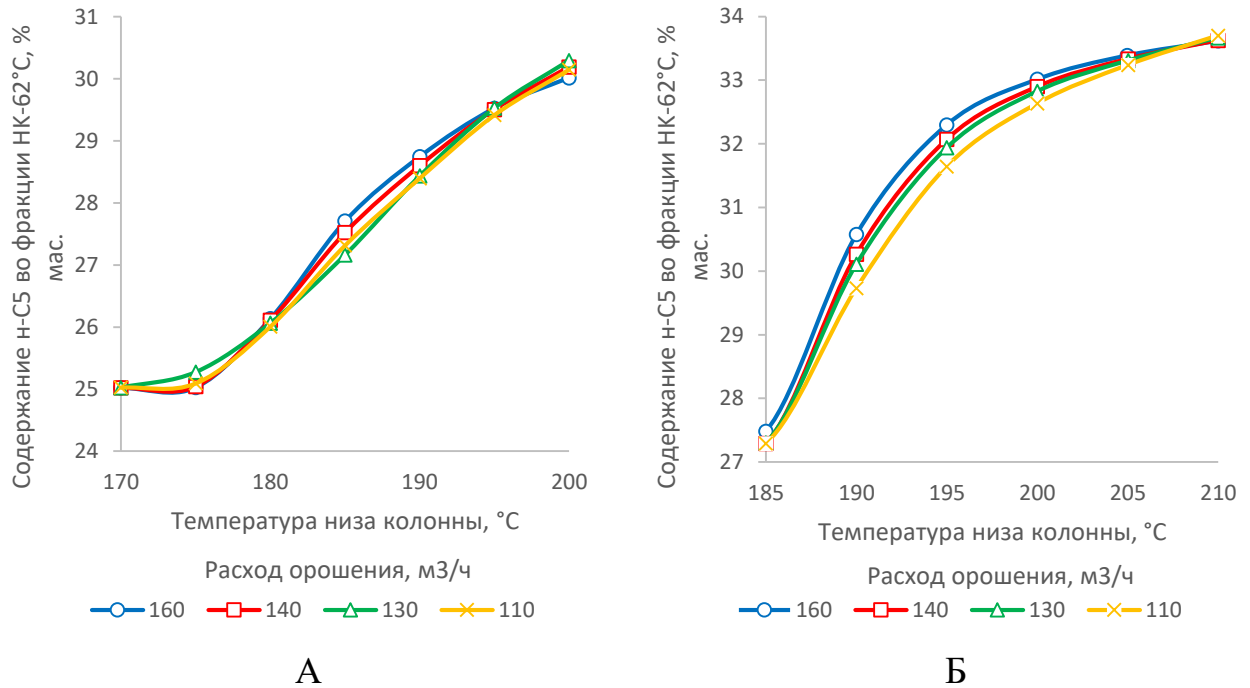


Рисунок 37 – Содержание n-пентана в составе фракции НК-62 °С

А – состав №1 Б – состав №8

Расчет процесса изомеризации проводился с использованием компьютерной моделирующей системы «Izomer» при постоянных технологических параметрах:

Загрузка, м ³ /ч.	90
Температура входа в реактор P2, °С.	137
Температура входа в реактор P3, °С.	148
Температура входа в реактор P4, °С.	158
Давление входа в P2, кгс/см ²	30

В соответствии с результатами, представленными на рисунках. 36, 37 с увеличением температуры низа и расхода орошения колонны-стабилизатора доля изопентана, являющегося балластным компонентом в сырье процесса изомеризации снижается при одновременном увеличении доли n-пентана. При этом степень превращения по n-пентану увеличивается с 57,51 % до 68,75 % за счет смещения равновесия химической реакции $n-C_5H_{12} \rightleftharpoons i-C_5H_{12}$ в сторону образования продукта (рисунки 38, 39).

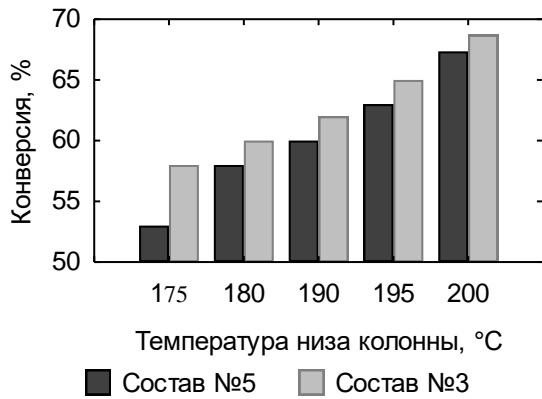


Рисунок 38 – Конверсия н-пенатана в зависимости от режима работы колонны-стабилизатора (расход орошения 160 м³/ч)

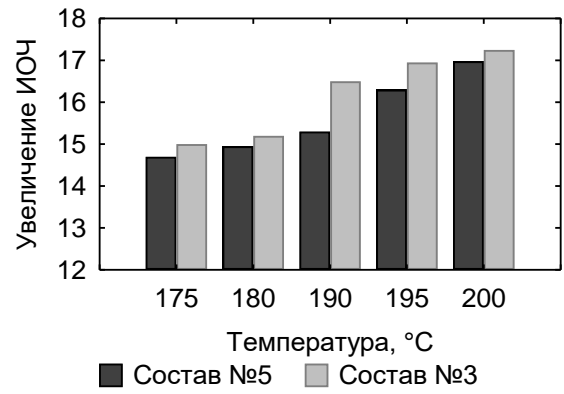
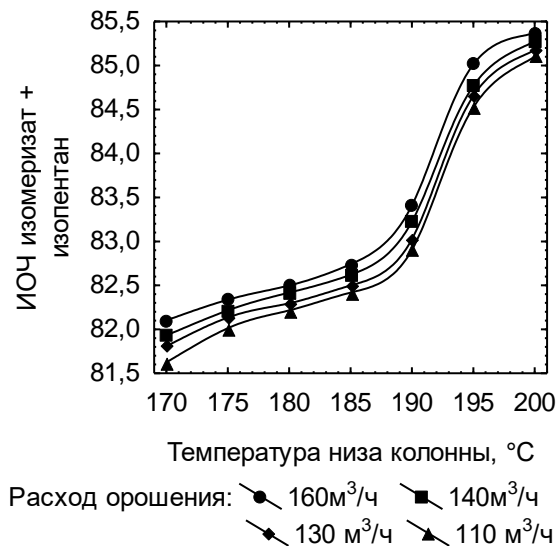
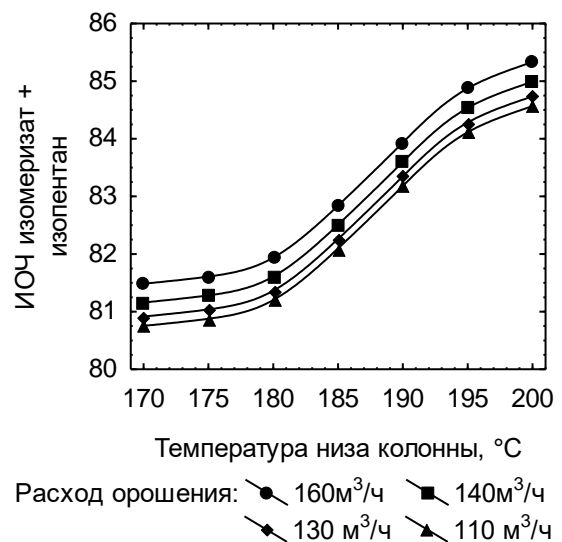


Рисунок 39 – Увеличение ИОЧ в зависимости от режима работы колонны-стабилизатора (расход орошения 160 м³/ч)

Оптимизация работы колонны-стабилизатора приводит к увеличению загрузки по сырью газофракционирующей установки (ГФУ). При этом увеличивается выход изопентана как высокооктанового компонента автомобильных бензинов и, следовательно, увеличивается суммарное ИОЧ смеси изомеризата и изопентана. Результаты расчетов для технологии изомеризации «за проход», а также с рециклом по гексанам представлены на рисунках 40, 41.



А



Б

Рисунок 40 – Повышение суммарного ИОЧ (изомеризат + изопентан) в (технология «за проход»): А – состав №1 Б – состав №8

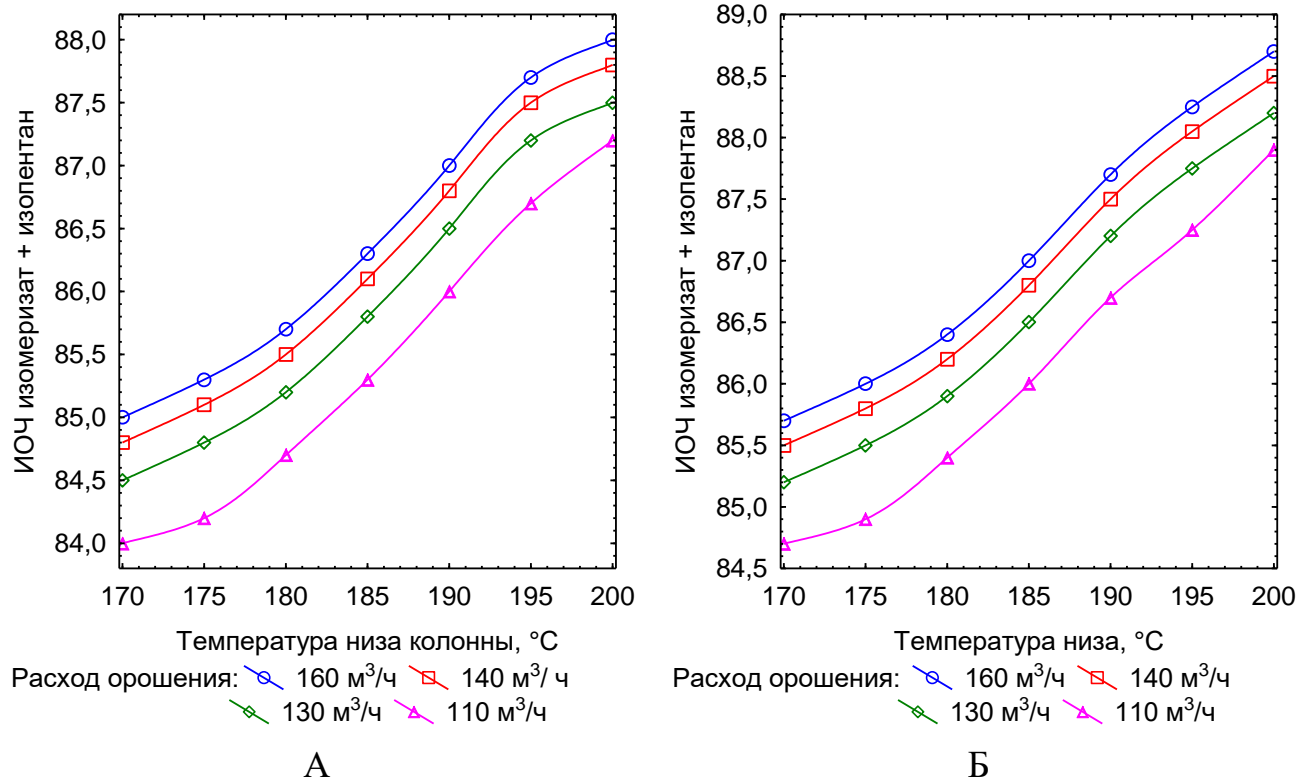


Рисунок 41 – Прирост суммарного ИОЧ (изомеризат + изопентан) в октано-тоннах (технология с рециклом по гексанам):

А – состав №1 Б – состав №8

Таким образом, в соответствии с результатами проведенных расчетов, при увеличении степени извлечения изопентана в колонне-стабилизаторе повышается эффективность работы установки изомеризации пентан-гексановой фракции, а также увеличивается общий запас в октано-тоннах потоков изомеризата и изопентана.

5.2 Анализ эффективности эксплуатации катализаторов процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций с использованием предложенной модели

Увеличение детонационной стойкости легких прямогонных бензиновых фракций (углеводородов C_5-C_6) до 90-95 пунктов по исследовательскому методу, подвергая ее каталитической изомеризации является одним из наиболее эффективных решений актуальной на сегодняшний день научно-производственной

задачи повышения общего октанового числа бензинового пула отечественных нефтеперерабатывающих предприятий с одновременным соблюдением строгих экологических европейских стандартов на производство автомобильного топлива. Кроме того, важной научно-прикладной задачей является определение оптимальной технологии процесса каталитической изомеризации прямогонных бензинов с учетом индивидуальных особенностей каждого отдельного нефтеперерабатывающего производства.

Вместе с тем, возникает целый набор сложных многокритериальных задач, а именно, обеспечение требуемого качества и количества сырья и продукта, сохранение активности используемых катализаторов на оптимальном уровне, а также создание оптимальных режимов работы технологического оборудования на каждой стадии производства с целью обеспечения его энерго- и ресурсоэффективности.

В данной работе проведена оценка эффективности сульфатированного и хлорированного катализаторов с использованием метода математического моделирования. Технологические параметры процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций представлены в таблице 34.

Катализаторы на основе хлорированного оксида алюминия при длительной эксплуатации теряют галоген, в результате чего их активность снижается. При этом необходима щелочная промывка органического хлора в специальных скрубберах. Хлорированные катализаторы не регенерируются, а срок их службы 3-5 лет.

С использованием математической модели процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций были проведены исследования динамики снижения активности каталитических систем $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ в реализации технологической схемы «за проход» и с рециклом по непревращённым пентанам и гексанам, а также $\text{Pt}/\text{Cl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в схеме с рециклом по малоразветвлённым гексанам. Результаты исследований представлены на рисунок 42, 43.

Таблица 34 – Технологические параметры процесса изомеризации

Параметры	Каталитическая система Pt/SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂		Каталитическая система Pt/Cl/Al ₂ O ₃
	Схема "за проход"	Схема с рециклами по непревращённым пентанам и гексанам	Схема с рециклом по малоразветвлённым гексанам
Температура, °С	120–160	120–160	120–180
Давление, МПа	2,5–2,8	2,5–2,8	3,0–4,0
Объемная скорость, ч ⁻¹	2,5-3,5	2,5-3,5	1,5
Молярное соотношение H ₂ :СН	(1,5–2,5):1	(1,5–2,5):1	(0,3–0,5):1
Компрессор	Необходим	Необходим	Отсутствует
Подача хлора и щелочная очистка	Отсутствует	Отсутствует	Необходима
Осушка сырья	Отсутствует	Отсутствует	Необходима
Межрегенерационный период	2-3 года, с предгидроочисткой (9 лет)*	2-3 года, с предгидроочисткой	Способен к регенерации
Октановое число (ИОЧ), пункты	80-82	91-92	88

*По данным ООО «Кинэф», ОАО «Газпромнефть ОНПЗ», ОАО «Роснефть-Комсомольский НПЗ»

Катализатор промышленного процесса изомеризации (рисунок. 42, а) эксплуатируется в течение 11 лет, объём переработанного сырья составляет 129,2 тыс. т сырья на тонну катализатора. Активность данного катализатора составляет 60 % от активности свежего катализатора, что для такого объёма переработанного сырья говорит о его низкой дезактивации и режиме работы установки изомеризации близком к оптимальному.

Для каталитической системы Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ установки с двумя рециклами по непревращённым пентанам и гексанам (см. рисунок 42, б) объём переработанного сырья составляет 22,31 тыс. т сырья на тонну катализатора, при этом активность катализатора поддерживается на высоком уровне и составляет 90 % от активности свежего катализатора. При этом на динамику снижения активности катализатора кроме технологического режима его эксплуатации также оказывает влияние доля ароматических углеводородов и углеводородов C₈₊, присутствующих в составе перерабатываемого сырья (таблица 35).

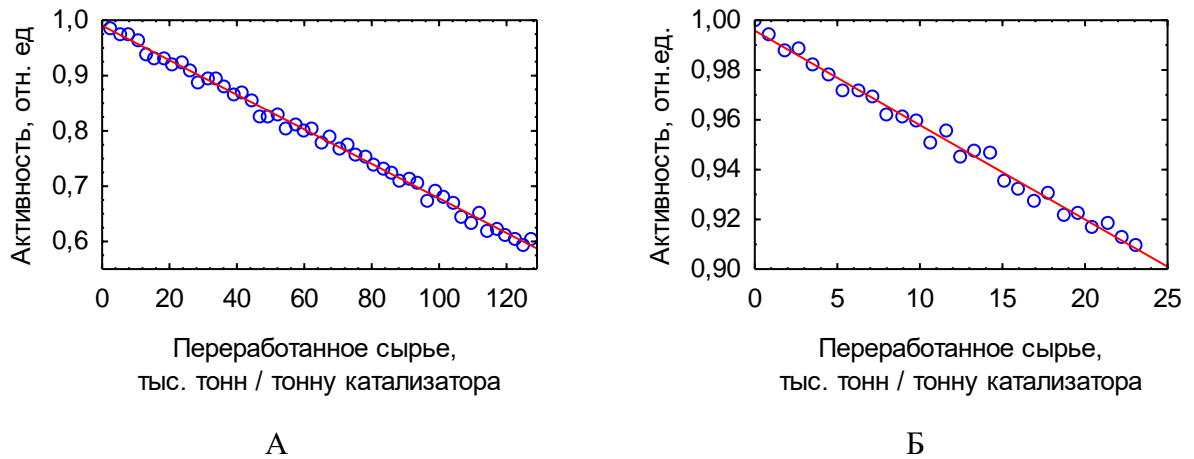


Рисунок 42 – Динамика снижения активности катализатора $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$:
 А – схема «за проход»; Б – схема с рециклами по непревращённым пентанам и гексанам

Таким образом, в соответствии с данными, представленными в таблице 35, на установке изомеризации «за проход» за весь период работы переработано 2,1 тыс. тонн ароматических углеводородов и 0,62 тыс. тонн углеводородов C_{8+} на тонну катализатора в сравнении с 1,2 тыс. тонн ароматических и 0,15 тыс. тонн C_{8+} углеводородов для технологии изомеризации с рециклами по C_5 и C_6 . Этот факт косвенно объясняет более резкую динамику снижения активности катализатора изомеризации для технологии «за проход» (рисунок 42).

Таблица 35 – Групповой состав перерабатываемого сырья на установках изомеризации по технологии «за проход» и с рециклами по C_5 и C_6

Технология изомеризации «за проход»				
Дата	Содержание углеводородов, % мас.			
	парафиновых	нафтеновых	ароматических	C_{8+}
01.05.2006	85,81	12,20	1,37	0,61
03.04.2014	84,09	14,46	1,30	0,14
23.11.2016	90,17	7,88	1,15	1,27
Технология с рециклами по C_5 и C_6				
Дата	Содержание углеводородов, % мас.			
	парафиновых	нафтеновых	ароматических	C_{8+}
01.05.2010	86,65	12,32	0,93	0,10
18.01.2014	91,00	7,95	0,82	0,23
08.11.2016	84,66	14,56	0,73	0,05

Активность катализатора $\text{Pt}/\text{Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 75 % от активности свежего катализатора при объёме переработанного сырья 33,88 тыс. т сырья на тонну катализатора. В сравнении с системами $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ при сопоставимом объёме переработанного сырья активность хлорированного катализатора ниже, носит прерывистый характер, что связано с неравномерной подачей хлорорганических соединений.

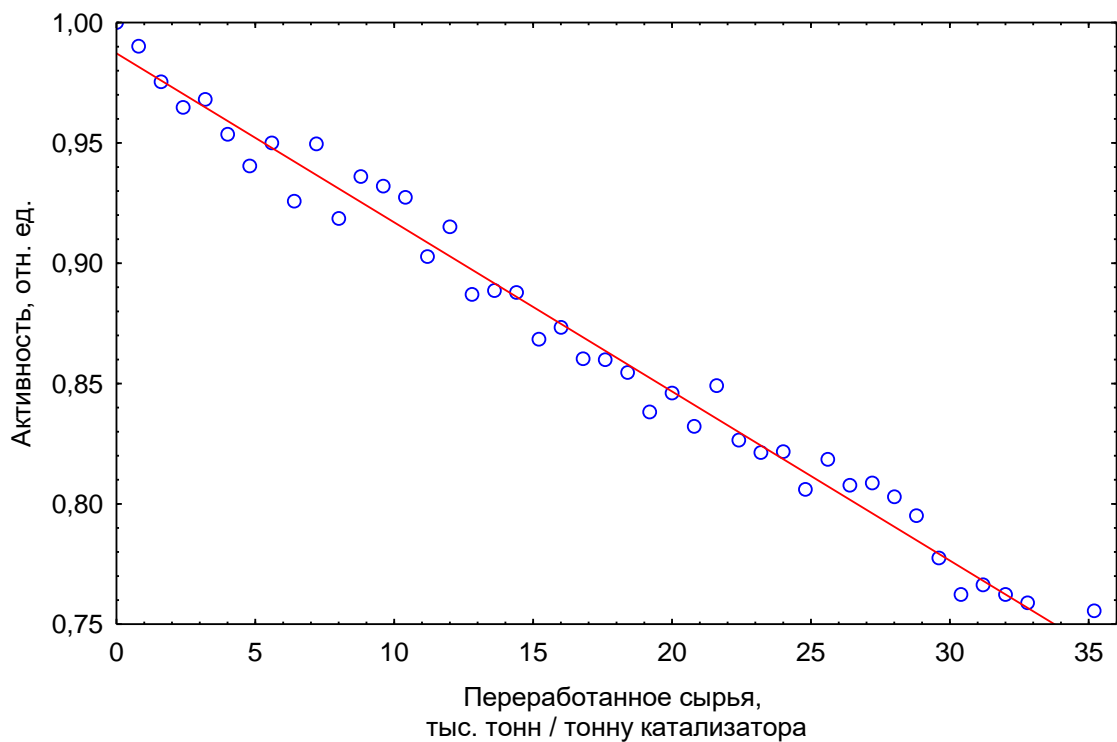


Рисунок 43 – Динамика снижения активности катализатора $\text{Pt}/\text{Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$, схема процесса изомеризации с рециклом по малоразветвлённым гексанам

Исследование кинетических параметров целевых реакций процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций для хлорированного и сульфатированного катализатора представлены в таблице 36.

Как видно, константы скорости основных реакций процесса изомеризации для сульфатированного катализатора приняты за единицу, константы скоростей для хлорированного катализатора представлены как доля от единицы. Таким образом, целевые реакции процесса изомеризации быстрее протекают на сульфатированном катализаторе.

Таблица 36 – Сравнение кинетических параметров основных реакций процесса каталитической изомеризации

Реакции	Константа скорости, отн. ед.	
	Pt/SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	Pt/Cl/Al ₂ O ₃
$n-C_5H_{12} \rightleftharpoons i-C_5H_{12}$	1	0,31
$n-C_6H_{14} \rightleftharpoons CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$	1	0,47
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$	1	0,16
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	1	1,72
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$	1	0,85

Составы изомеризата для различных технологий процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций представлены в таблице 37.

Таблица 37 – Расчетные составы изомеризата (% мас.)

Компоненты	Технология процесса изомеризации		
	Система Pt/SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂		Система Pt/Cl/Al ₂ O ₃
	«За проход»	С рециклом по н-С ₅ и С ₆	С рециклом по непревращённым С ₆
nC ₄	0,16	0,42	0,44
iC ₄	0,13	0,00	0,06
nC ₅	14,14	0,00	11,56
iC ₅	32,97	2,32	30,96
nC ₆	5,94	6,86	0,54
2MC ₅	14,94	0,00	5,24
3MC ₅	7,60	9,86	0,76
22MC ₄	11,59	61,69	36,40
23MC ₄	4,36	14,89	5,24
nC ₇	0,04	0,13	0,00
2MC ₆	1,24	1,74	0,00
3MC ₆	1,00	1,50	0,00
23MC ₅	0,20	0,40	0,00
223MC ₄	0,04	0,10	0,00
nC ₈	1,77	0,00	0,00
CC ₅	0,83	0,00	9,18
MCC ₅	1,05	0,00	0,40
ИОЧ изомеризата	80,20	91,50	83,50

Оценка эффективности различных технологических схем процесса изомеризации легкой бензиновой фракции была произведена с использованием компьютерной моделирующей системы. Расчеты проводились на промышленном сырье - фракции НК-62 °С, состав которой был определен методом газожидкостной хроматографии (таблица 38).

Таблица 38 – Исходные составы сырья процесса изомеризации

Компоненты	Содержание, % мас.							
	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5	Состав 6	Состав 7	Состав 8
nC ₄	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
iC ₅	11,82	11,79	10,19	11,18	11,36	10,59	8,29	9,09
nC ₅	33,29	32,31	31,95	31,65	29,15	32,86	33,13	34,57
22MC ₄	0,34	0,29	0,34	0,31	0,39	0,52	0,46	0,39
CC ₅	3,57	3,79	3,50	3,67	3,67	3,38	3,54	3,92
23MC ₄	1,91	1,92	2,01	1,91	1,64	1,88	1,86	1,85
2MC ₅	14,77	15,10	15,00	14,91	14,42	14,63	14,81	14,95
3MC ₅	8,62	8,75	8,86	8,72	8,35	8,65	8,70	8,72
nC ₆	16,70	17,52	18,18	18,02	18,95	17,91	17,91	17,60
MCC ₅	5,89	6,25	6,60	6,64	7,41	6,05	6,37	6,16
24MC ₅	0,13	0,06	0,15	0,12	0,23	0,11	0,24	0,09
33MC ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
CC ₆	1,32	0,72	1,58	1,37	2,39	1,24	2,34	1,01
Benzene	1,58	1,46	1,56	1,45	1,83	2,15	1,97	1,62
2MC ₆	0,02	0,01	0,04	0,02	0,13	0,02	0,22	0,02
3MC ₆	0,01	0,01	0,02	0,01	0,06	0,01	0,11	0,01
23MC ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00
223MC ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00

Применение катализаторов на основе сульфатированного оксида циркония в промышленном процессе изомеризации лёгких бензиновых фракций, реализованном в технологической схеме с рециклом по непревращённым пентанам и малоразветвлённым гексанам позволяет вырабатывать товарный изомеризат с

ИОЧ на 10-12 пунктов выше в сравнении с традиционной схемой процесса изомеризации «за проход» и на 8-9 пунктов выше в сравнении с катализатором на основе хлорированного оксида алюминия в схеме с рециклом по непревращённым гексанам (рисунок 44).

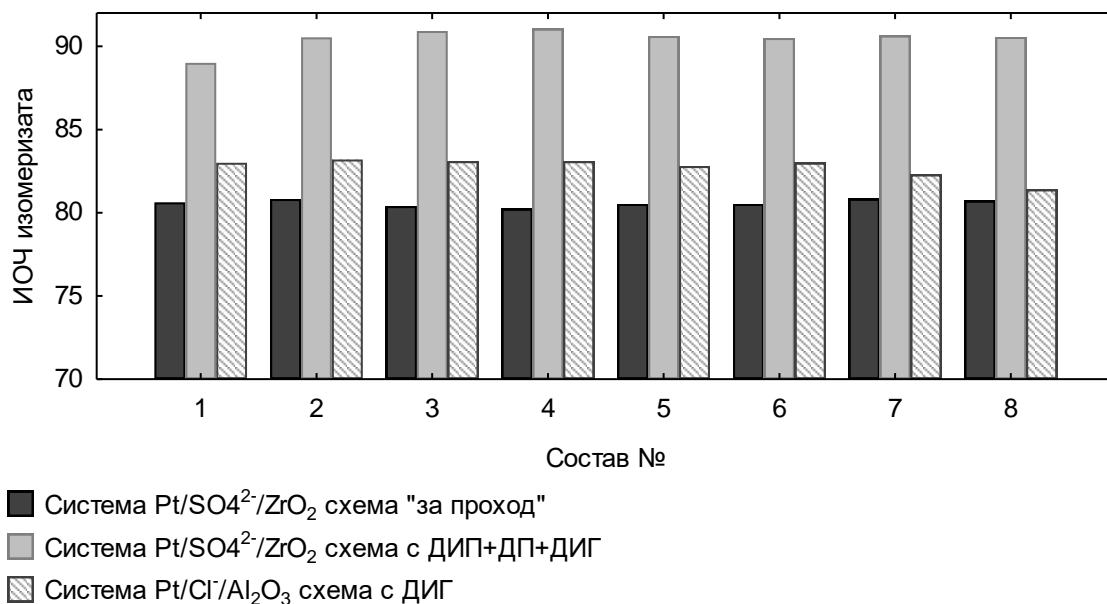


Рисунок 44 – ИОЧ изомеризата в зависимости от типа катализатора и структуры технологической схемы

Применение схемы с двумя рециклами и деизопентанизацией позволяет увеличить степень конверсии парафинов C₆ в разветвлённые диметилбутаны, что повышает ИОЧ получаемого продукта на 10-12 пунктов.

Таким образом, с использованием метода математического моделирования были исследованы различные виды каталитических систем процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций.

По результатам проведённых исследований катализаторы на основе ZrO₂/SO₄²⁻ сохраняют высокий уровень активности и стабильности в течение всего межрегенерационного цикла, тогда как катализаторы на основе Pt/Cl⁻/Al₂O₃ быстрее теряют свою активность.

Схема процесса изомеризации с рециклом по непревращённым углеводородам C₅ и C₆ предполагает значительные капитальные и

эксплуатационные затраты, однако, её применение позволит добиться прироста ИОЧ изомеризата в 10-12 пунктов. В условиях отсутствия на предприятии высокооктановых неароматических компонентов схема процесса изомеризации с двумя рециклами является экономически обоснованной и окупает затраты на её эксплуатацию в течение 2-3 лет.

Выводы по главе 5

1. Присутствие в значительных количествах изопентана в сырье процесса изомеризации легких бензиновых фракций приводит к смещению равновесия реакции $n - C_5H_{12} \rightleftharpoons i - C_5H_{12}$ в сторону образования исходных веществ и снижает эффективность использования ресурса катализатора изомеризации.
2. Оптимизация работы установок ректификации широкой бензиновой фракции позволяет снизить содержание балластного изопентана в составе сырья процесса изомеризации, что позволит повысить октано-тонны общего пула предприятия. Таким образом, при оптимальных параметрах работы колонны стабилизации прямогонной бензиновой фракции: расход орошения 160 м³/ч, температура низа колонны 195 °С, степень превращения по н-С₅ увеличивается с 62,94 до 64,44, а по н-С₆ с 69,82 до 71,31 %. При этом увеличивается выход изопентана как высокооктанового компонента автомобильных бензинов и, следовательно, увеличивается суммарное ИОЧ смеси изомеризата и изопентана.
3. Катализаторы на основе сульфатированного оксида циркония сохраняют высокую активность и стабильность в течение всего рабочего цикла, в то время как каталитические системы на основе Pt/Cl⁻/Al₂O₃ быстрее теряют свою активность. Схема процесса изомеризации с рециклом по непревращённым углеводородам С₅ и С₆ предполагает значительные капитальные и эксплуатационные затраты, однако, её применение позволит добиться прироста ИОЧ изомеризата в 10-12 пунктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совершенствование процесса каталитической изомеризации прямогонных бензиновых фракций с использованием прогностических моделей промышленных аппаратов, разработанных на основе комбинирования вычислительного и промышленного эксперимента, с учетом термодинамических и кинетических закономерностей промышленного процесса, позволяет решить несколько научно-технологических задач производства компонентов автомобильных бензинов.

Во-первых, оптимальный технологический режим при производстве изомеризата позволяет достичь необходимой конверсии сырья при минимизации скоростей побочных реакций газообразования и отложения кокса, сохраняя ресурс используемого катализатора.

Во-вторых, снижение концентрации изопентана в составе перерабатываемого сырья процесса каталитической изомеризации повышением четкости разделения в процессе ректификации широкой бензиновой фракции оптимизацией работы колонных аппаратов позволяет повысить степень превращения нормальных алканов в разветвленные изомеры за счет смещения равновесия реакций в сторону образования продуктов.

В-третьих, направление пентановой фракции на переработку в процессе четкой ректификации позволяет увеличить ресурс сырья процесса каталитической изомеризации за счет возврата дополнительного количества н-пентана, а также повышает октановое число общего бензинового пула нефтеперерабатывающего предприятия, позволяя снизить себестоимость производства товарных автомобильных бензинов за счет снижения степени вовлечения дорогостоящих высокооктановых потоков.

Таким образом, обеспечение оптимального температурного режима процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций позволяет достичь максимальной степени превращения (60-63 %) нормальных алканов в разветвленные изомеры. Увеличению степени превращения по н-С₅ с 62,9 до 64,4, а по н-С₆ с 69,8 до 71,3 % также способствует проведение процесса ректификации

широкой бензиновой фракции в оптимальных интервалах по технологическим параметрам: расход орошения 155-165 м³/ч температура низа колонны 185-195 °С (в зависимости от углеводородного состава перерабатываемого сырья), при которых достигается снижение концентрации изопентана в составе сырья стадии каталитической изомеризации.

ВЫВОДЫ

1. Предложена формализованная схема химических превращений углеводородов в процессе каталитической изомеризации прямогонных бензиновых фракций, включающая как индивидуальные компоненты C_5 - C_7 , так и их группы, объединенные на основе близости их физико-химических параметров: углеводородные газы C_1 - C_4 , изопарафины C_8 , нафтены C_8 , кокс, неопределенные продукты уплотнения. Выбранный уровень формализации подтверждается механизмом самопроизвольного протекания химических реакций при термобарических условиях процесса и обеспечивает универсальность и адекватность математического описания промышленной технологии изомеризации.

2. Реакция гидрирования бензола в условиях процесса изомеризации протекает с самой высокой скоростью, что подтверждается значением константы скорости реакции $5,61 \text{ с}^{-1}$ (при $T=138 \text{ }^\circ\text{C}$, $P=3 \text{ МПа}$), по сравнению с реакциями изомеризации монометилзамещенных изомеров C_6 в диметилзамещенные и реакциями гидрокрекинга, константы скоростей которых имеют значения порядка 10^{-1} с^{-1} (при $T=138 \text{ }^\circ\text{C}$, $P=3 \text{ МПа}$). Более низкими скоростями обладают реакции изомеризации *n*-алканов C_5 , C_7 , значения констант скоростей которых имеют порядок 10^{-2} с^{-1} . Самыми низкими скоростями обладают реакции дециклизации нафтеновых углеводородов, а также реакции циклизации изоалканов, которые имеют константы скоростей реакций порядка 10^{-3} - 10^{-5} с^{-1} соответственно.

3. Область оптимальных температур в реакторах определяется технологическим режимом ведения процесса, составом перерабатываемого сырья, а также аппаратным оформлением процесса. Высокое содержание в сырье нафтеновых и ароматических углеводородов приводит к торможению превращения *n*-алканов в изоалканы. Для сульфатированного катализатора оптимальная температура лежит в интервале 138 - $142 \text{ }^\circ\text{C}$ для сырья с низким содержанием нафтеновых и ароматических углеводородов, 145 - $147 \text{ }^\circ\text{C}$ для сырья с высоким содержанием нафтенов, 148 - $155 \text{ }^\circ\text{C}$ для сырья с высоким содержанием

ароматических и нафтеновых углеводородов. Для хлорированного катализатора оптимальной температурой является 132-135 °С при переработке сырья с высоким содержанием $n\text{-C}_5$ и $n\text{-C}_6$, 138-142 °С для сырья с высоким содержанием нафтеновых углеводородов и 143-148 °С для сырья с высоким содержанием ароматических и нафтеновых углеводородов.

4. Совершенствование режимов функционирования установок ректификации широкой бензиновой фракции позволяет снизить содержание балластного изопентана в составе сырья процесса изомеризации, что обеспечивает повышение степени превращения n -алканов в изоалканы. При оптимальных параметрах работы колонны стабилизации прямогонной бензиновой фракции (расход орошения 155-165 м³/ч, температура низа колонны 185-195 °С в зависимости от углеводородного состава перерабатываемого сырья) степень превращения по $n\text{-C}_5$ увеличивается с 62,94 до 64,44, а по $n\text{-C}_6$ с 69,82 до 71,31 %.

Список сокращений и условных обозначений

C_1	-	метан
C_2	-	этан
C_3	-	пропан
iC_4	-	изобутан
O4	-	олефиновые углеводороды C_4
nC_4	-	н – бутан
22MC ₃	-	2,2 – диметилпропан
iC_5	-	изопентан
O5	-	олефиновые углеводороды C_5
nC_5	-	н – пентан
22MC ₄	-	2,2 – диметилбутан
CC ₅	-	циклопентан
23MC ₄	-	2,3 – димтелибутан
2MC ₅	-	2 – метилпентан
3MC ₅	-	3 – метилпентан
O6	-	олефиновые углеводороды C_6
nC_6	-	н – гексан
22MC ₅	-	2,2 – диметилпентан
MCC ₅	-	метилциклопентан
24MC ₅	-	2,4 – диметилпентан
223MC ₄	-	2,2,3 – триметилбутан
Benzene	-	бензол
33MC ₅	-	3,3 – диметилпентан
CC ₆	-	циклогексан
2MC ₆	-	2 – метилгексан
23MC ₅	-	2,3 – диметилпентан
11MCC ₅	-	1,1 – диметилциклопентан
3MC ₆	-	3 – метилгексан
1c3MCC ₅	-	1 – цис,3 – диметилциклопентан
1t3MCC ₅	-	1 – транс,3 – диметилциклопентан
3EC ₅	-	3 – этилпентан
1t2MCC ₅	-	1 – транс,2 – метилциклопентан
O7	-	олефиновые углеводороды C_7
nC_7	-	н – гептан
1c,2MCC ₅	-	1 – цис,2 – метилциклопентан
MCC ₆	-	метилциклогексан
113MCC ₅	-	1,1,3 – триметилциклопентан

22MC ₆	-	2,2 – диметилциклогексан
ECC ₅	-	этилциклопентан
25MC ₆	-	2,5 – диметилгексан
24MC ₆	-	2,4 – диметилгексан
1c2t4cMCC ₅	-	1 – цис, 2 – транс, 4 – цис – триметилциклопентан
33MC ₆	-	3,3 – диметилгексан
1c2t3cMCC ₅	-	1 – цис, 2 – транс, 3 – цис – триметилциклопентан
234MC ₅	-	2,3,4 – триметилпентан
Toluene	-	толуол
nC ₈	-	н-октан
ECC ₆	-	этилциклогексан
Ethylbenzene	-	этилбензол
m – Xylene	-	м-ксилол
p – Xylene	-	п-ксилол
o – Xylene	-	о-ксилол
iP8	-	изопарафиновые углеводороды C ₈
N8	-	нафтеновые углеводороды C ₈
O8	-	олефиновые углеводороды C ₈
nC ₉	-	н-нонан
iP9	-	изопарафиновые углеводороды C ₉
A9	-	ароматические углеводороды C ₉
N9	-	нафтеновые углеводороды C ₉
O9	-	олефиновые углеводороды C ₉
C ₉₊	-	углеводороды, выше C ₉

Список литературы

1. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учеб. Пособие для ВУЗов. – Уфа: Изд. – «Гилем», 2002. – 672 с.
2. Ахметов, С.А., Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: Учеб. Пособие / С.А. Ахметов, М.Х. Ишмияров, А.П. Верёвкин, Е.С. Докучаев, Ю.М. Малышев // Под ред. С.А. Ахметова. – М.: «Химия», 2005. – 736 с.
3. ГОСТ 32513-2013 Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013, 12 с.
4. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту.
5. Смирнов, В.К. Промышленный опыт среднетемпературной изомеризации легкой бензиновой фракции / В.К. Смирнов, Е.Л. Талисман, В.М. Капустин, И.А. Бабаева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 2. – С. 14-17.
6. Атарщиков, С.В. Среднетемпературный изомеризат – высокооктановый компонент автомобильного бензина / С.В. Атарщиков, А.А. Мириманян, А.А. Мкртычев // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №5. – С. 23-26.
7. Кузьмина, Р.И. Каталитические процессы нефтехимии / Р.И. Кузьмина, В.Т. Ливенцев, В.П. Севостьянов // Саратов: Изд-во СГУ, 2003 – 180 с. бензинов
8. Кузьмина, Р.И. Технология переработки нефти и газа / Р.И. Кузьмина, Е.В. Чудакова, Т.К. Ветрова и др // Саратов: Изд-во Научная книга, 2004. – 254 с.
9. Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.
10. Бурсиан, Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. – Л.: Химия, 1985 – 192 с., ил.

11. Кузнецов, П.Н. Каталитическая изомеризация низкомолекулярных парафиновых углеводородов в производстве экологически чистых высокооктановых бензинов / П.Н. Кузнецов, Л.И. Кузнецова, В.П. Твердохлебов, Санников А.Л. // Технологии нефти и газа, 2005, № 3, с. 20–31
12. Атарщиков, С.В. Среднетемпературный изомеризат – высокооктановый компонент автомобильного бензина / С.В. Атарщиков, А.А. Мириманян, А.А. Мкртычев // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №5. – С. 23-26
13. Akhmedov, V.M. Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High n-Alkanes / V.M. Akhmedov, S.H. Al-Khowaiter // Catalysis Reviews. – 2007. – V. 49. – P. 33–139
14. Miyaji, A. Skeletal isomerization of n-heptane and hydroisomerization of benzene over bifunctional heteropoly compounds / A. Miyaji, T. Okuhara // Catalysis Today. – 2003. – V. 81. – P. 43–49.
15. Мириманян, А.А. Промышленный опыт работы установок изомеризации пентан-гексановой фракции / А.А. Мириманян, А.Г. Вихман, А.А. Мкртычев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 4. – С. 22–31.
16. Капустин, В.М. Инновационное развитие нефтепереработки и нефтехимии в России / В.М. Капустин // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 6. – С. 3–7.
17. Ясакова, Е.А. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом / Е.А. Ясакова, А.В. Ситдикова, А.Ф. Ахметов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2010. – № 1. – С. 24–42.
18. Palmer, R.E. Consider options to lower benzene levels in gasoline. New regulations further limit this aromatic from the refinery blending pool / R.E. Palmer, S.H. Kao, C. Tong, D.R. Shipman // Hydrocarbon Processing. – 2008. – V. 87 – P. 55–66.
19. Боруцкий, П.Н. Процессы изомеризации углеводородов (к 90-летию со дня рождения Н.Р. Бурсиан) / П.Н. Боруцкий // Катализ в промышленности. – 2009. – № 2. – С. 65–77.

20. Koncsag, C.I. Study of C5/C6 isomerization on Pt/H-zeolite catalyst in industrial conditions / C.I. Koncsag, I.A. Tutun, C. Safta // *Ovidius Univ. Annal. Chem.* 22 (2) (2011) 102–106.
21. Yasakova, E.A. Tendency of isomerization process development in Russia and foreign countries / E.A. Yasakova, A.V. Sitdikova, A.F. Achmetov // *Oil and gas business*, 2010
22. Aleman-Vazquez, L.O. Industrial application of catalytic systems for n-heptane isomerization / L.O. Aleman-Vazquez, J.L. Cano-Domingez, E. Torres-Garcia, J.R. Villagomez-Ibarra // *Molecules*. – 2011. – V. 16. – P. 5916–5927.
23. Shen, B. coupled technology to produce high-purity normal and isomeric pentane with reforming topped oil / B. Shen, J. Cao, J. Liu, X. Wang // *Fuel*. – 2011. – V. 90. – P. 364–368.
24. Watanabe, K. Development of new isomerization process for petrochemical by-products / K. Watanabe, N. Chiyoda, T. Kawakami // 18th Saudi Arabia-Japan Joint Symposium Dhahran, Saudi Arabia, November 16–17, 2008
25. Михайлов, М.Н. Состояние металла и механизм превращения алканов на Pt-содержащих цеолитных катализаторах / М.Н. Михайлов, И.В. Мишин, Л.М. Кустов, А.Ю. Стахеев // *Нефтехимия*. – 2009. – Т. 49. – № 1. – С. 56–61.
26. Kondo, J.N. In situ infrared study of n-heptane isomerization over Pt/H-beta zeolites / J.N. Kondo, S. Yang, Q. Zhu, S. Inagaki, K. Domen // *Journal of Catalysis*. – 2007. – V. 248. – P. 53–59.
27. Holló, A. Kinetics of hydroisomerization of C5-C7 alkanes and their mixtures over platinum containing mordenite / A. Holló, J. Hancsók, D. Kalló // *Appl Catal A Gen*. – 2002. – V. 229(1-2). – P. 93–102.
28. Ono, Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes, *Catal. Today*. – 2003. – V. 81. – P. 3–16.
29. Лapidус, А.Л. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите / А.Л. Лapidус, Д.А. Ментюков, А.А. Дергачев и др. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. -2005. -№ 7. – С. 9–12.

30. Ахмедов, Э.И. Влияние состава палладийсодержащих цеолитов типа Y на их каталитические и кислотные свойства в реакции изомеризации n-гексана / Э.И. Ахмедов // Нефтехимия. – 2000. – Т. 40, № 1 – С. 41–43.
31. Saxena, S.K. Porosity and acidity patterns of steam treated BEA zeolite material for enhanced catalytic isomerization of naphtha / S.K. Saxena, N. Viswanadham, M.O. Garg // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – V. 20. – P. 3875–3883.
32. Talebi, G. Synthesis and activity measurement of the some bifunctional platinum loaded Beta zeolite catalysts for n-heptane hydroisomerization / G. Talebi, M. Sohrabi, S.J. Royae, R.L. Keiski, M. Huuhtanen, H. Imamverdizadeh // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2008. – V. 14. – P. 614–621.
33. Liu, P. Pt catalysts supported on β zeolite ion-exchanged with Cr(III) for hydroisomerization of n-heptane / P. Liu, X. Zhang, Y. Yao, J. Wang // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 371. – P. 142–147.
34. Chica, A. Isomerization of C5-C7 n-alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity selectivity and adsorption features / A. Chica, A. Corma, P.J. Miguel // Catal. Today. – 2001. – V. 65. – P. 101–110.
35. Shakun, A.N. Some stability aspects of new zeolite containing catalysts for selective hydrocracking / A.N. Shakun, Yu.P. Yas'yan, S.M. Litvinova // Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel. – 2001. V. 2. – P. 39–40.
36. Li, W. Skeletal isomerization of n-pentane: A comparative study on catalytic properties of Pt/WO_x-ZrO₂ and Pt/ZSM-22 / W. Li, K. Chi, H. Liu, H. Ma, et. al. // Appl Catal A Gen. – 2017. – V.537. – P. 59–65.
37. Charchi Aghdam, N. Enhanced i-C5 production by isomerization of C5 isomers in BZSM-5 membrane reactor packed with Pt/ZSM-5 nanocatalyst / N. Charchi Aghdam, M. Ejtemaei, A.A. Babaluo, et. al. // Chem. Eng. J. – 2016. – V. 305. – P. 2–11.
38. Bauer, J.E. Industrial isomerization / J.E. Bauer, F. Xu, P.L. Bogdan, G.J. Gajda // Zeolites in industrial separation and catalysis. – 2010. V. 5. – P. 479–504.

39. Parsafard, N. Catalytic study and kinetic modeling of the n-heptane isomerization over Pt/Al-HMS/HZSM-5 hybrid catalysts / N. Parsafard, M.H. Peyrovi, M. Jarayedi // *Energy Fuels*. – 2017. – V. 31(6). – P. 6389–6396.
40. Usman, M.R. Unified kinetics of n-heptane hydroisomerisation over various Pt/zeolite catalysts / M.R. Usman, F.M. Alotaibi // *Prog React Kinet Mech*. – 2016. – V. 41(2). – P. 177–192.
41. Ahari, J.S. Experimental study of C5/C6 isomerization in light straight run gasoline (LSRG) over platinum mordenite zeolite / J.S. Ahari, K. Khorsand, A.A. Hosseini, A. Farshi // *Petroleum Coal*. – 2006. – V. 48(3). – P. 42–50.
42. Hanafi, S.A. Catalytic performance of dealuminated H-Y zeolite supported bimetallic nanocatalysts in Hydroisomerization of n-hexane and n-heptane / S.A. Hanafi, H.M. Gobara, M.S. Elmelawy, S.A. Abo-El-Enein, et. al. // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2014. – V. 23. – P. 119–133.
43. Беренблум, А.С. Скелетная изомеризация гептанов в присутствии суперкислотных катализаторов различной природы / А.С. Беренблум, Е.А. Кацман, В.Я. Данюшевский, Б.П. Крымов // *Вестник МИТХТ*. – 2011. – Т. 6. – № 3. – С. 40–43.
44. Al-Kandari, H. Large scale hydroisomerization reactions of n-heptane on partially reduced MoO₃/TiO₂ / H. Al-Kandari, F. Al-Kharafi, A. Katrib // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – V. 361. – P. 81–85.
45. Al-Kandar, H.I. Isomerization reactions of n-hexane on partially reduced MoO₃/TiO₂ / H.I. Al-Kandar, F. Al-Kharafi, A. Katrib // *Catal Commun*. – 2008. – V. 9. – P. 847–852.
46. Farid, A. Isomerization of light naphtha (C5, C6) by catalysts containing molybdenum and tungsten prepared by sol-gel method / A. Farid, A. Boucenna // *Eur. J. Sci. Res*. – 2010. – V. 44 (3). – P. 430–436.
47. Macht, J. Consequences of acid strength for isomerization and elimination catalysis on solid acids / J. Macht, R.T. Carr, E. Iglesia // *J. Am. Chem. Soc*. – 2009. – V. 131. – P. 6554–6565.

48. Yoshioka, C.M.N. A new activation process of bimetallic catalysts and application to the n-hexane isomerization / C.M.N. Yoshioka, M.H. Jordão, D. Zanchet, T.F. Garetto, et. al. // *Appl Catal A Gen.* – 2009. – V. 355(1-2). – P. 20–26.
49. Sugii, T. Acidity-attenuated heteropolyacid catalysts: Acidity measurement using benzonitrile-TPD and catalytic performance in the skeletal isomerization of n-heptane / T. Sugii, R. Ohnishi, J. Zhang, A. Miyaji, et. al. // *Catal Today.* – 2006. – V. 116(2 SPEC. ISS.). – P. 179–183.
50. Li, T. N-pentane isomerization over platinum-promoted W/Zr mixed oxides supported on mesoporous silica / T. Li, S. Wong, M. Chao, H. Lin, et. al. // *Appl Catal A Gen.* – 2004. – V. 261(2). – P. 211–219.
51. Liu, P. Hydroisomerization of n-heptane over MoP/H β catalyst doped with metal additive / P. Liu, M. Wu, J. Wang, W. Zhang, et. al. // *Fuel Process Technol.* – 2015. – V. 131. – P. 311–316.
52. Hayati, R., Development of a rule to maximize the research octane number (RON) of the isomerization product from light naphtha / R. Hayati, S.Z. Abghari, S. Sadighi, M. Bayat // *Korean Journal of Chemical Engineering.* – 2015. – 32(4). – P. 629–635.
53. Zhang, Y. Selection and optimization for c5/c6 paraffins isomerization process flowsheet / Y. Zhang // *Petroleum Processing and Petrochemicals.* – 2013. – V. 44(9). – P. 93-96.
54. Valavarasu, G. Document Light naphtha isomerization process: A review / G. Valavarasu, B. Sairam // *Petroleum Science and Technology.* – 2013. – V. 31(6). – P. 580–595.
55. Yongming, Z. Process design of imported light naphtha isomerization unit / Z. Yongming // *Petroleum Processing and Petrochemicals.* – 2012. – V. 43(8). – P. 17–21.
56. Szoboszlai, Z. Investigation of isomerization of light naphtha fractions / Z. Szoboszlai, G. Pölcsmann // *Chemical Engineering Transactions.* – 2012. – V. 29. – P. 1003–1008.

57. Föttinger, K. In situ IR investigation of n-hexane isomerization over Pt containing sulfated zirconia / K. Föttinger, G. Kinger, H. Vinek // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 266. – P. 195–202.
58. Ono, Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes / Y. Ono // *Catal Today*. – 2003. – V. 81(1). – P.3–16.
59. Li, C.L. Network of n-hexane isomerization over Pt/Al₂O₃ and Pd/HM catalysts / C.L Li, Z.L. Zhu // *Fuel Science and Technology International*. – 1991. – V. 9(9). – P. 1103–1121.
60. Estrada-Villagrana, A.D. Application of chemical equilibrium for hydrocarbon isomerization analysis / A.D. Estrada-Villagrana, C. De La Paz-Zavala // *Fuel*. – 2007. – V. 86. – P. 1325–1330.
61. Song, H. The effect of zinc content on n-pentane isomerisation over Zn-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst / H. Song, S. Li, H. Song, F. Li et al. // *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. – 2017. – V. 42(1). – P. 23–29.
62. Zhang, W., Sun M. Prins R.J. Multinuclear MAS NMR Identification of Fluorine Species on the Surface of Fluorinated γ -Alumina / W. Zhang, M. Sun, R.J. Prins // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106(45). – P. 11805–11809.
63. Zhang, W. A High-Resolution MAS NMR Study of the Structure of Fluorinated NiW/ γ -Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts / W. Zhang, M. Sun, R.J. Prins // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107(40). – P. 10977–10982.
64. Noda, L.K. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction / L.K. Noda, R.M. de Almeida, L. F. D. Probst, N.S. Gonçalves // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 225(1). – P. 39–46.
65. Иванов, А.В. Твердые суперкислоты на основе оксида циркония: природа активных центров и изомеризация алканов / А.В. Иванов, Л.М. Кустов // *Российский химический журнал*. – 2000. – Т. 44. – № 2. – С. 21–52.
66. Лавренов, А.В., Алкилирование изобутана бутенами на цирконий-сульфатных катализаторах / А.В. Лавренов, Е.В. Перелевский, В.П. Финевич, В.И. Зайковский и др. // *Журнал прикладной химии* – 2003. – Т. 76. – № 4. – С. 570–578.

67. Лавренов, А.В. Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов для получения экологически чистых компонентов моторных топлив / А.В. Лавренов, И.А. Басова, М.О. Казаков, В.П. Финевич, и др. // Рос. хим. ж. – 2007. – Т. II, №4. – С. 544–552.

68. Кузнецов, П.Н. Оксидный катализатор для изомеризации легких бензиновых фракций / П.Н. Кузнецов, А.В. Казбанова, В.П. Твердохлебов, Л.И. Кузнецова // Патент РФ. – Приоритет от 03.02.2012. – № 2486005.

69. Шакур, А.Н. Эффективность различных типов катализаторов и технологий изомеризации легких бензиновых фракций / А.Н. Шакур, М.Л. Фёдорова // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 29–37.

70. Matsuda, T. H₂-reduced Pt/MoO₃ as a selective catalyst for heptane isomerization / T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi // Catalysis Today. – 2003. – V. 81. – P. 31–42.

71. Demirci, Ü.B. Kinetic study of n-heptane conversion on sulfated zirconia-supported platinum catalyst: the metal-proton adduct is the active site / Ü.B. Demirci, F. Garin // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2002. – V. 188. – P. 233–243.

72. Иванов, А.В. Твердые суперкислоты на основе оксида циркония: природа активных центров и изомеризация алканов / А.В. Иванов, Л.М. Кустов // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44. – №2. – С.21–52.

73. Gestel, J. Surface and Subsurface Platinum in Sulfated Zirconia Catalysts: Relation with Toluene Hydrogenation and n-Hexane Isomerization / J. Gestel, V.T. Nghiem, D. Guillaume, J.P. Gilson, J.C. Duchet // Journal of Catalysis. – 2002. – V. 212. – P. 173–181.

74. Смоликов, М.Д. Изучение роли состояния платины в катализаторах Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ для изомеризации n-гексана / М.Д. Смоликов, В.Б. Гончаров, Е.М. Садовская, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, Е.А. Паукштис, Б.С. Бальжинимаев, А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 51–60.

75. Смоликов, М.Д. Исследование изомеризации n-гексана на Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ катализаторах. Влияние состояния Pt на каталитические и

адсорбционные свойства / М.Д. Смоликов, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, Е.А. Паукштис, А.С. Белый // Кинетика и Катализ. – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 608–618.

76. Yang, Y.–C. Al–promoted Pt/SO₄2–/ZrO₂ with low sulfate content for n–heptane isomerization / Y.–C. Yang, H.–S. Weng // Applied Catalysis A: General. – 2010. – V. 384. – P. 94–100.

77. Кузнецов, П.Н. Новые катализаторы на основе диоксида циркония для изомеризации алканов нефтяных фракций / П.Н. Кузнецов, В.П. Твердохлебов, Л.И. Кузнецова, А.В. Казбанова, Д.А. Мельчаков, Н.Н. Довженко // Журнал Сибирского Федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2011. – Т. 4. – № 4. – С. 438–452.

78. Ruslan, N.N. IR study of active sites for n–heptane isomerization over MoO₃–ZrO₂ / N.N. Ruslan, N.A. Fadzillah, A.H. Karim, A.A. Jalil, S. Triwahyono // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 406. – P. 102–112.

79. Løften, T. Isomerisation of n–hexane over sulphated zirconia modified by noble metals / T. Løften, E.A. Blekkan // Appl. Catal. A: Gen. – 2006. – V.299. – P. 250–257.

80. Smolikov, M.D. Preparing and Studying Pt/WO₃/ZrO₂ Catalysts for the Isomerization of n–Heptane / M.D. Smolikov, V.A. Shkurenok, S.S. Yablokova, D.I. Kir'yanov, et. al. // Catalysis in Industry. – 2017. – V. 9 (1) – P. 54–61.

81. Smolikov, M.D. Effect of the Zeolite Modulus of Pt/MOR/Al₂O₃ Catalysts on the n–Heptane Isomerization Reaction / M.D. Smolikov, V.A. Shkurenok, S.S. Yablokova, D.I. Kir'yanov, et. al. // Catalysis in Industry. – 2016. – V. 8 (2). – P. 121–127.

82. Smolikov, M.D. Isomerization of n–Heptane on Pt/MOR/Al₂O₃ Catalysts / M.D. Smolikov, V.A. Shkurenok, S.S. Yablokova, D.I. Kir'yanov, et. al. // Catalysis in Industry. – 2014. – V. 6 (3). – P. 223–230.

83. Hidalgo, J.M. Isomerization of C₅–C₇ paraffins over a Pt/WO₃–ZrO₂ catalyst using industrial feedstock / J.M. Hidalgo, D. Kaucký, O. Bortnovsky, R. Černý, et al.// Monatsh Chem. – 2014. – V.145(9). – P. 1407–1416.

84. Volkova, G.G. nhexane skeletal isomerization over sulfated zirconia catalysts with different Lewis acidity / G.G. Volkova, S.I. Reshetnikov, L.N. Shkuratova, A.A. Budneva, et. al. // Chem. Eng. J. – 2007. – Vol. 134. – P. 106–110.

85. Xu, X. Enhanced catalytic performance over Fe₂O₃-doped Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ in n-heptane hydroisomerization / X. Xu, T. Liu, P. Xie, Y. Yue, C. Miao, W. Hua, Z. Gao // Catalysis Communications. – 2014. V. 54. – P. 77–80.

86. Hidalgo, J.M. Tailoring of the structure of Pt/WO₃-ZrO₂ catalyst for high activity in skeletal isomerization of C₅-C₆ paraffins under industrially relevant conditions / J.M. Hidalgo, D. Kaucký, O. Bortnovsky, Z. Sobalík, et al. // Res Chem Intermed. – 2015. – Vol. 41(12). – P. 9425–9437.

87. Hua, W. Alumina-doped Pt/WO_x/ZrO₂ catalysts for n-heptane isomerization / W. Hua, J. Sommer // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 232. – P. 129–135.

88. Shakun, A.N. Isomerization of light gasoline fractions: The efficiency of different catalysts and technologies / A.N. Shakun, M.L. Fedorova // Catal. Ind. – 2014. – Vol. 6(4). – P. 298–306.

89. Shakun, A. Isomalk-2: A low-temperature, light naphtha isomerization process / A. Shakun, I. Aranovich, E. Reis // 2012 12AICHE – 2012 AIChE Spring Meeting and 8th Global Congress on Process Safety, Conference Proceedings.

90. Шакун, А.Н. Способ изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих C₇-C₈ парафиновые углеводороды / А.Н. Шакун, М.Л. Федорова // Патент РФ. – Приоритет от 20.07.2009. – № 2408659.

91. Костенко, А.В. Освоение низкотемпературного процесса изомеризации легких бензиновых фракций «Изомалк-2» / А.В. Костенко, М.М. Гоев, Е.В. Феркель, Л.И. Соловых, А.Н. Шакун, М.Л. Федорова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2006. – № 2. – С. 58–59

92. Башинский А.И., Вихман А.Г., Мириманян А.А. и др. Проектные решения по разработке комбинированной установки изомеризации с блоками

подготовки сырья на НПЗ ОАО "Ангарская НХК" // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – №9

93. Мириманян, А.А. О снижении содержания бензола в бензинах и риформатах / А.А. Мириманян, А.Г. Вихман, А.А. Мкртычев, В.Б. Марышев, П.Н. Боруцкий, В.Н. Можайко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 8. – С. 11–14.

94. Гоев М.М., Цветков А.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.—2016.— № 3.—С. 17–19.

95. Liu, H. Reaction performance and disappearance kinetics of n-pentane isomerization catalyzed by chloroaluminate ionic liquid / H. Liu, X. Meng, R. Zhang, Z. Liu, et. al. // Catal. Commun. – 2010. – V.12. – P.180–183.

96. Кустов, Л.М. Ионные жидкости как каталитические среды / Л.М. Кустов, М.В. Васина, В.А. Ксенофонтов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII, № 6. – С. 13–35.

97. Liu, H. Reaction performance and disappearance kinetics of n-pentane isomerization catalyzed bichloroaluminate ionic liquid / H. Liu, X. Meng, R. Z. Zhang, Liu, et. al. // Catal. Commun. – 2010. – V. 12. – P. 180–183.

98. Shi Zhen-min Influence of initiators on isomerization of normal hexane catalyzed by ionic liquids / Shi Zhen-min, Wu Xiao-hui, Liu Zhi-chang, Meng Xiang-hai // J. Fuel Chem. Technol. – 2008. – V. 36 (3). – P. 306–310.

99. Chekantsev, N.V. Mathematical modeling of light naphtha (C5, C6) isomerization process / N.V. Chekantsev, M.S. Gyngazova, E.D. Ivanchina // Chem Eng J. – 2014. – V. 238. – P. 120–128.

100. Chekantsev, N.V. Mathematical modeling of pentane-hexane fraction isomerization process on si-2 catalyst / N.V. Chekantsev, E.D. Ivanchina // Abstracts XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18 – Malta, September 29 – October 3, 2008.

101. Чеканцев, Н. В. Оптимизация реакторного оборудования и условий промышленной эксплуатации процесса изомеризации пентан-гексановой фракции // дисс. канд. техн. наук.

102. Технологический регламент установки Л-30-11/300 ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез». – 2012. – 458 с.

103. Технологический регламент установки изомеризации ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ». – 2012. – 538 с.

104. Технологический регламент установки изомеризации ОАО «РН-Комсомольский НПЗ». – 2011. – 423 с.

105. Технологический регламент установки ЭЛОУ-АВТ-6 ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез». – 2014. – 521 с.

106. Технологический регламент установки ЭЛОУ-АТ-6 ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез». – 2015. – 569 с.

107. Технологический регламент установки ЭЛОУ-АВТ-2 ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез». – 2012. – 464 с.

108. Технологический регламент установки ЭЛОУ-АТ-1 ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез». – 2011. – 455 с.

109. ASTM D6730-01(2011), Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011

110. ASTM D2427-06(2015), Standard Test Method for Determination of C2 through C5 Hydrocarbons in Gasolines by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015

111. ГОСТ Р 51941-2002 Бензины. Газохроматографический метод определения ароматических углеводородов, 10 с.

112. ASTM D4052-16, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016

113. ASTM D86-17, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017

114. Runstraat, A. van de Microkinetics modeling of the hydroisomerization of n-hexane / A. van de Runstraat, J. van Grondelle, R.A. van Santen // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – V. 36. – P. 3116–3125.

115. Subramanian, V.R. Symbolic solutions for boundary value problems using Maple / V.R. Subramanian, R.E. White // *Computers & Chemical Engineering.* – 2000. – V. 24(11). – P. 2405–2416.

116. Yu, T. Statistical thermodynamics of the isomerization reaction between n-heptane and isoheptane / T. Yu, J. Zheng, D.G. Truhlar // *Phys Chem Chem Phys.* – 2012. – V. 14(2). – P. 482–494.

117. Лисицын, Н.В. Химико–технологические системы: оптимизация и ресурсосбережение / Н.В. Лисицын, В.К. Викторов, Н.В. Кузичкин, В.И. Федоров // 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Менделеев, 2013. – 392 с.

118. Кравцов, А.В. Компьютерное прогнозирование работы промышленных катализаторов процесса риформинга и изомеризации углеводородов бензиновой фракции / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова, Н.В. Чеканцев, и др.// Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета – 2010. – 129 с.

119. Welty, J.R. Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer / J.R. Welty, C.E. Wicks, R.E. Wilson // 5th edn. Hoboken, NJ: Wiley. – 2007. – 305 p.

120. Kunes, J. Dimensionless Physical Quantities in Science and Engineering / J. Kunes // Burlington, MA: Elsevier. – 2012. – 253 p.

121. LeVeque, R.J. Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems / R.J. LeVeque // Philadelphia, PA: SIAM. – 2007. – 354 p.

122. Sauer, T. Numerical Analysis / T. Sauer // Boston, MA: Pearson. – 2012. – 123 p.

123. Haberman, R. Applied Partial Differential Equations / R. Haberman // Upper Saddle River, NJ: Pearson. – 2004. – 359 p.

124. Mendenhall, W A Second Course in Statistics Regression Analysis / W. Mendenhall, T. A. Sincich // 6th edn. Upper Saddle River, NJ: Pearson Education International. – 2003. – 453 p.

125. Devore, J. Farnum, Applied Statistics for Engineers and Scientists / J. Devore, N. Farnum // 2nd edn. Belmont, CA: Thomson. – 2005. – 345 p.

126. Anders Rasmuson, Mathematical Modelling in Chemical Engineering / Anders Rasmuson, Bengt Andersson, Louise Olsson, Ponnie Andersson // University Printing House, Cambridge CB2 8BS, United Kingdom.

127. Davis, M.E. Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers / M.E. Davis // John Wiley & Sons, Chichester. – 1984. – 529 p.

128. Villadsen, J. Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation / J. Villadsen, M.L. Michelsen // Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs. – 1978. – 326 p.

129. Crassidis, J.L. Optimal Estimation of Dynamic Systems / J.L. Crassidis, L. John // Chapman & Hall/CRC Press, Boca Raton. – 2004. – 581 p.

130. Finlayson, B.A. Nonlinear Analysis in Chemical Engineering / B.A. Finlayson // McGraw–Hill, New York. – 1980. – 458 p.

131. Aris, R. Mathematical Modeling: A Chemical Engineer's Perspective / R. Aris // Academic Press, London. – 1999. – 243 p.

132. Rice, R.G. Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers / R.G. Rice, D.D. Do // John Wiley & Sons, Inc., Chichester. – 1995. – 412 p.

133. Ramakrishna, D. Linear Operator Methods in Chemical Engineering: with Applications to Transport and Chemical Reaction Systems / D. Ramakrishna, N.R. Amundson // Prentice Hall, Inc., New York. – 1985. – 452 p.

134. Hanna, O.T. Computational Methods in Chemical Engineering / O.T. Hanna, O.C. Sandall // Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs. – 1995. – 456 p.

135. Cutlip, M.B. Problem Solving in Chemical Engineering with Numerical Methods / M.B. Cutlip, M. Shacham // Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs. – 1999. – 328 p.

136. Duroudier, J.P., Thermodynamics / J.P. Duroudier // ISTE Press, London and Elsevier, Oxford. – 2016. – 698 p.

137. Gyngazova, M.S. Kinetic model of the catalytic reforming of gasolines in moving-bed reactors / M.S. Gyngazova, A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, M.V. Korolenko, et. al. // Catalysis in industry. – 2010. – V. 2, No. 4. – P. 374–380.

138. Иванчина Э. Д. Оптимизация состава углеводородного сырья в процессе изомеризации пентан–гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS–IZOMER / Э. Д. Иванчина, Н. В. Чеканцев, В. А. Чузлов, Ю. А. Смольянова // Известия Томского политехнического университета. – 2012 – Т. 321 – №. 3. – С. 130–132.

139. Иванчина, Э. Д. Оптимизация процесса изомеризации пентан–гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS–IZOMER / Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев, В.А. Чузлов, Ю.А. Смольянова, и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – Вып. 12. – С. 9–13.

140. Чеканцев, Н.В. Оптимизация состава перерабатываемого сырья на установках каталитического риформинга бензинов и изомеризации пентан–гексановой фракции с использованием комплексной математической модели "HYSYS IZOMER ACTIV" / Н.В. Чеканцев, Э.Д. Иванчина, В. А. Чузлов, В.В. Куртуков // Фундаментальные исследования. – 2013 – №. 8–3. – С. 766–772.

141. Иванчина, Э.Д. Математическое моделирование каталитического процесса изомеризации пентан–гексановой фракции прямогонных бензинов / Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев, В.А. Чузлов, В.И. Продан // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014 – Т. 57 – №. 11. – С. 92–95.

142. Иванчина, Э.Д. Математическое моделирование каталитических процессов изомеризации прямогонных бензинов / Э.Д. Иванчина, В.А. Чузлов, Н.В. Чеканцев, К.В. Молотов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014 – №. 10. – С. 20–25.

143. Чузлов, В.А. Прогнозирование влияния состава перерабатываемого сырья и технологических режимов на эффективность работы промышленной установки изомеризации с использованием математической модели / В.А. Чузлов,

Э.Д. Иванчина, И.М. Долганов, Д.В. Храпов, и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016 – №. 2. – С. 15–21.

144. Чузлов, В.А. Повышение эффективности процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций за счёт оптимального распределения сырья / В.А. Чузлов, Э.Д. Иванчина, К.В. Молотов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016 – №. 4. – С. 12–17.

145. Чузлов, В.А. Анализ эффективности эксплуатации катализаторов процесса изомеризации легких бензиновых фракций методом математического моделирования / В.А. Чузлов, Э.Д. Иванчина, Ю.А. Смольянова, К.В. Молотов // Химия в интересах устойчивого развития. – 25. – 2017. – С. 449–456.

146. Chuzlov, V.A. Development of Complex Mathematical Model of Light Naphtha Isomerization and Rectification Processes / V.A. Chuzlov, N.V. Chekantsev , E.D. Ivanchina // Procedia Chemistry. – 2014 – Vol. 10. – P. 236–243.

147. Chuzlov, V.A. Efficiency Improvement of the Light Gasoline Fractions Isomerization by Mathematical Modeling / V.A. Chuzlov, E.D. Ivanchina, N.V. Chekantsev, K.V. Molotov // Procedia Engineering. – 2015 – Vol. 113. – P. 131–137.

148. Chuzlov, V.A. Simulation of Light Naphtha Isomerization Process / V.A. Chuzlov, E.D. Ivanchina, I.M. Dolganov, K.V. Molotov // Procedia Chemistry. – 2015 – Vol. 15. – P. 282–287.

149. Chuzlov, V.A. Development of computer modelling system as a tool for light naphtha isomerization improvement / V.A. Chuzlov, K.V. Molotov // Petroleum and Coal. – 2016 – Vol. 58 – №. 1. – P. 47–55.

150. Koksharov, A.G. Bifunctional pt-re reforming catalysts properties modelling / A.G. Koksharov, S.A. Faleev, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina, et. al. // Petroleum and Coal. – 2016 – Vol. 58 – №. 7. – P. 726–731.

151. Chuzlov, V.A. Analysis of Optimal Process Flow Diagrams of Light Naphtha Isomerization Process by Mathematic Modelling Method (Article number 01036) / V.A. Chuzlov, K.V. Molotov // MATEC Web of Conferences . – 2016 – Vol. 85. – P. 1–6.

152. Chuzlov, V.A. The Branched C5 – C6 Hydrocarbons Synthesis on Pt – Catalyst / V.A. Chuzlov, E.D. Ivanchina, I.M. Dolganov, G.Z. Seytenova, et. al. // Current Organic Synthesis. – 2017 – Vol. 14 – №. 3. – P. 332–341.

Таблица А.1 – Результаты хроматографического анализа прямогонных бензиновых фракций

Компоненты (состав №3)	НК-62 °С	62-105 °С	105-180 °С	НК-180 °С
метан	0,00	0,00	0,00	0,00
этан	0,00	0,00	0,00	0,00
пропан	0,00	0,00	0,00	0,00
i – бутан	0,00	0,00	0,00	0,00
сумма олефиновых C ₄	0,00	0,00	0,00	0,00
n – бутан	0,03	0,00	0,00	0,01
2,2 – диметилпропан	0,00	0,00	0,00	0,00
i – пентан	23,19	0,00	0,00	5,19
сумма олефиновых C ₅	0,07	0,00	0,00	0,02
n – пентан	36,20	0,00	0,00	8,10
2,2 – диметилбутан	0,44	0,01	0,00	0,10
циклопентан	3,73	0,04	0,00	0,83
2,3 – диметилбутан	1,91	0,47	0,00	0,52
2 – метилпентан	14,19	4,62	0,00	4,18
3 – метилпентан	7,67	5,13	0,00	2,84
сумма олефиновых C ₆	0,05	0,04	0,00	0,02
n – гексан	10,15	25,01	0,01	7,89
2,2 – диметилпентан	0,00	0,00	0,00	0,00
метилциклопентан	1,40	15,05	0,00	3,64
2,4 – диметилпентан	0,00	1,17	0,00	0,25
2,2,3 – триметилбутан	0,00	0,08	0,00	0,02
бензол	0,96	3,39	0,00	0,97
3,3 – диметилпентан	0,00	0,20	0,01	0,05
циклогексан	0,01	11,23	0,07	2,48
2 – метилгексан	0,00	10,44	1,71	3,24
2,3 – диметилпентан	0,00	0,00	0,00	0,00
1,1 – диметилциклопентан	0,00	0,00	0,00	0,00
3 – метилгексан	0,00	7,54	2,16	2,86
1с,3 – диметилциклопентан	0,00	3,00	0,86	1,03
1t,3 – диметилциклопентан	0,00	2,48	0,82	1,12
3 – этилпентан	0,00	0,57	0,26	0,26
1t,2 – диметилциклопентан	0,00	4,85	1,79	2,07

Продолжение таблицы А.1

сумма олефиновых C_7	0,00	0,06	0,03	0,03
n – гептан	0,00	3,95	11,61	7,35
1с,2 – диметилциклопентан	0,00	0,00	0,00	0,00
метилциклогексан	0,00	0,55	8,26	4,72
1,1,3 – триметилциклопентан	0,00	0,00	0,69	0,39
2,2 – диметилгексан	0,00	0,00	0,06	0,04
этилциклопентан	0,00	0,02	1,51	0,85
2,5 – диметилгексан	0,00	0,00	0,49	0,28
2,4 – диметилгексан	0,00	0,00	0,59	0,33
1с,2t,4с – триметилциклопентан	0,00	0,00	1,28	0,72
3,3 – диметилгексан	0,00	0,00	0,11	0,06
1с,2t,3с – триметилциклопентан	0,00	0,00	1,71	0,96
2,3,4 – триметилпентан	0,00	0,00	0,09	0,05
толуол	0,00	0,10	3,30	1,86
n – октан	0,00	0,00	8,19	4,52
этилциклогексан	0,00	0,00	1,88	1,03
этилбензол	0,00	0,00	0,96	0,54
m – ксилол	0,00	0,00	1,22	0,68
p – ксилол	0,00	0,00	0,35	0,20
o – ксилол	0,00	0,00	0,90	0,50
изо – парафиновые углеводороды C_8 , исключая перечисленные выше	0,00	0,00	9,87	5,52
сумма нафтеновых C_8 , исключая перечисленные выше	0,00	0,00	6,77	3,72
сумма олефиновых C_8	0,00	0,00	0,08	0,05
n – нонан	0,00	0,00	5,30	2,89
сумма изопарафиновых C_9	0,00	0,00	7,61	4,40
сумма ароматических C_9	0,00	0,00	2,61	1,44
сумма нафтеновых C_9	0,00	0,00	4,06	2,21
сумма олефиновых C_9	0,00	0,00	1,43	0,86
компоненты выше C_9	0,00	0,00	11,35	6,11
в т.ч. n – парафиновые	0,00	0,00	2,26	1,21
в т.ч. изо – парафиновые	0,00	0,00	5,82	3,32
в т.ч. ароматические	0,00	0,00	0,46	0,32
в т.ч. нафтеновые	0,00	0,00	0,78	0,42
в т.ч. олефиновые	0,00	0,00	0,56	0,26

Таблица А.2 – Результаты хроматографического анализа прямогонных бензиновых фракций

Компоненты (состав №4)	НК-180 °C	62-105 °C	НК-62 °C	105-180 °C
этан	0,00	0,00	0,00	0,00
пропан	0,00	0,00	0,03	0,00
i – бутан	0,09	0,00	0,30	0,00
n – бутан	0,79	0,00	2,49	0,00
2,2 – диметилпропан	0,02	0,00	0,07	0,00
i – пентан	2,15	0,00	13,22	0,00
n – пентан	3,93	0,07	31,95	0,01
2,2 – диметилбутан	0,04	0,05	0,21	0,01
циклопентен	0,00	0,00	0,02	0,00
циклопентан	0,56	0,70	3,42	0,07
2,3 – диметилбутан	0,33	0,87	1,64	0,09
2 – метилпентан	2,69	7,42	12,01	0,77
3 – метилпентан	1,81	5,84	7,14	0,64
n – гексан	5,64	20,52	17,80	2,56
2,2 – диметилпентан	0,04	0,18	0,01	0,04
метилциклопентан	3,01	12,64	7,64	1,73
2,4 – диметилпентан	0,19	1,30	0,12	0,19
2,2,3 – триметилбутан	0,01	0,05	0,00	0,01
бензол	0,50	1,83	1,24	0,27
3,3 – диметилпентан	0,03	0,11	0,00	0,03
циклогексан	2,19	10,58	0,69	2,12
2 – метилгексан	1,73	6,04	0,00	1,82
2,3 – диметилпентан	0,71	2,43	0,00	0,74
1,1 – диметилциклопентан	0,19	0,63	0,00	0,20
3 – метилгексан	2,36	7,31	0,00	2,51
1с,3 – диметилциклопентан	0,89	2,68	0,00	0,94
1t,3 – диметилциклопентан	0,80	2,31	0,00	0,87
3 – этилпентан	0,21	0,61	0,00	0,25
1t,2 – диметилциклопентан	1,72	4,96	0,00	1,88
n – гептан	6,38	8,14	0,00	6,85
1с,2 – диметилциклопентан	0,23	0,20	0,00	0,22
метилциклогексан	4,38	1,95	0,00	4,80
2,2 – диметилгексан	0,29	0,02	0,00	0,32
этилциклогексан	0,99	0,19	0,00	1,04
2,5 – диметилгексан	0,28	0,00	0,00	0,26

Продолжение таблицы А.2

2,4 – диметилгексан	0,33	0,00	0,00	0,38
1с, 2t, 4с – триметилциклопентан	0,60	0,00	0,00	0,67
3,3 – диметилгексан	0,04	0,00	0,00	0,04
1с, 2t, 3с – триметилциклопентан	0,84	0,00	0,00	0,94
2,3,4 – триметилпентан	0,08	0,00	0,00	0,09
толуол	1,56	0,37	0,00	1,72
компоненты выше толуола	51,37	0,00	0,00	64,92

Таблица А.3 – Результаты хроматографического анализа прямогонных бензиновых фракций

Компоненты (состав №5)	НК-180 °С	НК-62 °С	62-105 °С	105-180 °С
этан	0,04	0,00	0,00	0,00
пропан	1,22	0,03	0,00	0,00
i – бутан	1,25	0,28	0,00	0,00
n – бутан	4,94	2,27	0,00	0,00
2,2 – диметилпропан	0,13	0,06	0,00	0,00
i – пентан	4,09	11,72	0,00	0,00
n – пентан	6,15	28,60	0,04	0,00
2,2 – диметилбутан	0,05	0,25	0,05	0,00
циклопентен	0,00	0,02	0,00	0,00
циклопентан	1,08	5,36	0,96	0,00
2,3 – диметилбутан	0,37	1,56	0,85	0,00
2 – метилпентан	2,96	12,02	7,38	0,00
3 – метилпентан	1,93	7,00	5,90	0,01
n – гексан	5,86	18,17	21,57	0,18
2,2 – диметилпентан	0,04	0,06	0,20	0,14
метилциклопентан	3,05	8,10	12,77	0,31
2,4 – диметилпентан	0,19	0,38	0,97	0,07
2,2,3 – триметилбутан	0,01	0,00	0,05	0,01
бензол	0,54	1,46	2,17	0,05
3,3 – диметилпентан	0,03	0,00	0,14	0,02
циклогексан	2,19	2,57	10,48	0,95
2 – метилгексан	1,60	0,02	6,61	1,47
2,3 – диметилпентан	0,66	0,01	2,65	0,59
1,1 – диметилциклопентан	0,19	0,07	0,81	0,17
3 – метилгексан	2,17	0,01	7,65	2,26

Продолжение таблицы А.3

1с,3 – диметилциклопентан	0,84	0,01	2,96	0,88
1t,3 – диметилциклопентан	0,77	0,00	2,47	0,84
3 – этилпентан	0,21	0,01	0,55	0,24
1t,2 – диметилциклопентан	1,64	0,00	5,10	1,81
n – гептан	5,83	0,00	6,12	8,61
1с,2 – диметилциклопентан	0,18	0,00	0,13	0,24
метилциклогексан	4,04	0,00	1,14	6,53
2,2 – диметилгексан	0,29	0,00	0,00	0,48
этилциклогексан	0,86	0,00	0,10	1,35
2,5 – диметилгексан	0,25	0,00	0,00	0,34
2,4 – диметилгексан	0,30	0,00	0,00	0,49
1с,2t,4с – триметилциклопентан	0,55	0,00	0,00	0,92
3,3 – диметилгексан	0,03	0,00	0,00	0,06
1с,2t,3с – триметилциклопентан	0,77	0,00	0,00	1,28
2,3,4 – триметилпентан	0,07	0,00	0,00	0,11
толуол	1,43	0,00	0,22	2,36
компоненты выше толуола	41,18	0,00	0,00	67,26

Таблица А.4 – Результаты хроматографического анализа прямогонных бензиновых фракций

Компоненты (состав №6)	НК-180 °С	НК-62 °С	62-105 °С	105-180 °С
этан	0,04	0,00	0,00	0,00
пропан	1,10	0,03	0,00	0,00
i – бутан	1,13	0,26	0,00	0,00
n – бутан	4,60	2,20	0,00	0,00
2,2 – диметилпропан	0,12	0,06	0,00	0,00
i – пентан	3,94	11,89	0,00	0,00
n – пентан	6,01	29,32	0,05	0,00
2,2 – диметилбутан	0,05	0,25	0,06	0,00
циклопентен	0,00	0,02	0,01	0,00
циклопентан	1,04	5,20	1,07	0,00
2,3 – диметилбутан	0,38	1,55	0,94	0,00
2 – метилпентан	2,98	12,03	7,97	0,03
3 – метилпентан	1,99	7,09	6,27	0,06
n – гексан	5,94	17,93	21,08	0,52
2,2 – диметилпентан	0,04	0,06	0,19	0,18

Продолжение таблицы А.4

метилциклопентан	3,01	7,74	11,98	0,56
2,4 – диметилпентан	0,19	0,22	1,13	0,09
2,2,3 – триметилбутан	0,01	0,01	0,05	0,00
бензол	0,55	1,47	2,08	0,10
3,3 – диметилпентан	0,03	0,00	0,14	0,03
циклогексан	2,13	2,60	9,46	1,09
2 – метилгексан	1,61	0,03	6,30	1,58
2,3 – диметилпентан	0,67	0,01	2,56	0,66
1,1 – диметилциклопентан	0,20	0,01	0,82	0,19
3 – метилгексан	2,23	0,01	7,52	2,36
1с,3 – диметилциклопентан	0,87	0,01	2,94	0,92
1t,3 – диметилциклопентан	0,80	0,00	2,47	0,88
3 – этилпентан	0,21	0,01	0,55	0,24
1t,2 – диметилциклопентан	1,67	0,00	5,06	1,86
n – гептан	5,89	0,00	7,18	8,18
1с,2 – диметилциклопентан	0,19	0,00	0,16	0,30
метилциклогексан	4,02	0,00	1,55	6,12
2,2 – диметилгексан	0,31	0,00	0,02	0,48
этилциклогексан	0,80	0,00	0,13	1,31
2,5 – диметилгексан	0,21	0,00	0,00	0,39
2,4 – диметилгексан	0,30	0,00	0,00	0,46
1с,2t,4с – триметилциклопентан	0,58	0,00	0,00	0,91
3,3 – диметилгексан	0,04	0,00	0,00	0,06
1с,2t,3с – триметилциклопентан	0,80	0,00	0,00	1,26
2,3,4 – триметилпентан	0,07	0,00	0,00	0,10
толуол	1,44	0,00	0,31	2,23
компоненты выше толуола	41,86	0,00	0,00	66,87

Таблица А.5 – Результаты хроматографического анализа прямогонных бензиновых фракций

Компоненты (состав №7)	НК-180 °С	НК-62 °С	62-105 °С	105-180 °С
этан	0,05	0,00	0,00	0,00
пропан	1,39	0,02	0,00	0,00
i – бутан	1,30	0,19	0,00	0,00
n – бутан	5,09	1,69	0,00	0,00
2,2 – диметилпропан	0,12	0,01	0,00	0,00

Продолжение таблицы А.5

i – пентан	4,22	11,87	0,00	0,00
n – пентан	6,24	30,46	0,03	0,01
2,2 – диметилбутан	0,05	0,26	0,04	0,00
циклопентен	0,00	0,03	0,00	0,00
циклопентан	1,08	5,63	0,79	0,00
2,3 – диметилбутан	0,38	1,54	0,85	0,00
2 – метилпентан	3,03	12,54	7,28	0,02
3 – метилпентан	1,99	7,54	5,93	0,04
n – гексан	5,88	18,47	20,78	0,42
2,2 – диметилпентан	0,04	0,02	0,23	0,02
метилциклопентан	3,05	7,57	12,49	0,54
2,4 – диметилпентан	0,18	0,04	1,04	0,10
2,2,3 – триметилбутан	0,01	0,00	0,05	0,01
бензол	0,53	1,44	2,05	0,08
3,3 – диметилпентан	0,03	0,00	0,13	0,02
циклогексан	2,09	0,70	11,09	1,26
2 – метилгексан	1,59	0,00	5,93	1,51
2,3 – диметилпентан	0,66	0,00	2,42	0,63
1,1 – диметилциклопентан	0,19	0,00	0,75	0,18
3 – метилгексан	2,20	0,00	7,15	2,27
1c,3 – диметилциклопентан	0,86	0,00	2,78	0,89
1t,3 – диметилциклопентан	0,78	0,00	2,37	0,84
3 – этилпентан	0,19	0,00	0,59	0,24
1t,2 – диметилциклопентан	1,64	0,00	4,95	1,80
n – гептан	5,75	0,00	7,58	7,96
1c,2 – диметилциклопентан	0,11	0,00	0,17	0,27
метилциклогексан	4,01	0,00	1,81	6,13
2,2 – диметилгексан	0,29	0,00	0,19	0,48
этилциклогексан	0,85	0,00	0,17	1,28
2,5 – диметилгексан	0,25	0,00	0,00	0,33
2,4 – диметилгексан	0,29	0,00	0,00	0,47
1c,2t,4c – триметилциклопентан	0,57	0,00	0,00	0,93
3,3 – диметилгексан	0,03	0,00	0,00	0,06
1c,2t,3c – триметилциклопентан	0,79	0,00	0,00	1,28
2,3,4 – триметилпентан	0,06	0,00	0,00	0,11
толуол	1,38	0,00	0,36	2,20
компоненты выше толуола	40,78	0,00	0,00	67,60

Таблица А.6 – Результаты хроматографического анализа прямогонных бензиновых фракций

Компоненты (состав №8)	НК-180 °С	НК-62 °С	62-105 °С	105-180 °С
этан	0,03	0,00	0,00	0,00
пропан	1,01	0,01	0,00	0,00
i – бутан	1,10	0,12	0,00	0,00
n – бутан	4,45	1,09	0,00	0,00
2,2 – диметилпропан	0,12	0,01	0,00	0,00
i – пентан	3,97	10,67	0,00	0,00
n – пентан	5,91	30,92	0,01	0,00
2,2 – диметилбутан	0,05	0,26	0,03	0,00
циклопентен	0,00	0,02	0,00	0,00
циклопентан	1,09	5,18	0,53	0,00
2,3 – диметилбутан	0,37	1,79	0,67	0,00
2 – метилпентан	2,97	12,81	5,83	0,04
3 – метилпентан	1,94	7,36	4,87	0,06
n – гексан	5,91	18,69	18,11	0,59
2,2 – диметилпентан	0,04	0,04	0,21	0,02
метилциклопентан	3,13	7,87	11,35	0,66
2,4 – диметилпентан	0,19	0,22	1,18	0,12
2,2,3 – триметилбутан	0,01	0,00	0,06	0,01
бензол	0,52	1,44	1,80	0,10
3,3 – диметилпентан	0,03	0,00	0,12	0,03
циклогексан	2,22	1,50	11,09	1,46
2 – метилгексан	1,63	0,00	6,28	1,62
2,3 – диметилпентан	0,67	0,00	2,52	0,67
1,1 – диметилциклопентан	0,19	0,00	0,80	0,19
3 – метилгексан	2,22	0,00	7,64	2,38
1с,3 – диметилциклопентан	0,87	0,00	2,99	0,94
1t,3 – диметилциклопентан	0,79	0,00	2,60	0,89
3 – этилпентан	0,19	0,00	0,65	0,25
1t,2 – диметилциклопентан	1,67	0,00	5,48	1,92
n – гептан	5,86	0,00	10,57	8,24
1с,2 – диметилциклопентан	0,00	0,00	0,28	0,00
метилциклогексан	4,34	0,00	3,19	6,78
2,2 – диметилгексан	0,29	0,00	0,05	0,49
этилциклогексан	0,89	0,00	0,35	1,43
2,5 – диметилгексан	0,26	0,00	0,00	0,41

Продолжение таблицы А.6

2,4 – диметилгексан	0,30	0,00	0,00	0,49
1с, 2t, 4с – триметилциклопентан	0,57	0,00	0,02	0,92
3,3 – диметилгексан	0,03	0,00	0,00	0,05
1с, 2t, 3с – триметилциклопентан	0,79	0,00	0,02	1,27
2,3,4 – триметилпентан	0,07	0,00	0,00	0,11
толуол	1,44	0,00	0,70	2,32
компоненты выше толуола	41,88	0,00	0,00	65,55

Таблица А.7 – Результаты хроматографического анализа прямогонных бензиновых фракций

Компоненты (состав №9)	НК-180 °С	НК-62 °С	62-105 °С	105-180 °С
этан	0,07	0,00	0,00	0,00
пропан	1,67	0,01	0,00	0,00
i – бутан	1,46	0,14	0,00	0,00
n – бутан	5,54	1,26	0,00	0,00
2,2 – диметилпропан	0,05	0,01	0,00	0,00
i – пентан	4,25	10,96	0,00	0,00
n – пентан	6,38	30,44	0,04	0,00
2,2 – диметилбутан	0,05	0,23	0,04	0,00
циклопентен	0,00	0,02	0,00	0,00
циклопентан	1,12	8,00	0,92	0,00
2,3 – диметилбутан	0,36	0,00	0,77	0,00
2 – метилпентан	3,01	12,31	6,76	0,01
3 – метилпентан	1,94	7,14	5,32	0,01
n – гексан	5,88	18,52	19,34	0,24
2,2 – диметилпентан	0,04	0,03	0,17	0,01
метилциклопентан	3,12	8,13	11,93	0,35
2,4 – диметилпентан	0,19	0,09	1,15	0,07
2,2,3 – триметилбутан	0,01	0,00	0,05	0,00
бензол	0,52	1,42	1,87	0,05
3,3 – диметилпентан	0,03	0,00	0,12	0,02
циклогексан	2,14	1,30	9,66	0,93
2 – метилгексан	1,57	0,00	6,20	1,39
2,3 – диметилпентан	0,61	0,00	2,46	0,57
1,1 – диметилциклопентан	0,18	0,00	0,71	0,15
3 – метилгексан	2,17	0,00	7,53	2,09

Продолжение таблицы А.7

1с,3 – диметилциклопентан	0,84	0,00	2,89	0,82
1t,3 – диметилциклопентан	0,76	0,00	2,47	0,78
3 – этилпентан	0,19	0,00	0,57	0,22
1t,2 – диметилциклопентан	1,62	0,00	5,18	1,69
n – гептан	5,74	0,00	9,94	7,62
1с,2 – диметилциклопентан	0,18	0,00	0,00	0,27
метилциклогексан	3,95	0,00	3,02	6,05
2,2 – диметилгексан	0,27	0,00	0,03	0,45
этилциклогексан	0,89	0,00	0,29	1,43
2,5 – диметилгексан	0,25	0,00	0,00	0,42
2,4 – диметилгексан	0,29	0,00	0,00	0,49
1с,2t,4с – триметилциклопентан	0,54	0,00	0,00	0,91
3,3 – диметилгексан	0,03	0,00	0,00	0,05
1с,2t,3с – триметилциклопентан	0,75	0,00	0,00	1,27
2,3,4 – триметилпентан	0,07	0,00	0,00	0,12
толуол	1,38	0,00	0,57	2,22
компоненты выше толуола	39,90	0,00	0,00	69,31

Таблица А.8 – Результаты хроматографического анализа прямогонных бензиновых фракций

Компоненты (состав №10)	НК-180 °С	НК-62 °С	62-105 °С	105-180 °С
этан	0,03	0,00	0,00	0,00
пропан	1,01	0,02	0,00	0,00
i – бутан	1,12	0,17	0,00	0,00
n – бутан	4,40	1,56	0,00	0,00
2,2 – диметилпропан	0,01	0,05	0,00	0,00
i – пентан	3,93	12,62	0,00	0,00
n – пентан	5,95	31,54	0,12	0,00
2,2 – диметилбутан	0,05	0,21	0,06	0,00
циклопентен	0,00	0,02	0,00	0,00
циклопентан	1,13	5,22	1,34	0,00
2,3 – диметилбутан	0,34	1,43	0,91	0,00
2 – метилпентан	2,96	11,30	7,71	0,01
3 – метилпентан	1,90	6,56	5,84	0,03
n – гексан	5,88	17,12	20,28	0,34
2,2 – диметилпентан	0,04	0,05	0,16	0,02

Продолжение таблицы А.8

метилциклопентан	3,16	7,75	12,03	0,46
2,4 – диметилпентан	0,19	0,23	1,11	0,08
2,2,3 – триметилбутан	0,01	0,01	0,05	0,01
бензол	0,49	1,34	1,81	0,07
3,3 – диметилпентан	0,03	0,00	0,12	0,02
циклогексан	2,20	2,73	9,22	1,00
2 – метилгексан	1,63	0,03	6,20	1,46
2,3 – диметилпентан	0,65	0,01	2,46	0,59
1,1 – диметилциклопентан	0,18	0,01	0,73	0,16
3 – метилгексан	2,19	0,01	7,36	2,16
1с,3 – диметилциклопентан	0,85	0,01	2,83	0,84
1t,3 – диметилциклопентан	0,78	0,00	2,44	0,80
3 – этилпентан	0,20	0,01	0,60	0,22
1t,2 – диметилциклопентан	1,67	0,00	5,17	1,74
n – гептан	5,82	0,00	8,48	7,70
1с,2 – диметилциклопентан	0,16	0,00	0,21	0,31
метилциклогексан	4,18	0,00	2,13	6,16
2,2 – диметилгексан	0,27	0,00	0,02	0,43
этилциклогексан	0,86	0,00	0,21	1,41
2,5 – диметилгексан	0,21	0,00	0,00	0,40
2,4 – диметилгексан	0,30	0,00	0,00	0,48
1с,2t,4с – триметилциклопентан	0,54	0,00	0,00	0,87
3,3 – диметилгексан	0,03	0,00	0,00	0,05
1с,2t,3с – триметилциклопентан	0,76	0,00	0,00	1,21
2,3,4 – триметилпентан	0,08	0,00	0,00	0,12
толуол	1,41	0,00	0,41	2,18
компоненты выше толуола	42,40	0,00	0,00	68,71

Таблица А.9 – Результаты хроматографического анализа прямогонных бензиновых фракций

Компоненты (состав №11)	НК-180 °С	НК-62 °С	62-105 °С	105-180 °С
этан	0,04	0,00	0,00	0,00
пропан	1,20	0,02	0,02	0,00
i – бутан	1,11	0,19	0,02	0,00
n – бутан	4,47	1,68	0,09	0,00
2,2 – диметилпропан	0,00	0,03	0,00	0,00

i – пентан	3,76	11,58	0,08	0,00
n – пентан	5,92	31,02	0,17	0,00
2,2 – диметилбутан	0,05	0,25	0,05	0,00
циклопентен	0,00	0,03	0,01	0,00
циклопентан	1,07	5,31	1,03	0,00
2,3 – диметилбутан	0,40	1,67	0,96	0,00
2 – метилпентан	3,06	12,42	7,59	0,01
3 – метилпентан	2,04	7,54	6,16	0,03
n – гексан	5,85	18,33	20,60	0,34
2,2 – диметилпентан	0,04	0,02	0,21	0,02
метилциклопентан	3,02	7,54	11,98	0,48
2,4 – диметилпентан	0,19	0,07	1,02	0,10
2,2,3 – триметилбутан	0,01	0,00	0,05	0,00
бензол	0,51	1,35	1,91	0,07
3,3 – диметилпентан	0,03	0,00	0,12	0,03
циклогексан	2,10	0,97	10,55	1,18
2 – метилгексан	1,62	0,00	6,00	1,47
2,3 – диметилпентан	0,68	0,00	2,48	0,63
1,1 – диметилциклопентан	0,18	0,00	0,72	0,16
3 – метилгексан	2,29	0,00	7,40	2,28
1c,3 – диметилциклопентан	0,85	0,00	2,74	0,84
1t,3 – диметилциклопентан	0,78	0,00	2,35	0,69
3 – этилпентан	0,22	0,00	0,61	0,14
1t,2 – диметилциклопентан	1,66	0,00	4,91	1,70
n – гептан	5,78	0,00	7,34	7,84
1c,2 – диметилциклопентан	0,14	0,00	0,15	0,00
метилциклогексан	4,03	0,00	1,69	6,27
2,2 – диметилгексан	0,28	0,00	0,02	0,44
этилциклогексан	0,86	0,00	0,16	1,33
2,5 – диметилгексан	0,24	0,00	0,01	0,39
2,4 – диметилгексан	0,29	0,00	0,01	0,47
1c,2t,4c – триметилциклопентан	0,56	0,00	0,02	0,89
3,3 – диметилгексан	0,04	0,00	0,00	0,05
1c,2t,3c – триметилциклопентан	0,78	0,00	0,02	1,23
2,3,4 – триметилпентан	0,07	0,00	0,00	0,10
толуол	1,37	0,00	0,34	2,14
компоненты выше толуола	42,44	0,00	0,43	68,69

Таблица А.10 – Результаты хроматографического анализа прямогонных бензиновых фракций

Компоненты (состав №12)	НК-180 °С	НК-62 °С	62-105 °С	105-180 °С
этан	0,04	0,00	0,00	0,00
пропан	1,10	0,02	0,00	0,00
i – бутан	1,07	0,16	0,00	0,00
n – бутан	4,28	1,54	0,00	0,00
2,2 – диметилпропан	0,00	0,00	0,00	0,00
i – пентан	3,89	11,86	0,00	0,00
n – пентан	5,90	32,67	0,01	0,00
2,2 – диметилбутан	0,05	0,25	0,03	0,00
циклопентен	0,00	0,00	0,01	0,00
циклопентан	0,98	5,60	0,57	0,00
2,3 – диметилбутан	0,41	1,82	0,79	0,00
2 – метилпентан	3,02	13,19	6,50	0,00
3 – метилпентан	2,08	7,87	5,80	0,01
n – гексан	5,77	17,71	21,56	0,21
2,2 – диметилпентан	0,04	0,00	0,24	0,02
метилциклопентан	2,93	5,84	14,10	0,40
2,4 – диметилпентан	0,18	0,00	1,24	0,09
2,2,3 – триметилбутан	0,00	0,00	0,05	0,01
бензол	0,55	1,34	2,44	0,06
3,3 – диметилпентан	0,03	0,00	0,13	0,02
циклогексан	2,04	0,13	10,79	1,09
2 – метилгексан	1,61	0,00	5,79	1,38
2,3 – диметилпентан	0,69	0,00	2,43	0,60
1,1 – диметилциклопентан	0,19	0,00	0,73	0,16
3 – метилгексан	2,30	0,00	7,19	2,17
1с,3 – диметилциклопентан	0,87	0,00	2,73	0,83
1t,3 – диметилциклопентан	0,78	0,00	2,32	0,79
3 – этилпентан	0,21	0,00	0,60	0,21
1t,2 – диметилциклопентан	1,64	0,00	4,78	1,67
n – гептан	5,83	0,00	7,04	7,83
1с,2 – диметилциклопентан	0,20	0,00	0,17	0,24
метилциклогексан	3,87	0,00	1,53	5,94
2,2 – диметилгексан	0,30	0,00	0,02	0,47
этилциклогексан	0,83	0,00	0,13	1,30
2,5 – диметилгексан	0,25	0,00	0,00	0,40

2,4 – диметилгексан	0,30	0,00	0,00	0,47
1с, 2t, 4с – триметилциклопентан	0,59	0,00	0,00	0,93
3,3 – диметилгексан	0,04	0,00	0,00	0,06
1с, 2t, 3с – триметилциклопентан	0,81	0,00	0,00	1,28
2,3,4 – триметилпентан	0,06	0,00	0,00	0,10
толуол	1,42	0,00	0,31	2,22
компоненты выше толуола	42,85	0,00	0,00	69,04

Таблица А.11 – Результаты хроматографического анализа прямогонных бензиновых фракций

Компоненты (состав №13)	НК-180 °С	НК-62 °С	62-105 °С	105-180 °С
этан	0,03	0,00	0,00	0,00
пропан	0,95	0,01	0,00	0,00
i – бутан	1,03	0,10	0,00	0,00
n – бутан	4,29	0,95	0,00	0,00
2,2 – диметилпропан	0,10	0,02	0,00	0,00
i – пентан	3,87	10,64	0,00	0,00
n – пентан	5,89	33,04	0,00	0,00
2,2 – диметилбутан	0,05	0,33	0,01	0,00
циклопентен	0,00	0,03	0,00	0,00
циклопентан	1,05	6,52	0,21	0,00
2,3 – диметилбутан	0,37	1,83	0,57	0,00
2 – метилпентан	3,00	14,43	5,32	0,00
3 – метилпентан	1,98	8,26	5,08	0,01
n – гексан	5,90	17,63	22,44	0,16
2,2 – диметилпентан	0,04	0,00	0,24	0,02
метилциклопентан	3,07	4,93	15,72	0,35
2,4 – диметилпентан	0,19	0,00	1,07	0,08
2,2,3 – триметилбутан	0,01	0,00	0,05	0,01
бензол	0,54	1,22	2,38	0,05
3,3 – диметилпентан	0,03	0,00	0,13	0,02
циклогексан	2,19	0,06	11,65	1,10
2 – метилгексан	1,64	0,00	5,79	1,42
2,3 – диметилпентан	0,68	0,00	2,36	0,60
1,1 – диметилциклопентан	0,20	0,00	0,74	0,17
3 – метилгексан	2,28	0,00	6,96	2,18

Продолжение таблицы А.11

1с,3 – диметилциклопентан	0,88	0,00	2,68	0,85
1t,3 – диметилциклопентан	0,81	0,00	2,27	0,82
3 – этилпентан	0,22	0,00	0,52	0,23
1t,2 – диметилциклопентан	1,71	0,00	4,67	1,74
n – гептан	6,01	0,00	6,94	8,17
1с,2 – диметилциклопентан	0,17	0,00	0,16	0,28
метилциклогексан	4,20	0,00	1,58	6,41
2,2 – диметилгексан	0,31	0,00	0,02	0,49
этилциклогексан	0,82	0,00	0,13	1,37
2,5 – диметилгексан	0,21	0,00	0,00	0,41
2,4 – диметилгексан	0,30	0,00	0,00	0,49
1с,2t,4с – триметилциклопентан	0,59	0,00	0,00	0,94
3,3 – диметилгексан	0,04	0,00	0,00	0,06
1с,2t,3с – триметилциклопентан	0,81	0,00	0,00	1,30
2,3,4 – триметилпентан	0,07	0,00	0,00	0,11
толуол	1,46	0,00	0,31	2,31
компоненты выше толуола	42,01	0,00	0,00	67,85

$$\begin{aligned} \frac{d[nC4]}{dt} &= -k1 * [NC6] + k2 * [iC5] + k38 * [23MC4] * [H2] + k43 * [22MC4] * [H2] + k48 * [NC7] * [H2] + k53 \\ &\quad * [iC7] * [H2] + k58 * [CC6] * [H2] + k68 * [MCC5] * [H2] + k77 * [C6H6] * [H2] + k81 * [C2] \\ &\quad * [H2] + k86 * [C1] * [H2] \\ \frac{d[iC4]}{dt} &= k1 * [NC6] - k2 * [iC5] + k39 * [23MC4] * [H2] + k44 * [22MC4] * [H2] + k49 * [nC7] * [H2] + k54 \\ &\quad * [iC7] * [H2] + k59 * [CC6] * [H2] + k69 * [MCC5] * [H2] + K[78] * [C6H6] * [H2] + k82 * [C2] \\ &\quad * [H2] + k87 * [C1] * [H2] \\ \frac{d[nC5]}{dt} &= -k3 * [3MC5] + k4 * [2MC5] + k32 * [CC7] * [H2] + k36 * [23MC4] * [H2] + k41 * [22MC4] * [H2] \\ &\quad + k46 * [NC7] * [H2] + k51 * [iC7] * [H2] + k56 * [CC6] * [H2] + k66 * [MCC5] * [H2] + k75 \\ &\quad * [C6H6] * [H2] + k79 * [C2] * [H2] + k84 * [C1] * [H2] - k92 * [nC7] \\ \frac{d[iC5]}{dt} &= k3 * [3MC5] - k4 * [2MC5] + k33 * [CC7] * [H2] + k37 * [23MC4] * [H2] + k42 * [22MC4] * [H2] + k47 \\ &\quad * [NC7] * [H2] + k52 * [iC7] * [H2] + k57 * [CC6] * [H2] + k67 * [MCC5] * [H2] + k76 * [C6H6] \\ &\quad * [H2] + k80 * [C2] * [H2] + k85 * [C1] * [H2] - k93 * [2MC5] \\ \frac{d[nC6]}{dt} &= -K[5] * [23MC4] + K[6] * [22MC4] + K[7] * [23MC4] + K[8] * [NC7] + K[23] * [C2] * [H2] - K[36] \\ &\quad * [23MC4] * [H2] - K[37] * [23MC4] * [H2] - K[38] * [23MC4] * [H2] - K[39] * [23MC4] * [H2] \\ &\quad - K[40] * [23MC4] * [H2] + K[61] * [MCC5] * [H2] + K[70] * [C6H6] * [H2] - K[89] * [23MC4] \\ \frac{d[2MC5]}{dt} &= k5 * [23MC4] - k6 * [22MC4] - k9 * [22MC4] + k10 * [nC7] - k11 * [22MC4] + k12 * [iC7] + k24 \\ &\quad * [C2] * [H2] - k25 * [22MC4] + k29 * [C1] * [H2] - k41 * [22MC4] * [H2] - k42 * [22MC4] * [H2] \\ &\quad - k43 * [22MC4] * [H2] - k44 * [22MC4] * [H2] - k45 * [22MC4] * [H2] + k62 * [MCC5] * [H2] \\ &\quad + k71 * [C6H6] * [H2] - k90 * [22MC4] - k94 * [22MC4] \\ \frac{d[3MC5]}{dt} &= k7 * [23MC4] - k8 * [NC7] + k9 * [22MC4] - k10 * [nC7] + k26 * [C2] * [H2] - k27 * [nC7] + k28 \\ &\quad * [C1] * [H2] - k46 * [nC7] * [H2] - k47 * [nC7] * [H2] - k48 * [nC7] * [H2] - k49 * [nC7] * [H2] \\ &\quad - k50 * [nC7] * [H2] + k63 * [MCC5] * [H2] + k72 * [C6H6] * [H2] - k91 * [3MC5] - k95 * [nC7] \\ \frac{d[M23B]}{dt} &= k11 * [22MC4] - k12 * [iC7] - k13 * [iC7] + k14 * [CC6] + k30 * [C1] * [H2] - k51 * [iC7] * [H2] - k52 \\ &\quad * [iC7] * [H2] - k53 * [iC7] * [H2] - k54 * [iC7] * [H2] - k55 * [iC7] * [H2] + k64 * [MCC5] * [H2] \\ &\quad + k65 * [MCC5] * [H2] + k73 * [C6H6] * [H2] + k74 * [C6H6] * [H2] - k97 * [iC7] \\ \frac{d[M22B]}{dt} &= k13 * [iC7] - k14 * [CC6] + k31 * [C1] * [H2] - k56 * [CC6] * [H2] - k57 * [CC6] * [H2] - k58 * [CC6] \\ &\quad * [H2] - k59 * [CC6] * [H2] - k60 * [CC6] * [H2] - k96 * [CC6] \\ \frac{d[nC7]}{dt} &= -k15 * [MCC5] + k16 * [C6H6] - k34 * [MCC5] + k35 * [H2] - k61 * [MCC5] * [H2] - k62 * [MCC5] \\ &\quad * [H2] - k63 * [MCC5] * [H2] - k64 * [MCC5] * [H2] - k65 * [MCC5] * [H2] - k66 * [MCC5] * [H2] \\ &\quad - k67 * [MCC5] * [H2] - k68 * [MCC5] * [H2] - k69 * [MCC5] * [H2] \\ \frac{d[iC7]}{dt} &= k15 * [MCC5] - k16 * [C6H6] - k70 * [C6H6] * [H2] - k71 * [C6H6] * [H2] - k72 * [C6H6] * [H2] - k73 \\ &\quad * [C6H6] * [H2] - k74 * [C6H6] * [H2] - k75 * [C6H6] * [H2] - k76 * [C6H6] * [H2] - k77 \\ &\quad * [C6H6] * [H2] - k78 * [C6H6] * [H2] \\ \frac{d[CC6]}{dt} &= -k17 * [C2] + k18 * [C1] + k19 * [C3] * [H2] * [H2] * [H2] - k20 * [C2] - k23 * [C2] * [H2] - k24 * [C2] \\ &\quad * [H2] + k25 * [22MC4] - k26 * [C2] * [H2] + k27 * [nC7] - k79 * [C2] * [H2] - k80 * [C2] * [H2] \\ &\quad - k81 * [C2] * [H2] - k82 * [C2] * [H2] - k83 * [C2] * [H2] + k89 * [23MC4] + k90 * [22MC4] \\ &\quad + k91 * [3MC5] \\ \frac{d[MCC5]}{dt} &= k17 * [C2] - k18 * [C1] + k21 * [C3] * [H2] - k22 * [C1] - k28 * [C1] * [H2] - k29 * [C1] * [H2] - k30 \\ &\quad * [C1] * [H2] - k31 * [C1] * [H2] - k84 * [C1] * [H2] - k85 * [C1] * [H2] - k86 * [C1] * [H2] - k87 \\ &\quad * [C1] * [H2] - k88 * [C1] * [H2] + k94 * [22MC4] + k95 * [nC7] + k96 * [CC6] + k97 * [iC7] \end{aligned}$$

$$\frac{d[C6H6]}{dt} = -k_{19} * [C3] * [H2] * [H2] * [H2] + k_{20} * [C2] - k_{21} * [C3] * [H2] + k_{22} * [C1]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H2]}{dt} = & -3 * k_{19} * [C3] * [H2] * [H2] * [H2] + 3 * k_{20} * [C2] - k_{21} * [C3] * [H2] + k_{22} * [C1] - k_{23} * [C2] * [H2] \\ & - k_{24} * [C2] * [H2] + k_{25} * [22MC4] - k_{26} * [C2] * [H2] + k_{27} * [nC7] - k_{28} * [C1] * [H2] - k_{29} \\ & * [C1] * [H2] - k_{30} * [C1] * [H2] - k_{31} * [C1] * [H2] - k_{32} * [CC7] * [H2] - k_{33} * [CC7] * [H2] \\ & - k_{36} * [23MC4] * [H2] - k_{37} * [23MC4] * [H2] - k_{38} * [23MC4] * [H2] - k_{39} * [23MC4] * [H2] \\ & - k_{40} * [23MC4] * [H2] - k_{41} * [22MC4] * [H2] - k_{42} * [22MC4] * [H2] - k_{43} * [22MC4] * [H2] \\ & - k_{44} * [22MC4] * [H2] - k_{45} * [22MC4] * [H2] - k_{46} * [nC7] * [H2] - k_{47} * [nC7] * [H2] - k_{48} \\ & * [nC7] * [H2] - k_{49} * [nC7] * [H2] - k_{50} * [nC7] * [H2] - k_{51} * [iC7] * [H2] - k_{52} * [iC7] * [H2] \\ & - k_{53} * [iC7] * [H2] - k_{54} * [iC7] * [H2] - k_{55} * [iC7] * [H2] - k_{56} * [CC6] * [H2] - k_{57} * [CC6] \\ & * [H2] - k_{58} * [CC6] * [H2] - k_{59} * [CC6] * [H2] - k_{60} * [CC6] * [H2] - k_{61} * [MCC5] * [H2] - k_{62} \\ & * [MCC5] * [H2] - k_{63} * [MCC5] * [H2] - k_{64} * [MCC5] * [H2] - k_{65} * [MCC5] * [H2] - k_{66} \\ & * [MCC5] * [H2] - k_{67} * [MCC5] * [H2] - k_{68} * [MCC5] * [H2] - k_{69} * [MCC5] * [H2] - k_{70} \\ & * [C6H6] * [H2] - k_{71} * [C6H6] * [H2] - k_{72} * [C6H6] * [H2] - k_{73} * [C6H6] * [H2] - k_{74} \\ & * [C6H6] * [H2] - k_{75} * [C6H6] * [H2] - k_{76} * [C6H6] * [H2] - k_{77} * [C6H6] * [H2] - k_{78} \\ & * [C6H6] * [H2] - k_{79} * [C2] * [H2] - k_{80} * [C2] * [H2] - k_{81} * [C2] * [H2] - k_{82} * [C2] * [H2] \\ & - k_{83} * [C2] * [H2] - k_{84} * [C1] * [H2] - k_{85} * [C1] * [H2] - k_{86} * [C1] * [H2] - k_{87} * [C1] * [H2] \\ & - k_{88} * [C1] * [H2] \end{aligned}$$

$$\frac{d[CC5]}{dt} = -k_{32} * [CC7] * [H2] - k_{33} * [CC7] * [H2] + k_{92} * [nC7] + k_{93} * [2MC5]$$

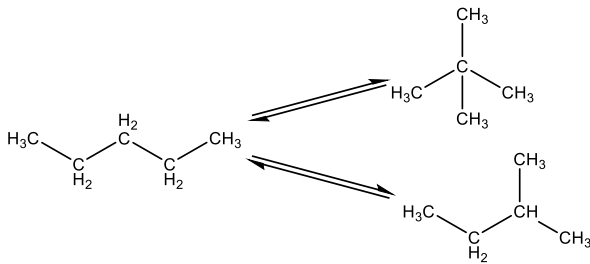
$$\frac{d[CC7]}{dt} = k_{34} * [MCC5] - k_{35} * [H2]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[C1]}{dt} = & k_{36} * [23MC4] * [H2] + k_{37} * [23MC4] * [H2] + k_{41} * [22MC4] * [H2] + k_{42} * [22MC4] * [H2] + k_{46} \\ & * [nC7] * [H2] + k_{47} * [nC7] * [H2] + k_{51} * [iC7] * [H2] + k_{52} * [iC7] * [H2] + k_{56} * [CC6] * [H2] \\ & + k_{57} * [CC6] * [H2] + k_{61} * [MCC5] * [H2] + k_{62} * [MCC5] * [H2] + k_{63} * [MCC5] * [H2] + k_{64} \\ & * [MCC5] * [H2] + k_{65} * [MCC5] * [H2] + k_{70} * [C6H6] * [H2] + k_{71} * [C6H6] * [H2] + k_{72} \\ & * [C6H6] * [H2] + k_{73} * [C6H6] * [H2] + k_{74} * [C6H6] * [H2] + k_{79} * [C2] * [H2] + k_{80} * [C2] \\ & * [H2] + k_{84} * [C1] * [H2] + k_{85} * [C1] * [H2] \end{aligned}$$

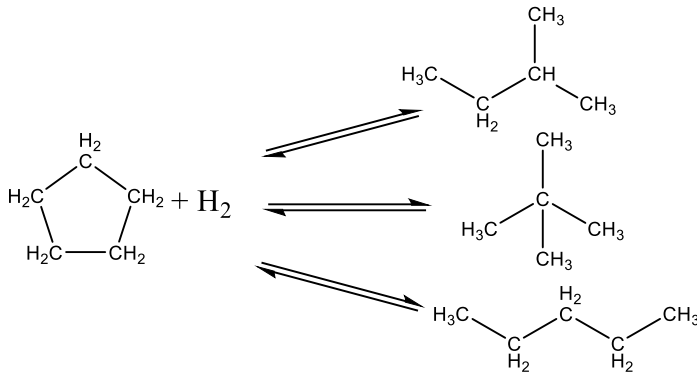
$$\begin{aligned} \frac{d[C2]}{dt} = & k_{38} * [23MC4] * [H2] + k_{39} * [23MC4] * [H2] + k_{43} * [22MC4] * [H2] + k_{44} * [22MC4] * [H2] + k_{48} \\ & * [nC7] * [H2] + k_{49} * [nC7] * [H2] + k_{53} * [iC7] * [H2] + k_{54} * [iC7] * [H2] + k_{58} * [CC6] * [H2] \\ & + k_{59} * [CC6] * [H2] + k_{66} * [MCC5] * [H2] + k_{67} * [MCC5] * [H2] + k_{75} * [C6H6] * [H2] + k_{76} \\ & * [C6H6] * [H2] + k_{81} * [C2] * [H2] + k_{82} * [C2] * [H2] + k_{86} * [C1] * [H2] + k_{87} * [C1] * [H2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[C3]}{dt} = & 2 * k_{40} * [23MC4] * [H2] + 2 * k_{45} * [22MC4] * [H2] + 2 * k_{50} * [nC7] * [H2] + 2 * k_{60} * [CC6] * [H2] \\ & + k_{68} * [MCC5] * [H2] + k_{69} * [MCC5] * [H2] + k_{77} * [C6H6] * [H2] + k_{78} * [C6H6] * [H2] + 2 \\ & * k_{83} * [C2] * [H2] + 2 * k_{88} * [C1] * [H2] \end{aligned}$$

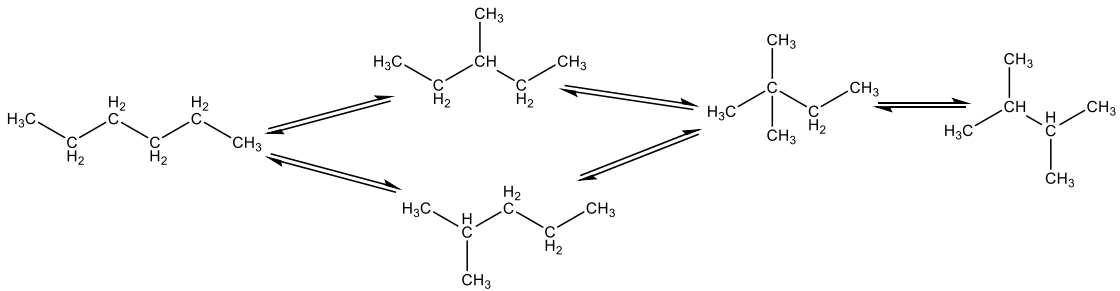
1. Изомеризация пентана:



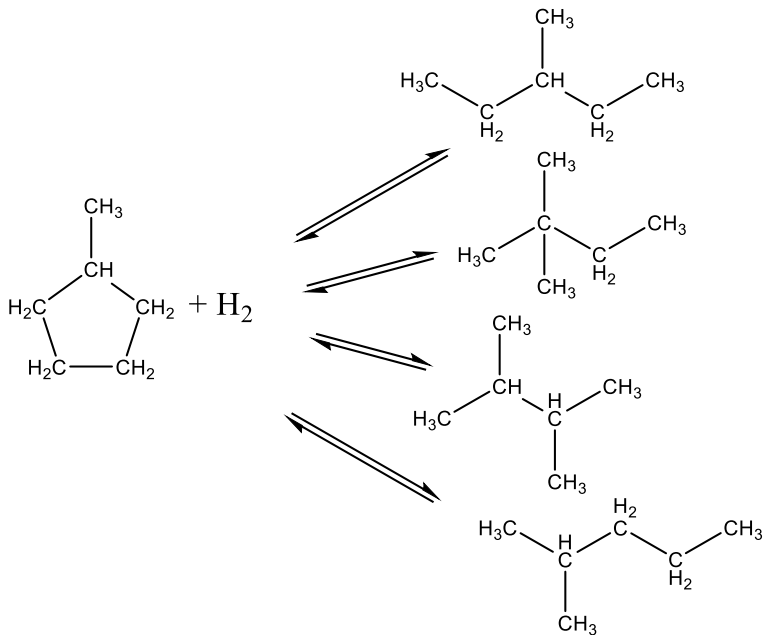
2. Дециклизация циклопентана:



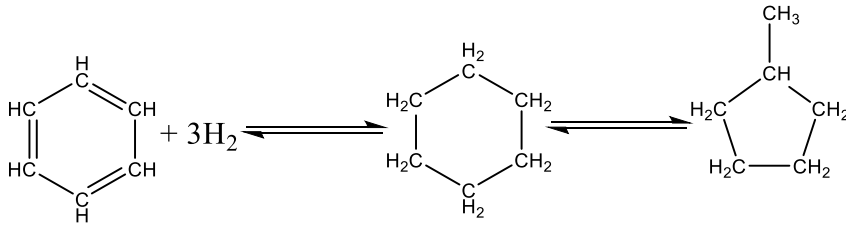
3. Изомеризация гексана:



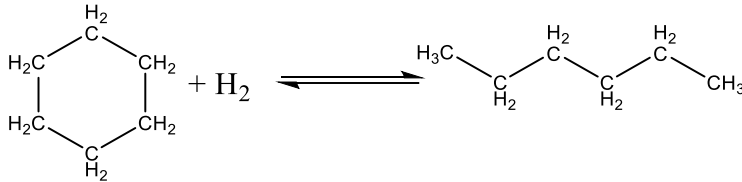
4. Дециклизация метилциклопентана:



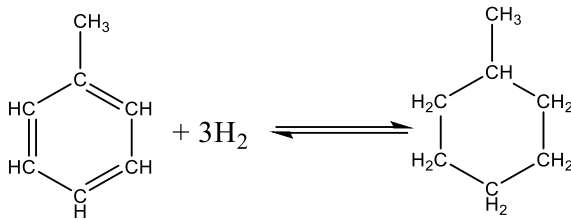
5. Насыщение бензола:



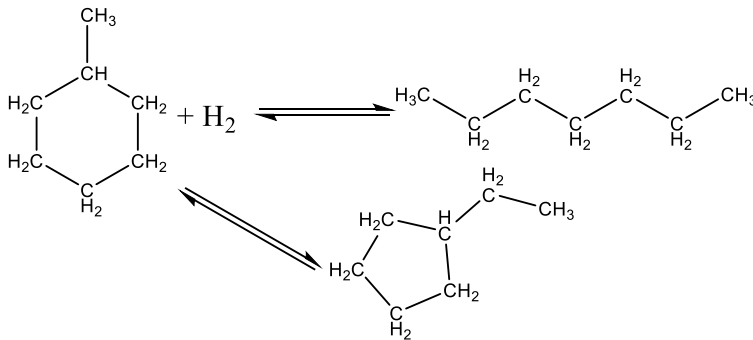
6. Дециклизация циклогексана:



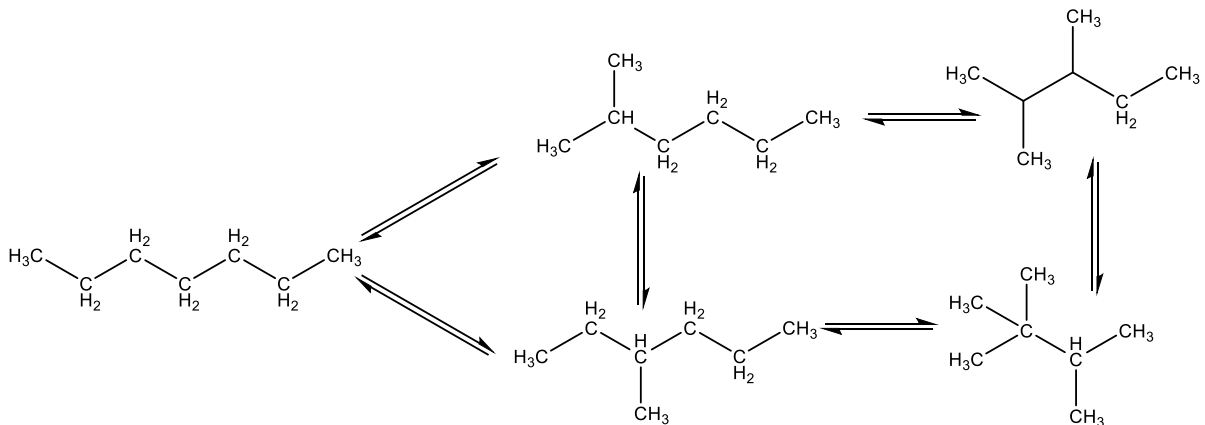
7. Насыщение толуола:



8. Превращения метилциклогексана:



9. Изомеризация гептана:



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

RU 2016615767

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): <u>2016615767</u> Дата регистрации: 30.05.2016 Номер и дата поступления заявки: <u>2016610114 11.01.2016</u> Дата публикации: <u>20.06.2016</u> Контактные реквизиты: 644040, г. Омск, пр. Туймазы, д. 1, АО «Газпромнефть - Омский НПЗ», Технологический отдел управления главного технолога, справочно-информационная группа Адрес электронной почты: sineilnikova.er@omsk.gazprom- neft.ru Номер телефона: +7(3812)690131	Авторы: Долганов Игорь Михайлович (RU), Чузов Вячеслав Алексеевич (RU), Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU) Правообладатель: АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ НПЗ" (RU)
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Название программы для ЭВМ:
Компьютерный тренажер для обучения персонала установки изомеризации лёгких бензиновых фракций

Реферат:
Программа предназначена для обучения эффективной эксплуатации промышленной установки изомеризации лёгких бензиновых фракций и может применяться на нефтеперерабатывающих заводах и в высших образовательных учреждениях. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: расчёт составов материальных потоков установки; расчёт материального баланса; мониторинг промышленной установки изомеризации лёгких бензиновых фракций.

Тип реализуемой ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК

Язык программирования: Object Pascal, Delphi

Вед в версии операционной системы: Windows XP/Vista/7/8/8.1

Объем программы для ЭВМ: 46 Мб

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2015662756

**Расчёт показателей процесса изомеризации лёгких
бензиновых фракций**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет» (RU)*

Авторы: *Долганов Игорь Михайлович (RU), Чузлов Вячеслав
Алексеевич (RU), Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU)*

Заявка № 2015619864

Дата поступления 19 октября 2015 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 01 декабря 2015 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев



АКТ

о внедрении компьютерной моделирующей системы производства компонентов автомобильных бензинов, включающей стадии каталитической изомеризации и ректификации

Мы, нижеподписавшиеся представители ООО «ПО «Киршинефтеоргсинтез» и Национального исследовательского Томского политехнического университета 6 декабря 2017 года составили настоящий Акт о внедрении компьютерной моделирующей системы производства компонентов автомобильных бензинов, включающей стадии каталитической изомеризации и ректификации на установку каталитической изомеризации в паучно-производственных полях. Программа предназначена для расчета технологических режимов реакторного блока изомеризации, обеспечивающих получение компонентов автомобильных бензинов с требуемыми характеристиками (октаповое число, давление насыщенных паров), в зависимости от состава перерабатываемого сырья.

Разработанная компьютерная моделирующая система позволяет:

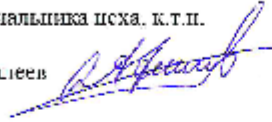
- проводить мониторинг, оптимизацию и прогнозные расчеты процесса каталитической изомеризации с учетом состава перерабатываемого сырья и технологических условий;
- исследовать влияние режимов работы установки на селективность процесса;
- определять технологические параметры процесса ректификации широкой бензиновой фракции в зависимости от ее фракционного состава.

Внедрение компьютерной моделирующей системы позволило повысить ресурсоэффективность производства компонентов автомобильных бензинов за счет подбора оптимальных режимов эксплуатации реакторного блока изомеризации с учетом изменяющегося состава перерабатываемого сырья.

От ООО «ПО «Киршинефтеоргсинтез»

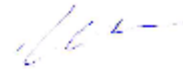
Зам. начальника цеха, к.т.п.

С.А. Фалеев



От ТПУ

Э.Д. Иванчина



В.А. Чудинов



Нач. установки И-35-11/600

А.Г. Кокшаров



Подписи Фалеева С.А. и Кокшарова А.Г. заверены.
Начальник отдела кадров

ООО «ПО «Киршинефтеоргсинтез».

Г.И. Лебедева