

УДК 665.85.115.75

РОЛЬ МЕЖСТУПЕНЧАТОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РИФОРМАТА В ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

© 2016 г. Д. О. Кондрашев

ОАО “Газпром нефть”, С.-Петербург

E-mail: oilrefine@gmail.com

Поступила в редакцию 11.02.2016 г.

Рассматриваются результаты разработки технологии межступенчатого разделения риформата в процессе риформинга с неподвижным слоем катализатора. Показано, что предлагаемое извлечение фракции 150°С-КК из сырья позволяет существенно увеличить выход ароматических углеводородов, улучшить селективность процесса, увеличить выход риформата (на 6–8 мас. % в расчете на сырье) и снизить загрузку дорогостоящего платиносодержащего катализатора в реакторах до 20%.

Ключевые слова: каталитический риформинг, ступенчатый риформинг, межступенчатое разделение риформата, повышение выхода риформата.

DOI: 10.7868/S0028242116060125

Вопрос совершенствования процесса каталитического риформинга бензина с целью увеличения выхода риформата более чем актуален в России, где доля риформатов в общем объеме бензинового фонда превышает 50 об. %. Также на сегодняшний день преобладающее количество российских установок риформинга бензина использует устаревшую технологию с неподвижным слоем катализатора. Существует несколько основных направлений развития процесса каталитического риформинга: разработка более активных и селективных катализаторов; модернизация промышленного оборудования; оптимизация схемы технологического режима процесса.

В настоящее время улучшение каталитических свойств широко распространенных платиносодержащих катализаторов риформинга практически достигло своего предела: современные промышленные полиметаллические катализаторы содержат лишь незначительное количество платины (доли процента), обеспечивают выход риформата до 90 мас. % на сырье с высокими октановыми числами (98–105 по исследовательскому методу) в условиях пониженных давлений водорода [1–4]. При этом обеспечиваются высокая стабильность работы, длительные сроки службы и межрегенерационных пробегов (в случае периодической регенерации) катализаторов.

Совершенствование реакторного оборудования и оптимизация режимных параметров установок каталитического риформинга привели к появлению процессов, осуществляемых в высокоэффективных реакторах с движущимся слоем и

непрерывной регенерацией катализатора (например, процессы UOP, Axens) при парциальных давлениях водорода, сниженных более чем в 3–4 раза по сравнению с процессами каталитического риформинга в неподвижном слое, применявшимися вплоть до 80-х гг. 20 в. [1, 2, 5–7]. Однако осуществление перехода на указанные технологии является весьма дорогостоящим мероприятием, так как требует строительства новых установок по зарубежным лицензиям вместо существующих установок с неподвижным слоем катализатора.

Что касается увеличения жесткости риформинга при проведении реакции в неподвижном слое, то увеличение температуры в реакторах, призванное повысить конверсию алканов C₇–C₁₀, интенсифицирует гидрокрекинг в последнем реакторе сравнительно высокооктановых изоалканов C₅–C₆ [8–10], образующихся в ходе процесса и составляющих основу головной фракции риформата. Помимо существенных потерь пентан-гексановой фракции (6–8 мас. % на сырье риформинга), рост температуры в реакторах вызывает повышенное закоксовывание катализатора, что особенно плохо для риформинга с неподвижным слоем. Указанные недостатки требуют использования дополнительных технических решений, которые бы позволили увеличить селективность процесса за счет уменьшения доли гидрокрекинга ценных пентановых и гексановых углеводородов в последнем реакторе и одновременного увеличения конверсии низкооктановых алканов C₇–C₁₀ нормального и слаборазветвленного строения в изо- и ароматические углеводороды для повы-

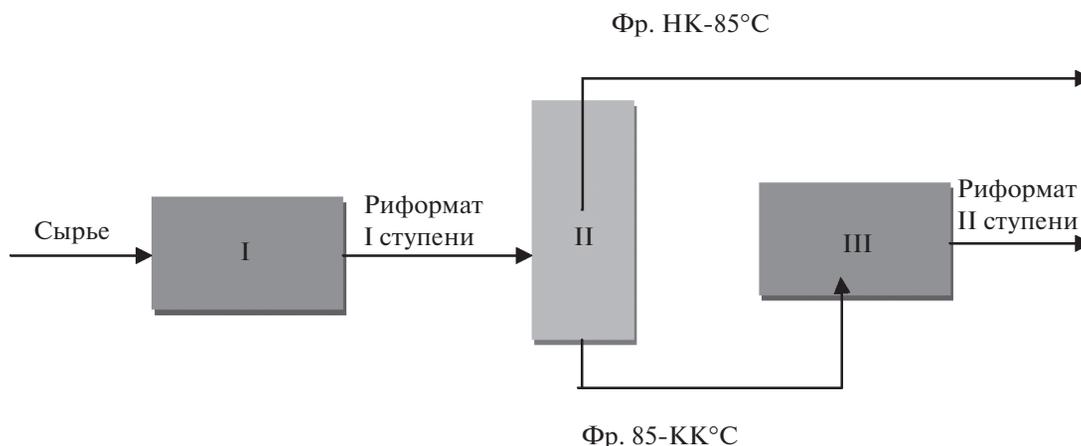


Рис. 1. Процесс ступенчатого риформинга с межступенчатым разделением риформата на 2 фракции: I – первые два реактора установки риформинга; II – блок разделения риформата; III – последний реактор установки риформинга.

шения выхода и улучшения антидетонационных свойств риформата в условиях полурегенеративного риформинга.

Решением этой проблемы может служить подход, основанный на использовании межступенчатого разделения реформата. Основы для его реализации, заложенные профессором Ахметовым А.Ф., предполагают включение блока фракционирования риформата перед последним реактором установки каталитического риформинга с неподвижным слоем катализатора (рис. 1) [8, 11]. Таким образом, сначала сырье подвергается риформингу в первых двух последовательно расположенных реакторах риформинга (I) с целью достижения необходимой степени ароматизации (I ступень риформинга при трехреакторной схеме осуществления процесса), затем полученный риформат I ступени поступает на блок разделения (II), где происходит его разделение на две фракции (НК-85°C и 85°C-КК) с последующим направлением “хвостовой” фракции в последний реактор риформинга (III). Фракция НК-85°C, содержащая алканы C_5-C_6 , после блока разделения сразу направляется на смешение с риформатом II ступени. Результат – снижение доли процессов крекинга и рост выхода риформата на 6–8 мас. % на сырье.

В [3, 12] был предложен усовершенствованный метод межступенчатого разделения (рис. 2), который заключается в отделении от полученного на первой ступени катализата двух фракций – фракции, преимущественно содержащей алканы C_5-C_6 (фракция НК-85°C), фракции, содержащей тяжелые ароматические углеводороды (150-КК °C), и направлении на дальнейшую конверсию в реактор 2-ой ступени (III) низкооктановые парафины C_7-C_9 (фракция 85–150°C). Было показано, что в результате возможно существенное снижение степени дезактивации катализатора и увеличение выхода и качества продукта.

Появление новых более активных и стабильных катализаторов риформинга, снижение давления водорода в промышленных реакторах с неподвижным слоем потребовали дополнительных экспериментальных исследований для демонстрации жизнеспособности предлагаемого подхода и предсказания свойств получаемых конечных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали риформат с морально устаревшей промышленной установки риформинга Л-35-5, по содержанию аренов (табл. 1) приблизительно соответствующий сырью последнего реактора более современной установки Л-35-11/1000. В качестве отдельных фракций были выделены фракции НК-85°C, 85-150°C и 150°C-КК на лабораторной ректификационной колонке с насадкой, имитирующей блок промежуточного разделения риформата I ступени (см. рис. 2).

Экспериментальные исследования проводили на современном импортном платино-рениевом катализаторе риформинга (для неподвижного слоя) при давлении 1.0 МПа, температурах 490–510°C и объемных скоростях подачи сырья 0.75 и 1.5 ч⁻¹ на установке гидрокаталитической переработки сырья проточного типа, моделирующей работу реактора 2-ой ступени (III) риформинга. В качестве сырья использовали фракции 85–150°C и 150°C-КК. Индивидуальный состав продуктов определяли методом газовой хроматографии с использованием ГОСТ Р 52714-2007 (метод PIONA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально нами было показано, что при использовании новых катализаторов и давления водорода до 1 МПа “хвостовая” фракция 150°C-КК риформата I ступени не подвергается существенным изменениям в последнем реакторе каталитическо-

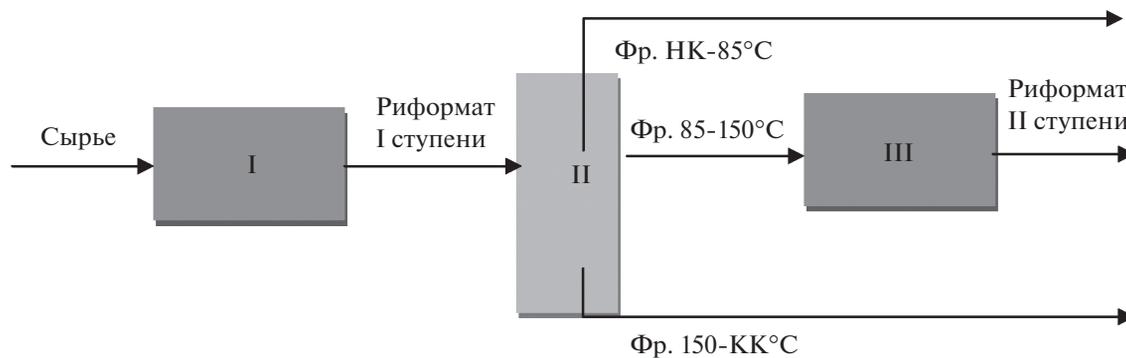


Рис. 2. Предлагаемый процесс риформинга с межступенчатым разделением риформата на 3 фракции: I – первые два реактора установки риформинга; II – блок межступенчатого разделения риформата; III – последний реактор установки риформинга.

го риформинга. Согласно результатам проведенных исследований степень конверсии алканов C_9 – C_{10} , часть которых входит в состав этой фракции, не превышает 56% при максимальной температуре опыта 510°C , объемной скорости 1.5 ч^{-1} и давлении 1 МПа; при уменьшении температуры до 490°C она снижается до 19.5 и 21% для C_9 и C_{10} соответственно (табл. 2). Следует учесть, что исходная фракция представляет собой 98.5%-ный концентрат аренов (см. табл. 1). Ввиду изначально небольшого содержания алканов C_9 – C_{10} (~1.2 мас. %), их убыль, приближенно рассчитанная по данным общей конверсии нонанов и деканов (см. табл. 2), в последнем реакторе составляет примерно 0.4–0.7 мас. % во всем интервале используемых температур и дает незначительный прирост ОЧ риформата фракции 150°C –КК (~0.6–1 пункта) по сравнению с ОЧ самой фракции на входе в конечный реактор риформинга. Кроме того, благодаря сравнительно невысокому давлению водорода реакции деалкилирования ароматических углеводородов данной фракции протекают лишь в небольшой степени.

Таким образом, при вышеуказанных условиях осуществления процесса, отвечающих технологическому режиму работы современных установок каталитического риформинга, фракция 150°C –КК не подвергается существенным химическим изменениям в составе сырья последнего реактора риформинга. Поэтому она может быть отделена из сырья последнего реактора риформинга и использована для последующего реформулирования без заметного ухудшения детонационной стойкости целевого продукта процесса. Это позволяет сократить поток реакционной смеси через последний реактор примерно на одну четверть (массовое содержание фракции 150°C –КК в катализаторах предпоследнего реактора риформинга составляет 25–31%). Уменьшение содержания тяжелых ароматических углеводородов в сырье также позволяет снизить коксообразование в реакторе риформинга II ступени [13–15].

Результаты отдельного реформирования фракции 85 – 150°C риформата I ступени (см. рис. 2) в реакторе II ступени представлены в табл. 3.

Как видно, содержание аренов в риформате фракции 85 – 150°C существенно возрастает по мере повышения температуры риформинга II ступени, особенно по сравнению с исходной сырьевой фракцией. Данный прирост происходит как за счет гидрокрекинга алканов C_7 – C_{10} , так и их активной дегидроциклизации. Такой вывод был сделан на основании анализа выходов риформатов фракции 85 – 150°C (см. табл. 3): даже максимальное снижение выхода жидкого продукта (6.9 мас. %) , наблюдаемое при температуре опыта 510°C , не способно, согласно расчетам, вызвать столь значительное увеличение концентрации аренов в данном риформате (с 62.3 до 85.17 мас. %) лишь за счет гидрокрекинга алкановой части и вызванного этим концентрирования ароматических углеводородов – данное заключение справедливо и для остальных температур эксперимента.

Таким образом, предлагаемый способ реформирования узкой бензиновой фракции 85 – 150°C промежуточного катализатора, позволяет добиться высокой степени ароматизации полученного риформата (~75–86%). При этом общая конверсия алканов C_7 – C_{10} в составе фракции 85 – 150°C , в том числе их ароматизация, возрастает по сравнению с риформингом всей фракции 85°C –КК в последнем реакторе (относительный прирост аренов на уровне 5% – табл. 4), что также подтверждает положительный эффект от удаления утяжеленной сильноароматизированной фракции 150°C –КК из сырья риформинга II ступени.

Более того, вышеупомянутый прирост содержания ароматических углеводородов в риформате II ступени, не только компенсирует незначительное снижение октановой характеристики фракции 150°C –КК, направляемой непосредственно на компаундирование бензина после первой ступени процесса, но и увеличивает суммарный показатель октан-тонн предлагаемой технологии (на 2–3 пункта) при получении целевого продукта.

Таблица 1. Индивидуальный углеводородный состав риформата I ступени и выделенных из него фракций

Показатель	Сырье (риформат I ступени)	Фракция НК-85°C	Фракция 85-150°C	Фракция 150°C-КК
Индивидуальный углеводородный состав, мас. %				
<i>n</i> -Алканы:				
С4	2.2	8.4	0.0	0.0
С5	2.5	9.3	0.2	0.0
С6	2.7	9.6	0.5	0.0
С7	2.1	1.1	4.3	0.0
С8	1.0	0.2	2.2	0.0
С9	0.3	0.0	0.5	0.2
С10	0.1	0.0	0.0	0.3
Сумма <i>n</i> -алканов	10.9	28.6	7.7	0.5
Изоалканы:				
С4	0.7	2.8	0.0	0.0
С5	3.8	14.3	0.2	0.0
С6	6.4	23.1	0.8	0.0
С7	7.0	12.4	8.8	0.0
С8	4.5	0.9	9.9	0.0
С9	2.3	0.9	4.6	0.2
С10	0.3	0.0	0.4	0.5
Сумма изоалканов	25.0	54.3	24.8	0.7
Циклоалканы:				
С5	0.0	0.1	0.0	0.0
С6	0.7	1.8	0.6	0.0
С7	1.7	2.7	2.3	0.0
С8	0.9	0.1	1.9	0.0
С9	0.3	0.0	0.4	0.3
Сумма циклоалканов	3.6	4.8	5.2	0.3
Арены:				
С6	2.5	8.9	0.5	0.0
С7	12.9	3.1	28.0	0.1
С8	20.8	0.3	33.9	19.9
С9	16.1	0.0	0.0	51.9
С10	8.2	0.0	0.0	26.6
Сумма аренов	60.5	12.3	62.3	98.5

Кроме заметного улучшения селективности процесса и увеличения выхода риформата (на 6–8 мас. % на сырье), рассматриваемая схема осуществления каталитического риформинга позволяет снизить загрузку дорогостоящего платино-содержащего катализатора в последнем реакторе до 40–50%, что в пересчете на общую загрузку по процессу означает снижение количества используемого катализатора до 15–20%. Данное обстоятельство ощутимо увеличивает экономический эффект от применения предлагаемой технологии.

Нами также был исследован вариант данного процесса ступенчатого риформинга, в котором загрузка по катализатору в последнем реакторе не уменьшалась пропорционально снижению потока реакционной смеси через него, а оставалась прежней, как и при традиционной схеме осуществления процесса. Таким образом, объемная скорость по-

дачи сырья в последнем реакторе уменьшалась почти вдвое (с 1.5 до 0.75 ч⁻¹). Это вызывало заметное увеличение конверсии низкооктановой части риформата I ступени. Результаты проведенных исследований показали, что данный вариант риформинга позволяет повысить октановое число риформата II ступени (до 3–7 пунктов в зависимости от жесткости процесса) за счет усиленной ароматизации алканов С7–С10, а также их частичного гидрокрекинга. Данная разновидность ступенчатого риформинга может быть полезна при применении на промышленных установках с неподвижным слоем катализатора с относительно невысокой степенью ароматизации сырья (до 60%), так как позволяет получать высокоароматизированные риформаты для производства высокооктановых автомобильных бензинов.

Таблица 2. Данные по конверсии алканов в исследуемых промежуточных риформатах

Алканы	Содержание алканов, г/100 г сырья				Степень конверсии алканов, %		
	сырье (риформат I ступени)	катализат риформинга всей сырьевой фракции (риформата I ступени) при			490°C	500°C	510°C
		490°C	500°C	510°C			
C9	2.6	2.1	1.6	1.2	19.5	38.5	53.5
C10	0.4	0.3	0.2	0.2	21.0	52.6	55.3

Таблица 3. Результаты реформирования фракции 85–150°C риформата I ступени в последнем реакторе риформинга

Наименование показателя	Фракция 85–150°C (сырье реактора II ступени)	Риформат фракции 85–150°C при температуре		
		490°C	500°C	510°C
1. Углеводородный состав, мас. %:				
Парафино-нафтеновые УВ, в т.ч.	37.7	24.7	20.1	14.8
<i>n</i> -алканы:				
C4	0.0	0.0	0.0	0.0
C5	0.2	0.5	0.3	0.2
C6	0.5	0.7	0.6	0.4
C7	4.3	2.3	2.0	1.8
C8	2.2	1.4	0.9	0.7
C9	0.5	0.1	0.1	0.0
C10	0.0	0.0	0.0	0.0
изоалканы:				
C4	0.0	0.0	0.0	0.0
C5	0.2	0.4	0.4	0.4
C6	0.8	1.0	0.8	0.6
C7	8.8	5.9	5.6	3.9
C8	9.9	6.9	5.0	3.6
C9	4.6	3.3	2.1	1.6
C10	0.4	0.1	0.0	0.0
циклоалканы:				
C5	0.0	0.0	0.0	0.0
C6	0.6	0.2	0.2	0.1
C7	2.3	1.1	1.0	0.7
C8	1.9	0.7	0.9	0.6
C9	0.4	0.2	0.1	0.1
Ароматические углеводороды, в т.ч.	62.3	75.3	79.9	85.2
C6	0.5	0.7	0.8	0.9
C7	28.0	33.7	33.7	34.9
C8	33.9	39.7	44.2	47.8
C9	0.0	0.8	0.6	0.9
C10	0.0	0.4	0.6	0.6
2. Выход на риформат I ступени, мас. %	43.0	40.1	38.3	36.1

Полученные экспериментальные результаты позволяют рекомендовать данную технологию ступенчатого риформинга бензина к внедрению на современных нефтеперерабатывающих предприятиях с

целью повышения ресурсов высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и получения высококачественных неэтилированных товарных бензинов. Реконструкция существующих установок по-

Таблица 4. Характеристика смеси риформата фракции 85–150°C (II ступень риформинга) с фракцией 150°C-КК риформата I ступени и риформата широкой фракции 85°C-КК

Показатель	Риформат фракции 85°C-КК* традиционного риформинга при температуре			Продукт смешения фракции 150°C-КК** и риформата фракции и 85-150°C*** ступенчатого риформинга при температуре		
	490°C	500°C	510°C	490°C	500°C	510°C
1. Углеводородный состав, мас. %						
Парафино-нафтеновые углеводороды	20.00	17.7	14.0	14.7	11.9	8.9
Ароматические углеводороды, в т.ч.						
C6	0.5	0.8	1.2	0.4	0.4	0.5
C7	17.7	18.4	19.4	19.2	19.0	19.5
C8	29.4	30.6	31.3	31.2	33.5	35.5
C9	21.8	21.9	22.8	22.8	23.1	23.5
C10	10.6	10.6	11.3	11.7	12.0	12.2
2. Общее содержание ароматических углеводородов, мас. %	79.9	82.3	86.0	85.3	88.1	91.1
3. Относительное повышение содержания аренов в продукте ступенчатого риформинга, мас. %	—	—	—	5.4	5.8	5.1
4. Выход на риформат I ступени, %	71.9	70.5	69.8	71.1	69.3	67.1

* Получен традиционным риформингом на лабораторной установке, фракция 85°C-КК была выделена из риформата I ступени;

** Данная фракция выделена из риформата I ступени ступенчатого риформинга;

*** Риформат получен при каталитическом риформинге фракции 85–150°C в условиях последнего реактора (II ступень предлагаемого ступенчатого риформинга).

лурегенеративного риформинга на отечественных НПЗ для осуществления предлагаемого процесса ступенчатого риформинга подразумевает строительство блока разделения риформата перед последним реактором, что, разумеется, усложняет схему процесса и повышает капитальные и эксплуатационные затраты. Однако, увеличение выхода целевой продукции и октано-тонн позволяет окупить данные затраты уже в течение 2–3 лет (в зависимости от производительности установки риформинга), что является еще одним веским доводом в пользу применения данной технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мейерс Р.А.* Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. / Под ред. Глаголевой О.Ф., Лыкова О.П. СПб.: ЦОП "Профессия", 2011. 944 с.
2. *Капустин В.М., Гуреев А.А.* Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. М.: Колосс, 2007. 334 с.
3. Сборник материалов VI международного форума "Топливо-энергетический комплекс России", Санкт-Петербург, 2006. 71 с.
4. *Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Проскура А.Г., Удрас И.Е., Дуплякин В.К., Луговской А.И., Логинов С.А., Ващенко П.М.* // Катализ в промышленности. 2003. № 6. С.
5. *Кузьмина Р.И.* Каталитический риформинг углеводородов. Саратов: Изд-во СЮИ МВД России, 2010. 252 с.
6. *Злотников Л.Е.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 1. С. 4–9.
7. *Белый А.С.* // Катализ в промышленности. 2003. № 2. С. 11.
8. *Ахметов А.Ф.* Разработка комбинированной технологии производства высокооктановых неэтилированных бензинов и ароматических углеводородов: Дис. ... докт. техн. наук. Уфа. 1986. 335 с.
9. *Ахметов А.Ф.* Разработка и исследование комбинированного процесса риформинга бензиновых фракций: Дис. ... канд. техн. наук. Уфа. 1975. 156 с.
10. *Касьянов А.А.* Модернизация технологии каталитического риформинга: Дис. ... канд. техн. наук. Уфа. 2004. 119 с. Уфимский государственный нефтяной технический университет.
11. *Абдульминев К. Г.* Разработка и внедрение новых топливно-нефтехимических схем переработки бензиновых фракций: Дис. ... докт. техн. наук. Уфа. 1997. 344 с. Уфимский государственный нефтяной технический университет.
12. *Кондрашев Д.О.* Каталитический риформинг с блоком межступенчатого разделения риформата: Дис. ... канд. техн. наук. Уфа. 2007. 140 с. Уфимский государственный нефтяной технический университет.
13. *Menon P.G.* // J. Mol. Catal. 1990. V. 59. P. 207.
14. *Argyle M.D., Bartholomew C.H.* // Catalysts. 2015. V. 5. P. 145.
15. *Lin L., Zao T., Zang J., Xu Z.* // Appl. Catal. 1990. V. 67. P. 11.