

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНА ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ БЛОКА МЕЖСТУПЕНЧАТОЙ РЕКТИФИКАЦИИ РИФОРМАТА

Кондрашев Д.О., Ахметов А.Ф.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Каталитический риформинг является самым масштабным процессом производства высокооктановых компонентов товарных автомобильных бензинов в России, поэтому оптимизация данного процесса особенно актуальна из-за неуклонного роста потребления автобензинов. Предлагаемая технология риформинга с блоком межступенчатого разделения риформата позволяет заметно улучшить селективность процесса, увеличить выход риформата (на 8-9 % масс. на сырье) и снизить загрузку дорогостоящего платиносодержащего катализатора в реакторах на 20-25%.

Проблема оптимизации процесса каталитического риформинга бензина с целью увеличения выхода целевого продукта более чем актуальна в России, где доля риформатов в общем объеме бензинового фонда превышает 50 % об [1].

Совершенствование каталитического риформинга включает несколько основных направлений:

- разработка более активных и селективных катализаторов;
- модернизация промышленного оборудования;
- оптимизация технологического режима процесса.

На сегодня процесс улучшения каталитических свойств широко распространенных платиносодержащих катализаторов риформинга практически достиг своего предела: современные промышленные полиметаллические катализаторы риформинга содержат лишь незначительные количества платины, составляющие доли процента, при этом обеспечивая существенный выход риформата (до 90% масс. на сырье) с высокими октановыми числами (96-100 пунктов по моторному методу) в условиях пониженных давлений водорода [2-3].

Модернизация реакторного оборудования и оптимизация режимных параметров установок каталитического риформинга бензина привели к появлению процессов, осуществляемых в высокоэффективных реакторах с движущимся слоем (например, процесс ЮОПИ) и с непрерывной регенерацией катализатора (технология Французского института нефти) при парциальных

давлениях водорода, сниженных более чем в 3 раза по сравнению с более ранними процессами каталитического риформинга, применяемыми вплоть до 80-х годов XX века [2]. Тем не менее, даже осуществление данных мероприятий по совершенствованию каталитического риформинга бензинов является недостаточным, так как несмотря на заметное снижение давления водорода в системе и, как следствие, повышение выхода и степени ароматизации жидкого риформата, в последнем реакторе риформинга все еще происходит значительный гидрокрекинг сравнительно высокооктановых пентановых и гексановых углеводородов [4-9], что влечет за собой нежелательные потери катализата по выходу (до 8-9 % масс. на сырье). Кроме того, пониженные давления водорода, с одной стороны снижающие долю реакций гидрокрекинга углеводородов бензиновой фракции и, следовательно, увеличивающие выход жидкого продукта, с другой стороны препятствуют гидрокрекингу низкооктановых алканов нормального и слаборазветвленного строения с числом атомов углерода 7 и более. В итоге, риформат на выходе из последнего реактора установки каталитического риформинга бензина может содержать до 5-7% парафинов C_7-C_8 и около 3-4 % алканов C_9-C_{10} , не подвергшихся каталитическим превращениям в ходе процесса и ухудшающих антидетонационные свойства риформата как компонента товарного автобензина (табл. 1).

Из данных таблицы 1 видно, что содержание низкооктановых алканов C_7-C_{10} в катализатах риформинга заметно увеличивается при переходе от процессов, эксплуатируемых под давлениями порядка 3-4 МПа (характерных для НПЗ 15-20-летней давности) к современным процессам с рабочим давлением на уровне 1 МПа и ниже.

Таблица 1

Обобщенные данные по содержанию низкооктановых алканов C_7-C_{10} в риформатах процессов каталитического риформинга бензинов при разных рабочих давлениях в реакторах

Группа алканов	Содержание, % масс.	
	Давление 3-4 МПа	Давление до 1 МПа
C_7-C_8	2-3	5-7
C_9-C_{10}	1-2	3-4

Очевидно, что снижение концентрации данной группы алкановых углеводородов в бензинах современного каталитического риформинга является желательной, однако, трудновыполнимой задачей, особенно, в условиях традиционных схем осуществления процесса. Так, увеличение жесткости риформинга путем поднятия температуры в реакторах, призванное повысить конверсию C_7-C_{10} , интенсифицирует гидрокрекинг в последнем реакторе сравнительно высокооктановых алканов C_5-C_6 , образующихся в ходе процесса и составляющих основу головной фракции риформата. Помимо существенных потерь пентан-гексановой фракции (8-9% масс. на сырье риформинга), рост температуры в реакторах вызывает повышенное закоксовывание катализатора, что весьма нежелательно в условиях пониженных давлений водорода, применяемых на сегодняшний день в каталитическом риформинге. Следовательно, необходимо использование такой технологии риформинга бензина, которая бы позволила увеличить селективность его реакций в плане уменьшения доли гидрокрекинга ценных пентановых и гексановых углеводородов в последнем реакторе и одновременного увеличения конверсии низкооктановых алканов C_7-C_{10} нормального и слаборазветвленного строения для повышения выхода и улучшения антидетонационных свойств риформата.

Принципы разработки подобной технологии, включающей блок разделения риформата перед последним реактором установки каталитического риформинга (рис.1), были заложены Ахметовым А.Ф., профессором Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ), и нашли свое развитие в его кандидатской и докторской диссертациях [4,5], а позже и в работах профессора УГНТУ Абдульминева К.Г. [6,9].

Согласно принципиальной схеме, представленной на рис.1, каталитический риформинг бензина осуществляется в две стадии: сначала сырье процесса подвергается реформированию 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 фракционирование данного промежуточного катализата на две фракции (головную фракцию НК-85°C и нижнюю фракцию

85°С-КК) с последующим направлением «хвостовой» фракции в последний реактор риформинга (III). Фракция НК-85°С, содержащая алканы C₅-C₆, после блока разделения сразу направляется на смешение с риформатом II ступени.

Предлагаемая схема каталитического риформинга позволяла увеличить выход риформата на 8-9 % масс. на сырье.

Однако, данная технология, применяемая к условиям промышленного риформинга 15-20-летней давности, в настоящее время должна быть подвергнута тщательной ревизии с целью ее адаптирования к современным процессам, характеризующимся существенно пониженными давлениями водорода, как упоминалось выше.

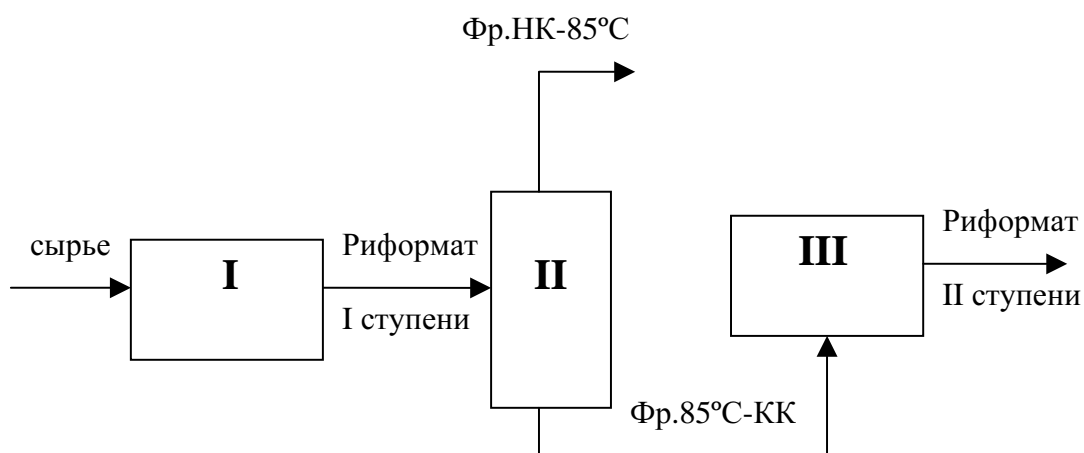


Рисунок 1. Процесс РЕГИЗ:

- I – первые два реактора установки риформинга;
- II – блок разделения риформата;
- III – последний реактор установки риформинга

Суть усовершенствованной технологии каталитического риформинга бензина, предложенной авторами (рис. 2) для современных условий процесса, заключается в осуществлении ступенчатого риформинга, при котором сырьевая бензиновая фракция 85-180°С на первой ступени подвергается традиционному каталитическому реформированию в нескольких последовательно расположенных реакторах (I), а затем на второй ступени полученный катализат разделяется на 3 фракции (II) таким образом, чтобы максимально извлечь алканы

C_5-C_6 (фракция НК-85°C) из сырья последнего реактора риформинга (II ступень процесса), в котором протекает их интенсивный гидрокрекинг, а также направить на дальнейшую конверсию в реактор II ступени (III) низкооктановые парафины C_7-C_9 (фракция 85-150°C).

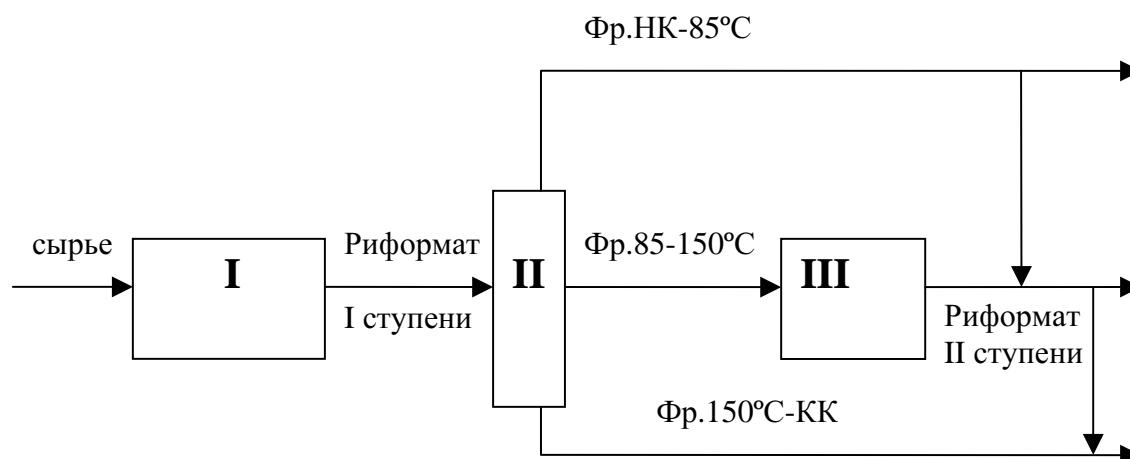


Рисунок 2. Схема процесса каталитического риформинга бензина с межступенчатым разделением риформата на 3 фракции:
 I – реактора риформинга первой ступени;
 II – блок межступенчатого разделения риформата;
 III - реактор риформинга второй ступени.

«Хвостовая» фракция 150°C-КК риформата I ступени, по подтвержденным в лаборатории данным, представляет собой 98,5-99 %-ный концентрат аренов, который, согласно проведенным исследованиям, не подвергается существенным изменениям в последнем реакторе каталитического риформинга (реакторе II ступени), так как в условиях пониженных давлений водорода современных процессов риформинга (~10 атм) и относительно низкой концентрации алканов C_9-C_{10} (1-1,5 % масс.) в указанной фракции, гидрокрекинг данных углеводородов протекает не столь интенсивно (конверсия находится на уровне 20-30%), как на установках старого типа, эксплуатируемых под гораздо большими рабочими давлениями. Кроме того, предлагаемое отделение нижней фракции 150°C-КК от риформата I ступени позволяет снизить коксообразование в реакторе риформинга

II ступени засчет снижения содержания тяжелых ароматических углеводородов в его сырьевой фракции 85-150°C.

Интересно, что общая конверсия алканов C₇-C₁₀ в составе фракции 85-150°C, в том числе их ароматизация, возрастает по сравнению с аналогичным показателем фракции 85°C-КК при реформировании в последнем реакторе (относительный рост содержания ароматики во фракции 85-150°C составил 4-5% в зависимости от используемой температуры процесса), что также подтверждает положительный эффект от удаления утяжеленной сильноароматизованной фракции 150°C-КК из сырья риформинга II ступени.

Повышение степени ароматизации риформата фракции 85-150°C при осуществлении предлагаемой технологии ступенчатого риформинга немаловажно (особенно, в условиях сниженного гидрокрекинга низкооктановой парафиновой части риформата), так как дает возможность компенсировать наблюдаемое падение октанового числа (~1-1,5 пункта) фракции 150°C-КК, не подвергаемой риформингу II ступени, по сравнению с продуктом риформинга аналогичной фракции, входящей в состав сырья последнего реактора традиционного процесса. Более того, вышеупомянутый прирост содержания ароматических углеводородов в риформате фракции 85-150°C, полученном на II ступени ступенчатого риформинга, не только компенсирует незначительное снижение октановой характеристики фракции 150°C-КК, направляемой непосредственно на компаундирование бензина после первой стадии процесса, но и увеличивает суммарный показатель октан-тонн предлагаемой технологии (на 2-3 пункта).

Помимо заметного улучшения селективности процесса и увеличения выхода риформата (на 8-9 % масс. на сырье), рассматриваемая схема осуществления каталитического риформинга позволяет снизить загрузку дорогостоящего платиносодержащего катализатора в последнем реакторе на 50-55%, что в пересчете на общую загрузку по процессу означает снижение количества используемого катализатора на 20-25%. Данное обстоятельство ощутимо увеличивает экономический эффект от применения предлагаемой технологии.

Кроме того, 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 подачи сырья в последний реактор уменьшалась вдвое, что вызывало двукратное увеличение времени контакта реакционной смеси с катализатором и, как следствие, заметное увеличение конверсии низкооктаной части риформата I ступени. Результаты проведенных исследований показали, что данный вариант технологии риформинга позволяет повысить октановое число риформата II ступени (на 8-9 пунктов по моторному методу) за счет усиленной ароматизации алканов C_7-C_{10} , а также их частичного гидрокрекинга. Данная разновидность ступенчатого риформинга особенно полезна для использования на промышленных установках с относительно невысокой степенью ароматизации сырья (не более 60%), так как позволяет получать высокоароматизированные риформаты для производства высокооктановых автомобильных бензинов.

Реконструкция типовых установок риформинга на отечественных НПЗ для осуществления предлагаемого процесса ступенчатого риформинга подразумевает строительство блока разделения риформата перед последним реактором, что, разумеется, усложняет схему процесса и несколько повышает эксплуатационные затраты. Однако, увеличение выхода целевой продукции при использовании этой технологии позволяет окупить все капитальные и эксплуатационные затраты уже в течение 2-3 лет (в зависимости от производительности установки риформинга), что является еще одним веским доводом в пользу ее применения.

Анализ современного состояния бензинового производства России и полученных экспериментальных результатов позволяет авторам 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.

Литература

1. Сборник материалов VI международного форума «Топливно-энергетический комплекс России». – Санкт-Петербург, 2006. – С.71-72.
2. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины. Свойства и применение: Учебное пособие для вузов. – М.: Нефть и газ, 1996. – 444 с.
3. Усакова Н.А., Емельянов В.Е., Демина Л.В. Тенденции в области производства автомобильных бензинов. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. - №1- с.14-16.
4. Ахметов А.Ф. Разработка комбинированной технологии производства высокооктановых неэтилированных бензинов и ароматических углеводородов: Дис. докт. техн. наук. – Уфа, 1986. – 335 с.
5. Ахметов А.Ф. Разработка и исследование комбинированного процесса риформинга бензиновых фракций: Дис. канд. техн. наук. – Уфа, 1975. – 156 с.
6. Абдульминев К.Г. Разработка и внедрение новых топливно-нефтехимических схем переработки бензиновых фракций: Дис. докт. техн. наук. – Уфа, 1997. – 344 с.
7. Ахметов А.Ф., Сайфуллин Н.Р., Абдульминев К.Г., Навалихин П.Г. Экологические аспекты производства автомобильных бензинов. // Нефтепереработка и нефтехимия. - №7. – с.42-47.
8. Ахметов А.Ф. Производство неэтилированных бензинов. / А.Ф.Ахметов, М.А.Танатаров и др. – М., 1981. – 77 с. (Переработка нефти: обзор. информ. / ЦНИИТЭнефтехим).
9. Танатаров М.А. Топливо-химическая переработка бензиновых фракций. / М.А.Танатаров, А.Ф.Ахметов, В.Ю.Георгиевский, К.Г.Абдульминев. – М., 1990. – 67 с. – (Обзор информ. / ЦНИИТЭнефтехим; вып. 7)