

УПРАВЛЕНИЕ АКТИВНОСТЬЮ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА  
РИФОРМИНГА ПРИ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА ГИДРОГЕНИЗАТА

П. А. Глик, В. А. Чузлов

Научные руководители, профессор Э. Д. Иванчина, доцент И. М. Долганов  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Важной характеристикой платиносодержащего катализатора риформинга - является степень дезактивации коксогенными структурами, что в свою очередь определяет его каталитическую активность. Поскольку результирующий тепловой эффект реакций риформинга высоко эндотермический, то для осуществления протекания процесса используются реакторы с промежуточным подогревом сырьевого потока, причем наиболее эффективными являются температуры в диапазоне от 480 до 510 °С. При данных температурах наиболее полно протекают реакции дегидрирования нафтенов до ароматических углеводородов, а также дегидроизомеризация алкилциклических парафинов и дегидроциклизация парафиновых углеводородов.

Но наряду с целевыми реакциями при данных температурах протекают и побочные процессы, такие как гидрокрекинг, поскольку процесс проводится в избытке водородсодержащего газа (ВСГ), гидродеалкилирования ароматики до бензола (бензол нежелательный компонент риформата), а также реакции коксообразования на поверхности Pt-катализатора.

С целью поддержания наиболее эффективного и полного превращения гидрогенизата (фракция 85-140 °С) в целевой высокоароматизированный риформат процесс проводят при средней температуре по реакторам в диапазоне 470-490 °С, при мольном соотношении водород/гидрогенизат равном или большим значению 2,4. Данное мольное соотношение водород/углеводороды позволяет предотвратить реакции коксообразования на поверхности катализатора до допустимого уровня, при котором эксплуатация катализатора является технологически более эффективной. Для обеспечения требуемой степени превращения парафинов и нафтен в изоолефины и ароматические углеводороды расход гидрогенизата поддерживается в диапазоне от 90 до 180 м<sup>3</sup>/ч, при этом наиболее приемлемым является расход в 120-140 м<sup>3</sup>/ч по гидроочищенному гидрогенизату [1].

Наряду с технологическими параметрами, которые приводятся исходя из оптимальной работы катализатора, наиболее важное значение имеет состав исходного сырья (гидрогенизата). В состав гидрогенизата входят углеводороды с числом атомов углерода от 6 до 10, наиболее ценными являются, нафтеновые углеводороды гексанового типа, то есть алкилпроизводные циклогексана, их содержание в гидрогенизате колеблется от 15 до 35 % (мас.). При этом высокое содержание в исходном сырье ароматических углеводородов (толуола, ксилолов, бензола и др.) инициирует побочные процессы на поверхности платиносодержащего катализатора.

С целью оценки эффективности использования сырья различных составов, применялась компьютерная система АКТИВ+С [2], моделирующая процесс получения высокоароматизированных (высокооктановых) бензинов. С помощью данной системы стало возможным проводить не только расчет показателей получаемого риформата, но и активности катализатора в процессе осуществления риформинга, концентрации кокса на поверхности катализатора, а также определять выход того или иного компонента продуктового потока каждого реактора технологической схемы.

Результаты расчета на модели состава сырья процесса риформинга по 4-х реакторной схеме представлены в таблице 1.

Состав сырья риформинга определяет качество риформата, так согласно таблице 1 после прохождения гидрогенизата первого реактора наблюдается увеличение содержания углеводородов изостроения и ароматических углеводородов, во время как общее содержание ароматики не превышает 25-28 % масс. Причем наиболее расходуемым парафином является нормальный и изооктан, а нафтен - метилциклогексан, что характерно и для других типов сырья (гидрогенизата). При дальнейшем прохождении сырья через реакторы P-2, P-3 и P-4 наблюдается постепенное уменьшение содержания парафиновых и нафтеновых углеводородов при одновременном росте концентрации ароматики. На выходе из P-4 общее содержание ароматики составляет 70-78 % масс., что определяет увеличение октанового числа смеси углеводородов с 40-60 пунктов до 95-105 пунктов по исследовательскому методу.

Отличительной особенностью риформинга является - сохранение активности катализатора за счет увеличения парциального давления водорода в системе, который образуется в результате реакций дегидрирования, в связи с этим давление по реакторам от входа в P-1 до выхода из P-4 постепенно снижают с целью ускорения целевых реакций. При последовательном снижении давления в реакторах с 0,9-1,0 МПа до 0,74-0,82 МПа дополнительно образуется до 4-5 % масс. (от исходного гидрогенизата) ценного ресурса НПЗ - водорода [3].

Исследование зависимости состава риформата (платформата) от исходного состава гидрогенизата позволяет определить особенности проведения ректификации по получению фракции 85-140 °С, а также интенсифицировать процесс гидроочистки данной фракции с целью снижения количества ароматики в гидрогенизате, способствующей на ранней стадии риформинга (P-1) преждевременной дезактивации катализатора. Вовлечение в процесс более узкой фракции C7-C8 путем более четкой ректификации способствует увеличению содержания ароматических углеводородов в риформате до 85-90 % масс.

Качественный и количественный составы гидрогенизата с НПЗ позволяет с использованием моделирующей системы определить вероятностный выход, состава и свойства продукта.

Таблица 1

Результаты расчета на модели покомпонентного состава сырья процесса риформинга, % масс.

Компонент сырья реактора	P-1	P-2	P-3	P-4	Продукт
H <sub>2</sub>	0	1,2	2,3	3,5	4,5
CH <sub>4</sub>	0	0	0	0	0

C <sub>2</sub>	0	0,1	0,1	0,1	0,1
C <sub>3</sub>	0	1,0	0,7	0,5	0,2
nC <sub>4</sub>	0	2,0	1,4	0,9	0,3
nC <sub>5</sub>	0	2,2	1,6	1,0	0,4
nC <sub>6</sub>	0	1,3	0,9	0,6	0,2
nC <sub>7</sub>	12,1	10,1	7,1	4,5	1,7
nC <sub>8</sub>	8,7	3,2	2,2	1,4	0,5
nC <sub>9</sub>	1,6	0,7	0,5	0,3	0,1
nC <sub>10</sub>	1,5	1,7	1,2	0,8	0,3
iC <sub>4</sub>	0	1,2	1,1	0,8	0,4
iC <sub>5</sub>	0	3,0	2,7	2,0	1,1
iC <sub>6</sub>	0	2,6	2,4	1,7	0,9
iC <sub>7</sub>	7,5	12,6	19,3	13,8	7,5
iC <sub>8</sub>	12,1	4,5	4,1	2,9	1,6
iC <sub>9</sub>	7,3	0,5	0,5	0,3	0,2
iC <sub>10</sub>	0,8	0,6	0,6	0,4	0,2
Циклопентан	0	0,3	0,1	0	0
Метилциклопентан	0,2	2,3	0,6	0,1	0
Диметилциклопентан	8,2	5,4	1,5	0,3	0,1
Циклогексан	2,2	0,8	0,2	0,1	0
Метилциклогексан	16,7	5,0	1,4	0,4	0,1
Нафтенy (C <sub>8</sub> )	8,3	2,0	0,5	0,1	0
Нафтенy (C <sub>9</sub> )	5,2	4,4	1,2	0,3	0,1
Нафтенy (C <sub>10</sub> )	0,8	3,0	0,8	0,2	0
Бензол	0	1,1	1,7	2,4	3,0
Толуол	3,5	12,1	19,3	27,0	34,1
Ксилолы	2,6	10,0	15,9	22,3	28,1
Ароматика (C <sub>9</sub> )	0,3	4,0	6,4	9,0	11,4
Ароматика (C <sub>10</sub> )	0,3	1,0	1,6	2,3	2,8

К таким наиболее значимым параметрам выходного потока относится октановое число, которое определяет эксплуатационные характеристики автомобильных бензинов, поскольку риформат – это основной поток смешения в процессе получения автомобильных топлив.

Качественные и количественные показатели состава гидрогенизата наряду с наиболее оптимальными технологическими параметрами позволяют увеличить межрегенерационный период катализаторов для реакторов со стационарным слоем катализатора до 20-30 %, что отражается на себестоимости продукции. В случае технологии с движущимся слоем катализатора, эффективность достигается в менее «жестких» условиях регенерации потока катализатора, что приводит к более длительному циклу использования катализатора при его многократной регенерации.

#### Литература

1. Анисимов В.И., Комарова А.В., Морозкин Ю.Г., Шумовский Ю.В. Анализ работы установок риформинга на различных видах сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2007. – № 9. – С. 11-17.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Храпов Д.В., Короленко М.В., Гынгазова М.С. Применение компьютерной моделирующей системы для оценки влияния технологических параметров и углеводородного состава сырья в процессе риформинга с непрерывной регенерацией катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 10. – С. 13-19.
3. Плешакова Н.А., Рохманько Е.Н., Салмина И.В., Черепкова Н.Д., Бубнова О.В., Тыщенко В.А., Рудяк К.Б. Опыт эксплуатации отечественных и зарубежных катализаторов риформинга на различных типах сырья / Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – № 6. – С. 21-25.