

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕФОРМИНГА

Гидроочистка и каталитический риформинг являются самыми масштабными процессами производства товарных нефтепродуктов в Казахстане. Оптимизация данных процессов особенно актуальна из-за неуклонного роста потребления нефтепродуктов. В статье рассматриваются процессы работы гидроочистки бензиновых фракции и работы каталитического риформинга бензина. Также производится сравнительный анализ работы разных видов каталитических риформингов.

Гидроочистка является важной частью нефтепереработки.

Гидроочистка нефтяных фракций направлена на снижение содержания сернистых соединений в товарных нефтепродуктах. Основной целью процесса гидроочистки топливных дистиллятов, проходящие на установки, является улучшение качество последних за счет удаления таких нежелательных компонентов как сера, азот, кислород, металлоорганические соединения и смолистые вещества, непредельные соединения. Гидроочистка дизельного топлива направлены на снижение содержание серы и поле ароматических углеводородов с целью повышения его качества.

Риформинг – процесс превращения парафинных углеводородов в ароматические [1]. Процесс риформинга предназначен для производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и для производства легких ароматических углеводородов – бензола, толуола и ксилолов. Весьма важным продуктом процесса риформинга является водородсодержащий газ с высоким содержанием водорода, который используется для гидроочистки широкого ассортимента нефтяных фракций, для процесса гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций и других гидрогенизационных процессов.

Процесс каталитического риформинга является сложным химическим процессом. Это обусловлено, прежде всего, химическим составом исходного сырья процесса – разнообразных бензиновых фракций. В состав так называемой широкой фракции бензина входит более 150 углеводородов. Это углеводороды трех основных групп: парафиновые углеводороды нормального и изостроения, нафтеновые углеводороды с пятичленными и шестичленными циклами с одной или несколькими замещающими алкильными группами и ароматические углеводороды, которые обычно представлены бензолом, толуолом, ксилолами и незначительным количеством более тяжелых алкилбензолов. Среди парафинов преобладают углеводороды нормального строения и монометилзамещенные структуры. Нафтены представлены гомологами циклопентана и циклогексана.

Основой процесса каталитического риформинга бензинов являются реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов. Это реакции дегидрирования шестичленных и дегидроизомеризации пятичленных нафтеновых углеводородов, дегидроциклизация парафиновых углеводородов. Кроме того, второй по значимости в процессе каталитического риформинга является реакция изомеризации углеводородов.

Наряду с изомеризацией пятичленных и шестичленных нафтенов изомеризации подвергаются парафиновые и ароматические углеводороды. Существенную роль в процессе играют реакции гидрокрекинга парафинов, сопровождающиеся газообразованием. При каталитическом риформинге протекают также реакции раскрытия пятичленного кольца нафтенов с образованием соответствующих парафиновых углеводородов.

В настоящее время трудно найти завод, технология переработки нефти на котором не предусматривала бы каталитического риформирования. Развитие процесса каталитического риформинга было обусловлено длительной тенденцией роста октановых чисел товарных бензинов на фоне постепенного отказа от использования тетраэтилсвинца, как октаноповышающей добавки, а также ростом спроса на ароматические углеводороды. Таким образом, каталитический риформинг прочно занял место базового процесса современной нефтепереработки.

Процесс работы каталитического риформинга показано на рисунке 1

В блок гидроочистки сырье закачивается насосами из резервуара и под давлением 5 кгс/см² направляется на блок гидроочистки. Сначала сырье подается на узел для смешения с ВСГ (водород содержащим газом). Далее поступает в теплообменники для предварительного подогрева теплом ГПС (газо-продуктовой смеси) из реакторов гидроочистки и затем в печь для нагрева до более высокой температуры (до 290 – 350 °С). Нагретое сырье в печи подается в последовательно расположенные реакторы гидроочистки.

Реакция гидроочистки сырья протекает на алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе в присутствии водорода при давлении до 40

кгс/см². Предварительная гидроочистка сырья необходима для удаления примесей, которые могут привести к преждевременному износу катализатора в реакторах риформинга. К таким примесям можно отнести: сернистые, азотистые, кислотосодержащие соединения, металлы и галогены, неопределенные углеводороды. После реакторов, полученная смесь отдает свое тепло вновь поступающему сырью в теплообменниках и подается в сепаратор с температурой 45 °С. В сепараторе отделяют ВСГ и после подогрева теплом стабильного гидрогенизата в теплообменниках до 200 – 220°С направляют в отпарную колонну. В колонне из нестабильного получают стабильный гидрогенизат путем отпаривания: растворенного УВГ газа, сероводорода, воды.

Стабильный гидрогенизат после отпорной колонны с температурой 100 °С смешивается с водородом, подогревается в теплообменниках до 395 °С, а затем в печи. Нагретое сырье в печи направляют в реакторы каталитического риформинга. Смесь, в виде парогазового потока, попадает в первый реактор через верхнюю его часть и равномерно распределяется.

Реакции на катализаторах риформинга протекают при температуре 470-520 °С и при поддержании давления до 38 кгс/см² (на выходе из реакторов 18 – 28 кгс/см²). В реакторе происходит взаимодействие между двухфазным потоком сырья и катализатором. Катализатор представляет собой полиметаллические экструдаты – гранулы цилиндрической формы. Сырье проходит через слой катализатора, вступая с ним в реакцию и выходит через нижний штуцер первого реактора. Затем подогревается в печи и направляется во второй, потом снова нагревается в печи и, наконец, поступает в третий.

Процесс прохождения через реакторы осуществляется ступенчато с дополнительным подогревом потока в секциях печи между реакторами. Необходимость подогрева вызвана поглощением большого количества тепла в процессе взаимодействия с катализатором. После этого, прореагировавшая смесь направляется в сепаратор для отделения водорода. Затем поток с температурой 100 – 150 °С направляется в колонну стабилизации для разделения на углеводородные газы и стабильный катализат сверху и снизу колонны соответственно. В колонне отделяют: водород, метан, этан, пропан. Часть бутанов. Полученный стабильный катализат направляют в товарно-сырьевой цех как компонент бензина [4].

Технологическое оформление процесса каталитического риформинга определяется по способу проведения регенерации катализатора. Подавляющее большинство установок риформинга описывают тремя разновидностями технологий: полурегенеративный, циклический и процесс с непрерывной регенерацией катализатора.

Классификация промышленных установок риформинга показано на таблице 2.

Наибольшее количество установок работает по полурегенеративному варианту. Например, платформинг фирмы ЮОП лицензирован примерно на 600 установках, магнаформинг фирмы Энгельгард осуществляется более чем на 150 установках, процесс ренийформинг фирмы Шеврон используется более чем на 70 установках, наконец, технология Французского института нефти лицензирована более чем на 60 установках мира.

Технологические параметры работы установок риформинга по полурегенеративному варианту: давление- от 1.3 до 3.0 МПа, температура- от 480 до 530°С, октановое число (ИОЧ) колеблется от 94 до 100, выход риформата от 80 до 88% мас. Межрегенерационный цикл работы катализатора составляет от года до трех лет.

Второй тип технологии – циклический – применяется в основном на заводах США и характеризуется более жесткими условиями проведения процесса (давление 0.9-2.1 МПа, температура 505-550°С) и, как следствие, небольшими межрегенерационными циклами (от 40 до 5 суток). Октановое число риформата (ИОЧ) – от 95 до 103. Катализатор до полной отработки может выдерживать до 600 регенераций. К циклическому варианту относится процесс пауэрформинг фирмы Эксон (около 100 установок) и ультраформинг фирмы Амоко Ойл Ко (~150 установок).

Наконец, третий тип технологии каталитического риформинга представляет собой процесс с непрерывной регенерацией катализатора. Данная технология наиболее прогрессивна, так как позволяет работать в лучших термодинамических условиях (давление – 0.35-0.9 МПа, температура – до 550°С) без остановки на регенерацию (межремонтный пробег установок риформинга достигает 3-х лет и более) и достигнуть максимального октанового числа риформата (ИОЧ=102-104).

Первая установка запущена по лицензии фирмы ЮОП в 1971 году, в 1983 году эксплуатировалось 35 установок, а в настоящее время работает 163 установки (в том числе 40 с давлением 0,35 МПа) по лицензии ЮОП и 56 установок по лицензии Французского института нефти.

Значимость процесса гидроочистки и каталитического риформинга увеличивается с каждым годом, это связано в первую очередь с увеличением доли сернистых нефтей в нефтепереработке, а также с ужесточением качественных характеристик моторных топлив.

Список литературы

1. Авторский коллектив РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина под руководством к.т.н. Л.Н. Багдасарова. Популярная нефтепереработка. При поддержке ком-

пании «Газпром нефть» и Московского нефтеперерабатывающего завода, 2017-С. 51

2. Петров В.В., Моисеев А.В., Бурдакова Е.С., Красий Б.В. Гидроочистка прямогонных топлив на шариковых алюмоникельмолибденовых катализаторах //

Нефтепереработка и нефтехимия. - 2016. №2. - С. 16-19.

3. И.Б. Подвинцев. Нефтепереработка. Практический вводный курс: Учебное пособие / - Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011-С.37

4. <https://pronpz.ru/ustanovki/kat-riforming.html>

Таблица 2 Классификация промышленных установок риформинга

Периодическая регенерация	Циклическая регенерация	Непрерывная регенерация
Платформинг (ЮОП) -600 установок Магнаформинг (Энельгард) -150 Ренийформинг (Шеврон) -70 ФИН - 60 Ленгипро-нефтехим -100	Пауэрформинг (Эксон) -100 Ультраформинг - 151	ССР-ЮОП-163 ССР-ФИН-56
P = 1,3-3,0 Мпа ИОЧ = 94-100 Цикл - 1-3 года	P = 0,9-2,1 Мпа ИОЧ = 95-103 Цикл - 5-40 суток количество регенерации - до 600	P = 0,35-0,9 Мпа ИОЧ = 102-104 Количество регенерации - свыше 500

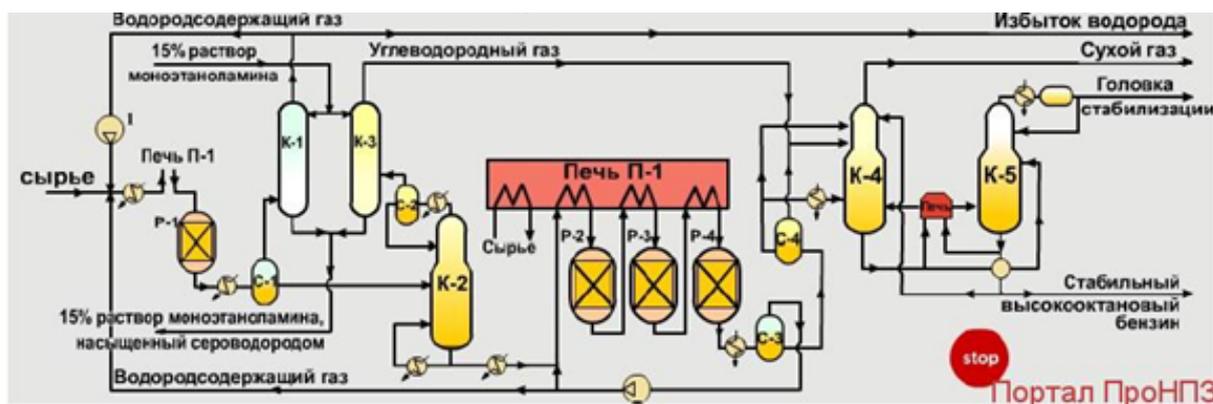


Рис. 1 – Рис. 1 Принципиальная схема установки каталитического риформинга

Танирбергенова Алуа Амирхановна, докторант Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г.Нур-Султан, Республика Казахстан
Оразбаев Батырбай Видайбекович, доктор технических наук, профессор