

УДК 66.092.81

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА И КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

© 2014 г. А.С. Белый

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

Введение

Каталитический риформинг бензиновых фракций нефти является базовым процессом современной нефтепереработки и предназначен для производства высокооктанового компонента автобензина, индивидуальных ароматических углеводородов, а также водорода. По своей сути процесс не влияет на показатели и глубину переработки нефти, но при этом определяет качество автобензинов. Процесс каталитического риформинга используется в мировой нефтепереработке более 50 лет, его мощности в структуре мирового нефтеперерабатывающего комплекса составляют 11,8 % от первичной перегонки нефти, а в России — 11,3 %, т.е. вся прямогонная бензиновая фракция 85—180 °С подвергается риформингу [1, 2].

За время существования процесса (65 лет) произошло существенное повышение глубины превращения сырья риформинга, селективности ароматизации углеводородов и стабильности работы катализаторов. За весь период использования процесса выход ароматических углеводородов и водорода (целевые продукты) увеличился более чем в 1,5 раза, а межрегенерационный цикл работы катализатора в 4 раза. Эти результаты достигнуты, прежде всего, за счет разработки новых катализаторов, повлекших за собой совершенствование технологии процесса. Сменилось, по меньшей мере, три поколения катализаторов, неизменным компонентом которых всегда оставалась платина. Прогресс в технологии процесса выразился в снижении рабочего давления более чем в 10 раз (с 4,0 до 0,35 МПа) и разработке нового типа реакторных устройств непрерывного риформинга с движущимся слоем катализатора (системы ССР) [3, 4].

Целевые реакции процесса риформинга — дегидрирование циклоалканов и дегидроциклизация алканов до аренов, которые обладают максимальными значениями октановых чисел (октановое число по исследовательскому методу составляет 105—120), для произ-

водства товарных автобензинов или использования в качестве сырья для нефтехимии. Побочные реакции — дегидрирование алканов до алкенов и гидрокрекинг алканов с образованием легких углеводородных газов — должны быть минимизированы.

Эффективность процесса обеспечивается технологическими условиями его протекания и использованием селективных катализаторов. Термодинамически благоприятные условия протекания целевых реакций находятся в области низких давлений и высоких температур. В зависимости от применяемой технологии давление в реакторах с загруженным катализатором составляет 0,35—2,0 МПа, температура 470—550 °С, объемная скорость подачи сырья 1,2—2,0 ч⁻¹, кратность циркуляции водородсодержащего газа 500—1500 н. м³/м³ сырья (соответствует мольному соотношению водород/сырье, равному 3—8). Следует подчеркнуть, что основные реакции протекают с поглощением большого количества тепла и требуется подогрев газопродуктовой смеси после каждого реактора (всего 3—4 реактора) путем ее пропускания через секцию печи.

1. Сырье и общие требования к нему

Сырьем для установок риформинга являются прямогонные бензиновые фракции нефти, а также бензины вторичного происхождения (продукты процессов гидроочистки дизельных и керосиновых фракций, гидрокрекинга, коксования и др.). Основными характеристиками, определяющими качество сырья, являются фракционный и углеводородный состав, а также остаточное содержание примесей.

Для производства компонента автобензина в качестве сырья используют фракции 85—180 или 105—180 °С, а для производства ароматических углеводородов используют узкие фракции, пределы выкипания которых

определяются температурой кипения углеводородов (62—85, 85—105 и 105—140 °С), превращающихся соответственно в бензол, толуол и ксилолы [1].

Другой важной характеристикой качества сырья является углеводородный состав. В сырье процесса риформинга присутствуют алканы, циклоалканы и арены, а также следы непредельных углеводородов. Соотношение этих углеводородов зависит от качества исходной нефти. Тем не менее в большинстве случаев углеводородный состав характеризуется следующими интервалами, мас. %: алканы — 45—65; циклоалканы — 25—45; арены — 5—15; непредельные углеводороды — не более 0,5.

Остаточное содержание примесей в сырье также имеет большое значение. Такие примеси, как сера, азот и некоторые элементы (медь, свинец, мышьяк), являются каталитическими ядами, и их содержание должно быть жестко ограничено.

2. Продукты процесса и их основные характеристики

Риформат как компонент автобензина определяет, прежде всего, его октановое число. Увеличение октанового числа по сравнению с сырьем составляет 50–60 ИМ (исследовательский метод), содержание серы в риформате менее 1 ppm, а олефинов менее 0,5 мас. %. Основным недостатком риформата — высокое содержание ароматических углеводородов (60—80 мас. %), в том числе бензола до 5—6 мас. %. Кроме того, риформат имеет низкое давление насыщенных паров (40—50 кПа), а в некоторых случаях, например в режиме повышенной жесткости проведения процесса, имеет температуру конца кипения, превышающую предельно допустимую для автобензинов. Доля риформата в автобензинах на НПЗ России составляет в среднем 50 мас. %.

Вырабатываемые в процессе риформинга индивидуальные арены (бензол, толуол, *o*- и *p*-ксилолы) являются сырьем для нефтехимической и химической промышленности, а водород используется в процессах гидрооблагораживания бензиновых, керосиновых и дизельных фракций нефти.

3. Реализованные способы проведения процесса

В настоящее время в мире эксплуатируются около 700 НПЗ, которые в своей структуре имеют примерно 1500 установок каталитического риформинга суммарной мощностью около 500 млн т в год.



Рис. 1. Промышленная установка риформинга с периодической регенерацией катализатора

Технология процесса реализуется по трем вариантам, различающимся способом регенерации катализатора: с периодической (около 1000 установок), циклической (около 250 установок) и непрерывной (около 260 установок) регенерацией катализатора.

В настоящее время на НПЗ России эксплуатируются 52 установки риформинга суммарной производительностью около 29 млн т в год, из них 44 установки — по бензиновому варианту (производительность 25 млн т/год) и 8 установок по ароматическому варианту (производительность 4 млн т/год).

Наибольшее количество установок по бензиновому варианту эксплуатируется в ОАО «НК «Роснефть» (18 установок производительностью 8,4 млн т/год), ОАО «НК «ЛУКОЙЛ» (9 установок производительностью 4,8 млн т/год) и ОАО «Газпромнефть» (7 установок производительностью 4,3 млн т/год).

В Российской Федерации технология процесса риформинга реализована по двум вариантам:

- с неподвижным слоем катализатора и его периодической регенерацией (46 установок производительностью 23,4 млн т/год или примерно 80 % от суммарной производительности);

- с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией (6 установок производительностью 5,6 млн т/год или примерно 20 % от суммарной производительности).

В соответствии с Генеральной схемой развития нефтеперерабатывающей промышленности России по целевому сценарию до 2021 г. планируется ввод еще десяти установок риформинга по бензиновому варианту суммарной производительностью около 11 млн т/год, из них 7 установок по технологии с непрерывной регенерацией катализатора производительностью 7,7 млн т/год [11].

Суммарная производительность установок риформинга по бензиновому варианту в этом случае достигнет 31 млн т/год (с учетом выбытия старых установок), при этом 11 млн т в год — по технологии с непрерывной регенерацией (36 % от общей производительности).

3.1. Технология риформинга с неподвижным слоем катализатора и его периодической регенерацией

Данная технология реализована на большинстве установок риформинга НПЗ России. Процесс протекает в трех-четырех последовательных горизонтально расположенных реакторах с неподвижным слоем катализатора при основных параметрах, указанных в таблице.

Основной недостаток данной технологии — ограничение жесткости процесса до 98 (ИМ), более низкие выходы продуктов (рифформат и водород) по сравнению с технологией с непрерывной регенерацией катализатора.

Мировыми лидерами в области лицензирования данной технологии являются зарубежные фирмы: UOP (США) — примерно 500 установок, Engelhard (США) — примерно 150 установок, Axens (Франция) — примерно 70 установок, Chevron (США) — примерно 70 установок — и российское ОАО «ВНИИ Нефтехим» (Санкт-Петербург) — примерно 100 установок [4–7].

В России все 46 установок по данной технологии лицензированы ОАО «ВНИИ Нефтехим» и построены по проекту ОАО «Ленгипронефтехим».

В процессе каталитического риформинга бензиновых фракций используются бифункциональные катализаторы, основой которых является платина, равномерно распределенная на носителе — оксиде алюминия, промотированном хлором. Наибольшее распространение

в настоящее время получили биметаллические и полиметаллические катализаторы риформинга, причем последние наиболее эффективны [8, 9]. Они содержат, мас. %: 0,25–0,30 платины, 0,25–0,40 рения и 0,8–1,2 хлора. В качестве металлов-модификаторов используются олово, германий, титан, иридий, цирконий и др. Основным преимуществом полиметаллических катализаторов риформинга является их высокая стабильность. Для повышения селективности работы катализаторов используется предварительное сульфидирование.

Катализаторы представляют собой цилиндры диаметром 1,3–1,6 мм с насыпной массой 690–830 кг/м³ и механической прочностью 1,2–2,2 кг/мм.

В настоящее время на 46 установках риформинга НПЗ России, использующих технологию с неподвижным слоем катализатора и его периодической регенерацией, загружено около 2000 т катализаторов, из них 70 % — зарубежные (45 % фирмы UOP и 25 % фирмы Axens) и лишь 30 % — отечественные (13 % — ИППУ СО РАН, г. Омск, 9 % — «НПФ «ОЛКАТ», г. С.-Петербург и 8 % — ОАО «НПП «Нефтехим», г. Краснодар).

3.2. Технология риформинга с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией

Данная технология реализована на шести установках риформинга НПЗ России. Процесс протекает в четырех последовательных, расположенных вертикально друг над другом реакторах с движущимся слоем и перетоком катализатора от первого к последнему при основных параметрах, указанных в таблице.

Основное преимущество данной технологии — обеспечение оптимальных условий протекания процесса

при низком давлении (до 0,35 МПа) и высокой температуре (до 550 °С), что позволяет достичь октанового числа рифформата до 106 ИМ при его выходе до 92 мас. %, а также выходе водорода до 4 мас. %. Возможность постоянной регенерации катализатора позволяет обеспечить межремонтный пробег установок до четырех лет. В настоящее время большая часть новых установок каталитического риформинга производится с производительностью более 500 тыс. т/год строится по технологии с непрерывной регенерацией катализатора.

В то же время недостатком данной технологии являются высокие

Основные параметры технологий риформинга, реализуемых на НПЗ РФ

Параметр	Неподвижный слой катализатора с периодической регенерацией	Движущийся слой катализатора с непрерывной регенерацией
Давление, МПа	1,2–2,0	0,35–0,7
Температура, °С	470–520	500–550
Мольное соотношение водород/сырье	5–8	2–5
Октановое число рифформата, ИМ	95–98	100–106
Содержание аренов в рифформате, мас. %	До 70	До 82
Содержание бензола в рифформате, мас. %, не более	5	3
Выход рифформата на сырье, мас. %	83–88	88–92
Выход водорода на сырье, мас. %	2,2–2,6	3–4
Межрегенерационный цикл работы	1–2 года	От 5 сут. до 1 мес
Срок службы катализатора, лет	до 10	6–8

капитальные и эксплуатационные затраты, а также предельное содержание ароматических углеводородов в риформате при реализации бензинового варианта (до 82 мас.%) и предельно высокая температура конца кипения риформата при повышенной жесткости процесса. Лицензиарами данной технологии являются зарубежные фирмы: UOP (США) — более 200 установок и Axens (Франция) — около 60 установок. Катализаторы имеют сферическую форму, близкую к идеальной, диаметром 1,4–1,6 мм с насыпной массой 570–700 кг/м³ и механической прочностью на раздавливание не менее 200 кг/см² [5, 6].

В России эксплуатируются 5 установок по лицензии UOP и одна по лицензии Axens суммарной производительностью 5,6 млн т/год.

4. Перспективы развития процесса

4.1. Технология риформинга с неподвижным слоем и периодической регенерацией катализатора

Ведущие лицензиары процесса — фирмы UOP и Axens — проводят модернизацию существующих установок, которая заключается в оптимизации технологических условий в рамках существующей технологической схемы: снижение давления с 2,5–3,0 до 1,2–1,5 МПа и, при необходимости, замена реакторов с увеличением объема загрузки катализатора. Кроме того, используются новые высокоэффективные полиметаллические катализаторы, которые наряду с фактором понижения давления обеспечивают увеличение жесткости процесса с 95–96 до 97–98 ИМ, выход целевых продуктов — риформата и водорода — на 3–5 и 0,2–0,3 мас.% соответственно, а также сохраняют длительность межрегенерационного пробега установки на уровне 1–2 лет.

В России развитие технологии реализуется по трем направлениям [9, 10].

Направление № 1 — оптимизация технологических условий проведения процесса с целью повышения его жесткости и выхода целевых продуктов (аналогично зарубежному опыту фирм UOP и Axens). Опыт модернизации промышленных установок, работающих по данной технологии, имеют ИППУ СО РАН (две установки на НПЗ Рязани и одна в Киришах) и НПФ «ОЛКАТ» (одна установка в Ангарске) [7].

Направление № 2 — использование специального катализатора с повышенной кислотностью с целью повышения активности процесса (снижение температуры процесса) и снижения содержания ароматических

углеводородов в риформате, при этом технологическая схема установки не меняется [10].

Снижение содержания ароматических углеводородов в риформате крайне необходимо прежде всего для малых и средних НПЗ, где доля риформата в товарном автобензине достигает 70 %. Такая же ситуация складывается и на крупных НПЗ, где в качестве углубляющего процесса вместо каталитического крекинга используется гидрокрекинг.

Катализаторы данного типа разработаны в опытно-промышленном масштабе в ИППУ СО РАН и НПФ «ОЛКАТ», имеется опыт их промышленной эксплуатации [10, 13]. В качестве развития данного направления необходимо разработать ассортимент катализаторов на случай изменения качества сырья и требований к конечным продуктам.

Направление № 3 — совершенствование технологической схемы процесса с целью увеличения октанового числа до 100–102 ИМ при сохранении высоких выходов целевых продуктов и снижении содержания ароматических углеводородов в риформате. Это направление разрабатывается в ИППУ СО РАН.

Оптимизация существующей технологии риформинга с неподвижным слоем катализатора по данному варианту позволяет на основе риформата (до 70 %) производить автобензины класса 5 с ИОЧ, равным 95. Сущность предлагаемой технологии заключается в проведении процесса риформинга на существующей установке с получением продукта с ИОЧ = 94±95 и последующим выделением бензол- и гептансодержащей фракции для дальнейшей переработки. Гидрооблагораживание выделенной фракции осуществляется на дополнительном блоке путем гидроизомеризации бензола преимущественно до метилциклопентана и глубокой изомеризации гептанов с получением ди- и тризамещенных изомеров. Данный процесс получил название «Экоформинг™-2» и позволил увеличить октановое число риформата до 100–102 при относительно низком содержании ароматических углеводородов (на 5–8 мас.% ниже в сравнении с другими технологиями). Дополнительным преимуществом процесса является снижение содержания бензола в 3–5 раз и увеличение длительности цикла до двух лет и более.

4.2. Технология риформинга с движущимся слоем и непрерывной регенерацией катализатора

Фирма UOP — ведущий лицензиар процесса — за последние 10–15 лет выполнила исследования и внедрила новые внутренние устройства реакторов с целью

улучшения распределения потоков сырья и катализаторов, а также разработала новую конструкцию регенератора повышенного давления CycloMax [5].

Фирма Axens также выполняет работы по совершенствованию конструкции реакторов и регенератора.

В конце 80-х гг. прошлого века в СССР состоялся запуск трех установок риформинга по технологии с непрерывной регенерацией катализатора (Омск, Уфа, Баку; лицензия фирмы UOP). После этого во ВНИИНефтехиме был разработан базовый проект отечественной промышленной установки, ориентированной на данную технологию. Однако реализация данного проекта не состоялась по причине распада СССР и прекращения финансирования.

В настоящее время ИППУ СО РАН вместе с ИК СО РАН выполняют работы по реализации проекта «Разработка катализатора и технологии процесса риформинга с движущимся слоем и непрерывной регенерацией катализатора», ориентированного на показатели, соответствующие современному мировому уровню. В рамках реализации данного проекта в период 2010—2013 гг. проведены исследования и подготовлены исходные данные, конструкторская и проектно-сметная документация для создания демонстрационной пилотной установки процесса риформинга (производительностью 150 т/год) с непрерывной регенерацией катализатора. В стадии решения вопрос о строительстве данной установки и проведении демонстрационного пробега с использованием разработанного отечественного катализатора.

5. Разработки по созданию катализаторов риформинга

В соответствии с существующими тенденциями и направлениями развития технологий процесса, а также требованиями к риформату ведущими компаниями постоянно проводятся интенсивные исследования по усовершенствованию существующих и разработке новых типов катализаторов.

5.1. Катализаторы – вид 1: полиметаллические экструдированные катализаторы для процесса риформинга по технологии с периодической регенерацией катализатора

Ведущие лицензиары — фирмы UOP и Axens совершенствуют традиционные платинорениевые катализаторы в направлении оптимизации химического состава (содержание платины и рения, их соотношение,

модифицирование носителя — оксида алюминия) для повышения выхода целевых продуктов и устойчивости катализаторов к дезактивации.

За последние 10—15 лет фирмой UOP разработаны новые версии катализаторов типа R-56, R-72, R-86 и R-98, которые широко внедрены на НПЗ в различных странах, в том числе в России (20 установок) [5].

Фирмой Axens разработаны новые катализаторы типа RG-582, RG-682, PR-9 и PR-15, которые эксплуатируются на 10 установках НПЗ России [6].

В России исследования ведутся по двум направлениям:

1. Совершенствование традиционных платинорениевых катализаторов (аналогично фирмам UOP и Axens):

— ИППУ СО РАН разработал и внедрил новые катализаторы — ПР-50, ПР-51, ПР-71, ПР-81 и ШПР-81, которые эксплуатируются на 10 установках НПЗ России и Украины [8—10];

— НПФ «ОЛКАТ» разработала новые катализаторы типа РБ-33У, РБ-44У, РБ-35ЮКА и РБ-44(Ш), которые эксплуатируются на пяти установках НПЗ России [7].

2. Разработка катализаторов риформинга нового поколения с повышенной кислотностью, которые позволяют значительно снизить температуру процесса и содержание аренов в целевом продукте — риформате.

ИППУ СО РАН разработал и внедрил на опытно-промышленном уровне новую версию катализатора риформинга — ПР-81 (марка А), которая содержит специальный кислотный промотор и обеспечивает снижение температуры процесса на 20—30 °С, а содержание аренов в риформате на 5—8 мас.% по сравнению с соответствующими показателями для традиционных катализаторов в режиме жесткости с ИОЧ = 95±96. Произведена опытно-промышленная партия в количестве 2 т, которая эксплуатируется на установке малой мощности ЛП-35-11/40 ООО «Пурнефтепереработка» НК «Роснефть» с 2010 г. с подтверждением заявленных показателей. Для развития этого направления необходимо завершение НИР и ОКР по разработке ассортимента катализаторов с учетом качества сырья и требований к риформату (октановое число и содержание аренов) [10].

НПФ «ОЛКАТ» разработала новые платиноцеолитные (на основе цеолита эрионит) катализаторы риформинга СГ-3П и СГ-3ПМ (марки А и Б), использование которых позволяет снизить температуру процесса на 10—20 °С, а содержание аренов в риформате на 2—3 % по сравнению с соответствующими параметрами процесса на традиционных катализаторах в режиме жесткости с ИОЧ = 94±95; при этом объемная скорость подачи сырья составляет 3—4 ч⁻¹ против обычной ско-

рости $1,5 \text{ ч}^{-1}$. Катализаторы эксплуатируются с 2004 г. на установке риформинга Сургутского ЗСК ОАО «Газпром» [13]. Отличительной особенностью применения данного катализатора является требование к сырью по содержанию нафтен — не менее 50 %, что резко ограничивает возможности его использования на других установках риформинга. Необходимо также разработать ассортимент катализаторов, учитывающий качество сырья и требования к риформату.

5.2. Катализаторы – вид 2: платино-оловянные шариковые катализаторы для процесса риформинга по технологии с непрерывной регенерацией

Ведущий лицензиар процесса — фирма UOP за последние 15 лет разработала и внедрила пять новых серий шариковых катализаторов: R-160 (увеличение насыпной массы и снижение содержания платины); R-170 (увеличение выхода целевых продуктов); R-230 (максимальная термостабильность и минимальное коксообразование); R-260 (аналог R-230 + максимальная насыпная масса и снижение содержания платины); R-270 (аналог R-230 + максимальный выход целевых продуктов) [5].

Фирма Axens разработала новую серию шариковых катализаторов CR-700 для бензинового варианта риформинга и AR-500 для процесса риформинга с получением аренов. Новые катализаторы обладают повышенной удельной площадью поверхности и термостабильностью, а также обеспечивают более высокий выход аренов [6].

Во ВНИИНефтехиме в 80-е гг. прошлого века по результатам проведенного исследования был разработан

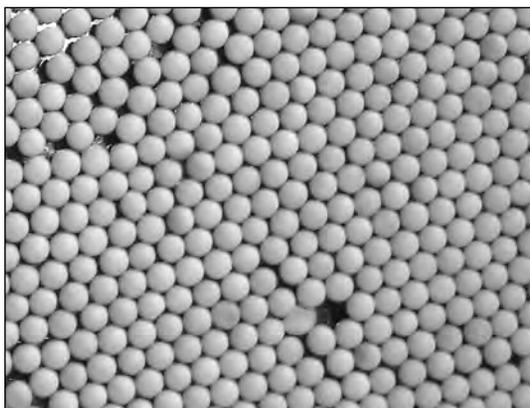


Рис. 2. Катализатор риформинга для установок с непрерывной регенерацией катализатора

регламент на производство шарикового катализатора ШАП-88 для установок риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Однако после распада СССР эти работы были прекращены [7].

В Омском отделе Института катализа СО АН СССР (с 2003 г. — ИППУ СО РАН) в конце 1980-х гг. также был разработан шариковый катализатор типа ШПР-2Б для технологии риформинга с непрерывной регенерацией катализатора [12]. Была наработана опытная партия катализатора в количестве 100 кг и испытана на полупромышленной установке риформинга на реальном сырье в условиях, близких к промышленным. В настоящее время совместными усилиями ИППУ СО РАН и ИК СО РАН разработана технология производства новой марки шарикового катализатора. Нарботаны опытные партии, проведены их физико-химические исследования и каталитические испытания на реальном сырье в условиях, близких к промышленным. В результате показано, что данный катализатор по всем технологическим показателям не уступает современным импортным аналогам последнего поколения, которые эксплуатируются на НПЗ России.

Литература

1. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. Л.: Химия, 1985.
2. Parera J.M. // Catalytic Naphtha Reforming. Marcel Dekker. 1995. 517 с.
3. Сомов В.Е., Садчиков И.А., Шершун В.Г., Кореляков Л.В. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий. М.: ОАО «ЦНИИТЭнефтехим». 2002. 292 с.
4. Белый А.С. // Катализ в промышленности. 2003. № 2. С. 11–19; 2003. № 6. С. 3–12.
5. <http://www.uop.com>
6. <http://www.axens.net>
7. <http://www.olkat.ru>
8. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 38–47.
9. Белый А.С., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 4. С. 34–38.
10. Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Колмагоров Д.И., Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Белый А.С. // Катализ в промышленности. 2013. № 6. С. 36–41.
11. Нефтегазовая вертикаль. 2005. № 6. С. 66–68.
12. Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 728–737; 2008. Т. 49. № 4. С. 587–591.
13. Марышев В.Б., Красий Б.В. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 4. С. 289–295.