

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии
и техногенной безопасности

**Влияние основных параметров на активность катализатора R-98
действующей установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 252 группы _____

направления 18.04.01 «Химическая технология» _____

код и наименование направления, специальности

Института химии

Болонина Александра Сергеевича

Научный руководитель

д.х.н., профессор _____

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина _____

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор _____

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина _____

инициалы, фамилия

Саратов 2018

Введение

В течение многих лет деятельность нефтеперерабатывающих заводов во всем мире опиралась на процесс каталитического риформинга. Первоначально этот процесс был предназначен для повышения качества низкооктановой прямогонной нефти и получения высокооктановых компонентов моторного топлива путем каталитической активации некоторых видов химических реакций.

Достаточно быстро процесс риформинга стал использоваться и для получения отдельных ароматических углеводородов. В результате объединения процессов риформинга, экстракции ароматических соединений и ректификации стало возможным получение из нефтяных фракций высокочистого бензола, толуола и смеси ксилолов. Было обнаружено, что водород, являющийся побочным продуктом реакций получения ароматических соединений, может применяться на установках подготовки сырья для процесса риформинга, а также на других установках гидроочистки.

В связи с прогрессирующим ростом автомобильного парка в России, выросла потребность в высокооктановых бензинах, тем самым ставятся определенные задачи по производству высокооктановых бензинов перед нефтеперерабатывающими предприятиями.

Увеличение глубины переработки нефти и повышение производительности технологических установок влечет за собой определенные затраты, что оказывает влияние на увеличение себестоимости выпускаемой продукции.

Актуальность данной выпускной квалификационной работы, связана с максимальным использованием производственных ресурсов, выпуска высококачественных компонентов бензина с более низкой себестоимостью и с увеличением прибыли для нефтеперерабатывающего предприятия.

Цель выпускной квалификационной работы заключается в определении активности и ресурсных возможностей катализатора R-98 для дальнейшей эксплуатации на протяжении еще одного межрегенерационного цикла при правильно подобранных параметрах технологического процесса риформинга.

При этом следует получать продукты высокого качества, себестоимость которых ниже, за счет экономии средств на замену катализатора.

Задачами данной работы в связи с указанной целью является:

- Определение селективности процесса риформинга фракции 100-180°C при изменении давления на действующей установке каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600.
- Изучение роли подачи хлоридов для анализа параметров целевых и побочных продуктов.
- Выявление оптимальной температуры процесса для определения ресурсных потенциалов катализатора R-98.
- Определение максимальной степени конверсии сырья.
- Проведение экономической оценки эксплуатации испытуемого катализатора R-98 в течение межрегенерационного периода.

Научная новизна исследования состоит в полученных впервые результатов испытания активности биметаллического алюмоплатинорениевого катализатора марки R-98 при проведении фиксированного пробега на действующей установке каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 и выявленных закономерностях влияния роста температуры и давления на выход риформата, а так же влияние хлорирования катализатора на октановое число полученного продукта риформинга фракции 100-180°C.

Практическая значимость работы заключается в увеличении эксплуатационного срока службы катализатора методом исследования параметров технологического процесса риформинга и анализа резервного потенциала катализатора в процессе эксплуатации. При этом реализуется возможность получать продукты высокого качества при низкой себестоимости за счет экономии средств на замену катализатора.

Основное содержание работы

Установка каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 предназначена для получения стабильного катализата – высокооктанового компонента автомобильных бензинов и водородсодержащего газа (ВСГ) в результате

каталитических превращений прямогонной бензиновой фракции 100-180 °С. Кроме этого на установке получают топливный газ и пар. Водородсодержащий газ используется в процессах гидроочистки топлив. Проектная мощность установки 740 тыс. т/год по сырью.

Установка состоит из следующих технологических блоков:

- блока предварительной гидроочистки – предназначенного для удаления серо-, азот-, кислород-, металлсодержащих и непредельных соединений из прямогонного бензина и получения стабильного гидрогенизата – сырья блока каталитического риформинга, компонента БГС и состоящего из реакторного блока гидроочистки (блока высокого давления) и блока отпарки гидрогенизата (блока низкого давления);
- блока риформинга с адиабатическими реакторами со стационарным слоем катализатора, предназначенного для получения реформата (нестабильного катализата) – сырья блока стабилизации реформата и водородсодержащего газа;
- блока стабилизации катализата – предназначенного для получения стабильного катализата с октановым числом до 96 пунктов по исследовательскому методу и получению углеводородных газов, используемых как технологическое топливо.

Основные параметры процесса риформинга

Основные параметры процесса риформинга влияющие на эффективность работы установки:

- Температура на входе в реакторы является основным регулирующим параметром процесса и поддерживается в пределах 480÷520°С. Эта температура должна поддерживаться на минимально возможном уровне, обеспечивающим получение катализата с заданным октановым числом. Постепенным повышением входных температур компенсируется естественное снижение активности катализатора в реакционном цикле и длительность последнего определяется скоростью повышения температуры. При повышении температуры на входе в реакторы увеличивается жесткость процесса и ускоряются все основные реакции, однако, наиболее чувствительны к

повышению температуры реакции гидрокрекинга. Повышение температуры ускоряет образование кокса на катализаторе, снижает выход катализата и концентрацию водорода в циркуляционном газе риформинга

Преобладающие реакции и пределы изменения перепада температур в реакторах риформинга.

Степень процесса	Преобладающие реакции	Падение (-) или рост (+) температуры в реакторах
I	дегидрирование нафтен	от -30 °С до -80 °С
II	дегидроциклизации парафинов, гидрокрекинг	от -5 °С до -40 °С
III	гидрокрекинг, дегидроциклизация	от -25 °С до +10 °С

Показатель среднеинтегральной температуры слоя катализатора более точно отражает состояние катализатора в течение межрегенерационного цикла.

- Давление в последней ступени риформинга может изменяться в пределах от 12 до 23 кгс/см². Величина давления в системе риформинга определяет селективность превращения парафиновых углеводородов.

При понижении давления заметно увеличивается селективность процесса риформинга, увеличивая выход риформата, ароматических углеводородов, водорода, и увеличивается концентрация водорода. В ходе эксплуатации давление может варьироваться в незначительных пределах, однако и сравнительно небольшое изменение давления оказывает влияние на процесс.

Повышение давления снижает коксообразование, но одновременно усиливает гидрокрекинг и подавляет образование ароматических углеводородов. Снижение давления усиливает коксообразование, но повышает степень ароматизации. При снижении давления уменьшается производительность циркуляционных компрессоров и снижается кратность циркуляции водородсодержащего газа;

- Объемная скорость подачи сырья влияет на качество продукта (например, октановое число). Чем выше объемная скорость, тем ниже октановое число продукта по исследовательскому методу или тем меньшая часть сырья может прореагировать при фиксированной средневзвешенной температурой на входе в реактора. При очень низких объемных скоростях могут возникнуть реакции терморекинга, приводящие к снижению выходов риформата.;

Кратность циркуляции водородсодержащего газа выбирается в зависимости от фракционного состава перерабатываемого сырья, давления в системе риформинга, степени закоксованности катализатора.

Увеличение мольного отношения водород: сырье способствует снижению коксоотложения на катализаторе и тем самым удлинению реакционного цикла его работы.

Мольное отношение водород/сырье является функцией кратности циркуляции водородсодержащего газа, концентрации водорода в нем и физических свойств сырья. На установках риформинга со стационарным слоем катализатора рабочий диапазон мольного отношения водород/сырье находится в пределах $6 \div 9 / 1$ моль/моль, а связанная с ним кратность циркуляции водородсодержащего газа в пределах $1200-1800 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ сырья. Снижение мольного отношения водород/сырье ниже 5 ведет к значительному увеличению скорости дезактивации катализатора за счет увеличения интенсивности коксоотложения на катализаторе. Так, снижение мольного отношения с 6 до $3/1$ приводит к увеличению скорости дезактивации катализатора в 4,5 раза.

- Увеличение соотношения водородсодержащий газ / сырье проявляется в двух противоположных направлениях. С одной стороны, повышение парциального давления водорода подавляет реакции дегидрирования, но с другой стороны, увеличение количества газа, циркулирующего через реактора, уменьшает падение в них температуры.;

- Для сохранения кислотной функции важно поддерживать оптимальное содержание хлора для достижения лучшей эффективности работы катализатора.

Понижение содержания хлора на катализаторе приводит к подавлению целевых реакций дегидроциклизации и изомеризации парафинов и, как следствие, к уменьшению октанового числа риформата. Компенсация потери октанового числа для повышения входных температур не приводит к желаемому результату.

Повышение содержания хлора увеличивает активность катализатора, но при этом увеличивается вклад реакций крекинга, приводящих к снижению выхода риформата и водорода, т.е. снижается селективность процесса. Кроме того, понижение концентрации водорода в ВСГ приводит к ускоренной дезактивации катализатора;

- Одним из ключевых показателей работы катализатора является степень конверсии нафтенов. Для определения этого параметра проводился отбор проб ГПС после каждой ступени реакторов блока РБ, гидрогенизата и стабильного катализата. Результаты анализов, определяющие конверсию каждой ступени реакторного блока риформинга.

Выводы

1. Впервые в производственных условиях действующей установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 проведены испытания влияния технологических параметров процесса и состава реакционной смеси на активность катализатора R-98, выход и физико-химические показатели полученных продуктов превращения фракции 100-180°C.
2. Установлено, что снижение давления с 19 кгс/см² до 18,5 кгс/см² позволяет снизить выход углеводородного газа с 9,1 до 8,8 % масс. и увеличить отбор стабильного катализата с 83,8% масс до 84,1% масс при изменении октанового числа стабильного катализата с 93,9 до 93,6 пунктов.
3. Показано, что при увеличении температуры на входе в реакторы с 490 °С до 494 °С растет выход углеводородного газа с 9,3 % масс. до 9,6 % масс. за счет преобладания реакции гидрокрекинга углеводородов, что влечет за собой снижение отбора стабильного катализата с 83,3 % масс. до 82,9 % масс., но увеличивает октановое число с 93,9 до 94,5 пунктов. После повторного

поднятия температуры до 494 °С общее увеличение октанового числа составило 1,4 пункта (до 95,1).

4. Определена степень конверсии нафтеновых углеводородов на протяжении всех испытаний катализатора R-98 и отмечено, что при снижении давления с 19,0 кгс/см² до 18,5 кгс/см² превращение нафтенов в реакторе P-602 увеличивается с 36% до 50%.

5. Показано, что увеличение подачи хлоридов с 0,8 ppm до 2 ppm оказало положительное влияние на общую степень конверсии, рост с 88% до 89%. Повышение температуры на входе в реактора риформинга до 494 °С увеличивает степень конверсии углеводородов фракции 100-180°С до 90%.

6. Установлено, что испытуемый катализатор R-98 после проведения окислительно-восстановительной регенерации обеспечит 90% конверсию сырья риформинга и выход не менее 86,5 % стабильного катализата с октановым числом 95,1 пункта в течение межрегенерационного периода.