

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Модернизация установки каталитического риформинга за счет
использования перспективных катализаторов**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 252 группы
направления 18.04.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности
Института химии

Гадирова Эльшада Афсар Оглы

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

И.А. Никифоров
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 Литературный обзор	5
1.1 Назначение процесса каталитического риформинга.....	5
1.2 Теоретические основы процесса каталитического риформинга.....	7
1.3 Катализаторы процесса каталитического риформинга.....	9
1.3.1 Оксидные катализаторы	Ошибка! Закладка не определена.
1.3.2 Монометаллические катализаторы	Ошибка! Закладка не определена.
1.3.3 Биметаллические катализаторы	Ошибка! Закладка не определена.
1.3.4 Триметаллические катализаторы ...	Ошибка! Закладка не определена.
1.3.5 Современные и перспективные катализаторы....	Ошибка! Закладка не определена.
1.4 Кинетическая модель процесса каталитического риформинга.....	Ошибка! Закладка не определена.
1.5 Аппаратурное оформление процесса каталитического риформинга	11
1.5.1 Реактор с аксиальным (осевым) вводом сырья...	Ошибка! Закладка не определена.
1.5.2 Реактор с радиальным вводом сырья.....	Ошибка! Закладка не определена.
1.5.3 Сферический реактор с радиальным вводом сырья.	Ошибка! Закладка не определена.
1.5.4 Сферический реактор с аксиальным вводом сырья.	Ошибка! Закладка не определена.
1.5.5 Мембранный реактор с аксиальным (осевым) вводом сырья...	Ошибка! Закладка не определена.
2 Практическая часть	13
2.1 Моделирование технологической схемы	13
2.2 Исходные данные	Ошибка! Закладка не определена.
2.3 Расчетный состав нестабильного риформата.....	Ошибка! Закладка не определена.

2.4 Расчетный состав стабильного риформата.....	Ошибка! Закладка не определена.
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	Ошибка! Закладка не определена.
ВЫВОДЫ	15
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	16

ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности производства нефтепродуктов, увеличение ассортимента и улучшение качества конечного продукта – являются основной задачей, которая стоит перед современной нефтеперерабатывающей промышленностью. Решение данной задачи в настоящее время, когда доля переработки сернистых и высокосернистых, а также высокопарафинистых нефтей, заключается в изменении технологии переработки нефтяного сырья. Значимую роль играют вторичные процессы переработки и не менее значимую – каталитические процессы. Производство топлив, удовлетворяющих современным требованиям международных экологических стандартов ЕВРО, не представляется возможным без использования таких процессов нефтепереработки как, как гидроочистка, каталитический крекинг, каталитический риформинг, изомеризация и другие.

Каталитический риформинг нефти - одно из основных направлений работы нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Ранее данный процесс называли платформингом из-за применения платинового катализатора. Он используется для улучшения качества низко- и высокооктановой нефти в трех или четырех реакторах, в зависимости от конструкции нефтеперерабатывающего завода. Система может быть либо полурегенеративной (неподвижный слой катализатора), где реакция идет в течение определенного периода времени, и катализатор регенерируется, либо непрерывной, где катализатор непрерывно регенерируется в регенераторе. Преимущество непрерывного типа заключается в использовании более низкого давления и меньшего расхода водорода; однако существует потребность в более высоком техническом оснащении мониторинга механизмов включения и отключения катализатора от последнего реактора через регенератор к первому реактору непрерывно.

Как правило, нефть представляет собой фракцию атмосферной перегонки сырой нефти, которая также называется лигроином. Это низкооктановый бензин, имеющий диапазон температур кипения от 30 °С до 200 °С и обычно составляющий 15-30 мас.% от веса сырой нефти. Эта фракция содержит

некоторые примеси, такие как соединения серы, кислорода и азота. Риформинг - это процесс, компоненты которого (парафины, нафтены и ароматические углеводороды) перерабатываются с целью получения высококачественных бензинов с высоким октановым числом [1].

Исходя из этого, основной целью данной работы является изучение и анализ научной литературы, описывающей все аспекты каталитического риформинга, рассмотрение перспектив модификаций проведения процесса, а также подбор нового катализатора и оптимизация модели процесса риформинга в программном обеспечении пакета прикладных программ.

1 Литературный обзор

1.1 Назначение процесса каталитического риформинга

Каталитический риформинг (КР) – процесс, предназначенный для повышения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных ароматических углеводородов (УВ), основные из которых являются бензол, толуол, ксилол, являющиеся дальнейшим сырьем нефтехимического производства.

До того, как процесс каталитического риформинга стал популяризированным, чаще всего применялись процессы термического риформинга и комбинированный процесс легкого крекинга и термического риформинга бензина прямой перегонки. Дальнейшее развитие термического риформинга являлось нецелесообразным, ввиду низких технико-экономических показателей на ряду с процессом каталитического риформинга. При термическом риформинге выход конечного продукта на 20-27% меньше, а октановое число на 5-7 пунктов ниже, чем при проведении процесса каталитического риформинга. Так же основным фактором эволюции процесса риформинга являлась нестабильность риформата термического риформинга [2].

Каталитический риформинг осуществляется при высоких температурах (450 – 530 °С), среднем давлении (давление в последней ступени риформинга может изменяться в пределах от 15 до 25 кгс/см²), в среде водородсодержащего газа (ВСГ). Каталитический риформинг осуществляется в среде газа с высоким содержанием водорода (70-80 об.%). Это позволяет повысить температуру проведения процесса, не подвергая углеводороды глубокому распаду и не допуская значительного коксообразования. В результате превращений увеличиваются скорости изомеризации и дегидроциклизации парафиновых углеводородов, а также скорость дегидрирования нафтеновых углеводородов. В зависимости от назначения процесса, режимов его проведения и катализатора в широких пределах варьируется выход и качество конечного продукта. Однако общее назначение большинства систем каталитического риформинга – образование ароматических УВ и ВСГ [2].

Назначение процесса, требования, которые предъявляются к целевому сырью, требуют гибкой настройки эксплуатации установки. Нормативное качество целевого продукта достигается с помощью подбора сырья, катализатора и оптимизации технологического режима работы установки.

ВСГ, получаемый в процессе риформинга, значительно дешевле, чем водород специально-получаемый. ВСГ с риформинга в дальнейшем используется в других процессах нефтехимического производства, таких, как гидрокрекинг и гидроочистка. При каталитическом риформинге высокосернистого сырья или бензинов вторичного происхождения, в составе которых имеются непредельные углеводороды, катализатор больше подвергается отравлению. Поэтому такое сырье целесообразно подвергать гидроочистке перед проведением процесса каталитического риформинга. Это увеличивает срок службы катализатора без регенерации и повышает технико-экономические показатели работы установки.

1.2 Теоретические основы процесса каталитического риформинга

В настоящее время одним из основных источников загрязнения окружающей среды продуктами сгорания топлив являются автомобильная техника, в которой используются двигатели внутреннего сгорания. Россия, как и все развитые страны, придерживается требований к автомобильным топливам ужесточающие содержание серы (менее 0.05 масс.%), бензола (менее 5 об.%), ароматических УВ (менее 45 об.%) и олефиновых УВ (менее 20 об.%). Базовым компонентом данных топлив является катализатор процесса каталитического риформинга.

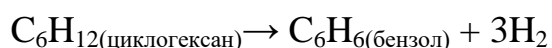
В связи с повышением использования высокооктановых неэтилированных бензинов и индивидуальных ароматических УВ, требуется повышение производственного объема высококачественного продукта процесса каталитического риформинга, что, в свою очередь, может быть получено путем усовершенствования ныне имеющихся каталитических систем и самого процесса риформинга. Таким образом, процесс каталитического риформинга, неоднократно подвергался совершенствованию и оптимизации, постоянно развивая научно-техническую базу процесс потерпел ряд улучшений, связанные как с изменением свойств и состава катализатора процесса, так и с изменением технологической составляющей риформинга [3].

Основные цели процесса каталитического риформинга перечислены ниже:

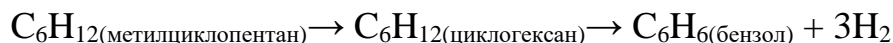
- повышение детонационной стойкости бензинов с целью получения неэтилированного высокооктанового бензина;
- получение водородсодержащего газа во время процесса каталитического риформинга, который далее будет использован для процессов гидроочистки, гидрокрекинга, изомеризации и т.д.;
- получение ароматических УВ.

Во время процесса каталитического риформинга протекают реакции следующего типа:

- Дегидрогенизация шестичленных нафтендов:



- Дегидроизомеризация пятичленных нафтендов:



- Дегидроциклизация парафинов:



- Гидрокрекинг парафинов и нафтендов, но данный процесс является нежелательным в процессе каталитического риформинга:



Также в какой-то степени протекают такие реакции как: гидродеалкилирование, превращение шестичленных нафтендов в парафины, гидрогенолиза на металлических центрах катализатора и др [4].

В результате этих реакций в сырье повышается количество ароматических УВ (аренов).

В таблице 1 приведены средние значения энтальпий некоторых реакций [5].

Таблица 1 - Энтальпии реакций риформинга

Реакция	ΔH , кДж/моль
Дегидрирование нафтендов	+221
Изомеризация парафинов	-4,6
Изомеризация нафтендов (без раскрытия цикла)	-15,6
Дегидроциклизация парафинов	+260
Гидрокрекинг нафтендов	-43,9
Гидрокрекинг парафинов	-56,4

Общий тепловой эффект процесса риформинга определяется составом сырья и его глубиной превращения.

1.3 Катализаторы процесса каталитического риформинга

Несмотря на то, что процесс каталитического риформинга уже длительное время используется в нефтехимической промышленности, он по сей день модернизируется, а вместе с ним совершенствуются и катализаторы данного процесса.

На сегодняшний день в России эксплуатируется 51 установка каталитического риформинга. Большая часть из этих установок работает по технологии процесса со стационарным слоем катализатора [6].

С конца прошлого века на нефтеперерабатывающих заводах стран СНГ и России популяризовалась тенденция к повышению доли катализаторов риформинга для установок, функционирующих по технологии процесса со стационарным слоем катализатора таких иностранных фирм, как UOP, Axens (Procatalis), Engelhard, Criterion [7].

Но результаты использования катализаторов зарубежного производства в течение более двух десятков лет не показали значительного преимущества по сравнению с катализаторами отечественного производства. Более того было доказано, что катализаторы отечественного производства не уступают импортным аналогам по каталитической активности, а по показателям стабильного катализата и содержанию водорода в ЦВСГ, превосходят их.

Стоит отметить, что и зарубежные, и отечественные катализаторы каталитического риформинга используют технологию, по которой активный компонент наносится на активный носитель. Носителем в катализаторах риформинга чаще всего используется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который обладает высокой термической стабильностью. Носитель используется с определенными требованиями к физико-химическим характеристикам: диаметру экструдатов (шариков), удельной поверхности, механической прочности, суммарному объему пор, преобладающему радиусу пор и др. Эти показатели играют важную роль в процессе приготовления катализатора.

К главным рабочим свойствам катализаторов каталитического риформинга причисляют активность, селективность, стабильность также механическая прочность. Активность катализатора – умение катализатора ускорять химическую реакцию, она обязана гарантировать необходимую глубину превращения сырья при установленных технологических режимах. К максимальной селективности предъявляются условия по обеспечению максимального выхода жидких продуктов также водорода, что означает с максимальной глубиной превращения обязаны протекать реакции ароматизации, но в реакциях гидрокрекинга также гидрогенолиза активность, напротив, обязана быть наименьшей. Стабильность катализатора – это способность удерживать изначальную активность и селективность во времени. Оценка механической прочности проявляется стабильностью катализатора к истиранию также раздавливанию [8].

Промышленные катализаторы процесса каталитического риформинга делят на следующие группы:

- Оксидные (практически не используются)
- Монометаллические
- Полиметаллические

1.5 Аппаратурное оформление процесса каталитического риформинга

Блок каталитического риформинга (рисунок 3) является одним из основных блоков современного нефтеперерабатывающего завода. Из-за важности промышленного назначения данного процесса проектный аспект аппаратурного оформления процесса широко изучен. Подобраны оптимальные конфигурации аппаратов для улучшенного производства желаемых продуктов.

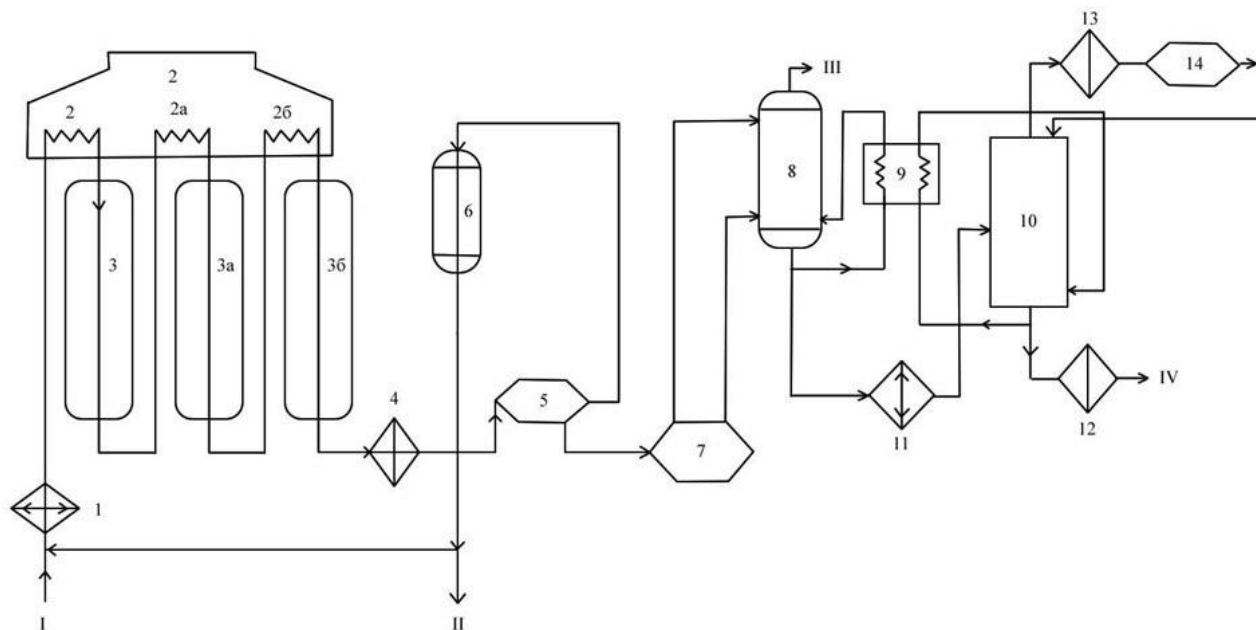


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема блока каталитического риформинга.

1, 4 – теплообменники; 2, 9 – печи; 3 – реактора; 5, 7, 14 – сепараторы; 6 – адсорбер; 8 – абсорбер; 10 - стабилизационная колонна; 11, 12 – подогреватели; 13 – холодильник

Многочисленные исследовательские работы были нацелены на повышение эффективности и условий эксплуатации конфигураций реакторов каталитического риформинга. В целом все эти исследования сводятся к тому, что нужно использовать мембраны для удаления водорода из среды реакции, что предполагает наличие реакторов с более низким перепадом давления и использование комбинированного реактора для снижения капитальных и эксплуатационных затрат.

Мембранный реактор представляет собой комбинацию мембраны и химического реактора, которая используется в реакционных системах для извлечения продуктов реакции из реакционной среды. Данная эффективная модификация имеет ряд положительных сторон – повышенная скорость реакции, пониженное образование побочных продуктов, более низкие энергозатраты и сохранение тепловой энергии. Эти преимущества позволяют создать компактное технологическое оборудование с гибкой настройкой при эксплуатации [9-11].

Также ученые разработали мембранные реакторы на основе Pd, чтобы извлечь водород из реагирующих газов в процессе каталитического риформинга. Представление конфигураций с более низким перепадом давления также привлекло много внимания, поскольку давление оказывает значительное влияние на выход и условия эксплуатации процесса. Данный параметр играет важную роль в газофазных реакциях, поскольку концентрации реагентов, следовательно, скорость реакции превращения зависят от изменения общего давления [12-13].

2 Практическая часть

2.1 Моделирование технологической схемы

Для моделирования технологической схемы (рисунок 9) было использовано программное обеспечение пакета прикладных программ. Программа представляет собой инструментальные средства математического моделирования химико-технологических процессов для решения задач исследования и проектирования как химико-технологических систем, так и отдельных аппаратов. Программа имеет модульную структуру и состоит из системного и функционального наполнений, представляющих собой средства и объекты расчета, а также баз данных и интерфейса пользователя, обладающего мощными графическими возможностями.

За основу модели была взята принципиальная технологическая схема (рисунок 3).

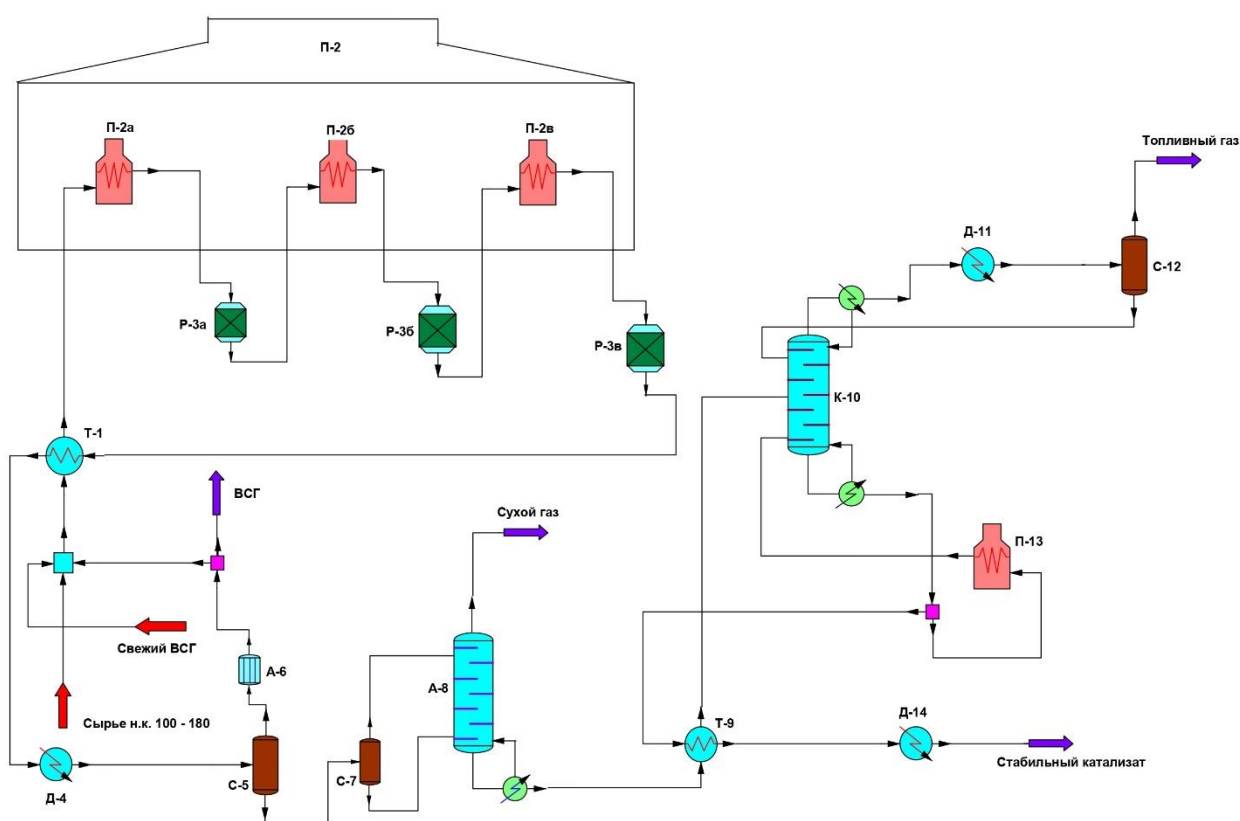


Рисунок 9 – Модель технологической схемы каталитического риформинга.

Сырье после блока гидроочистки смешивается с ВСГ, проходит через межтрубное пространство теплообменника Т-1, подогреваемое нестабильным риформатом, поступает в первую секцию многокамерной печи П-2 – П-2а для

межступенчатого подогрева реакционной смеси. Далее сырье последовательно проходит реактора Р-3а, Р-3б, Р-3в с межступенчатым подогревом во второй и третьей секции многокамерной печи П-2 – П-2б и П-2в соответственно. На выходе из последнего реактора Р-3в нестабильный риформат проходит через трубное пространство теплообменника Т-1, где охлаждается, отдавая тепло на нагрев сырья, а после проходит через доохладитель Д-4 и поступает в сепаратор высокого давления С-5, где отделяется ВСГ от нестабильного риформата. Отделенный ВСГ осушают в адсорбере А-6. Часть ВСГ после осушки подают на прием для смешения со свежим ВСГ и сырьем, а избыток выводят с установки. Нестабильный риформат из сепаратора С-5 подают в сепаратор низкого давления С-7, где от него отделяют легкие углеводороды. Газовая и жидкая фазы из сепаратора С-7 направляются в абсорбер А-8. В абсорбере А-8 отделяют сухой газ. С низа абсорбера А-8 нестабильный риформат проходит через межтрубное пространство теплообменника Т-9, где нагревается стабильным риформатом. Далее нестабильный риформат поступает в колонну стабилизации К-10, где происходит стабилизация риформата. С верха колонны стабилизации К-10 отделяются газы, которые проходят доохлодитель Д-11 и поступают в сепаратор С-12. Жидкие углеводороды из сепаратора С-12 возвращаются на орошение колонны стабилизации К-10, а газы выводятся с установки в топливную систему. С низа колонны стабилизации К-10 часть стабильного риформата поступает в печь П-13 для последующего нагрева и поддержания температуры низа колонны стабилизации К-10. Избыток стабильного риформата, проходя трубное пространство теплообменника Т-9 и доохлодитель Д-14, выводится с установки.

ВЫВОДЫ

Проведен сравнительный анализ катализаторов риформинга, предложен перспективный катализатор ПР-81.

Проведен расчет материального баланса процесса на ныне используемом катализаторе ПР-71 и предлагаемом катализаторе ПР-81.

Рассчитан процесс ректификационного разделения катализата на существующей ректификационной колонне. Показано, что применение нового катализатора позволит получить бензин с ОЧИ 96 пунктов при более низкой температуре проведения процесса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Aminu Zakari Yusuf, Yakubu Mandafiya John, Benjamin Olufemi Aderemi, Raj Patel, Iqbal M. Mujtaba Modelling, Simulation and Sensitivity Analysis of Naphtha Catalytic Reforming Reactions. Computers and Chemical Engineering, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106531>

2 Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке / Суханов В.П. - М.: «Химия», 1979. – 344 с.

3 Усакова Н.А. Нефтепереработка и нефтехимия: ОАО «Лукойл», ВНИИ ИП: Тенденции в области производства автомобильных бензинов / Н.А. Усакова, В.Е. Емельянов, Л.В. Демина – М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1999 №1. – 23 с.

4 Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский – М.: Наука: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002. – 696 с.

5 Ахметов С.А. Технологии глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.

6 Деловой журнал Neftegaz.RU интересно о серьезном. Входит в перечень ВАК. [Электронный ресурс]: Катализаторы риформинга. Разработка и освоение технологии производства от 17 марта 2020. – М.: ООО «Информационное агентство Neftegaz.RU», 112 с. – URL: <https://vk.cc/c2rS4a> (дата обращения 20.02.2021)

7 Крачилов Д.К. Нефтепереработка и нефтехимия: Анализ показателей работы российских и зарубежных катализаторов риформинга на отечественных нефтеперерабатывающих заводах/ Д.К. Крачилов, О.Б. Тишкина, А.И. Ёлшин, И.Е. Кузора, В.И. Гурдин – М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 2012 №3. – 49 с.

8 Хатмуллина, Д. Д. Катализаторы риформинга [Электронный ресурс]: Д. Д. Хатмуллина. — Катализаторы риформинга // Молодой ученый. — 2014. — № 1 (60). — С. 136-138. — URL: <https://moluch.ru/archive/60/8600/> (дата обращения: 02.03.2021)

9 Zhu X, Li Q, He Y, Cong Y, Yang W. Oxygen permeation and partial oxidation of methane in dual-phase membrane reactors // Mem Sci 2010;360:454–60.

10 Pereira CSM, Silva VMTM, Pinhob SP, Rodrigues AE. Batch and continuous studies for ethyl lactate synthesis in a pervaporation membrane reactor // Mem Sci 2010;36:43–55.

11 Teixeira M, Madeira LM, Sousa JM, Mendes A. Modeling of a catalytic membrane reactor for CO removal from hydrogen streams – a theoretical study // Hydrogen Energy 2010;35:11505–13.

12 Rahimpour MR, Rahmani F, Bayat M. Contribution to emission reduction of CO₂ by a fluidized-bed membrane dual-type reactor in methanol synthesis process // Chem Eng Process 2010;49:589–98.

13 Rahimpour MR, Mazinani S, Vaferi B, Baktash MS. Comparison of two different flow types on CO removal along a two-stage hydrogen permselective membrane reactor for methanol synthesis // Appl Energy 2011;88:41–51.