

РИФОРМИНГ БЕНЗИНОВ НА ПЛАТИНОЭРИОНИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

А.В. ИШМУРЗИН, М.Ф. МИНХАЙРОВ, В.А. ПЕРШИН, А.С. СОФЬИН,
А.Ю. ВЫШЕНЦЕВ, В.Б. МАРЫШЕВ, А.И. ОСАДЧЕНКО

Сургутский ЗСК, НПФ «ОЛКАТ»

На все крупнотоннажные отечественные установки риформинга полурегенеративного типа в последние тридцать лет загружают катализаторы, содержащие платину и рений в качестве металлических активных компонентов. Носителем в этих катализаторах является гамма-оксид алюминия, промотированный галогенами.

Особенной в этом плане является секция риформинга (с.100) комбинированной установки ЛКС 35-64 Сургутского ЗСК (ОАО «Газпром») мощностью по сырью 1000 тыс.т/год, которая эксплуатируется с 2002 г. на платиноэрионитном катализаторе СГ-3П. Эрионитсодержащий катализатор разработан во ВНИИНефтехиме более 20 лет назад первоначально для селективного гидрокрекинга рафинатов [1] и риформатов [2], а затем как платиноэрионитный катализатор для проведения процесса риформинга [3].

Использование нетрадиционного катализатора для проведения процесса риформинга было вызвано качеством сырья, которое на стадии проектирования установки риформинга имело исключительный состав — до 75% мас. циклических (нафтеновых и ароматических) углеводородов.

Проектом, который был выполнен еще в 1990 г., предусматривалось риформирование сырья на платиноэрионитном катализаторе СГ-3П, загруженном в систему из пяти последовательно расположенных реакторов (от Р-101 до Р-105) при следующих условиях:

- температура 450-520°C;
- объемная скорость подачи сырья 4,5 ч⁻¹;
- давление 2,5-3,0 МПа;
- кратность циркуляции водородсодержащего газа 1500 нм³/м³.

К моменту пуска установки ЛКС 35-64 углеводородный состав сырья принципиально изменился по сравнению с проектным — содержание циклических углеводородов снизилось почти на 20% мас. По этой причине на пилотной установке были проведены испытания промышленного образца катализатора СГ-3П на реальном сырье и в условиях, соответствующих проектным. Результаты испытаний свидетельствовали о высокой крекирующей активности катализатора и соответственно низком выходе риформата при ИОЧ 93 и выше.

Для снижения интенсивности крекинга секцию риформинга эксплуатировали сразу же после пуска

и в течение всего срока эксплуатации катализатора СГ-3П при давлении 2,0 МПа в последнем по ходу сырья реакторе. В соответствии с производственным заданием для получения риформата с МОЧ 82-83 пунктов процесс на с. 100 вели в относительно мягких условиях — при температуре на входе в реакторы около 470°C в начале цикла и 474-476°C в конце межрегенерационного цикла. При этом первые два года после пуска из-за ограничений тепловой нагрузки на печь риформинга установку эксплуатировали на пониженной производительности (объемная скорость по сырью составляла 2,6-3,0 ч⁻¹), а последующие три года — при объемной скорости 3,5-4,5 ч⁻¹.

Сравнение показателей работы на катализаторе СГ-3П в этот период с показателями на платинорениевом катализаторе (КР-108У) при получении риформата с равными октановыми характеристиками приведено в табл. 1. Катализатор КР-108У был загружен на соседней установке риформинга фирмы «Петрофак», причем обе установки перерабатывали сырье одинакового качества.

Таблица 1

Условия и результаты риформирования на катализаторах СГ-3П и КР-108У

Показатели	КР-108У, установка фирмы «Петрофак»	СГ-3П, с. 100 установки ЛСК 35-64
<i>Условия процесса</i>		
Объемная скорость по сырью, ч ⁻¹	1,7	2,9
Среднеинтегральная температура, °С	471	459
Давление в последней ступени, МПа	2,05	2,05
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1200	1700
<i>Основные показатели</i>		
Суммарный перепад температуры, °С	185	94
Концентрация в ВСГ, % об.:		
водорода	88,1	87,4
метана	4,2	2,8
пропана	2,0	5,1
Выход стабильного риформата, % мас.	85	81
МОЧ риформата	83,5	83,2
Групповой состав риформата, % мас.:		
ароматические	59,6	59,4
в том числе бензол	6,6	4,8
нафтеновые	4,5	8,8
в том числе пятичленные	3,9	7,9
парафиновые	35,6	31,7
в том числе С ₆	10,0	5,2
олефиновые	0,3	0,1

Риформинг бензинов на платиноэрионитном катализаторе выгодно отличается условиями процесса — пониженной температурой и более высокой объемной скоростью. Однако существенным является низкий выход стабильного риформата, который при одинаковом октановом числе на 4% мас. ниже, чем при риформинге на катализаторе КР-108У. Отличия в групповом составе стабильного риформата свидетельствуют, что на катализаторе СГ-3П даже при более низкой температуре преобладает крекинг *n*-парафинов, который в 1,5 выше, чем на платинорениевом катализаторе. Так, гексаны интенсивно расщепляются до пропана, это приводит к преимущественному их содержанию в циркулирующем ВСГ, остаточное же содержание гексанов в риформате вдвое ниже и составляет около 5% мас.

Существенное различие наблюдается также в глубине превращения метилциклопентановых углеводородов, и если на катализаторе КР-108У конверсия пятичленных нафтенов превышает 80%, то на катализаторе СГ-3П она составляет менее 50%, что приводит к остаточному их содержанию в риформате около 9% мас. При этом, если ужесточение температурного режима риформинга на катализаторе КР-108У приводит к росту октанового числа риформата за счет дальнейшей ароматизации пятичленных нафтенов и парафинов, то на катализаторе СГ-3П — в первую очередь за счет дополнительного крекинга низкооктановых *n*-парафинов.

К аналогичному результату приводит также повышение рабочего давления процесса на платиноэрионитном катализаторе.

В июне 2003 г. на секции риформинга был проведен фиксированный пробег с целью оценки характеристик катализатора СГ-3П при работе на проектом давлении. Повышение давления в реакторном блоке с 100 с 2,0 до 2,5 МПа привело к снижению октанового числа стабильного риформата, а также к существенному изменению соотношения между протекающими реакциями в головных (Р-101, Р-102, Р-103) и концевых (Р-104, Р-105) реакторах (табл. 2). При этом в головных реакторах усилился крекинг *n*-парафинов и снизилась конверсия пятичленных нафтеновых углеводородов. Дальнейшую эксплуатацию установки риформинга продолжили при давлении 2,0 МПа.

В 2004 г. провели реконструкцию реакторно-печного блока для более равномерного распределения тепловой нагрузки на отдельные секции печи риформинга, при этом первый по ходу сырья реактор стали эксплуатировать в режиме конвертора нафтенов. После проведения реконструкции установку вывели на проектную производительность и продолжили эксплуатацию при объемной скорости 4,0-4,5 ч⁻¹. Основные параметры процесса на катализаторе СГ-3П в начале и конце межрегенерационного цикла приведены в табл. 3. Следует отметить, что к этому периоду выход риформата с МОЧ 83 пункта составлял уже около 90% мас., хотя первоначально

