

УДК 66.092.81 + 66.097.3

Современное состояние процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. Опыт производства и промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР

**Д. И. Кирьянов, М. Д. Смоликов, В. В. Пашков, А. Г. Проскура,
Е. В. Затолокина, И. Е. Удрас, А. С. Белый**

ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ КИРЬЯНОВ — технолог лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН). Область научных интересов: технология производства моторных топлив, технология производства и эксплуатация нанесенных платиновых катализаторов.

МИХАИЛ ДМИТРИЕВИЧ СМОЛИКОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: научные основы конструирования нанесенных катализаторов, технология производства моторных топлив.

ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ ПАШКОВ — ведущий инженер лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: катализ нанесенными металлами в нефтепереработке, технология производства моторных топлив.

АЛЕКСАНДР ГЕННАДЬЕВИЧ ПРОСКУРА — ведущий инженер лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: катализ нанесенными металлами в нефтепереработке, технология производства моторных топлив.

ЕЛЕНА ВАЛЕРЬЕВНА ЗАТОЛОКИНА — младший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, технология производства нанесенных платиновых катализаторов.

ИРИНА ЕВГЕНЬЕВНА УДРАС — младший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, технология производства нанесенных платиновых катализаторов.

АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ БЕЛЫЙ — доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: научные основы конструирования промышленных катализаторов процессов нефтепереработки и нефтехимии, технология производства и эксплуатация катализаторов, технология производства моторных топлив.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, ИППУ СО РАН, тел. (3812)67-33-34, факс (3812)64-61-56,
E-mail belyi@ihcp1.oscsbras.ru

Введение

Каталитический риформинг, один из важнейших базовых процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности, предназначен для производства высокооктанового компонента моторных топлив, ароматических углеводородов, а также водорода [1, 2]. Уровень технологии данного процесса, его техническая и экономическая эффективность во многом определяют эффективность нефтепереработки в целом. По этим причинам понятно то внимание, которое уделяется в ведущих странах мира совершенствованию технологии процесса риформинга и разработке эффективных катализаторов.

В настоящей работе дан анализ современного состояния технологии риформинга, включая характери-

стику катализаторов последнего поколения, и представлен опыт промышленной технологии производства и эксплуатации новых отечественных катализаторов риформинга серии ПР, разработанных в ИППУ СО РАН.

Современное состояние процесса риформинга

Россия занимает второе место по мощностям первичной переработки нефти и третье место по мощностям каталитического риформинга после США и Японии [3, 4]. В то же время доля каталитического риформинга относительно объема первичной переработки нефти в России составляет 11% и уступает ведущим странам мира. Следует отметить, что на заводах США и некоторых других стран перерабатываются легкие нефти, экспортируемые из стран Ближнего

Востока. Кроме того, на установках риформинга в качестве сырья используются не только прямогонные бензины, но и бензины гидрокрекинга, каталитического крекинга, коксования (после соответствующей подготовки). Поэтому доля мощностей каталитического риформинга превышает среднемировую и составляет 13–19% от мощностей первичной переработки нефти.

В то же время увеличение мощностей каталитического риформинга не является самоцелью — объем продукции риформинга должен соответствовать количеству бензиновой фракции, полученной из нефти. В нефтеперерабатывающей промышленности России доля прямогонных бензинов составляет 10–15%, поэтому большинство заводов нашей страны располагает достаточным количеством мощностей риформинга. Лишь несколько нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) нуждается в строительстве новых установок риформинга (Новокуйбышевск, Нижнекамск, Туапсе).

В период 1995–2000 гг. в России ежегодно перерабатывалось 160–180 млн. тонн нефти, т.е. 60–65% от проектных мощностей [5], поэтому на многих заводах установки риформинга оказались недозагруженными или вообще простаивали. Для более эффективной реализации производственных мощностей риформинга в качестве сырья полезно использовать бензины вторичного происхождения (после соответствующей подготовки), а устаревшие установки переводить на процесс изомеризации легких фракций (*n*-бутана, пентан-гексановой фракции). К сожалению, в России данное решение не находит применения из-за несовершенства технологических схем переработки нефти на большинстве заводов.

Технологическое оформление процесса каталитического риформинга определяется режимом проведения регенерации катализатора. Подавляющее большинство установок риформинга в мире (~1500) реализует три типа технологий: с периодической регенерацией, циклический тип и с непрерывной регенерацией катализатора. Наибольшее количество установок (~1000) работает по технологии с периодической регенерацией катализатора. Так, платформинг фирмы ЮОП (США) лицензирован примерно на 600 установках [6], магнаформинг фирмы «Энгельгард» (США) осуществляется более, чем на 150 установках [7], процесс ренийформинга фирмы «Шеврон» (США) используется более, чем на 70 установках [8], наконец, технология Французского института нефти (фирма «Аксенс») лицензирована на 50 установках мира [6]. В СССР Государственный проектный институт «Ленгипронефтехим» спроектировал около 100 установок риформинга с периодической регенерацией катализатора [9], из них, по нашей оценке, 60 установок действуют в России, 30 — в республиках бывшего СССР и остальные — в зарубежных странах.

Параметры работы установок риформинга, реализующие технологию с периодической регенерацией катализатора, следующие: давление от 1,3 до 3,0 МПа, температура от 480 до 530 °С, выход риформата от 80 до 88% (масс.), межрегенерационный цикл работы катализатора год и более. Октановое число производимого бензина колеблется от 94 до 98 (исследовательский метод, ИМ).

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 5 до 40 сут). Октановое число риформата — от 95 до 103 (ИМ). Катализатор до полной отработки может выдерживать до 600 циклов регенерации [10]. К циклическому варианту относятся пауэрформинг фирмы «Эксон» (США) (около 100 установок) и ультраформинг фирмы «Амоко Ойл Ко» (США) (~150 установок) [2]. Серьезным недостатком этой технологии является повышенная сложность переключения потоков больших объемов, а следовательно, высокая взрывоопасность. Циклическая технология была реализована в 1950–60-е годы; последняя установка данного типа построена в 1976 году.

Третий тип технологии каталитического риформинга представляет собой процесс с непрерывной регенерацией катализатора. Эта технология наиболее прогрессивна, она позволяет осуществлять процесс в лучших термодинамических условиях (давление 0,35–0,9 МПа, температура до 550 °С) с наработкой риформата с октановым числом 100–102 (ИМ) без остановки на регенерацию (межремонтный пробег установок достигает три года). Первая реализовавшая эту технологию установка была запущена по лицензии фирмы ЮОП в 1971 году, в 1983 году эксплуатировалось 35 установок, а в 2003 году — 173 установки (в том числе с рабочим давлением 0,35 МПа — 45 установок). Кроме того, 64 установки работают по лицензии фирмы «Аксенс» [6]. Установки с непрерывной регенерацией катализатора являются лучшим вариантом при строительстве новых мощностей каталитического риформинга, особенно с целью получения ароматических углеводородов. В России по состоянию на конец 2006 года эксплуатируются шесть установок с непрерывной регенерацией по лицензии фирмы ЮОП и одна установка, осуществляющая комбинированный процесс с частичным использованием данной технологии — процесс дуалформинга (лицензия фирмы «Аксенс»).

В последние годы на зарубежных нефтеперерабатывающих предприятиях проводится модернизация установок риформинга с периодической регенерацией катализатора, направленная на ужесточение технологического режима (снижение давления) с целью получения высокооктанового компонента бензина с октановым числом 98–100 (ИМ). Это связано с повышением экологических требований к качеству бензинов, которые диктуют отказ от использования канцерогенного тетраэтилсвинца и снижение содержания бензола до 1% (об.), а в целом ароматических соединений до 35% (об.) (в США — до 25%) [11]. Для реализации этих требований при сохранении имеющихся мощностей риформинга (или незначительном их увеличении) необходимо наращивать мощности таких процессов, как алкилирование, изомеризация, гидрокрекинг, а также производство оксигенатов. Доля риформата в реформулированном бензине (т.е. соответствующем новым экологическим требованиям) по сравнению с традиционным должна уменьшиться с 35–50% до 20–35%.

Для снижения давления на установках с периодической регенерацией и с целью повышения октанового числа в процесс вводятся новые высокостабильные катализаторы. Кроме того, для сохранения требуемого межрегенерационного цикла фирма ЮОП рекоменду-

Таблица 1

Проектные характеристики действующих установок риформинга на нефтеперерабатывающих заводах России						
Тип установки	Количество*	Ввод сырья в реактор	Тип компрессора	Параметры процесса		Октановое число (ИМ)
				давление, МПа	T, °C	
Бензиновый вариант технологии						
Л-35-5	3	Аксиальный	П**	4,0	520	80
Л-35-11/300	12	То же	П	4,0	520	85—87
ЛГ-35-11/300	3	—	Ц***	4,0	520	85—87
ЛГ-35-11/300-95	2	—	Ц	3,5	530	95
Л-35-11/450	1	Радиальный	Ц	1,5	530	95
Л-35-11/600	4	То же	П	3,5	525	85—87
ЛЧ-35-11/600	4	—	Ц	3,5	530	95
Л-35-11/1000	8	—	Ц	3,5	530	95
ЛЧ-35-11/1000	2	—	Ц	1,5	530	95
ЛФ-35/21-1000	1	—	Ц	0,35	540	102
Ароматический вариант технологии						
Л-35-6	3	Аксиальный	П	2,0	525	—
ЛГ-35-8/300Б	5	Радиальный	Ц	2,0	535	—
ЛФ-35-11/1000	2	То же	Ц	0,9	540	—
Всего						

* По оценке авторов статьи. ** П — поршневой, *** Ц — центробежный компрессор.

ет монтаж дополнительного реактора с увеличением загрузки катализаторов на 50% (по этому варианту осуществлена модернизация более 130 установок) [12]. Другой вариант модернизации установок данного типа — дооборудование реактором, работающим с непрерывной регенерацией катализатора (процесс дуалформинг), что позволит снизить жесткость процесса в головных реакторах и увеличить срок службы катализатора.

В России, несмотря на введение более мягких экологических требований к качеству бензина [11], существует потребность в риформате с октановым числом 95 (ИМ), а в будущем 98—100. В табл. 1 представлены характеристики установок риформинга (всего их 50) для производства высокооктанового компонента бензина [13].

Как видно из данных табл. 1, по проекту только 18 установок из 40 предназначены для выпуска компонента бензина с октановым числом 95 (ИМ). Для функционирования при пониженном давлении 1,5 МПа спроектированы только две установки типа ЛЧ-35-11/1000 и Л-35-11/450 (Комсомольский НПЗ). Такое положение дел в отрасли объясняется тем, что большинство установок строилось в 1960—70-е годы, и со временем они морально и физически устарели. Кроме того, экономическая политика СССР последнего десятилетия была направлена на развитие промышленности прежде всего союзных республик, а не России. Так, в 1980-е годы активно строились комбинированные комплексы по переработке нефти ЛК-6У, включавшие установки риформинга мощностью 1 млн. тонн в год с получением компонента бензина с октановым числом 95 (ИМ). Из десяти комплексов, построенных за эти годы, только один приходится на Россию (г. Ачинск — 1983 г.).

Устаревшие установки после реконструкции (замена способа аксиального ввода сырья в реакторах на радиальный, монтаж дополнительного реактора риформинга, использование эффективного катализатора и др.) при небольших затратах способны вырабатывать риформат с октановым числом 95—97 (ИМ). В частности, была осуществлена реконструкция установок Л-35-11/300 на Рязанском НПЗ [14], Л-35-11/1000 Ангарского НПЗ [15] и ЛЧ-35-11/600 ООО «КИНЕФ» [16].

На Ново-Уфимском НПЗ в 1997 году на реконструированной установке Л-35-11/1000 был реализован комбинированный процесс (дуалформинг), что позволило получать риформат с октановым числом до 100 (ИМ) [17]. В зависимости от требований рынка установка может работать и по ароматическому варианту технологии.

Кроме того, в последние годы сданы в эксплуатацию 4 установки с непрерывной регенерацией катализатора по лицензии фирмы ЮОП. В ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегородоргсинтез» в 2004 году завершено строительство установки ЛФ-35/21-1000, реализующей технологию с непрерывной регенерацией катализатора при давлении 0,35 МПа, мощностью 1 млн. тонн/год [18]. В 2005 году завершена реконструкция установки Л-35-11/1000 ОАО «Сибнефть—Омский НПЗ» для перевода ее на процесс с непрерывной регенерацией катализатора (лицензия ЮОП), обеспечивший получение риформата с октановым числом 100—102 (ИМ) [19]. В 2006 году запущены в эксплуатацию в Ярославле и Волгограде установки мощностью 0,6 и 1,0 млн. тонн, соответственно. В ближайшие 3-4 года планируется строительство еще трех установок риформинга по технологии с непрерывной регенерацией катализатора (лицензия фирмы ЮОП) в Перми, Рязани и Туапсе [20]. Тем не менее ожидаемая суммарная мощность

установок с непрерывной регенерацией катализатора составит только 10 млн. тонн в год или не более 30 % от всех мощностей процесса риформинга. Следует отметить, что строительство установок с непрерывной регенерацией требует больших капитальных вложений на уровне 67—86 млн. долл. [20, 21].

Таким образом, совершенствование процесса каталитического риформинга в России в большей степени определяется модернизацией существующих установок с периодической регенерацией катализатора и с приоритетным использованием современных отечественных катализаторов.

Промышленные катализаторы риформинга

Катализаторы риформинга представляют собой системы, состоящие из носителя — оксида алюминия, преимущественно γ -модификации, промотированного фтором или хлором, и активного компонента — платины или платины с металлическими промоторами (рений, олово и др.), равномерно распределенной по всему объему носителя.

Разработкой катализаторов риформинга в СССР вплоть до конца 1980-х годов занимался исключительно ВНИИнефтехим (позднее НПО «Леннефтехим») [1]. На первом этапе развития процесса (1960-е годы) применяли монометаллические катализаторы типа АП-56 и АП-64. Катализатор АП-56 на основе фторированного оксида алюминия предназначался для первых установок типа Л-35-5 (рабочее давление 4,0 МПа), работающих без гидроочистки сырья. В этих условиях основной реакцией, обеспечивающей повышение октанового числа (до 80), является дегидрирование нафтендов до ароматических углеводородов. С переходом к переработке гидроочищенного сырья (содержание серы ~20—50 мг/кг) удалось повысить октановое число до 85—87 (ИМ).

Дальнейшее снижение содержания серы в прямоточном сырье (до 5—10 мг/кг), а также нормирование концентрации водяных паров и подача хлорорганических веществ в зону реакции позволили использовать катализатор АП-64 на основе хлорированного γ - Al_2O_3 . Катализатор АП-64 при давлении процесса 2,5—

3,5 МПа значительно интенсифицирует реакцию ароматизации парафинов — октановое число достигает 90—95 (ИМ). Однако серьезным недостатком данного катализатора является низкая стабильность, особенно при эксплуатации в жестких условиях.

Второй этап развития процесса каталитического риформинга связан с применением высокостабильных полиметаллических катализаторов серий КР и РБ, разработанных в 1970—80-е годы. Катализаторы данного типа обладают повышенной стабильностью, что обусловлено модифицированием вторым металлом — рением. Введение рения позволяет в 1,5—1,7 раза снизить содержание платины, а также уменьшить рабочее давление на блоке риформинга до 1,5—2,5 МПа, при этом выход риформата по сравнению с процессом на катализаторе АП-64 увеличивается на 6—8%(масс.) при прочих равных жестких условиях процесса. Существенным ограничением применимости полиметаллических катализаторов является необходимость более глубокой очистки сырья от примесей (содержание серы и азота должно быть менее 1 мг/кг).

В настоящее время в технологиях каталитического риформинга на отечественных нефтеперерабатывающих заводах наряду с катализаторами серий КР и РБ, разработанными фирмой «Олкат» и ОАО «ВНИИнефтехим» (С.-Петербург), используются новые катализаторы серии ПР (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск) и REF (с 2002 г. — марка ТНК, «НПП Нефтехим», г.Краснодар), созданные за последние 10—15 лет.

Современные катализаторы риформинга (отечественные и импортные, эксплуатирующиеся на НПЗ России) содержат платину в количестве 0,25—0,30%(масс.) и рений 0,25—0,40%(масс.) (состав и основные характеристики см. в табл. 2). Кроме введения рения в качестве промотора для модифицирования катализаторов используются и другие дополнительные приемы (добавка дополнительного промотора — третьего металла, оптимизация пористой структуры, снижение примесей натрия и железа), что обеспечивает более высокую термостабильность, а также повышенную селективность и коксоустойчивость катализаторов риформинга.

Таблица 2

Основные характеристики современных катализаторов риформинга, используемых на нефтеперерабатывающих заводах России

Марка катализатора	Содержание, %(масс.)		Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр зерна, мм	Насыпная плотность, кг/м ³
	Pt	Re			
РБ-33У	0,30	0,30	250	1,6	750
РБ-44У	0,26	0,40	250	1,6	750
ПР-71	0,25	0,30	250	1,6	640
ПР-51	0,25	0,30	220	2,8	670
ТНК-23Б	0,25	0,40	250	1,8	650
ТНК-23А	0,30	0,30	250	1,8	650
Р-86	0,25	0,40	180	1,6	720
Р-56	0,25	0,40	180	1,6	838
RG-682	0,30	0,40	210	1,2	690
RG-582	0,30	0,30	210	1,2	690
PR-9	0,25	0,25	200	1,6	740

Таблица 3

Потребление катализаторов риформинга на действующих установках нефтеперерабатывающих заводов России

Катализатор	Количество установок	Количество катализатора***, т	Доля катализатора от всей загрузки, %
АП-64, REF-24	2	70	3
КР, РБ	4	200	8
ПР-51, ПР-71	4	215	9
ТНК-23	8	325	14
R-56, R-86, R-134*	23	945	39
RG-582, RG-682, CR-201*	8	600	25
Всего**	50	2400	100

* Шариковые катализаторы для установок с непрерывной регенерацией катализатора.

** Еще одна установка загружена импортным катализатором PR-9 в количестве 45 тонн (2% от общей загрузки).

*** В расчете на все установки (по состоянию на 2006 год).

В табл. 3 представлены ассортимент и количество катализаторов риформинга, функционирующих на установках НПЗ России на текущий момент. Из таблицы следует, что импортные катализаторы загружены на 32 установках (из 50) в количестве 1590 тонн, или 66 % от общей загрузки (в том числе 39 % фирмы ЮОП и 25% «Аксенс»). Отечественные катализаторы загружены на 18 установках в количестве 710 тонн, или 34 % от общей загрузки. Для изменения ситуации в российской экономике необходим комплекс мер государственной поддержки производства катализаторов (создание госрезерва, кредиты, стимулирование инвестиций, участие в тендерных процедурах и т. д.) [22]. Следует отметить, что российские катализаторы риформинга выпускаются на двух предприятиях: в ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) и ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Оба производства имеют мощности до 500 тонн в год (при годовой потребности российского рынка 250—300 тонн) и после проведения модернизации готовы выпускать полный ассортимент современных катализаторов [23, 24].

Производство и эксплуатация новых катализаторов риформинга серии ПР

Более 20 лет в ИППУ СО РАН (ранее — Омский филиал Института катализа СО РАН) проводятся фундаментальные работы по изучению устройства катализаторов риформинга на основе системного подхода к их конструированию. Главным результатом этих исследований стало понимание того, что активный компонент в катализаторах риформинга содержит две составляющие: высокодисперсную металлическую платину (Pt⁰) и ионную платину (Pt⁺) [25, 26]. Наличие поверхностных комплексов Pt⁺ обеспечивает высокую активность и селективность ароматизации парафиновых углеводородов. В результате за счет более благоприятного соотношения скоростей целевых реакций ароматизации и нежелательных реакций гидрокрекинга парафинов достигается высокий выход ароматических углеводородов.

Кроме того, установлено, что на центрах ионной платины происходит только монослойное отложение предшественников кокса с последующей их миграцией на носитель и саморегенерацией водородом, а стадия графитизации практически отсутствует, поэтому количество кокса на этих центрах чрезвычайно мало. По этой же причине активные центры катализатора риформинга на основе ионной платины более устойчивы к воздействию серы, влаги и углеводородов с температурой кипения более 180 °С [27].

Представления о составе активной поверхности катализатора риформинга и ее распределении в пористом носителе послужили теоретической базой для создания катализаторов серии ПР на основе системы Pt-Re-Cl/Al₂O₃. Соответственно стратегия создания новых катализаторов была направлена на подбор состава катализатора и условия его приготовления, обеспечивающие увеличение доли ионной платины и оптимальное лигандное окружение активных центров.

В рамках поставленной задачи был проведен комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

1. Подбор оптимального состава катализатора, обеспечивающего селективную ароматизацию всех классов углеводородов, содержащихся в бензиновой фракции.

2. Изучение влияния характеристик пористой структуры носителя на свойства катализатора.

3. Разработка технологии получения алюмооксидного носителя с заданными параметрами пористой структуры и прочностными характеристиками.

4. Исследование влияния распределения активного компонента на каталитические свойства.

5. Разработка промышленной технологии приготовления катализаторов применительно к существующим производствам.

6. Опытно-промышленные испытания технологических разработок в производстве катализатора.

7. Определение эксплуатационных характеристик катализатора на опытных установках при работе на реальном сырье.

Технологию производства катализаторов серии ПР составляют следующие процессы и стадии [28, 29]:

— получение гидроксида алюминия нитратным способом в режиме непрерывного осаждения;

— пластификация и формовка на стадии приготовления носителя;

— вакуумное увлажнение и регулируемая пропитка носителя на стадии нанесения активных компонентов;

— активация катализатора путем прокаливания в токе сухого воздуха.

Эти процессы определяют качество закрепления активных веществ и области их локализации в пористой структуре носителя и, как следствие, состояние активных центров и их каталитические свойства.

Кристаллическая структура носителя, подобная минералу бемиту, обеспечивается режимом непрерывного осаждения гидроксида алюминия из растворов алюмината натрия азотной кислотой. Характерной особенностью структуры получаемого таким методом гидроксида алюминия по сравнению с гидроксидом, получаемым по периодическому способу, является

высокая однородность кристаллов псевдобемита и однородность фазового состава. На последующей стадии пластификации гидроксида уксусной кислотой обеспечивается плотная упаковка и происходит срастание частиц псевдобемита. Сушка и прокаливание сформированных гранул в атмосфере осушенного воздуха способствуют образованию гранул носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой степенью фазовой чистоты и механической прочностью. Разработаны приемы модифицирования гидроксида и оксида $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ модифицирующими элементами (сера, хлор, цирконий). По данной технологии получается алюмооксидный носитель ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) однородной структуры с эффективным радиусом пор 4,0–5,0 нм.

Обработка носителя перед нанесением активных компонентов, заключающаяся в вакуумном увлажнении и промывке, позволила решить проблему растрескивания носителя, что возникает при капиллярном всасывании пропиточного раствора. Кроме того, при этом снижается содержание примесей до 0,0015% (Na, Fe, пыли), а также уменьшаются отходы и потери драгоценных металлов (Pt, Re) при последующем их нанесении.

Технология регулируемой пропитки [30, 31] отличается от известных методов нанесения активного компонента разделением во времени отдельных стадий, а также регулированием скорости процессов. Сущность технологии состоит в следующем. При обработке носителя веществами (предшественниками активного компонента катализатора) на его поверхности формируются адсорбционные центры новой природы, обеспечивающие закрепление предшественников активного компонента. Сорбция предшественника активного компонента проводится в условиях интенсивного перемешивания пропиточного раствора и

носителя, что исключает создание градиента концентраций наносимого вещества. Существует возможность регулирования важнейших параметров сорбции (рН, температура, концентрация, соотношение скоростей диффузии и адсорбции в порах и т.д.).

Производство катализаторов ПР-50 и ПР-51 освоено в промышленном масштабе в 1992 году на технологической линии ЗАО «Промышленные катализаторы» (Рязань). Катализатор ПР-50 отличается от ПР-51 повышенным содержанием платины (0,36 против 0,25% масс.). Катализатор ПР-50 загружается в головной реактор блока риформинга, он предотвращает сверхнормативный проскок вредных примесей. В период 1992–1999 гг. выпущено четыре партии катализаторов ПР-50 и ПР-51 в количестве 100 тонн: для установки Л-35-11/300 ЗАО «Рязанская НПК» (две партии в количестве 35 тонн), для установки ЛЧ-35-11/600 ЗАО «Рязанская НПК» (40 тонн), для установки ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ» (25 тонн).

В 2001 году технология производства катализаторов ПР-50 и ПР-51 осваивалась ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Была применена порошковая технология синтеза носителя с последующей его пластификацией и формовкой на экструдере непрерывного действия производства фирмы «APV Baker» (Англия). Эта технология позволяет оптимизировать условия пластификации и формовки носителя, а также увеличить его механическую прочность [23]. Выпущена промышленная партия катализатора ПР-51 в количестве 25 тонн, которая была загружена на установку ЛГ-35-11/300 ОАО «НПК-Галичина» (Украина) [32].

Результаты промышленной эксплуатации катализаторов ПР-50 и ПР-51 представлены в табл. 4.

В условиях промышленной эксплуатации критери-

Таблица 4

Показатели эксплуатации катализаторов ПР-50 и ПР-51 на промышленных установках

Наименование показателей	ЛЧ-35-11/600 ЗАО «РНПК»	Л-35-11/300 ЗАО «РНПК»	ЛГ-35-11/300 «НПК-Галичина»	ЛГ-35/8-300Б ООО «КИНЕФ»
Фракционный состав сырья, начало кипения/50%/конец кипения, °С	105/125/178	105/125/178	100/123/180	71/81/102
Углеводородный состав, парафины/нафтены/ароматика, %(масс.)	61/31/8	61/31/8	59/27/14	62/34/4
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,5–1,7	1,4–1,6	1,4–1,5	1,4–1,8
Температура*, °С				
на входе в реактор	490–500	480–490	495–500	482–490
средняя по блоку**	475–485	465–475	475–485	462–475
Давление, МПа	2,2	1,7	1,9	1,4
Концентрация водорода в водородсодержащих газах, %(об.)	82–86	84–88	82–84	85–88
Выход стабильного риформата, %(масс.)	85–87	86–88	85–87	84–85
Содержание ароматических соединений, %(масс.)	65–67	67–70	62–64	43–45
в том числе бензола	До 1	До 1	До 1	16–18
Октановое число (ИМ)	95–96	95–97	95–96	—
Рабочий цикл, месяцы	20	18	20	24

* В течение цикла эксплуатации. ** Расчетные данные.

ем активности катализатора может служить температура на входе в реактор блока риформинга, при которой достигается требуемая жесткость процесса (октановое число риформата). Для более точной оценки активности используют среднеинтегральную температуру слоя катализатора, которую можно рассчитать, зная перепады температур и распределение катализатора по реакторам. При переработке близких по качеству и количеству партий сырья чем ниже температура достижения требуемой жесткости процесса, тем выше активность катализатора. В свою очередь качество сырья определяется его фракционным и углеводородным составом. Чем выше температура начала кипения углеводородной фракции и точка кипения 50% отгона, тем больше высокомолекулярных парафинов C_8 - C_{10} превращаются в ароматические углеводороды с максимальной селективностью.

Критерием селективности процесса является выход риформата при заданной жесткости процесса: чем больше выход риформата, тем выше селективность процесса. При фиксированном качестве сырья селективность определяется давлением процесса, поэтому работу катализаторов корректно сравнивать при близких условиях эксплуатации. Дополнительным критерием селективности служит концентрация водорода в водородсодержащем газе, при этом чем больше концентрация, тем выше селективность. Длительность рабочего цикла при фиксированной жесткости процесса является критерием стабильности работы катализатора.

Наилучшие показатели эффективности и работоспособности катализаторы ПР-50 и ПР-51 продемонстрировали при функционировании на установке ЛЧ-35-11/600 ЗАО «Рязанская НПК» [14]. При нормативных условиях эксплуатации катализаторов выход компонента бензина с октановым числом 95–96 (ИМ) составляет 85–87% (масс.). Снижение давления в реакторном блоке риформинга до 1,7 МПа позволило увеличить концентрацию водорода в водородсодержащих газах на 2% (об.) и выход стабильного риформата на 1% (масс.) при сохранении жесткости процесса. Катализаторы ПР-50 и ПР-51 сохраняют высокую устойчивость в случае отклонения работы установки от технологического режима (многократные остановки и пуски, повышенная влажность водородсодержащего газа, сверхнормативные проскоки серы в гидrogenизат). За 10 лет эксплуатации было проведено восемь циклов регенерации катализатора, при этом он полностью восстанавливал свои каталитические свойства.

При использовании катализатора ПР-51 на установке ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ» выход ароматических углеводородов увеличивается в среднем с 34 до 37% (масс.), в том числе бензола с 14 до 18% (масс.). Основные преимущества ПР-51 состоят в том, что он обеспечивает конверсию сырья при более низкой температуре с более высокой селективностью ароматизации алкилциклопентанов [33].

Как уже отмечалось, повышенные экологические требования к качеству бензина определяют необходимость увеличения жесткости процесса риформинга до достижения октанового числа 97–98 (ИМ) и более. Это обстоятельство, а также конкуренция с лучшими импортными образцами последнего поколения стимулирует работу по созданию новых версий катализаторов серии ПР [28].

Разработка новых катализаторов риформинга осуществляется по пути оптимизации химического состава поверхностных соединений ионной платины Pt^{σ} для увеличения активности, селективности и стабильности (коксоустойчивости) катализаторов, достижения оптимального микрораспределения Pt^{σ} на поверхности носителя, оптимизации химического состава, кислотно-основных свойств и пористой структуры носителя.

В результате были созданы новые катализаторы ПР-61 и ПР-71 [34–36]. По данным пилотных испытаний катализатор ПР-61 отличается от катализатора ПР-51 большей селективностью ароматизации парафиновых углеводородов (58–60% вместо 48–51%). Катализатор ПР-71 обладает лучшей активностью, чем ПР-51 и ПР-61. Октановое число риформата составляет 95–96 (ИМ) при температуре процесса 464 °С, 98–100 (ИМ) при 474 °С, что на 6–7 °С меньше, чем в случае катализаторов ПР-51 и ПР-61. Активность катализатора ПР-61 такая же, как у ПР-51, но он отличается повышенной селективностью (выход риформата на 2–3% (масс.) больше при равной жесткости процесса). Селективность процесса на катализаторе ПР-71 находится на промежуточном уровне между ПР-51 и ПР-61.

К основным достоинствам катализаторов ПР-61 и ПР-71 относятся устойчивая наработка риформата с октановым числом 98–100 (ИМ) и большая длительность реакционного цикла (в 1,3 раза больше по сравнению с катализатором ПР-51).

В период 2003–2006 гг. в ЗАО «Промышленные катализаторы» была проведена модернизация технологических линий производства катализаторов риформинга с целью организации производства катализаторов новых марок (Государственный контракт № 02.190.11.009 от 11.04.2003 года «Разработка и промышленное освоение катализаторов и каталитических технологий нового поколения для производства моторных топлив»). В результате была освоена технология промышленного производства катализатора ПР-71 [37].

В 2004 году на модернизированных линиях ЗАО «Промышленные катализаторы» выпущена первая промышленная партия катализатора ПР-71, которая была загружена в последний реактор установки ЛЧ-35-11/1000 ООО «ЛИНОС» ТНК-Украина (с 2006 г. ЗАО «ЛИНИК») и проведен фиксированный пробег в режимах повышенной жесткости процесса. Катализатор ПР-71 обеспечил выработку риформинг-бензина с октановым числом 95–96 (ИМ) при среднеинтегральной температуре слоя катализатора 465 °С, а с октановым числом 98–99,5 (ИМ) при 475 °С. Выход риформата с октановым числом 96 (ИМ) составляет 87,5% (масс.), а с 99,5 (ИМ) — 86,3% при выходе водорода 2,4–2,6% (в расчете на сырье). Эти показатели свидетельствуют о высокой активности и селективности катализатора ПР-71 и хорошо согласуются с данными пилотных испытаний.

В 2005 году катализатор ПР-71 был загружен в установки ЛЧ-35-11/1000 «ЛИНОС» ТНК-Украина (дозагрузка в первые два реактора), ЛЧ-35-11/600 ЗАО «Рязанская НПК» и Л-35-11/300 ОАО «Саратовский НПЗ». Общее количество катализатора ПР-71 на трех установках составило 130 тонн. В табл. 5 представлены основные показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-71.

Таблица 5

Показатели эксплуатации катализатора ПР-71 на промышленных установках

Показатели	ЛЧ-35-11/1000 ЗАО «ЛИНИК»	ЛЧ-35-11/600 ЗАО «РНПК»	Л-35-11/300 ОАО «СНПЗ»
Фракционный состав сырья, начало кипения/50%/конец кипения, °С	96/125/180	105/125/178	95/128/180
Углеводородный состав, парафины/нафтены/ароматика, % (масс.)	60/27/13	61/31/8	58/32/10
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,5	1,2	1,7
Температура, °С			
на входе в реактор	485	491	490
средняя по блоку*	467	474	469
Давление, МПа	1,3	1,3	2,2
Концентрация водорода в водородсодержащих газах, % (об.)	86	84	85
Выход стабильного риформата, % (масс.)	89,0	87,0	87,5
Октановое число (ИМ)	96	98	96

* Расчетные данные.

На трех установках с загрузкой катализатора ПР-71 режим жесткости процесса, соответствующий октановому числу 96, достигается при температуре на входе в реактор на уровне 485—490 °С, среднеинтегральная температура слоя катализатора находится в интервале 463—469 °С. Различие температурных характеристик по установкам определяется прежде всего различием объемной скорости подачи сырья (от 1,1 до 1,7 ч⁻¹) и распределения катализатора по реакторам, а также, хотя и в меньшей степени, различиями давления в реакторе последней ступени (1,3—2,1 МПа) и состава сырья. По тем же причинам концентрация водорода в водородсодержащем газе колеблется в пределах 82—86% (об.), при этом пониженная концентрация на

установке Л-35-11/300 ОАО «Саратовский НПЗ» вызвана прежде всего плохой сепарацией из-за неэффективного охлаждения паропродуктовой смеси. Сравнение основных параметров работы катализаторов ПР-51 и ПР-71 на установке ЛЧ-35-11/600 ЗАО «Рязанская НПК» показывает, что новый катализатор превосходит предшественника по активности (температура входа в реактор ниже на 6—7 °С) и селективности (выход риформата больше на 1—1,5% масс.) в режиме получения риформата с октановым числом 95—96, что подтверждает данные пилотных испытаний.

В табл. 6 представлены сравнительные данные промышленной эксплуатации катализаторов серии ПР и импортных катализаторов на НПЗ России [38]. При

Таблица 6

Показатели промышленной эксплуатации катализаторов риформинга на установках нефтеперерабатывающих заводов России [38]

Показатели	ЛЧ-35-11/600 Рязанский НПЗ	Л-35-11/300 Рязанский НПЗ	Л-35-11/1000 Омский НПЗ	ЛЧ-35-11/1000 Московский НПЗ	Л-35-11/1000 Салаватский НПЗ	ЛЧ-35-11/1000 Киришский НПЗ
Марка катализатора	ПР-50, 51	ПР-50, 51	R-56	R-56	RG-482	RG-582, RG-492
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,5—1,7	1,4—1,7	1,1—1,3	1,0—1,2	1,0—1,2	1,2—1,3
Давление на выходе блока риформинга, МПа	2,2	1,7	2,5	1,4	2,4	1,3
Температура, °С						
на входе в реактор	495—500*	490—495	470—510*	477—500*	485—492*	504—507
средняя по блоку**	475—485	463—467	460—495	—	477—479	478
Выход риформата, % (масс.)	85—87	86—88	82—83	83—84	—	86—87
Содержание водорода в водородсодержащих газах, % (об.)	82—86	84—87	70—75	—	70—80	84—86
Октановое число (ИМ)	95—96	95—97	94—95	94—95	83—84 (ММ)	96—97

* В течение цикла эксплуатации катализатора. ** Расчетные данные.

близкой активности катализаторов ПР-51 и R-56 отечественный катализатор отличается лучшей селективностью: выход риформата с октановым числом 95 (ИМ) и концентрация водорода в водородсодержащем газе существенно выше. Сравнение работы катализаторов серии ПР (установка ЛЧ-35-11/300) и серии RG (установка ЛЧ-35-11/1000) показывает, что оба катализатора обладают высокой селективностью. Однако следует подчеркнуть, что данные показатели на катализаторах серии ПР достигнуты при давлении на выходе реакторного блока риформинга 1,7 МПа против 1,3 МПа для катализаторов серии RG. Кроме того, активность катализаторов серии ПР значительно выше, чем RG даже при большей объемной скорости подачи сырья.

В целом представленные данные показывают, что катализаторы серии ПР не уступают импортным аналогам, а по некоторым показателям превосходят их.

Заключение

На современном этапе основное требование к процессу каталитического риформинга состоит в обеспечении октанового числа риформата на уровне 98–100 (ИМ). Для достижения данной цели наиболее рациональный путь — это модернизация действующих установок, работающих по технологии с периодической регенерацией катализатора. Повышение октанового числа можно добиться путем снижения рабочего давления и монтажа дополнительного реактора или дооборудования реакторным блоком с непрерывной регенерацией. Большинство новых установок риформинга проектируется по технологии с непрерывной регенерацией катализатора.

В ИППУ СО РАН за последние 15 лет разработаны и внедрены новые катализаторы риформинга серии ПР. В настоящее время с использованием этих катализаторов эксплуатируется шесть установок НПЗ в России и на Украине с общей производительностью по сырью 2,5 млн. тонн в год.

С целью дальнейшего совершенствования и повышения эффективности процесса риформинга в ИППУ СО РАН продолжают работы по развитию научных представлений о природе активных центров катализаторов риформинга (формирование поверхностных дефектов оксидных носителей и оптимизация эффектов сильного взаимодействия металл-носитель на их основе).

В заключение хочется выразить уверенность, что при государственной поддержке в области сохранения и модернизации катализаторного производства российские катализаторы риформинга смогут обеспечить достойную конкуренцию импортным аналогам и занять достойное место в структуре отечественной нефтепереработки.

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. Москва, ОАО «ЦНИИТЭнефтехим», 2002, 292 с.
4. Nakamura D. Oil and Gas, 2001, v. 99, № 52, p. 68–124.
5. Левинбук М.И., Каминский Э.Ф., Глаголева О.Ф. Химия и технол. топлив и масел, 2000, № 2, с. 6–11.
6. Справочник современных нефтехимических процессов. Нефтегазовые технологии, 2003, № 2, с. 85–86; 2005, № 2, с. 81–82.
7. Refining Handbook '90, Hydrocarbon Process., November 1990, p. 118.
8. Freiburger M., Buss W.S., Bridge A.G. Recent catalysts and process improvement in commercial rheniforming. Presented at the 1980 NPRA Meeting (March 23–25, 1980, New Orleans).
9. Фомин А.С. Нефтепереработка и нефтехимия, 2005, № 5, с. 2.
10. Ciapetta F.G., Wallace D.N. Catal. Rev., 1971, v. 5, p. 67.
11. Онойченко С.И., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Химия и технол. топлив и масел, 2003, № 6, с. 3–6.
12. Совершенствование процесса каталитического риформинга. Семинар ЮОП. Москва, 2003 г.
13. Гуляев В.А., Ластовкин Г.А. и др. Промышленные установки каталитического риформинга. Л.: Химия, 1984, 232 с.
14. Луговской А.И., Ващенко П.М., Логинов С.А., Сысов В.А., Белый А.С., Дулякин В.К., Кирьянов Д.И. Химия и технол. топлив и масел, 2000, № 5, с. 27–29.
15. Крашук С.Г., Жарков Б.Б., Бурлов В.В., Крашлов Д.К., Краев Ю.Л. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 2003, № 8, с. 10–12.
16. Феркель Е.В., Соловых А.И., Костенко А.В., Шакун А.Н., Федорова М.А. Там же, 2001, № 3, с. 19–23.
17. Нефть и капитал, 2000, № 10, с. 40–42.
18. Нефтегазовая вертикаль, 2005, № 6, с. 66–68.
19. Нефть и капитал, 2004, № 3, с. 48–51.
20. Сомов В.Е. Нефтепереработка и нефтехимия, 2007, № 1, с. 3–5.
21. Oil and Gas, 2002, v. 100, № 14, p. 80.
22. Дулякин В.К. Катализ в промышленности, 2006, № 1, с. 28–35.
23. Капустин В.М. Нефтепереработка и нефтехимия, 2004, № 4, с. 4–8.
24. Порублев М.А. Катализ в промышленности, 2001, № 3, с. 41–45.
25. Дулякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М., Смоликов М.Д., Чалганов Е.М., Низовский А.И. Докл. АН СССР, 1989, т. 305, № 3, с. 648–652.
26. Белый А.С. Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск, Институт катализа СО РАН, 2002.
27. Островский Н.М., Белый А.С. Химическая промышленность, 1999, т. 8, с. 522–529.
28. Белый А.С. Кинетика и катализ, 2005, т. 46, № 5, с. 728–737.
29. Белый А.С., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Дулякин В.К. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 2004, № 4, с. 34–38.
30. Дулякин В.К., Белый А.С., Родионов А.В., Алфеев В.С. Химия и технол. топлив и масел, 1991, № 1, с. 24–25.
31. Патент РФ № 2288779, опубл. 10.12.2006, бюл. № 34.
32. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, № 11, с. 54–57.
33. Проскура А.Г., Белый А.С., Костенко А.В., Ерженков А.С., Якимов А.В. Там же, 2006, № 4, с. 31–36.
34. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Проскура А.Г., Удрас И.Е., Дулякин В.К., Луговской А.И., Логинов С.А., Ващенко П.М. Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности, 2003, № 6, с. 3–12.
35. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Проскура А.Г., Затолокина Е.В., Удрас И.Е. Сб. тр. 5-го междунар. форума. Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты. Санкт-Петербург, 2005, с. 157–160.
36. Патент РФ № 2289475, опубл. 20.12.2006, бюл. № 35.
37. Пармон В.Н., Носков А.С., Дулякин В.К., Лихолобов В.А. Нефтепереработка и нефтехимия. Технич.-экономические аспекты прогрессивных технологий. Санкт-Петербург: Химиздат, 2005, с. 99–102.
38. Белый А.С. Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности, 2003, № 2, с. 11–19.