ДОСТИЖЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ В РЕГЕНЕРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

О.Б.Ахмедова
Бухарский государственный технический университет, доцент
Б.Ж.Мустафоев
Бухарский нефтеперерабатывающий завод, главный технолог
Г.И.Гаюбова
Ташкентский государственный технический университет, ассистент

Аннотация: С целью достижения энергосбережения при регенерации катализатора процесса каталитического риформинга проведено научное исследование метода сокращения цикла регенерации за счет изменения параметров технологии непрерывной регенерации. За счет выбора оптимального диапазона технологии непрерывной регенерации катализатора нового поколения марки CR-157 удалось сократить цикл регенерации и продлить срок службы катализатора. Не влияя на производительность продуктов риформинга, было решено снизить затраты на процесс регенерации и сэкономить энергетические и экономические ресурсы.

Ключевые слова: каталитический риформинг, катализатор, оптимальный диапазон, катализатор марки CR-157, регенерация, октановое число, риформат, нафтеновый углеводород, дегидроциклизация, тяжелая нафта, эндотермическая, платина и промотор, коксовый слой.

Аннотация: Мақолада каталитик риформинг жараёни катализатор регенерациясида энергия тежамкорликка эришиш мақсадида, узлуксиз регенерация қилиш технологиясининг параметрларини ўзгартириш ҳисобига регенерация циклини қисқартириш усулли бўйича илмий тадқиқот олиб борилди. Янги авлод CR-157 маркали катализатор узлуксиз регенерация қилиш технологиясининг оптимал диапазонини танлаш ҳисобига регенерация циклини қисқартиришга, катализатор ишлаш даврини узайтиришга эришилди. Риформинг маҳсулотларининг унумдорлигига таъсир этмаган ҳолда, регенерация жараёни учун сарф бўладиган харажатларни камайтириб, энергия ва иқтисодий маблағнинг тежалишига эришиш аниқланди.

Калит сўзлар: каталитик риформинг, катализатор, оптимал диапазон, CR-157 маркали катализатор, регенерация, октан сони, риформат, нафтен углеводород, дегидротциклизация, оғир нафта, эндотермик, платина ва промотор, кокс қатлами.

ISSN 3030-3907

Abstract: In order to achieve energy saving when regenerating the catalyst of the catalytic reforming process, a scientific study was carried out on a method for shortening the regeneration cycle by changing the parameters of the continuous regeneration technology. By selecting the optimal range of continuous regeneration technology for the new generation CR-157 catalyst, it was possible to shorten the regeneration cycle and extend the service life of the catalyst. Without affecting the performance of the reforming products, it was decided to reduce the costs of the regeneration process and save energy and economic resources.

Key words: catalytic reforming, catalyst, optimal range, CR-157 catalyst, regeneration, octane number, reformate, naphthenic hydrocarbon, dehydrocyclization, heavy naphtha, endothermic, platinum and promoter, coke bed.

Введение

Процесс каталитического риформинга, являющийся одним из важнейших основных процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности, предназначен для получения моторного топлива с высоким октановым числом, ароматических углеводородов и водорода [1, 3].

Ежегодно в мире производится более 1 миллиарда тонн реформата — высокооктанового компонента автомобильного бензина, который широко используется для производства отдельных ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы), пластмасс, синтетических волокон, красителей, моющих средств, фармацевтической и другой химической продукции. Ценным продуктом процесса также является водородсодержащий газ (с объемной концентрацией водорода 80–90%), который используется для осуществления процессов гидрогенизации (гидроочистка, гидрокрекинг, изомеризация и др.).

Таким образом, уровень технологического процесса, его техническая и экономическая эффективность в значительной степени определяют общую эффективность нефтепереработки. По этим причинам становится понятным внимание, которое уделяется ведущими странами мира совершенствованию технологии реформинга и созданию более эффективных катализаторов.

Таким образом, регенерация катализаторов имеет важное значение для повышения выхода высокооктанового реформата и водорода. Развитие технологии процесса направлено на сокращение цикла регенерации за счёт применения катализаторов нового поколения с высокой стабильностью и изменения параметров технологии непрерывной регенерации катализатора. Эти подходы были научно проанализированы [4].

ISSN 3030-3907

В этом контексте к катализаторам нового поколения предъявляется ряд требований. К ним относятся:

-высокая активность в реакциях ароматизации;

-достаточная активность в реакциях изомеризации насыщенных углеводородов;

-низкая активность в реакциях гидрокрекинга;

-высокая селективность;

-высокая активность гидрогенизации продуктов полимеризации и поликонденсации;

-стабильность при высоких температурах и способность восстанавливать активность в процессе регенерации в реакторах;

-устойчивость к соединениям С и Н, кислороду, влаге, тяжелым солям и другим примесям;

-химическая стойкость;

-низкая цена [4].

Цикл катализатора происходит в следующем порядке:

•Перемещение отработанного катализатора из участков реактора в отдел непрерывного восстановления катализатора для риформинга;

•Перемещение восстановленного катализатора из участка непрерывной регенерации катализатора в реактор участка риформинга [5].

Для непрерывной регенерации риформинг-катализатора выполняются две основные функции:

•Регенерация катализатора;

• Циркуляция катализатора.

В процессе регенерации катализатор очищается от кокса, проводится оксихлорирование и сушка катализатора.

Сжигание кокса. На первом этапе регенерации частицы кокса на катализаторе окисляются кислородом в зоне горения.

В результате происходят реакции с образованием углекислого газа и воды, при этом выделяется тепло, то есть реакция носит экзотермический характер:

$$Кокс + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + Q$$

В результате этой реакции температура на поверхности катализатора повышается, поэтому для предотвращения повреждения катализатора необходимо контролировать процесс горения. В частности, важен контроль количества кислорода в процессе. Высокое содержание кислорода повышает температуру горения, а низкое — чрезмерно замедляет процесс сжигания. В обычных условиях работы оптимальный уровень кислорода составляет 0,5–

ISSN 3030-3907

1,0 % (моль), что обеспечивает максимальную скорость сжигания кокса при минимальной температуре.

Оксихлорирование. На втором этапе происходит окисление и дисперсия органохлорных соединений и кислорода (например, платиной):

Органическое соединение + $O_2 \rightarrow HCl + CO_2 + H_2O$;

$HCl + O_2 \leftrightarrow Cl_2 + H_2O$ *(Уравнение Деакона);*

Носитель -$OH + HCl \leftrightarrow$ *Носитель* -$Cl + H_2O$.

Для обеспечения необходимой активности кислотной функции хлорида в катализаторе требуется контроль его содержания. Однако избыток или недостаток хлорида может привести к нежелательным последствиям при эксплуатации реакторов. Поэтому важно контролировать количество хлорида в катализаторе. В обычных условиях эксплуатации содержание хлорида добавляется в количестве 0,9–1,3 % по массе в зависимости от типа окисленного катализатора. Этот диапазон считается оптимальным для сохранения кислотной функции риформинг-катализатора.Реакции окисления и дисперсии в общем виде можно представить следующим образом:

Металл + $O_2 \rightarrow$ *окисленный металл (диспергированный)*

Третий этап регенерации — сушка катализатора для удаления избыточной влаги. При сжигании кокса образуется влага.

Сушка происходит, когда горячий сухой газ проходит через катализатор и удаляет влагу с переносчика.

Носитель -H_2O + *Сухой газ* $\rightarrow$ *Носитель* + *Газ* + H_2O

Чем лучше катализатор высушен до возврата в реформер, тем выше его эффективность работы. Сушка облегчается при высокой температуре, достаточном времени сушки и достаточном потоке сушильного газа

Восстановление. На четвертом этапе регенерации, в зоне восстановления, происходит переход металлов из окисленного состояния в восстановленное. Реакция восстановления окисленного металла взаимодействием с водородом протекает следующим образом:

Окисленный металл + $H_2 \rightarrow$ *Восстановленный металл* + H_2O.

Для отслеживания тенденции изменения содержания углерода и хлора рекомендуется ежедневно проводить анализы содержания углерода и хлора на использованном и регенерированном катализаторах, а также составлять временную диаграмму полученных результатов.

В промышленности получение хороших результатов при относительно низких затратах является важной тенденцией современного производства. Поэтому выбор и внедрение катализатора нового поколения для процесса реформинга приобретает крайне большое значение.

ISSN 3030-3907

Преимущества внедрения катализаторов нового поколения включают доступную цену, снижение количества дорогостоящих благородных металлов при одновременном улучшении их качества, а также уменьшение производственных затрат — это самые важные показатели [5,6,7,12].

Из числа катализаторов, признанных катализаторами нового поколения, на основе результатов научных исследований был выбран катализатор марки CR–157, который с 2023 года был загружен в реакторы установки каталитического риформинга №21 Бухарского нефтеперерабатывающего завода (таблица-1).

Таблица-1.

Структура катализатора марки CR-157

№	Показатели	Единица	Размеры	Цели
1	Платиновая доля	% (wt) масс.	0,25	Используется для получения высокооктанового неэтилированного бензина
2	Форма		шариклар	
3	Плотность движущегося слоя	т/м^3	0,68	
4	Цвет		сарғиш	
5	Размер шарика	мм (∅)	1,8	
6	Объемная масса	г/см^2	0,64+/-0,05	
7	Определенная площадь поверхности	м^2/г	190	
8	Количество хлоридов	% (wt) масс.	1,0	
9	Сила сжатия	даН	2,3 дан катта	
10	Количество катализатора	т	62,2	
11	Размер платины	кг	155,55	

Было проведено научное исследование способов достижения сокращения цикла регенерации за счет изменения параметров технологии непрерывной регенерации катализатора, который рассматривается как стабильный катализатор нового поколения.

В установке каталитического риформинга проводились исследования по выбору цикла регенерации катализатора на основе полной лабораторной проверки продуктов, получаемых в стандартное время, с учетом их свойств. На основании анализа продуктов, получаемых при непрерывном процессе, в первом исследовании цикл проведения регенерации был установлен каждые 3 дня. При этом было установлено, что выход и свойства продуктов не изменялись. Во втором исследовании регенерация катализатора проводилась один раз в 7 дней, и также не было зафиксировано изменений в количестве и физико-химических свойствах реформата. Можно отметить, что количество

ISSN 3030-3907

водорода, образующегося в процессе риформинга, также оставалось неизменным. В третьем исследовании процесс каталитического риформинга проводился в течение 14 дней без перемещения катализатора в реакторах, то есть при его неподвижном состоянии. Ежедневные лабораторные анализы проводились с постоянным контролем. Результаты анализов показали соответствие стандартам предприятия. Однако на 15-й день при сохранении того же режима было зафиксировано незначительное снижение октанового числа реформата, уменьшение количества образующегося водорода, а также установлено содержание кокса на катализаторе в пределах 3–3,8 %. Проведенные исследования были повторены несколько раз. В результате было установлено, что оптимальный интервал проведения непрерывной регенерации составляет 14 дней. Ниже приведены лабораторные результаты анализа продуктов риформинга и физико-химических свойств катализатора, полученные на основе проведенных исследований (таблицы 2–4).

Для правильного проведения регенерации катализатора были выполнены следующие действия:

- выбрано оптимальное (допустимое) количество хлора;
- подача кислорода осуществлялась в ограниченном объёме (от 0,5 до 0,7 объёмных %);
- точно определено время проведения регенерации;
- на различных стадиях регенерации правильно выбраны температуры катализатора. Перегрев не допускался (максимальная температура нагрева не должна превышать 520 °C);
- в зависимости от тенденции накопления коксованного слоя (при увеличении слоя кокса — более высокая скорость циркуляции) была выбрана скорость циркуляции (примерно 60–90 % от расчётной скорости) [8, 9, 10].

Таблица-2.

Физико-химические свойства риформата на основе исследования

Наименование показателя обязательного качества для контроля	**Единица измерения**	**Значение показателя по нормативному документу**	**Риформатные свойства в 1-м исследовании**	**Риформатные свойства 2-го исследования**	**Риформатные свойства в 3-м исследовании**	**Риформатные свойства в исследовании № 24**
1. Плотность при 20 °C	kg/m^3	Меъёрланмайди.	807	806	810	821

ISSN 3030-3907

		Аниқлаш лозим.				
2. Фракционный состав: а) начала фракции; б) конец фракции	°C	35 дан паст эмас 215 дан юқори эмас	40 212	42 210	41 213	82 178
3. Октановое число по исследовательскому методу		Не нормируется. Необходимо определить.	103	102	102	98
4. Количество выхода риформата	%		90,1	90,11	90,0	88,4,

Из таблицы видно, что в результате экспериментов, проведённых в четыре этапа в процессе каталитического риформинга, на 15-й день были замечены изменения в значениях показателей риформата согласно нормативным документам. Результаты 4-го исследования показали, что свойства риформата не соответствуют стандартам предприятия (KSt 16472899-026:2006).

Количество водородсодержащего газа, образующегося в процессе риформинга, и его элементный состав напрямую связаны с процессом регенерации (см. таблицу 2).

Таблица 3.

Физико-химические свойства водородсодержащего газа по результатам исследования

Название обязательного качественного показателя для контроля	**Единица измерения**	**Значение показателя согласно нормативному документу**	**1-е исследование**	**2-е исследование**	**3-е исследование**	**4-е исследование**
1. Массовая доля водорода	% (объём)	Не менее 85	86,3	86,3	86,2	73,8

ISSN 3030-3907

2. Массовая доля сероводорода	ppm	Не более 1	0,73	0,73	0,75	0,92
3. Состав микроэлементов	ppm (объём)	15 - 25	16,2	16,6	17,1	26,7
4. Объем образующегося водородсодержащего газа	$м^3$/час		68150	68150	68150	59320

Согласно таблице, из физико-химических свойств водородсодержащего газа видно, что массовая доля водорода значительно влияет на количество образующегося водородного газа [11].

Катализатор марки CR-157 имеет преимущества по сравнению с катализатором марки CR-401. Исследования показали, что даже при работе в неподвижном состоянии в реакторах риформинга катализатор CR-157 сохраняет свою функциональность в течение определённого времени (см. таблицу 3).

Таблица 4.

Физико-химические свойства катализатора риформинга

№	Показатели	Единица измерения	Нормативные значения	Катализатор 1-го исследования	Катализатор 2-го исследования	Катализатор 3-го исследования	Катализатор 4-го исследования
1	Цвет		сарғиш	сарғиш	сарғиш	сарғиш	қорамтир
2	Размер шарика	mm (∅)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,81
3	Объемный вес	g/cm^2	0,64 +/- 0,05	0,64	0,64	0,65	0,672
4	Содержание кокса	% (масс.)	0,8-1,2	0,8	0,82	1,1	3,1
5	Содержание хлоридов	% (wt) масс.	1,0	0,98	0,99	1,0	1,3

На основе приведённых выше таблиц можно сделать следующие выводы:

ISSN 3030-3907

1. Катализатор марки CR-157, рассматриваемый как катализатор нового поколения с высокой стабильностью, позволил сократить цикл регенерации за счёт изменения параметров технологии непрерывной регенерации.

2. Оптимальным диапазоном для процесса реформинга с непрерывным циклом регенерации является проведение регенерации одной порции каждые 14 дней.

3. Благодаря полиметаллической формуле снижается образование низкококсующегося кокса, что позволяет без ограничений, связанных с горением этого кокса, повысить режим работы (октановое число, производительность, более тяжёлое сырьё).

4. Самое главное — при этом не повлияло на производительность продуктов риформинга, снизились затраты на процесс регенерации, и была достигнута энергосбережение.

5. Для каждого цикла регенерации была создана возможность экономии затрачиваемых экономических средств.

6. В процессе регенерации для сжигания кокса на катализаторе требуется высокая температура. При каждом цикле регенерации наблюдается определённое повреждение катализатора. Оптимальное проведение регенерации с интервалом в 14 дней позволяет продлить гарантированный срок службы катализатора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахмедова, О. Б., & Турдиева, С. А. Қ. (2023). РИФОРМИНГ ЖАРАЁНИДА ҲОСИЛ БЎЛГАН МАҲСУЛОТЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИНИ ЎРГАНИШ. Scientific progress, 4(5), 348-352.

2. Axmedova, O. B., & Ibrohimov, A. A. O. (2021). Yuqori oktanli benzin ishlab chiqarish uchun katalitik kreking jarayoni texnologik rejimini tanlash va tadqiq qilish. Science and Education, 2(12), 117-124.

3. Axmedova, O. B. (2021). Atrof-muhitga chiqarilayotgan zaharli gazlar miqdorini kamaytirish imkoniyatlari. Science and Education, 2(12), 229-237.

4. Джавадов, П. С., & Ахмедова, О. Б. (2023). ТУРЛИ ХИЛ КОНЛАРДАН ОЛИНГАН ГАЗКОНДЕНСАТЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ. Scientific progress, 4(5), 341-347.

5. Эргашев, С. И. Ў. (2021). НЕФТ ВА ГАЗ САНОАТИДА ЮҚОРИ ТЕЖАМКОР ТЕХНОЛОГИЯЛАР ТАДБИҚ ҚИЛИШ. Scientific progress, 2(6), 1200-1205.

6. Мирзаев, С. С., & Ахмедова, О. Б. (2013). КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ-ГАРАНТ КАЧЕСТВЕННОГО ТОПЛИВА.

ISSN 3030-3907

In ПЕРСПЕКТИВНОЕ РАЗВИТИЕ НАУКИ, ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИЙ (pp. 353-355).
7. Сафаров, С. С. У., Огамуродов, Ж. Ж., & Ахмедова, О. Б. (2017). Газоконденсатные исследования на уппг" Самантепе". Вопросы науки и образования, (2 (3)), 78-79.
9. Бомуродов, Ш. Ш. У., Огамуродов, Ж. Ж., & Ахмедова, О. Б. (2017). Исследование показателей качества технологической продуксии на УКПГ" Памук". Вопросы науки и образования, (2 (3)), 25-26.
10. Fozilov, S. F. (2020, January). Latipov Kh. R., Nurullaeva ZV, Fozilov Kh. S. Akhmedova OB Synthesis and study of multifunctional additives based on local secondary raw materials to improve the lubricating properties of diesel fuels. Dynamics of the development of world science. In V International Scientific and Practical Conference Vancouver, Canada (pp. 1056-1059).
11. Axmedova, O. B., & Boltaev, S. S. (2021, November). To study the effect of local demulsifier for oil desalination and dehydration process. Low temperature separator used in gas preparation process. In V International Conference-Symposium on" Chemical technology and anotechnology-research in the field of chemistry of highmolecular compounds and organic substances and composite materials-problems and solutions." Tashkent.
12. Shahzodjon Hayot O‘G‘Li Yaxyoev, Ozoda Baxronovna Axmedova, & Saidjon Abdusalimovich G‘Aybullaev (2022). GAZLARNI GLIKOLLI QURITISh JARAYoNINING IShChI PARAMETRLARI. Central Asian Research Journal for Interdisciplinary Studies (CARJIS), 2 (5), 543-552.
13. Ro‘ziev, A. T., & Tilloev, L. I. (2021). Gaz kondensati va neft aralashmasini atmosferali haydab olingan og‘ir naftani riforminglash jarayoniga asosiy omillar ta’siri. Science and Education, 2(4), 188-193.

ISSN 3030-3907