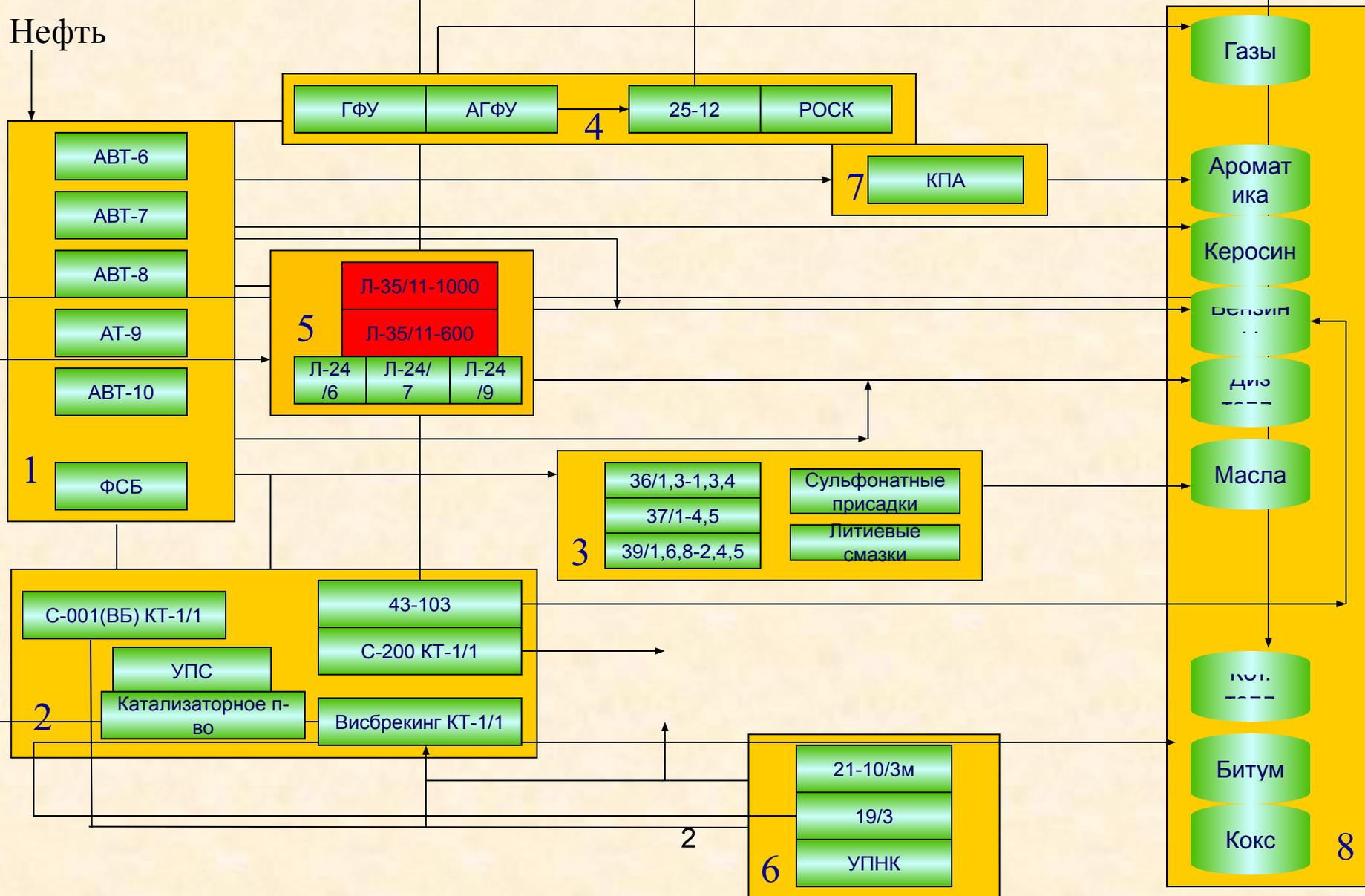


Каталитический риформинг бензинов



Схема Омского НПЗ по установкам и производствам



Общие сведения

Назначение процесса

- Повышение детонационной стойкости;
- Получение ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) – сырья нефтехимии;
- Получение дешевого водородсодержащего газа для использования в других процессах.

Детонационная стойкость – способность топлива обеспечивать работу двигателей без характерных металлических стуков, вызванных образованием ударных волн при нерегулируемом самовоспламенении бензина в камере сгорания.

Октановое число – показатель детонационной стойкости



Общие сведения

Октановое число – условный показатель равный объемной процентной концентрации изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с н-гептаном, которая в условиях стандартных испытаний проявляет такую же детонационную стойкость как и испытуемый нефтепродукт.

Методы определения октанового числа :

Определение октанового числа проводят на типовой лабораторной установке, представляющей собой одноцилиндровый двигатель внутреннего сгорания.

- **Моторный (ОЧМ)** – жесткий режим (частота вращения коленчатого вала 900 об/мин)
- **Исследовательский (ОЧИ)** – мягкий режим (частота вращения коленчатого вала 600 об/мин)





Общие сведения

Октановые числа углеводородов

Углеводород	ОЧМ	ОЧИ
Н-бутан	92	93,6
Н-пентан	61,7	61
Изо-пентан	90,3	92,3
Н-гексан	25	24,8
2-метилпентан	73	73,4
3-метилпентан	74,3	74,5
2,3-диметилбутан	95	101,7
Н-гептан	0	0
Н-октан	22	10
2,2,4-триметилпентан	100	100
Циклогексан	77,2	83
Этилциклопентан	62,0	67,2
Бензол	108	116

Октановое число повышается с увеличением степени разветвленности и снижением молекулярной массы

Общие сведения

Сырье

- Прямогонные бензины
- Бензины вторичных процессов

Фракционный состав сырья выбирается в зависимости от целевого назначения процесса.

Назначение	Температура кипения сырья, оС	Углеводороды, преобладающие в сырье
Получение бензола	62-85	C ₆
Получение толуола	85-105	C ₇
Получение ксилолов	105-140	C ₈
Получение высокооктанового бензина	85-180	C ₇ -C ₁₀

Термины и определения

Бензин – фракция нефти, а также товарный продукт, выкипающий в основном в температурном интервале от 30-215° С.

Фракция – часть нефти, выделенная из нее ректификацией или простой перегонкой. Фракция характеризуется определенными границами температур кипения содержащихся в ней компонентов.

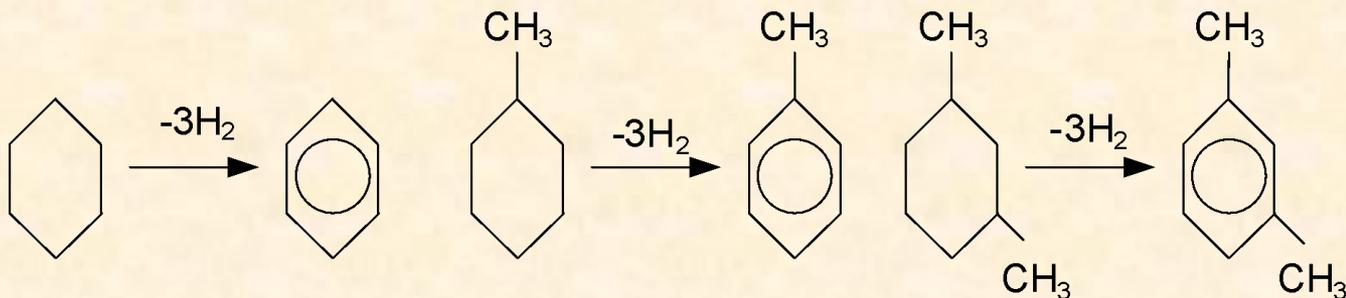
Первичная переработка нефти – обессоливание нефти и разделение на фракции.

Вторичная переработка нефти – каталитические и термические процессы переработки нефти (гидроочистка, крекинг, гидрокрекинг, риформинг, изомеризация).

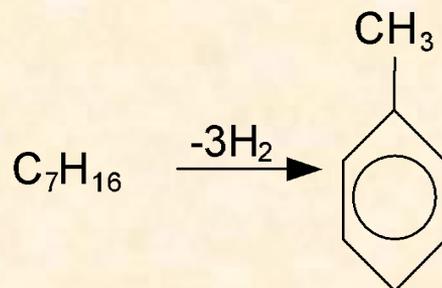
ВСГ – водородсодержащий газ. Используется в гидрогенизационных процессах (гидроочистка, гидрокрекинг) для проведения целевых реакций и поддержания над катализатором необходимого для предотвращения быстрого

Целевые реакции риформинга

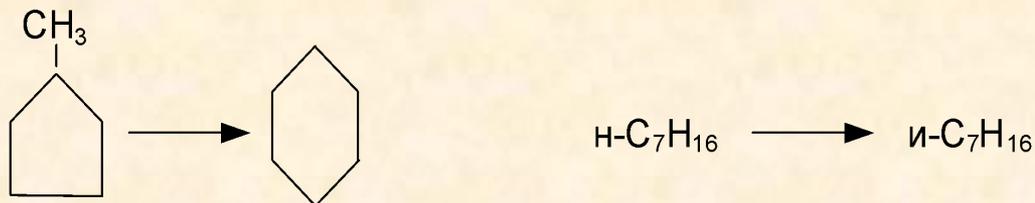
- Дегидрирование шестичленных нафтенов:



- Дегидроциклизация парафиновых углеводородов:



- Изомеризация:





Катализаторы

Процесс каталитического риформинга осуществляется на бифункциональных катализаторах, обладающих кислотными и металлическими центрами.

- Активный носитель (γ -оксид алюминия, алюмосиликат) обладает кислотными центрами, на которых проходят реакции изомеризации, гидрокрекинг.
- Платина, тонко диспергированная на поверхности носителя, обладает гидрирующими-дегидрирующими свойствами.

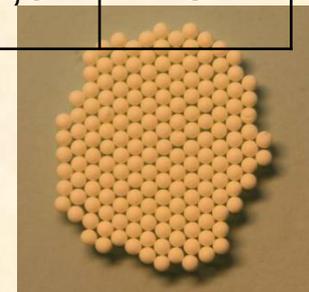
Активность носителя усиливается при подаче к его поверхности галогена (хлор или фтор в виде кислот)

Характеристика отечественных промышленных катализаторов риформинга



Показатель	Катализатор							
	АП-56	АП-64	КР-101	КР-102	КР-104	КР-106	КР-108	КР-110
Содержание, % мас.:								
платины	0,55	0,62	0,6	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
фтора	0,32	-	-	-	-	-	-	-
хлора	-	0,7	0,75	1,35	1,2	1,35	1,35	1,35
Число металлических промоторов	-	-	1	1	2	2	2	2
Относительная селективность	-	1		5	10	10	20	
Относительная стабильность	1			2	3..4	5	6,5	3

Примечание. Удельная поверхность не менее 200 м²/г, общий объем пор не менее 0,65 см²/г, размеры таблеток: диаметр — 1,3...3 мм, длина — 3...9 мм.





Управляющие параметры

Температура. Температуру на входе в реакторы риформинга устанавливают в начале реакционного цикла на уровне, обеспечивающем заданное качество риформата — октановое число или концентрацию ароматических углеводородов. Обычно начальная температура лежит в пределах 480...500 °С и лишь при работе в жестких условиях составляет 510 °С. Повышение температуры приводит к увеличению скоростей всех реакций, в том числе и скорости коксообразования

Давление. Основной, наряду с температурой, регулируемый параметр, оказывающий существенное влияние на выход и качество продуктов риформинга. При прочих идентичных параметрах с понижением парциального давления водорода возрастает как термодинамически, так и кинетически возможная глубина ароматизации сырья и, что особенно важно, повышается селективность превращений парафиновых углеводородов, поскольку снижение давления благоприятствует протеканию реакций ароматизации и тормозит реакции гидрокрекинга.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа. Этот параметр определяется как отношение объема циркулирующего водородсодержащего газа (ВСГ), приведенного к нормальным условиям (0,4; 0,1 МПа), к объему сырья, проходящего через реакторы в единицу времени (м³/м³).

Технология процесса

- 1940г – Первая промышленная установка каталитического риформинга (гидроформинг).

Процесс	Фирма, разработавшая процесс	Дата пуска первой установки, год
Платформинг (полурегенеративный)	UOP	1949
Синклер-Бейкер (полурегенеративный)	Sinclair-Baker	1952
Гудриформинг (полурегенеративный)	Houdry	1953
Ультраформинг (с периодической регенерацией)	Exxon	1953-1956
Пауэрформинг (с периодической регенерацией)	IFP (Французкий институт нефти)	1954
Каталитический риформинг (с периодической регенерацией)	IFP	1964
Магнаформинг (с периодической регенерацией)	Atlantic Richfield	1967
Рениформинг (полурегенеративный)	Chevron	1970
Платформинг (с непрерывной регенерацией)	UOP	1971
Каталитический риформинг (с непрерывной регенерацией)	IFP	1973
Аротайзинг (с непрерывной регенерацией)	IFP	1977

Технология процесса

Классификация установок

- **С периодической регенерацией**
(стационарный слой катализатора).

Регенерация осуществляется одновременно во всех реакторах, т.е. происходит остановка процесса риформинга.

- **С короткими межрегенеративными циклами**
(стационарный слой катализатора)

Регенерация осуществляется в одном из реакторов, а вместо него подключается дополнительный реактор.

- **С непрерывной регенерацией**
(движущийся слой катализатора).

Катализатор проходит 4, расположенных друг над другом реактора риформинга и поступает в регенератор.

Технология процесса

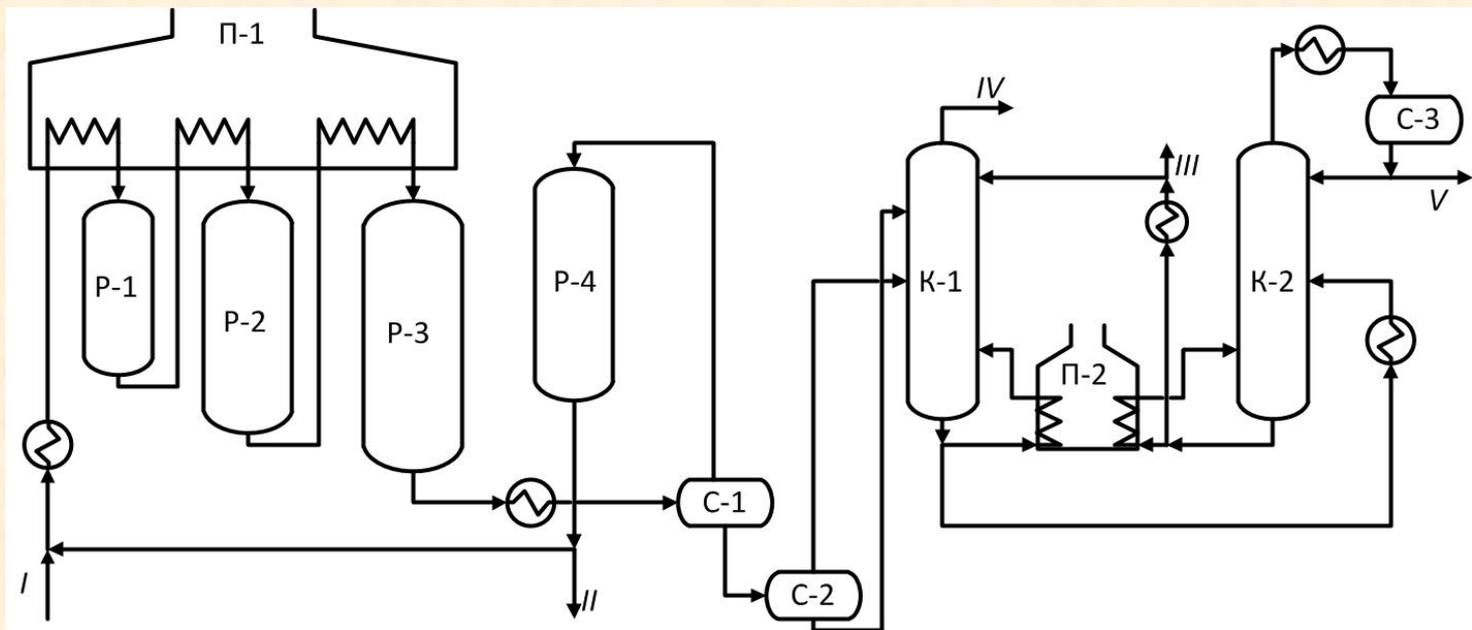
Состав установки риформинга

- **Гидроочистка сырья** – удаление (гидрирование) веществ, дезактивирующих катализаторы риформинга (соединения серы, азота, металлоорганические соединения и т.д.).
- **Очистка ВСГ** от соединений серы, азота и т.д.
- **Реакторный блок**
- **Сепарация газа**
- **Стабилизация катализата** – удаление низкокипящих компонентов (УВ газов) методом ректификации.

Технология процесса

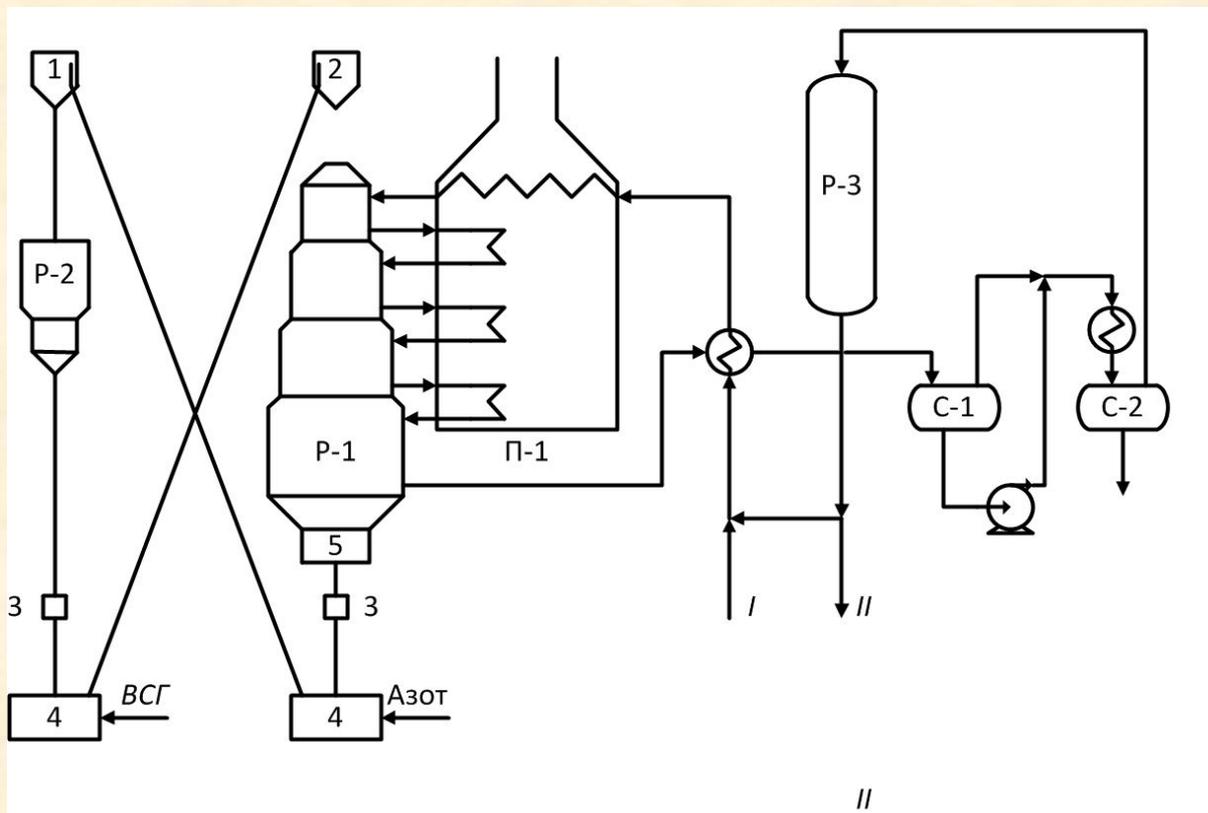
Технологическая схема установки

каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора



I – гидроочищенное сырье; **II** – ВСГ; **III** – стабильный катализат; **IV** – сухой газ; **V** – головная фракция. **П1** – печь, **P1-3** – реакторы риформинга; **P4** – адсорбер; **C1** – сепаратор высокого давления; **C2** – сепаратор низкого давления; **K1** – рационизирующий адсорбер; **П2** – печь; **K2** – колонна стабилизации; **C3** – приемник.

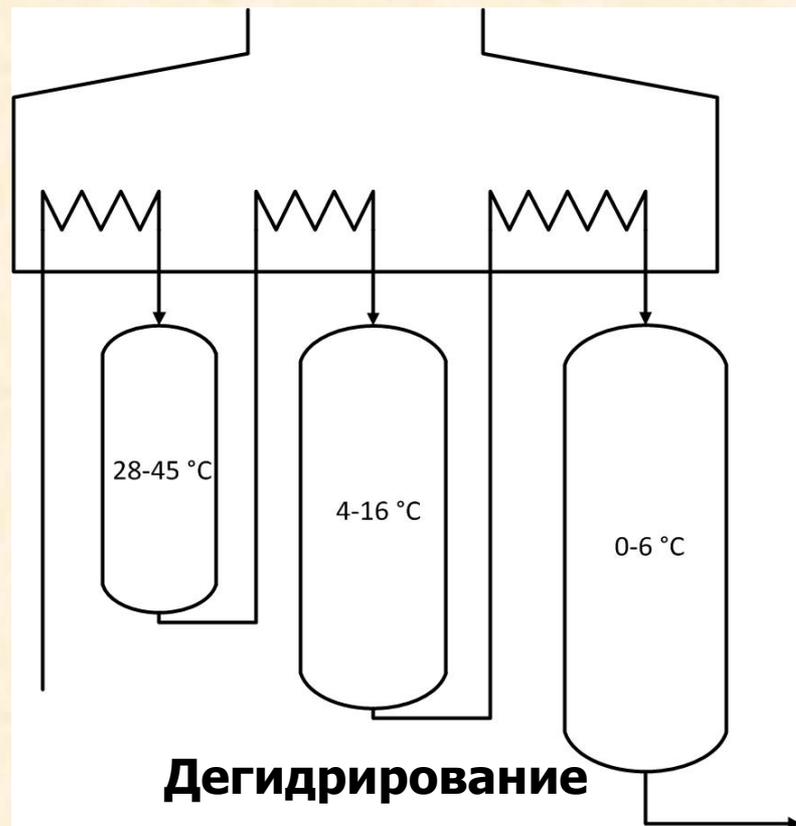
Технологическая схема установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора



1 — бункер закоксованного катализатора; 2 — бункер регенерированного катализатора; 3 — шлюз; 4 — дозатор; 5 — разгрузочное устройство; I — гидроочищенное сырье; II — ВСГ; III — риформат на стабилизацию

Технология процесса

Аппаратурное оформление



Изомеризация

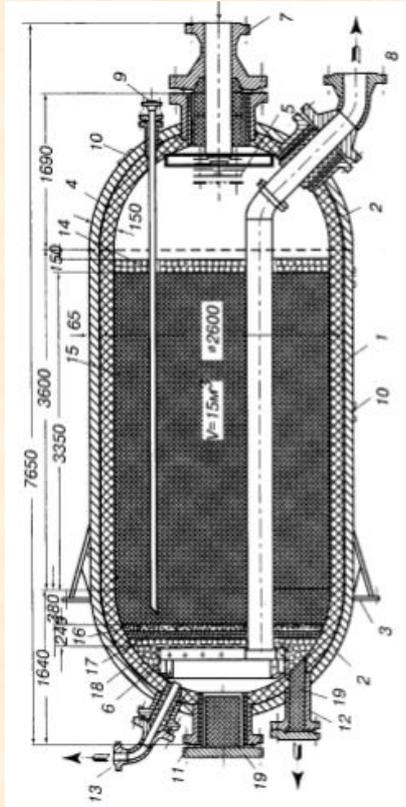
Дегидрирование

**Ароматизация
Крекинг**

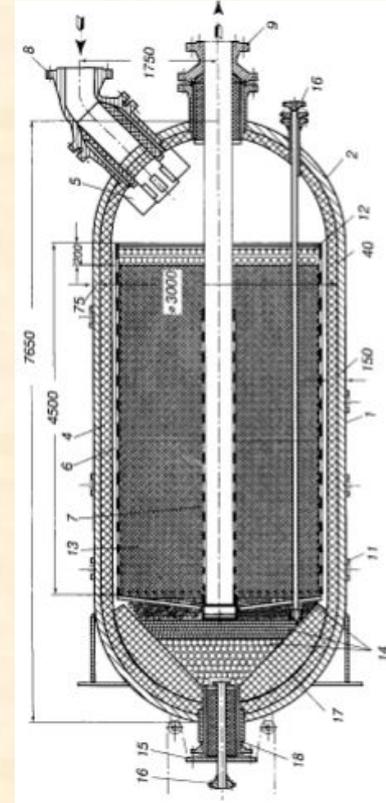
Распределение объема катализатора: от 1:2:4 до 1:3:7

(в зависимости от состава сырья и назначения процесса)

Технология процесса



Поток движется
сверху вниз



Поток движется
от периферии к
центру

Реактор с аксиальным
вводом сырья

Реактор с радиальным
вводом сырья

Радиальные реакторы обеспечивают значительно меньшее гидравлическое сопротивление, по сравнению с аксиальным.

Список литературы

- Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа:Гилем, 2002. 672 с.
- Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. – М.:ИД Альянс, 2011. – 328 с.
- Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. – М: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224 с.
- Подвинцев И. Б. Нефтепереработка. Практический вводный курс: Учебное пособие/И. Б. Подвинцев – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 120 с.

Вопросы

1. Для какой цели применяется данный процесс?
2. Какие целевые реакции протекают в данном процессе?
3. Какие катализаторы применяются в данном процессе?
4. Перечислите основные технологические параметры процесса?
5. Требования к сырью процесса?
6. Требования к получаемому продукту?

Вопрос	Правильный ответ	Неправильные ответы		
К чему приводит увеличение температуры ведения процесса риформинга	увеличиваются скорости всех реакций в том числе скорость коксообразования	увеличивается выход стабильного платформата	уменьшаются скорости побочных реакций	температура на процесс не влияет
Октановое число - это	условный показатель равный объемной процентной концентрации изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с н-гептаном, которая в условиях стандартных испытаний проявляет такую же детонационную стойкость как и испытуемый нефтепродукт.	универсальный коэффициент использующийся при расчете объемов сепаратора, назван в честь разработчика, профессора Октана	количество нормальных паравфинов в сырье	содержание углеводородов с открытой цепью, в молекулах которых между атомами углерода имеются двойные или тройные связи
Что такое объемная скорость подачи сырья?	отношение объема сырья, подаваемого в реакторы в единицу времени, к общему объему катализатора	отношение объема катализатора к объему сырья, подаваемого в единицу времени	отношение объема сырья, подаваемого в реакторы, к объему основного продукта	отношение объема продукта к объему сырья