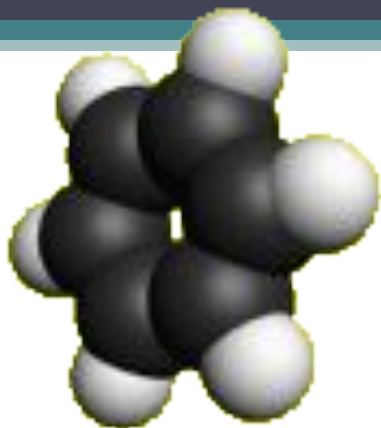


Производство бензола





Общие сведения

Бензол (C_6H_6 , PhH) — органическое химическое соединение, бесцветная жидкость со специфическим сладковатым запахом. Простейший ароматический углеводород. Бензол входит в состав бензина, но в промышленных масштабах он синтезируется из других её компонентов. Токсичен, канцерогенен.

Является сырьем для производства:

- лекарств;
- различных пластмасс;
- синтетической резины;
- красителей.

**ВЗРЫВЧАТЫЕ
ВЕЩЕСТВА**



**ТОЛУОЛ – РАСТВОРИТЕЛЬ,
ДОБАВКА К МОТОРНОМУ
ТОПЛИВУ**



ФЕНОЛ



БЕНЗОЛ – РАСТВОРИТЕЛЬ

О – КСИЛОЛ



ПОЛИЭФИРЫ



**СИНТЕТИЧЕСКИЕ
СМОЛЫ**

П – КСИЛОЛ



**ЛАВСАН
(СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО)**

НИТРОБЕНЗОЛ

АНИЛИН



**АНИЛИНОВЫЕ
УДАЛИТЕЛИ**



ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ



СТИРОЛ



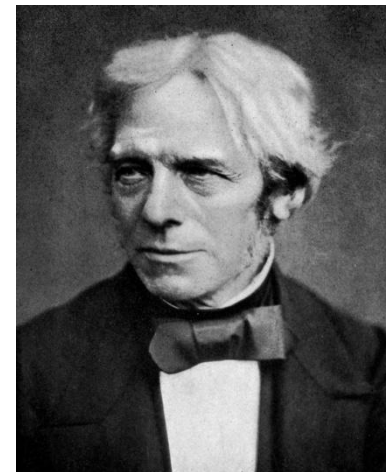
**ПОЛИСТИРОЛ
(ПОЛИМЕР)**

Историческая справка



Впервые бензол описал немецкий химик Иоганн Глаубер, который получил это соединение в 1649 году в результате перегонки каменноугольной смолы. Но ни названия вещество не получило, ни состав его не был известен.

Поэтому своё второе рождение бензол получил благодаря работам Фарадея. Бензол был открыт в 1825 году английским физиком Майклом Фарадеем, который выделил его из жидкого конденсата светильного газа.



В 1833 году немецкий физико-химик Эйльгард Мичерлих получил бензол при сухой перегонке кальциевой соли бензойной кислоты (именно от этого и произошло название бензол).

Мировое производство бензола

В настоящее время мощности по производству бензола в мире превышают 50 млн т.

Крупнейшими производителями бензола являются:

- Северная Америка,
- Западная Европа,
- Северо-Восточная Азия

Мировыми лидерами в производстве бензола являются:

- ExxonMobil Chemical,
- Dow Chemical,
- Shell Chemical.

Консалтинговые фирмы Chemical Market Associates, Inc (CMAI) и Purvin & Gertz Inc. провели совместное исследование, посвященное анализу мирового рынка нефтехимического сырья. В отчете говорится, что спрос на бензол будет расти до 2020 года в среднем на 2,8 % в год и к концу этого срока составит 57 млн тонн.

Производство бензола в России

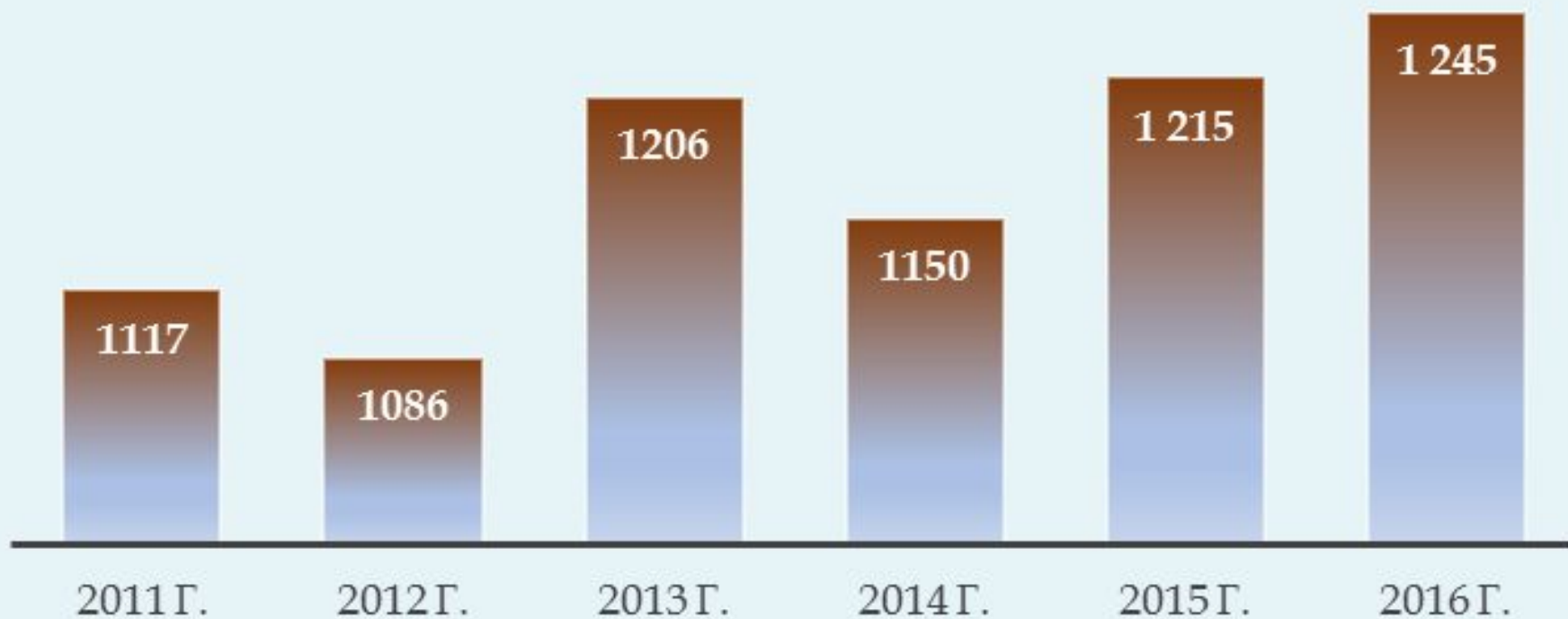
По данным Росстата, годовой объем выпуска бензола (в том числе из продуктов пиролиза, нефтяного, каменноугольного очищенного, каменноугольного сырого) составляет ~1200 тыс. тонн. Около 75% выпуска приходится на предприятия нефтехимии и нефтепереработки, где есть установки пиролиза или риформинга нефтяного сырья.

Крупнейшие из них:

- «Нижнекамскнефтехим»,
- «Салаватнефтеоргсинтез»,
- «Сибнефть-Омский НПЗ»

Производство бензола в 2016 году увеличилось на 2% по отношению к уровню предыдущего года, составив 1245 тыс. тонн. В 2015 году рост выпуска превысил 3%.

Производство Бензола, тыс. тонн



Методы промышленного производства

Производство бензола основано на переработке целого ряда сырьевых компонентов:

- нефти,
- толуола,
- тяжелой фракции пиролиза,
- смолы коксования угля

В зависимости от технологии получения и назначения бензол подразделяют на бензол нефтяной и каменноугольный:

- «высшей очистки»,
- «для синтеза»,
- «высшего сорта»,
- «первого сорта»,
- «для нитрации»,
- «технический»,
- «сырой».

Способы получения бензола

- Основное количество бензола получают каталитическим риформингом (470-550° С) нефтяной фракции.
- Бензол выделяют из жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов, образующихся в производствах этилена и пропилена.
- Производство из каменноугольного сырья.
- При избытке ресурсов толуола бензол производят также гидродеалкилированием последнего
- Диспропорционированием толуола.

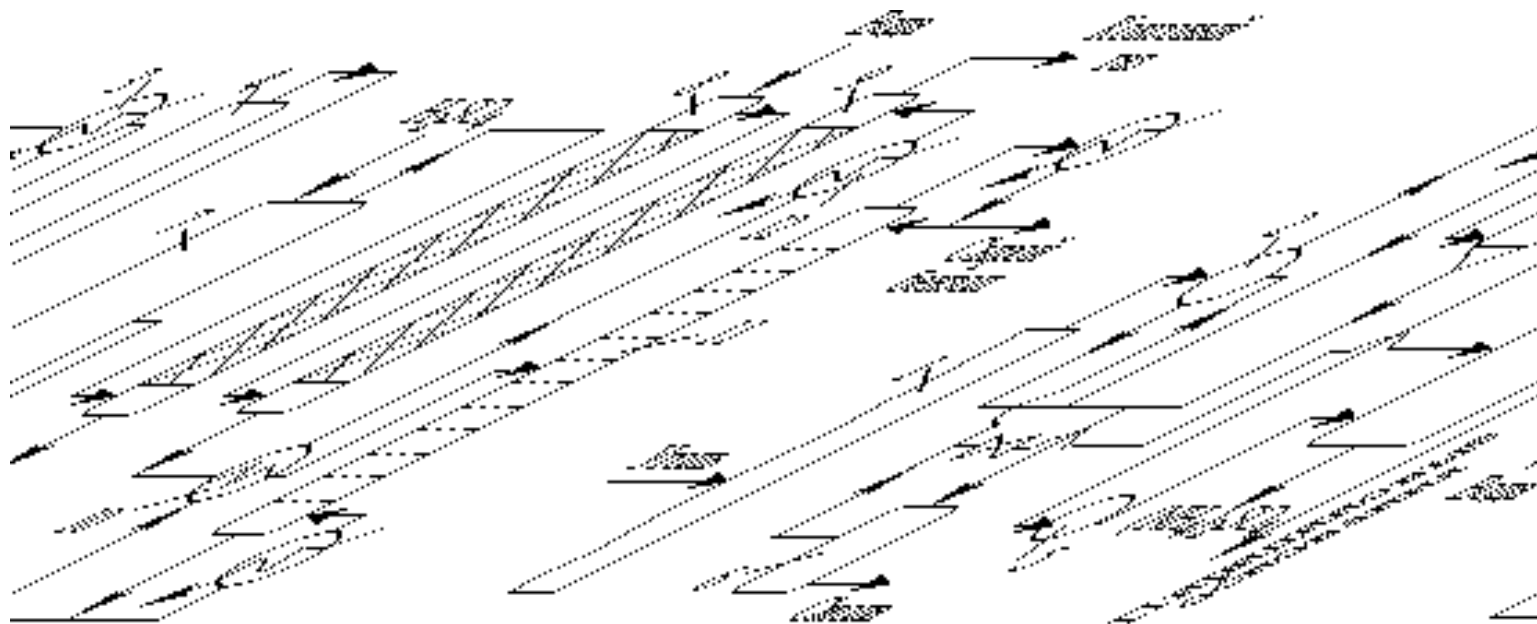




Получение бензола из каменного угля

Коксование каменного угля проводится с целью получения кокса для металлургической промышленности.

Измельченные до зерен размером 3 мм и тщательно перемешанные угли (шихту) нагревают в специальных коксовых печах или коксовых батареях без доступа воздуха при $1000\text{--}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 14–16 ч. В процессе коксования уголь разлагается с образованием твердого остатка — кокса (75–80 %) и летучих веществ, так называемого прямого коксового газа.



Технологическая схема конденсации и улавливания летучих продуктов
коксования каменного угля:

- 1 — коксовая печь; 2 — газосборная труба; 3, 8, 12 — холодильники;
4 — электрофильтр; 5 — газодувка; 6 — сепаратор; 7 — установка для
улавливания аммиака и пиридиновых оснований; 9 — абсорбер;
10 — теплообменник; 11 — десорбер

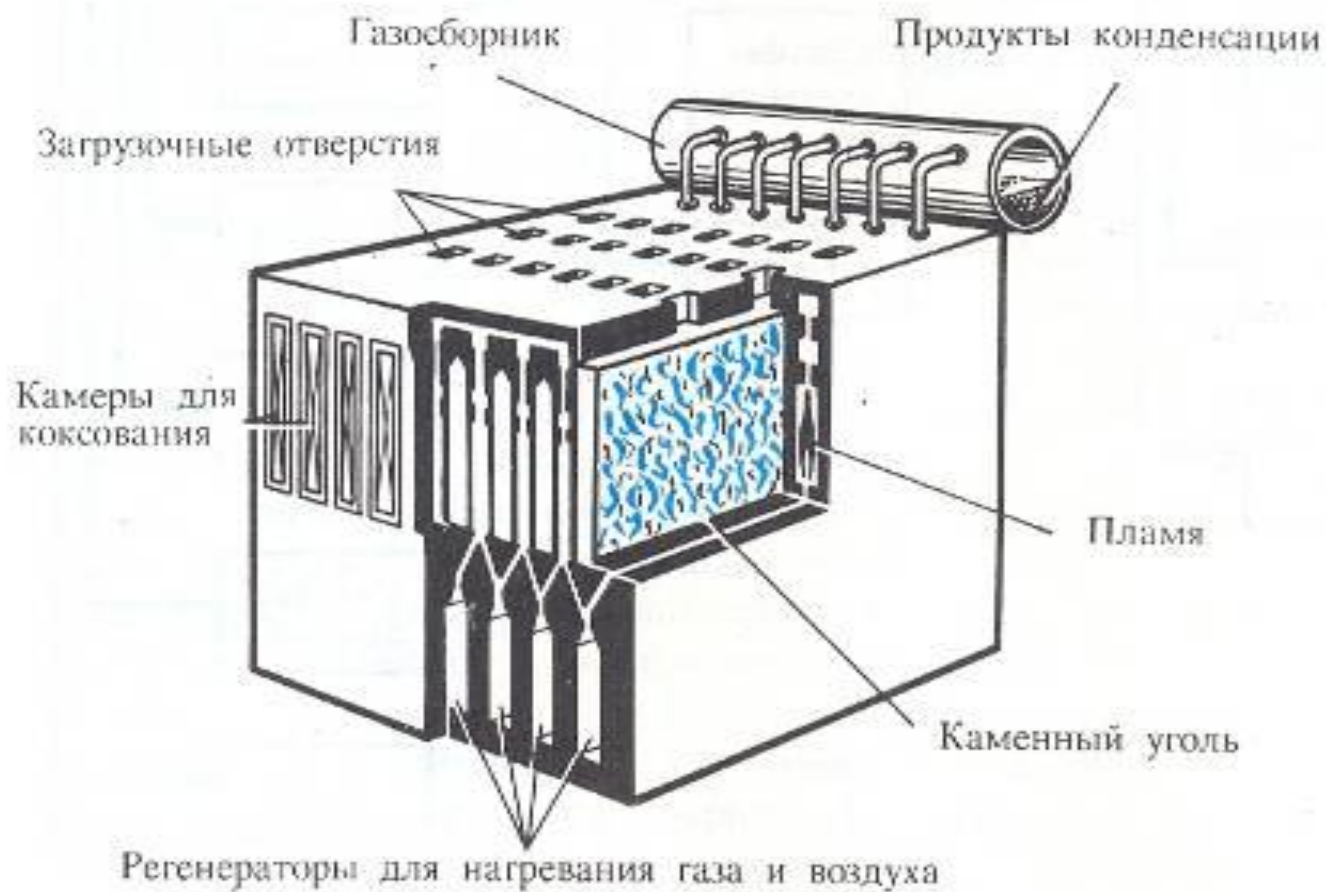
Описание схемы

Летучие продукты коксования (прямой коксовый газ) из печи 1 попадают по стоякам в газосборную трубу 2. Там происходят первичное охлаждение и конденсация газа за счет испарения аммиачной воды, которая впрыскивается в трубу через специальные разбрызгиватели. Продукты коксования при этом охлаждаются до 85–90 °С, и некоторая их часть конденсируется. Из газосборной трубы коксовый газ поступает в холодильник 3, в котором охлаждается до 30–35 °С, при этом конденсируется дополнительное количество смолы. Выходящий из холодильника газ содержит смоляной туман и для его отделения проходит электрофильтр 4, после чего газодувкой 5 направляется на установку 7 для улавливания аммиака и пиридиновых оснований.

Конденсат из газосборной трубы 2, холодильника 3 и электрофильтра 4 разделяют в сепараторе 6 на органический и водный слои. Органический слой представляет собой каменноугольную смолу, содержащую более высококипящие органические вещества; ее направляют на переработку в «смолоперегонный» цех. Водный слой (аммиачная вода) частично возвращается в газосборную трубу 2 для первичного охлаждения продуктов коксования, а частично направляется туда же, куда попадает и коксовый газ после электрофильтра: на установку 7. На этой установке имеются испаритель аммиака из аммиачной воды, сатуратор для поглощения азотистых оснований серной кислотой, кристаллизатор для сульфата аммония и аппарат для вытеснения пиридиновых оснований аммиаком из их сульфатов.

Газ после установки 7 еще содержит пары летучих органических соединений (бензол, толуол). Для их улавливания газ охлаждают водой в холодильнике 8 непосредственного смешения и направляют в абсорбер 9, орошаемый поглотительным маслом. Выходящий из абсорбера так называемый обратный коксовый газ используют для обогрева коксовых печей. Значительная часть газа направляется на химическую переработку. Насыщенное поглотительное масло, выходящее из нижней части абсорбера, проходит теплообменник 10, в котором подогревается обратным регенерированным маслом, и поступает в десорбер 11. Там происходит ректификация, в результате которой отгоняется смесь легких ароматических соединений (сырой бензол). Освобожденное от сырого бензола поглотительное масло отдает тепло насыщенному маслу в теплообменнике 10, дополнительно охлаждается в холодильнике 12 и вновь используется для абсорбции бензолных углеводородов из коксового газа.

Основным аппаратом является печь коксования



Сырой бензол

Сырой бензол представляет собой в основном смесь низкокипящих ароматических углеводородов. Его подвергают переработке с целью выделения бензола, толуола, ксилолов и сольвента (сольвент-нафты). Поэтому переработка сырого бензола состоит из двух основных процессов:

- очистки ароматических углеводородов от примесей непредельных и содержащих серу соединений
- разделения смеси очищенных ароматических соединений ректификацией.

Основным методом очистки является промывка концентрированной серной кислотой с последующей нейтрализацией раствором щелочи. Широкое распространение получил также метод каталитической гидроочистки, который заключается в обработке сырого бензола и его фракций водородом или коксовым газом.

Получение бензола из смолы пиролиза

Наиболее экономически выгодным является метод выделения бензола из жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов, образующихся в производстве этилена и пропилена.

Выделение бензола из пирооконденсата



Получение бензола гидродеалкилированием толуола

Большие масштабы потребления бензола наряду с наличием избыточных количеств толуола обусловили практическое значение процесса деалкилирования (деметиляции) последнего. В основе деметиляции толуола лежит процесс *гидроенолиза* (деструктивной гидрогенизации) с расщеплением углерод-углеродной связи между ароматическим ядром и метильной группой.



К настоящему времени разработано несколько промышленных способов получения бензола методом деалкилирования:

- термическое гидродеалкилирование,
- каталитическое гидродеалкилирование,
- деалкилирование в присутствии окислительных агентов (H_2O , CO_2 и т.д.).

Термическое гидродеалкилирование

Условия процесса:

- без катализатора
- в присутствии водорода
 - 650-850 °С
 - 3,0-7,0 МПа
- Мольное отношение водород/сырье = (5-15):1.

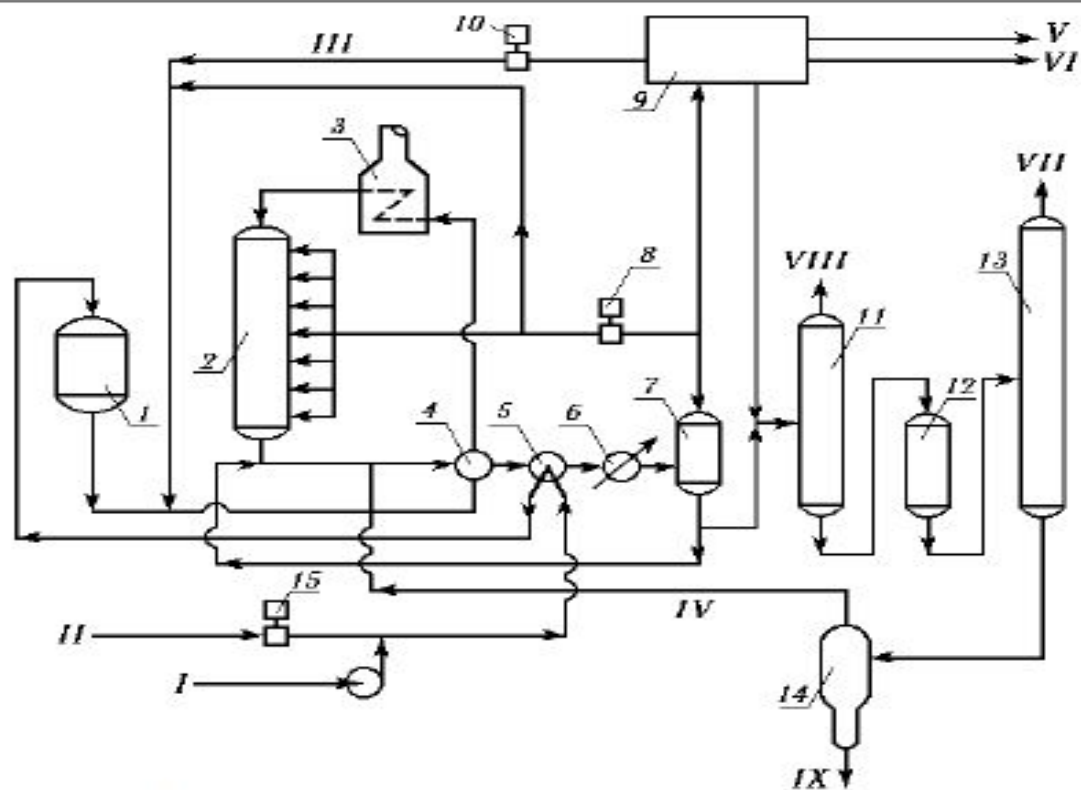
Побочные продукты конденсации – дибензил, дифенил, кокс и газ.

Данный метод получения реализован в настоящее время в процессах:

- HAD (Atlantic Refining Co. & Hydrocarbon Research Inc., США),
- THD (Gulf Research & Development Co., США)
- МНС (Mitsubishi Petrochemical Co., Япония) (одна из важнейших стадий процесса).

В России данные установки стоят на таких нефтеперерабатывающих предприятиях:

- ОАО «Нижекамскнефтехим»,
- ОАО «Салаватнефтехиморгсинтез».



Термическое гидродеалкилирование бензина пиролиза по методу HDA

1 – реактор гидрирования; 2 – реактор гидродеалкилирования; 3 – трубчатая печь; 4,5 – теплообменники; 6 – холодильник; 7 – газосепаратор; 8,10,15 – циркуляционные насосы; 9 – установка концентрирования водорода; 11 – стабилизатор; 12 – адсорбер; 13 – колонна для выделения бензола; 14 – колонна для выделения рециркулирующего толуола и дифенила.

I – сырье; II – свежий водород; III – очищенный водород; IV – рециркулирующие толуол и лдифенил; V – обогащенный метаном газ; VI – углеводороды состава C₂ и выше; VII – топливный газ; VIII – бензол; IX – тяжелые ароматические углеводороды и смолы

Описание схемы

Сырье предварительно гидростабилизируют для удаления диенов и в специальном реакторе 1 подвергают очистке от соединений серы. Выходящие из него продукты смешиваются с добавочным количеством водорода и жидким рециркулятом, состоящим из непревращенного толуола и образующихся в процессе тяжелых ароматических УВ. Смесь подогревается в начале в теплообменнике 4, а затем в печи 3 и вводится в реактор гидродеалкилирования 2. Температура реактора регулируется за счет позонного подвода холодного водорода. В целях безопасности температура на выходе из реактора 2 понижают, подкачивая холодные продукты реакции специальным насосом 8 из сепаратора высокого давления 7. Продукты реакции, пройдя теплообменник 5 и холодильник 6, поступают в сепаратор 7, где разделяются на газ и жидкие продукты. Газ, выводимый из сепаратора 7, направляется на установку концентрирования водорода 9, и, пройдя циркуляционный компрессор 10, подается на смешивание с сырьем и в реактор 2 для регулирования температуры процесса. Жидкие продукты, пройдя стабилизатор 11 и адсорбер 12 для очистки, подвергаются ректификации для выделения товарного бензола. Выходящие с низа колонны тяжелые продукты перегоняют в вакууме. При этом в виде дистиллята отбирают толуол и дифенил, а остаток - тяжелые ароматические УВ - через колонну 14 выводят из цикла.

Выход бензола в данном процессе достигает 83% масс на сырье или 98% масс. от теоретически возможного.

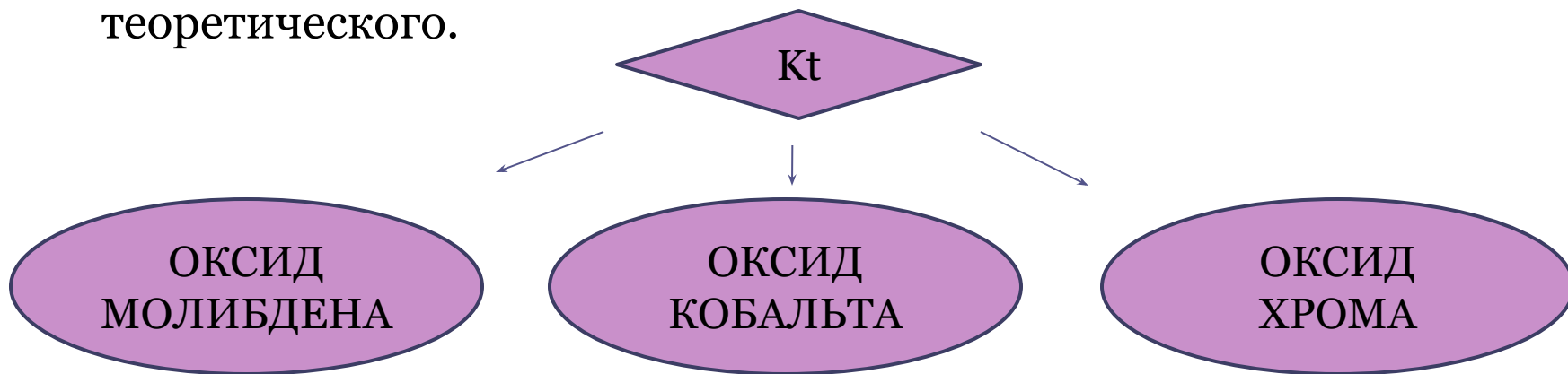
Каталитическое гидродеалкилирование

Условия процесса:

- катализатор
- 580–620 °С
- 3-10 МПа

Каталитическое деалкилирование толуола осуществляется с такими дегидрогидрирующими катализаторами, которые активны в отношении деструктивного гидрирования и не затрагивают ароматическое ядро.

Выход бензола из толуола в этом случае составляет ~95 % от теоретического.



Получение бензола диспропорционированием толуола

При диспропорционировании толуола происходит восстановление до бензола с потерей метильной группы (т.е. гидродеалкилирование) и окисление до ксилола, так как метильная группа присоединяется к другой молекуле толуола (переалкилирование).

Условия процесса:

- катализатор
- 650-950 °С
- 10.5-35 атм

Kt

НАНЕСЕННЫЕ
НА ОКСИД
АЛЮМИНИЯ

ПЛАТИНА

НЕОДИМ

ПАЛЛАДИЙ

НАНЕСЕННЫЕ НА
АЛЮМОСИЛИКАТ

ХРОМ

Общие сведения

Каталитический риформинг — это промышленный процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высококачественных бензинов и ароматических углеводородов.

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

Каталитический риформинг — это промышленный процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высококачественных бензинов и ароматических углеводородов.

Назначение процесса

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

Общие сведения

Каталитический риформинг — это промышленный процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высококачественных бензинов и ароматических углеводородов.

Назначение процесса

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

Сырьем для каталитического риформинга служат бензиновые фракции прямой перегонки широкая фракция 85–180 °С для получения высокооктанового бензина,

фракции 62–85, 85–115 и 115–150 С для получения бензола, толуола и ксилолов соответственно

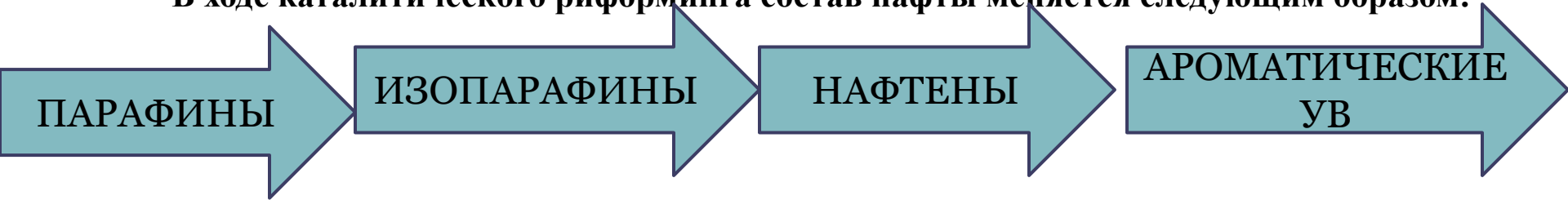
Каталитический риформинг нефтяных фракций

Каталитический риформинг предназначен для повышения октанового числа прямогонных бензиновых фракций путём химического превращения углеводородов, входящих в их состав, до 92-100 пунктов. Процесс ведётся в присутствии алюмо-платино-рениевого катализатора. Повышение октанового числа происходит за счёт увеличения доли ароматических углеводородов. Продукты, полученные в результате риформинга узких бензиновых фракций, подвергаются разгонке с получением бензола, толуола и смеси ксилолов.

Сырье

Сырьем для каталитического риформинга служит тяжелая бензиновая фракция (нафта, или лигроин) – смесь парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов фракции С6-С9.

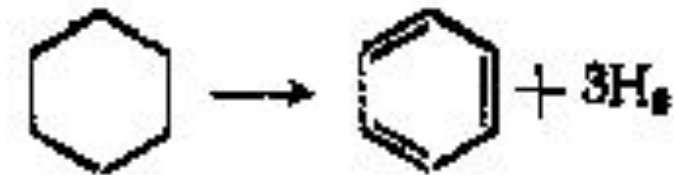
В ходе каталитического риформинга состав нафты меняется следующим образом:



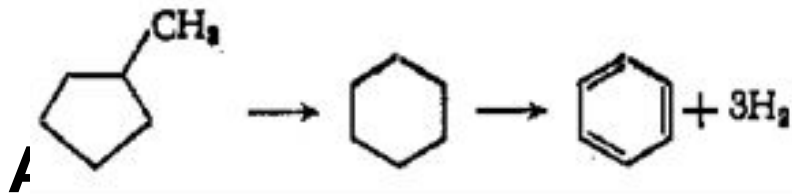
Реакции риформинга

Целевые реакции

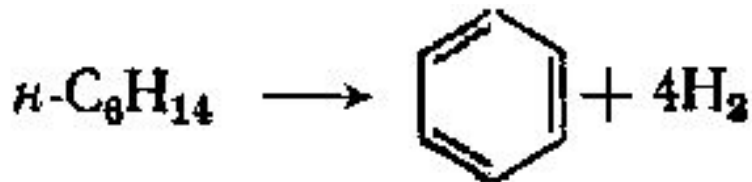
Дегидрирование шестичленных нафтенов



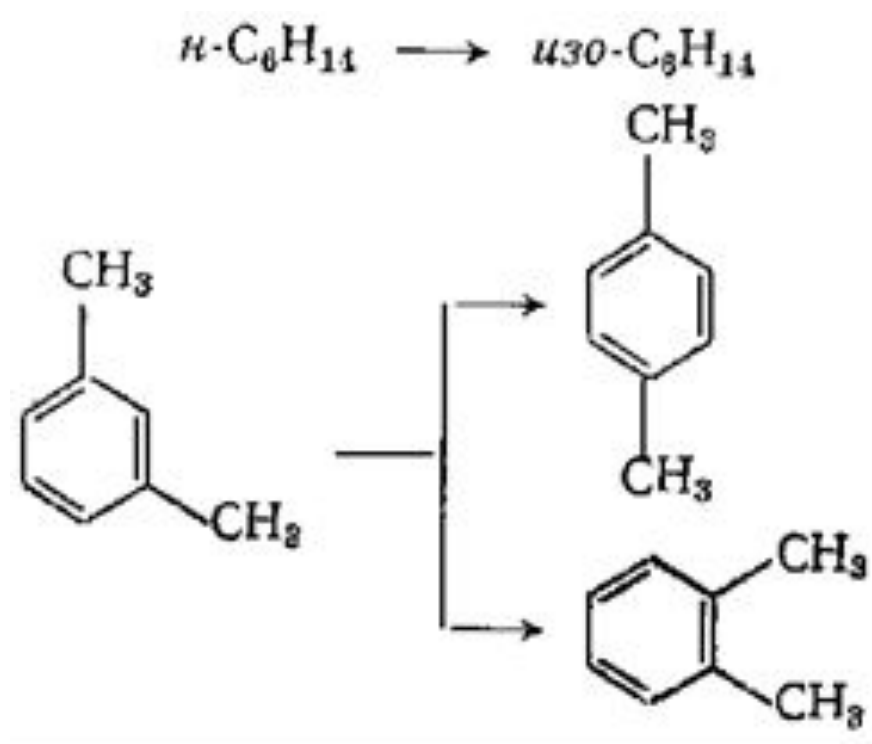
Дегидроизомеризация пятичленных нафтенов



циклизация) парафинов



Изомеризация углеводородов - другой тип реакций, характерных для каталитического риформинга. Наряду с изомеризацией пятичленных и шестичленных нафтенов, изомеризации подвергаются как парафины, так и ароматические углеводороды:



Побочные реакции

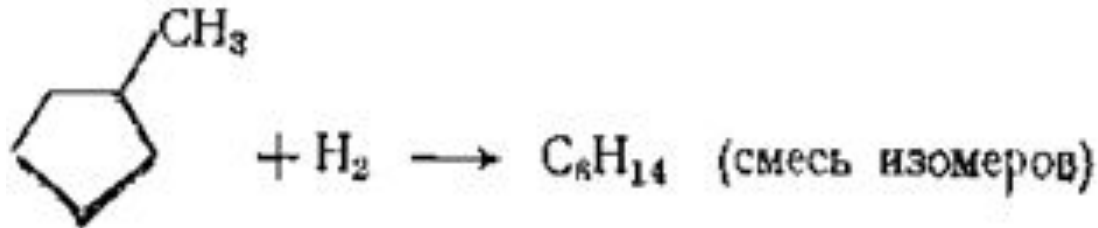
Существенную роль в процессе играют также реакции гидрокрекинга. Гидрокрекинг парафинов, содержащихся, в бензиновых фракциях, сопровождается газообразованием,



что ухудшает селективность процесса. С другой стороны, аналогичная реакция гидродеалкидирования алкилбензолов позволяет увеличить выход низкомолекулярных гомологов бензола, которые представляют наибольший практический интерес:



Протекают также реакции, приводящие к раскрытию циклопентанового кольца и к превращению пятичленных нафтенов в парафины



Побочные продукты

Также образуются побочные продукты:

- парафины и нафтены могут распадаться с образованием бутана и более легких газов,
- боковые звенья ароматических соединений и нафтенов могут отщепляться и также давать бутан и более легкие газы.

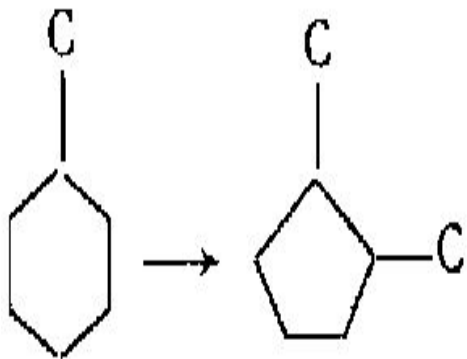
Оба побочных процесса приводят к понижению октанового числа и снижению экономических показателей.

Механизмы реакций риформинга

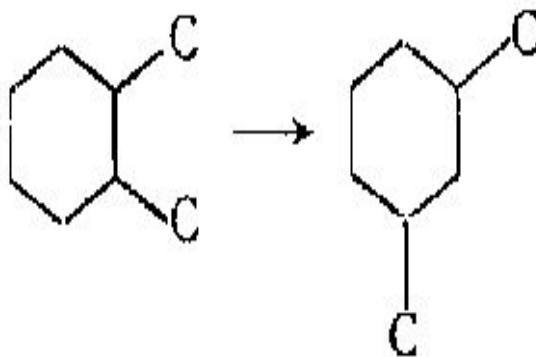
Реакции изомеризации:

- Реакции изомеризации нафтенов протекают по карбокатионному механизму.
- При изомеризации на бифункциональных металлических катализаторах, в том числе на платиновых, шестичленные нафтены могут подвергаться следующим превращениям:

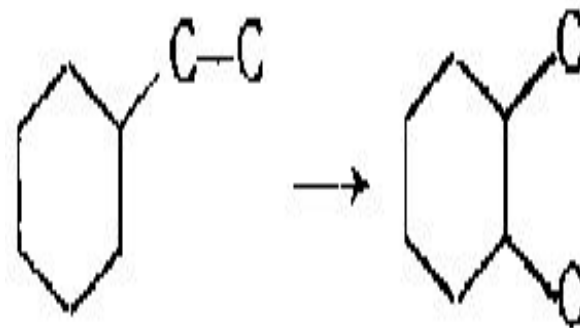
Изомеризации шестичленного цикла в пятичленный:



Перемещению алкильных заместителей в кольце:

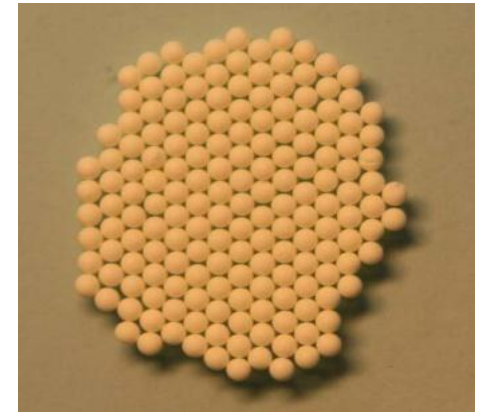


Изменению числа алкильных заместителей в цикле:



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)



КАТАЛИЗ И СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

- Алюмомолибденовый катализатор ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) был первым катализатором риформинга, нашедшим промышленное применение. Алюмомолибденовый катализатор, как и современные катализаторы риформинга, катализирует реакции ароматизации, изомеризации и гидрокрекинга углеводородов. Однако селективность его в реакциях ароматизации, особенно парафинов, значительно ниже, а скорость закоксовывания намного больше.
- Позже стали применять более эффективный катализатор – платиновый. Дороговизна платины предопределила малое ее содержание в промышленных катализаторах риформинга, а следовательно, необходимость эффективного ее использования. Этому способствовало применение в качестве носителя оксида алюминия, известного как лучший носитель для катализаторов ароматизации.

- Дальнейшее совершенствование технологии каталитического риформинга, в частности удаление из сырья каталитических ядов и его обезвоживание, позволили перейти к использованию более эффективных **алюмоплатиновых катализаторов, промотированных хлором**. Преимущество хлорированных катализаторов – возможность регулирования содержания хлора в катализаторах, а следовательно, и уровня кислотности, непосредственно в условиях эксплуатации.
- **Последнее поколение катализаторов риформинга отличается тем, что наряду с платиной, содержат один или несколько других металлов**. Для таких катализаторов характерна высокая стабильность в условиях реакционного периода, что в конечном счете обеспечивает возможность получения более высоких выходов как высокооктановых бензинов риформинга, так и ароматических углеводородов.
- **Монометаллические катализаторы риформинга представляют собой платину, нанесенную на оксид алюминия, промотированный галогенами**. Носитель должен отличаться высокой степенью чистоты, так как примеси снижают активность платины.
- **С увеличением количества платины возрастает активность катализатора в реакциях гидрирования и дегидрирования углеводородов, улучшается стабильность катализатора в реакционном периоде, снижается его чувствительность к отравлению серосодержащими соединениями**.
- **Полиметаллические катализаторы кроме платины содержат один или несколько металлов используемых для промотирования**. Так, если алюмоплатиновый катализатор промотируют рением, то в катализатор вводят еще один из следующих металлов: рений, олово, кадмий, свинец, индий. **Основное преимущество полиметаллических катализаторов риформинга – высокая стабильность, выражающаяся в том, снижение активности в условиях процесса происходит значительно медленнее, чем монометаллических платиновых катализаторов**. Повышенная стабильность полиметаллических катализаторов объясняется тем что промотеры гидрируют соединения – предшественники кокса и тем самым защищают платину от закоксовывания.

- В табл. приведены характеристики пористой структуры зарубежных катализаторов R-56, RG-482 и их типичного носителя E-601, полиметаллического катализатора REF-23 и его носителя A-98, а также для сравнения носителя A-64 катализаторов серии АП и КР.

Таблица 3

- Характеристика пористой структуры катализаторов

Показатели	Катализатор			Носитель		
	R-56	RG-482	REF-23	E-601	A-98	A-64
Удельная поверхность, м ² /г	180	216	245	256	265	190
Объем пор, см ³ /г	0,38	0,61	0,85	0,57	0,63	0,56
Преобладающий радиус пор, мм	3,04	5,61	5,92	4,44	4,73	7,11
Содержание примесей, % мас.						
натрия	0,003	0,001	0,0001	0,001	0,0006	0,016
железа	0,005	0,006	0,0016	0,002	0,0012	0,020

- Как видно из таблицы, катализатор R-56 и RG-482 и их носители отличаются от носителя A-64 более низким распределением пор со смещением преобладающего радиуса в области 3-5 н.м. и низким содержанием натрия и железа. Катализатор REF-23 также характеризуется узким распределением пор с обладающим радиусом 5 н.м. (а при необходимости – 3 н.м.) и пониженным содержанием натрия и железа.
- Одним из параметров, влияющих на стабильность катализатора риформинга, является сила акцепторных кислотных центров, обуславливающих спекание платины и прочность удержания хлора на катализаторе. Носитель для катализатора REF-23 по сравнению с носителем A-64 имеет в результате модифицирования поверхности трудновосстанавливаемыми оксидом более высокую льюисовскую кислотность, измеренную по теплоте адсорбции монооксида углерода при $p_{CO}=2210 \text{ см}^3 \div 53 \text{ кДЖ/моль}$.
- Таким образом, носитель для катализатора серии REF и технология его получения обеспечивает уменьшение спекания платины на поверхности носителя во время эксплуатации и регенерации, увеличение степени содержания хлора и, в конечном счете, повышение стабильности и активности катализаторов.

- При современных промышленных методах подготовки и гидроочистки сырья для каталитического риформинга из него удаляют почти все вредные элементы (медь, свинец, мышьяк). В сырье остаются лишь незначительные количества серо- и азотсодержащих соединений.
- Обычно сильные яды образуют прочные поверхностные соединения с катализатором. Сера образует с катализатором устойчивые сульфиды:
- $\text{H}_2\text{S} + \text{Pt} \leftrightarrow \text{PtS} + \text{H}_2$
- В результате отравления катализатора серой снижается его активность в реакциях дегидрирования шестичленных нафтен и дегидроциклизации парафинов, протекающих на металлических центрах. С другой стороны, наблюдается повышение активности катализатора в реакциях гидрокрекинга, идущих с участием кислотных центров носителя.
- Сера вызывает отравление катализатора не только в виде сульфида, но и сульфата. Диоксид серы получается в результате окисления продуктов сероводородной коррозии печных труб и теплообменной аппаратуры установок риформинга. Взаимодействие диоксида серы с кислородом в присутствии платины приводит к образованию сульфата платины. Сульфаты значительно снижают активность катализаторов риформинга, которую можно повысить, обрабатывая катализатор водородом при повышенных температурах (до 5000 С) с целью удаления серы в виде сероводорода.
- Аммиак, сорбируясь на кислотных центрах катализатора, снижает его активность в реакциях изомеризации, гидрокрекинга и дегидроциклизации. Отравление катализатора азотсодержащими соединениями обратимо.

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.

В условиях риформинга наблюдаются также и другие реакции, оказывающие существенное влияние на активность и стабильность работы катализатора. К ним относятся реакции распада сернистых, азотистых, хлорсодержащих соединений, а также реакции, приводящие к образованию кокса на катализаторе.

Образование кокса является результатом сложной группы химических реакций, ведущих к появлению тяжелых конденсированных ароматических углеводородов и полимеров. Образование таких продуктов может быть результатом реакций дегидроциклизации, диспропорционирования, алкилирования, полимеризации олефинов.

Сырье с высоким концом кипения содержит больше полиароматических углеводородов и, таким образом, имеет повышенную тенденцию коксования. Так как полимеризации способствует высокая температура, то плохое распределение ее в реакторе, приводящее к образованию локальных зон высоких температур, способствует образованию кокса. Отложение кокса на катализаторе значительно уменьшает его активность и селективность.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

- **Качество сырья.**
- Основными показателями, определяющими качество и пригодность сырья для процесса риформинга, являются углеводородный и фракционный состав, а также содержание в нем веществ, вызывающих дезактивацию катализаторов.
- Поскольку преобладающей реакцией процесса является дегидрирование нафтенных углеводородов, поэтому предпочтительным сырьем каталитического риформинга служат бензиновые фракции с высоким их содержанием.
- При риформинге бензиновых фракций из нефтей с высоким содержанием парафиновых углеводородов преобладающими являются реакции дегидроциклизации алканов и гидрокрекинга, позволяющие даже из низкооктанового парафинистого сырья получать катализаты, которые используются для производства высокооктановых автомобильных бензинов.
- Присутствие в сырье риформинга алифатических непредельных соединений крайне нежелательно, так как при этом резко возрастает скорость дезактивации катализаторов из-за отложения кокса, а водород циркулирующего водородсодержащего газа нерационально расходуется на гидрирование непредельных углеводородов. Поэтому для каталитического риформинга применяют бензиновые фракции прямогонного происхождения. Риформинг же бензиновых фракций вторичного происхождения возможен только в смеси с прямогонным сырьем после предварительной гидроочистки.

- Сернистые соединения являются одним из основных каталитических ядов катализаторов риформинга так как они переводят платину в неактивное состояние. Содержание серы в сырье этого процесса должно быть минимальным. Допустимое ее содержание в этом случае не должно превышать 0,5ppm. Ограничивают также содержание азота (0,5ppm) и влаги (10ppm).

- **Влияние температуры.**
- Основным регулируемым параметром процесса является температура на входе в реактор. Процесс риформирования проводят в интервале температур 480 – 530 °С. С повышением температуры увеличивается жесткость процесса и ускоряются все основные реакции. Обычно о глубине процесса судят по степени ароматизации парафиновых углеводородов, конверсия которых увеличивается с молярной массой. Образование ароматических углеводородов из нафтеновых уже при минимальной температуре процесса 470 °С близко к максимальному значению, с повышением температуры прирост их незначителен. В большей мере зависят от температуры реакции ароматизации парафиновых углеводородов. Так при температуре 470 °С из парафиновых углеводородов образуется всего 11,5% ароматических углеводородов, а с увеличением температуры до 510 °С их количество возрастает до 22,1%. Селективность превращения парафиновых углеводородов в ароматические мало зависит от температуры.
- Поскольку процесс риформирования в целом эндотермичен, обычно его осуществляют в три ступени с промежуточным подогревом. Температурный режим реакторов промышленных установок близок к адиабатическому, поэтому вследствие преимущественного протекания эндотермических реакций дегидрирования нафтеновых углеводородов в первой ступени и экзотермических реакций в последней ступени средние температуры в реакторах всегда повышаются от первого к последнему. Следовательно, практически при любом варьировании температур на входе в реакторы меняется лишь степень повышения средних температур от первой ступени к третьей.
- **Влияние кратности циркуляции ВСГ**
- Этот параметр определяется как отношение объема циркулирующего газа, приведенным к нормальным условиям (0 °С; 0,1 МПа), к объему сырья, проходящего через реакторы в единицу времени (нм /м сырья).
- Принимая во внимание, что в циркулирующем водородсодержащем газе концентрация водорода изменяется в широких пределах – от 65 до 90% об., а молярная масса сырья зависит от фракционного и углеводородного составов, предпочтительнее пользоваться мольным отношением водород : сырье.

- Влияние давления.
- Давление – основной наряду с температурой, регулирующий параметр, оказывающий существенное влияние на выход качество продуктов риформинга.
- Парциальное давление водорода при риформинге существенно влияет на результаты процесса. Снижение рабочего давления приводит к значительному увеличению глубины ароматизации парафиновых углеводородов. Так, при снижении давления с 2,5 МПа до 1,5 МПа при 510°С глубина ароматизации возрастает с 38,3% до 47,7%. Главное, что при снижении давления селективность превращений парафиновых углеводородов возрастает, что связано с изменением соотношения скоростей реакций дегидроциклизации и гидрокрекинга. Однако при снижении давления процесса увеличивается скорость дезактивации катализатора за счет его закоксовывания. Скорость дезактивации катализатора обратно пропорциональна давлению. При давлении 3-4 МПа коксообразование подавляется в такой степени, что установки риформинга со стационарным слоем монометаллического платинового катализатора могут работать без его регенерации больше года.
- Появление полиметаллических платиновых катализаторов позволило увеличить продолжительность пробега установок риформинга между регенерациями и понизить рабочее давление до 1,4-1,5 Мпа.

Технология процесса

Состав установки риформинга

- Гидроочистка сырья – удаление (гидрирование) веществ, дезактивирующих катализаторы риформинга (соединения серы, азота, металлоорганические соединения и т.д.).
- Очистка ВСТ от соединений серы, азота и т.д.
- Реакторный блок
- Сепарация газа
- Стабилизация катализата – удаление низкокипящих компонентов (УВ газов) методом ректификации.
- **Для итогового выделения бензола используют один из двух процессов: извлечение растворителем или экстрактивную перегонку.**

Тех. схема. Гидроочищенное и осушенное сырье смешивается с циркулирующим ВСТ

Типы установок риформинга бензиновых фракций

Технологическое оформление процесса каталитического риформинга определяется по способу проведения регенерации катализатора.

подавляющее большинство установок риформинга описывают тремя разновидностями технологий:

- полурегенеративный,
- циклический,
- процесс с непрерывной регенерацией катализатора.

Периодическая регенерация	Циклическая регенерация	Непрерывная регенерация
Платформинг (ЮОП)-600 установок Магнаформинг (Энгельгард) — 150 Ренийформинг (Шеврон) — 70 ФИН — 60 Ленгипронефтехим — 100	Пауэрформинг (Эксон) — 100 Ультраформинг — 151	CCR-ЮОП — 163 CCR- ФИН — 56
P = 1,3-3,0 МПа ИОЧ = 94-100 Цикл - 1-3 года	P = 0,9-2,1 МПа ИОЧ = 95-103 Цикл – 5-40 суток количество регенераций – до 600	P = 0,35-0,9 МПа ИОЧ = 102-104 количество регенераций – свыше 500

Полурегенеративный риформинг

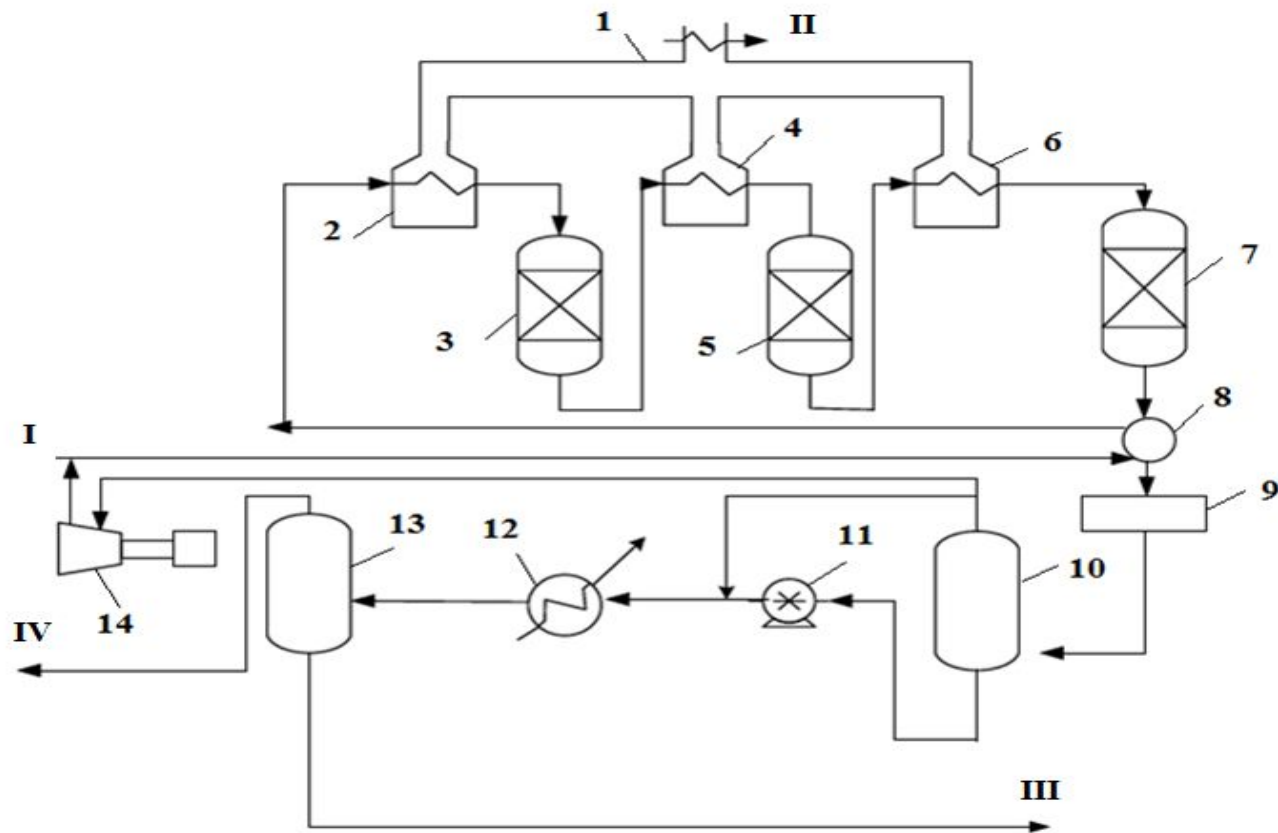
Условия процесса:

- катализатор
- 480–530 °С
- 1,3–3,0 МПа
- октановое число (ИОЧ) – 94–100
- выход риформата – 80–88% масс.
- межрегенерационный цикл – 1–3 года

Наибольшее количество установок работает по полурегенеративному варианту. Например, платформинг фирмы ЮОП лицензирован примерно на 600 установках, магнаформинг фирмы Энгельгард осуществляется более чем на 150 установках, процесс ренийформинг фирмы Шеврон используется более чем на 70 установках, наконец, технология Французского института нефти лицензирована более чем на 60 установках мира.

В России практически все установки каталитического риформинга (за исключением трех – в Уфе, Нижнем Новгороде и Омске) работают в полурегенеративном варианте.

Технологическая схема полурегенеративного риформинга



1 – многокамерная печь; 2, 4, 6 – камеры печи;
3, 5, 7 – адиабатические реакторы; 8, 12 – ТУ; 9 – холодильник;
10, 13 – сепараторы; 11 – насос; 14 – циркуляционный компрессор
I-сырье, II-пар, III-жидкие продукты, IV-чистый газ

Описание схемы

Подготовленное сырье, поступающее с блока гидроочистки, смешивается с циркулирующим ВСГ (водородсодержащий газ), подогревается в теплообменнике и направляется в реакторный блок, состоящий из печи предварительного нагрева, 3–4 адиабатических реакторов и печей (или секций многокамерной печи) для межступенчатого подогрева продуктов реакции. После выхода из последнего реактора газопродуктовая смесь охлаждается в теплообменнике и холодильниках до 20–40 С, после чего производится сепарация ВСГ. Поток ВСГ разделяется — большая часть поступает на прием циркуляционного компрессора, а избыток, образующийся в процессе, выводится с блока риформинга на блок предварительной гидроочистки бензина или направляется иным потребителям.

Реформат с растворенными углеводородными газами подается на стабилизацию. Отделение стабилизации включает от 1 до 4 колонн, где продукты реакции разделяются, в результате чего получают реформат с заданным давлением паров, сжиженный газ (C_3-C_4) и сухой газ (преимущественно C_1-C_2).

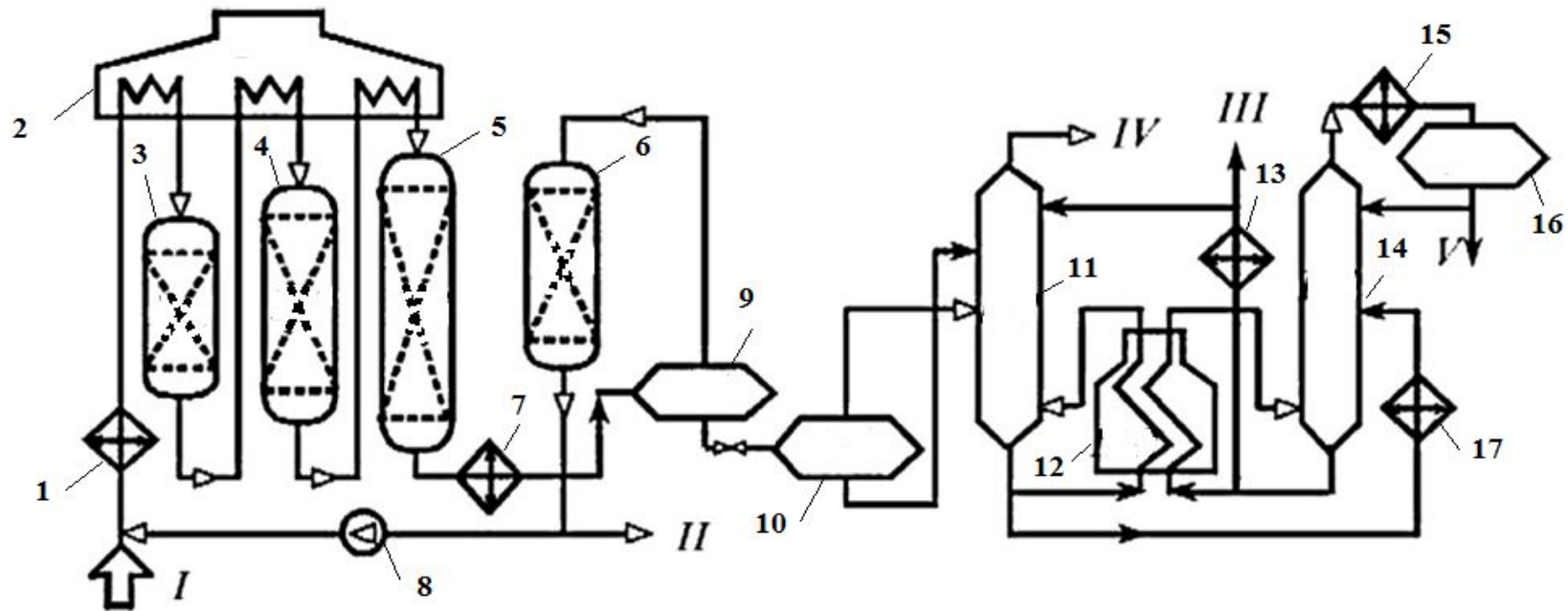
Периодический риформинг

Условия процесса:

- катализатор
- 505–550 °С
- 0,9–2,1 МПа
- октановое число (ИОЧ) – 95–103
- выход риформата – 80–88% масс.
- межрегенерационный цикл – 1–3 года

Второй тип технологии – циклический – применяется в основном на заводах Катализатор до полной отработки может выдерживать до 600 регенераций. К циклическому варианту относится процесс пауэрформинг фирмы Эксон (около 100 установок) и ультраформинг фирмы Амоко Ойл Ко (~150 установок).

Технологическая схема периодического риформинга



1, 7, 13, 15, 17 – ТО; 2, 12 – печь; 3, 4, 5 – адиабатические реакторы; 6 – адсорбер;
 8 – насос; 9, 10 – сепаратор высокого и низкого давления соответственно; 11 –
 фракционный абсорбер; 14 – колонна стабилизации; 16 – приемник
 I – гидроочищенное сырье; II – ВСГ; III – стабильный катализат;
 IV – сухой газ; V – головная фракция

Описание схемы

Гидроочищенное и осушенное сырье смешивают с циркулирующим ВСГ, подогревают в ТО, затем в секции печи 2 и подают в реактор 3. На установке имеется 3–4 адиабатических реактора и соответствующее число секций многокамерной печи 2 для межступенчатого подогрева реакционной смеси. На выходе из последнего реактора смесь охлаждают в ТО и холодильнике до 20...40 °С и направляют в сепаратор высокого давления 9 для отделения циркулирующего ВСГ от катализата. Часть ВСГ после осушки цеолитами в адсорбере 6 подают на прием циркуляционного компрессора, а избыток выводят на блок предварительной ГО бензина и передают др. потребителям водорода. Нестабильный кат- т из 6 подают в сепаратор низкого давления 10, где от него отделяют легкие УВ. Выделившиеся в сепараторе 10 газовую и жидкую фазы направляют во фракционирующий абсорбер 11. Абсорбентом служит стабильный катализат (бензин). Низ абсорбера подогревают горячей струей через печь 12. В абсорбере при давлении 1,4 МПа и t внизу 165 и вверху 40 °С отделяют сухой газ. Нестабильный кататализат, выводимый с низа 11, после подогрева в ТО подают в колонну стабилизации 14. Тепло в низ 14 подводят циркуляцией и подогревом в печи 2 части стабильного конденсата. Головную фракцию стабилизации после конденсации и охлаждения направляют в приемник 16, откуда частично возвращают в 14 на орошение, а избыток выводят с установки.

Часть стабильного катализата после охлаждения в ТО подают во фракционирующий абсорбер 11, а балансовый его избыток выводят с установки.

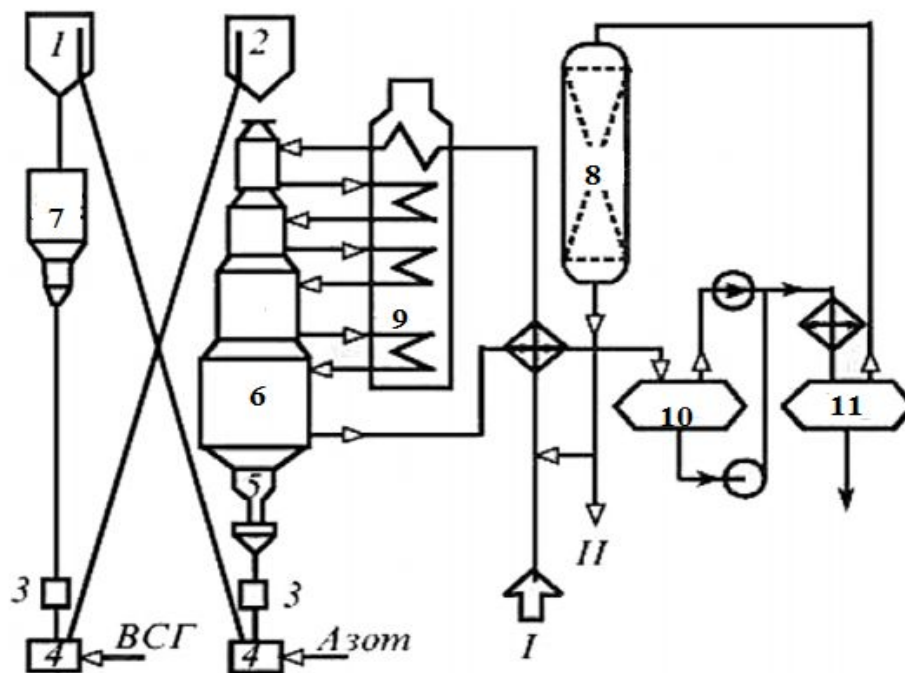
Непрерывный риформинг

Условия процесса:

- катализатор
 - до 550 °С
 - 0,35-0,9 МПа
- октановое число (ИОЧ) – 102-104

Данная технология наиболее прогрессивна, так как позволяет работать в лучших термодинамических условиях без остановки на регенерацию (межремонтный пробег установок риформинга достигает 3-х лет и более).

Риформинг с движущимся катализатором



- 1 — бункер закоксованного катализатора; 2 — бункер регенерированного катализатора; 3 — шлюз; 4 — дозатор; 5 — разгрузочное устройство; 6 — реактор риформинга; 7 — регенератор; 8 — реактор; 9 — печь; 10, 11 — сепаратор низкого и высокого давления соответственно
 I — гидроочищенное сырье; II — ВСГ

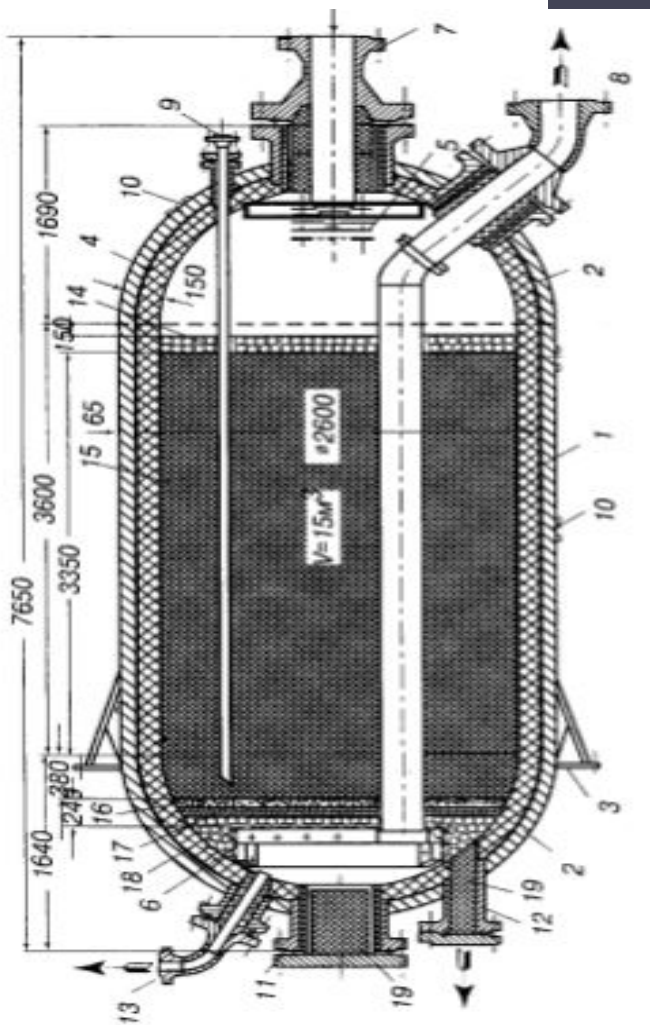
Описание схемы

4 реактора риформаинга (6) располагают друг над другом и связывают между собой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катализатор диаметром 1,6 мм свободно перетекает под действием силы тяжести из реактора в реактор. Из реактора четвертой ступени через систему затворов с шаровыми клапанами катализатор поступает в питатель-дозатор, откуда азотом его подают в бункер закоксованного катализатора узла регенерации. Регенератор (7) представляет собой аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на 3 технологические зоны: в верхней при мольном содержании кислорода менее 1 % производят выжиг кокса, в среднем при содержании кислорода 10..20 % и подаче хлорорганического соединения — окислительное хлорирование катализатора, а в нижней зоне катализатор прокаливают в токе сухого воздуха. Разобшение зон — гидравлическое. Катализатор проходит все зоны под действием силы тяжести. Из регенератора через систему шлюзов - затворов катализатор поступает в питатель-дозатор пневмотранспорта и ВСГ его подают в бункер-наполнитель, расположенный над реактором первой ступени. Процесс регенерации автоматизирован и управляется ЭВМ. Систему регенерации при необходимости можно отключить без нарушения режима риформирования сырья.

Поскольку процесс КР проводят при пониженном давлении (0,9...0,4 МПа) применяют систему операции ВСГ: катализат после реакторов и сырьевого ТО подают в сепаратор низкого давления 10. Выделившиеся в нем газовую и жидкую фазы компрессором и насосом направляют в сепаратор высокого давления 11 для выделения ВСГ с высокой концентрацией водорода.

Технология процесса

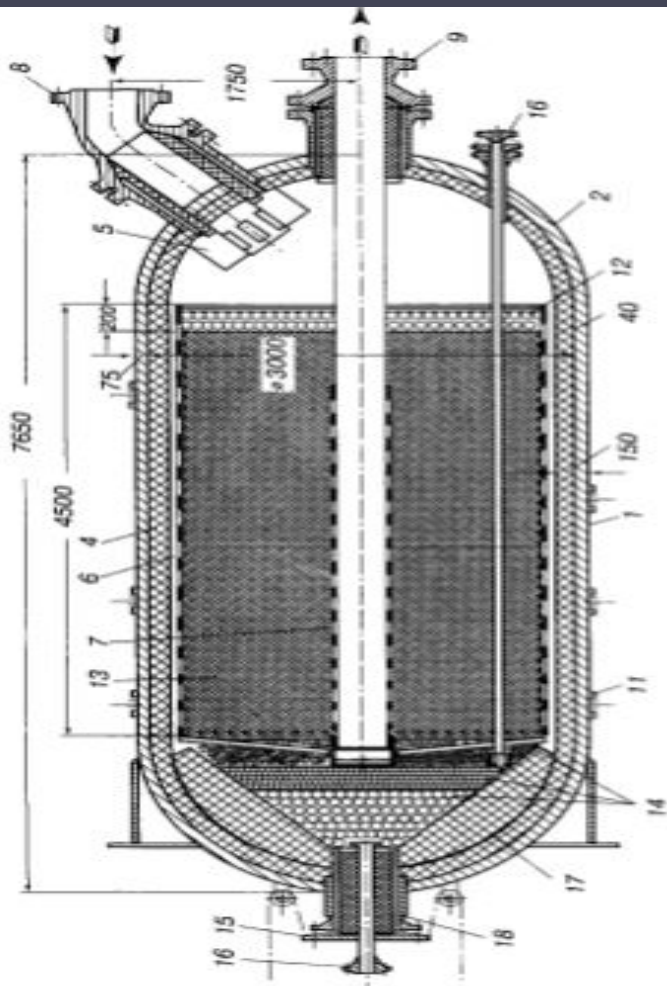
Реактор с аксиальным вводом сырья:



- Основными реакционными аппаратами установок каталитического риформинга с периодической регенерацией катализатора являются адиабатические реакторы шахтного типа со стационарным слоем катализатора.
- На установках раннего поколения применялись реакторы аксиального типа с нисходящим или восходящим потоком реакционной смеси.
- Аксиальный реактор – цилиндрический реактор, в котором движение потока через катализатор происходит по оси реактора, т.е. сверху вниз, или снизу вверх.

Технология процесса

Реактор с радиальным вводом сырья:



- На современных установках применяются реакторы с радиальным движением потоков.
- Радиальные реакторы обеспечивают значительно меньшее гидравлическое сопротивление, по сравнению с аксиальным.
- Радиальный реактор – цилиндрический реактор, в котором движение потока через катализатор осуществляется вдоль радиуса аппарата. Катализатор в таком реакторе засыпан в сетчатую корзину, в центре которой установлена перфорированная труба.

Пути повышения эффективности работы установок каталитического риформинга

- Основные используемые методы повышения эффективности работы реакторов:
 - Замены неподвижного слоя катализатора на подвижный слой.
 - Нанесение на внутреннюю поверхность реактора тонкого слоя из нержавеющей стали.
 - Модернизация или замена старых реакторов на современные.
- Для повышения дальнейшей производительности работы реакторов установки важно учитывать :
 - Синтез наиболее активного катализатора ароматизации лёгких бензиновых фракций.
 - Исследование влияния активных компонентов катализатора на активность и селективность процесса ароматизации лёгких бензиновых фракций.
 - Исследование влияния состава сырья на показатели процесса.
 - Использование установленных закономерностей процесса ароматизации лёгких бензиновых фракций для разработки принципиальной схемы его осуществления.

