

Деструктивные процессы переработки нефти

2. Термокаталитические процессы. Каталитический риформинг



Каталитический риформинг – один из самых распространённых и крупнотоннажных процессов нефтепереработки, предназначен для повышения детонационной стойкости прямогонных бензинов и получения индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов – сырья для нефтехимии.

Два варианта риформинга:

- ❖ первый вариант – производство высокооктанового компонента бензина;
 - ❖ второй вариант – получение ароматических углеводородов.
- Основное отличие этих схем – в риформировании различных бензиновых фракций.

В качестве сырья риформинга используются прямогонные бензиновые фракции, бензины гидрокрекинга и термического крекинга.

Прямогонные бензиновые фракции (15-20 % мас. на нефть) имеют низкую детонационную стойкость из-за своего химического состава (октановое число $ОЧ = 50 \div 55$).

Бензиновые фракции нефтей содержат:

- ◆ **60-70 % парафиновых углеводородов;**
- ◆ **10 % ароматических углеводородов;**
- ◆ **20-30 % пяти- и шестичленных нафтеновых углеводородов.**

В бензиновой фракции среди парафиновых преобладают углеводороды нормального строения и монометилзамещенные изомеры.

Нафтены представлены алкилгомологами циклогексана и циклопентана.

Ароматические углеводороды представлены алкилбензолами.

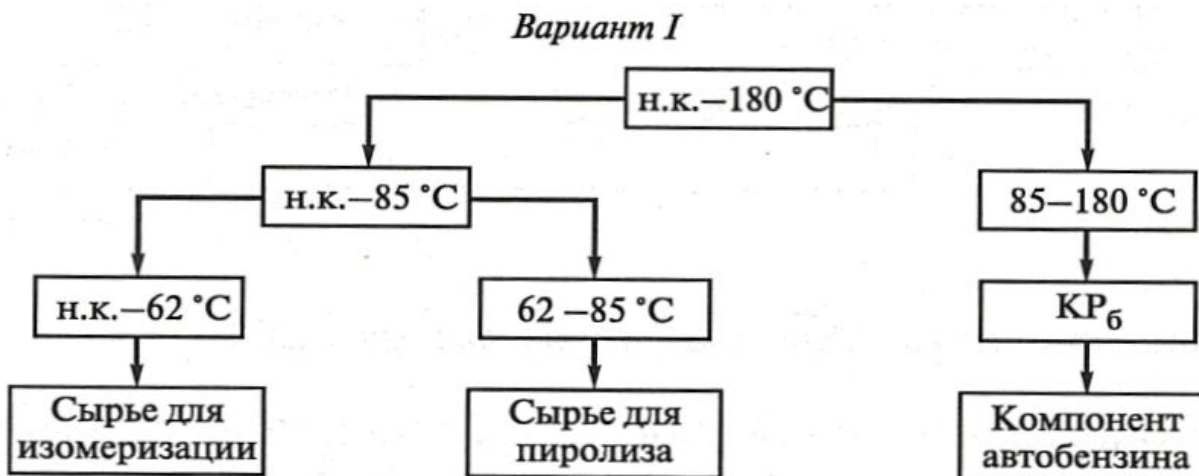
Фракционный состав сырья риформинга определяется целевым продуктом процесса.

Для получения индивидуальных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) используют фракции, содержащие углеводороды C_6 (62-85°C), C_7 (85-105°C) и C_8 (105-140°C).

Ароматические углеводороды выделяются из риформата экстракцией.

С целью получения высокооктанового бензина в качестве сырья используют фракцию 85-180°C, соответствующую углеводородам C_7 - C_9 .

Варианты риформинга с целью производства высокооктанового компонента бензина (I) и ароматических углеводородов (II)



Процесс каталитического риформинга осуществляют в среде водородсодержащего газа при температуре 480-540°C, давлении 2-4 МПа на бифункциональных *алюмоплатиновых* катализаторах, сочетающих *кислотную и гидрирующую-дегидрирующую* функции.

Благодаря *бифункциональному катализу* удаётся преобразовать углеводородный состав исходного бензина и повысить октановое число на 40-50 пунктов.

***Гидрирующую-дегидрирующую функцию* в катализаторе выполняют металлы VIII группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (платина, палладий, никель).**

Наибольшие гидрирующие-дегидрирующие свойства у платинового компонента, ускоряющего реакции гидрирования и дегидрирования с образованием ароматических углеводородов.

Процесс каталитического риформинга с применением катализаторов, содержащих платину, называется платформинг.

Содержание платины в катализаторе составляет 0,3-0,6 % мас. Платина на катализаторе замедляет образование кокса на его поверхности.

Кислотной функцией обладает оксид алюминия.

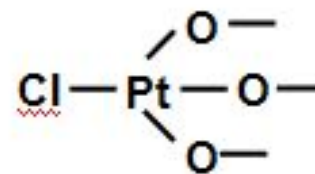
На кислотных центрах катализатора протекают реакции:

- ◆ крекинга парафинов;**
- ◆ изомеризации парафинов;**
- ◆ гидроизомеризации пятичленных нафтенов в шестичленные.**

Последующее дегидрирование шестичленных нафтенов приводит к образованию ароматических углеводородов.

Для усиления кислотной функции катализатора в его состав вводят хлор. Содержание хлора в катализаторе составляет 0,4-2,0 % мас.

Потери хлора при окислительной регенерации
восполняются подачей хлора с дозировкой
1-5 мг/кг сырья.



Состав сырья и продукты платформинга

Углеводороды	Содержание, % мас.	
	в сырье	в продукте платформинга
Ароматические	10	50
Нафтеновые	40	4
Изопарафины	15	28
<i>n</i> -Алканы	35	18

В процессе платформинга происходит превращение алканов и нафтенов, повышается содержание ароматических углеводородов и изоалканов, что приводит к повышению октанового числа платформата.

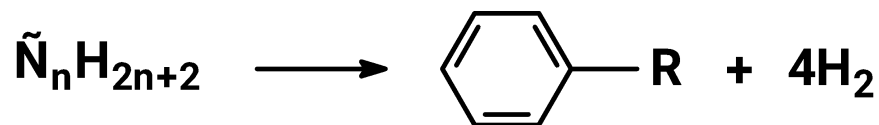
Риформат имеет высокую детонационную стойкость (октановое число по моторному методу ОЧММ = 80-90 и октановое число по исследовательскому методу ОЧИМ = 90-100) в результате протекания реакций дегидрирования и дегидроциклизации углеводородов.

В процессе каталитического риформинга протекают также реакции изомеризации, деструктивной гидрогенизации и уплотнения.

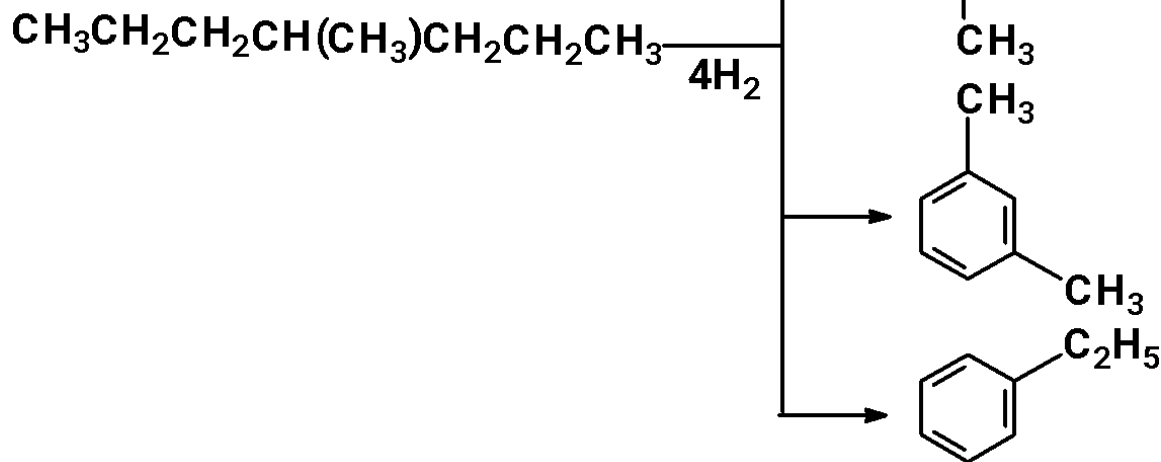
При каталитическом риформинге алканы подвергаются изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекингу.

Изомеризация алканов протекает по карбокатионному механизму на кислотных центрах катализатора с образованием малоразветвлённых изомеров, обладающих более высокими октановыми числами, чем нормальные углеводороды.

- ❖ При каталитическом риформинге алканы подвергаются изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекингу.
- ❖ Изомеризация алканов протекает по карбокатионному механизму на кислотных центрах катализатора с образованием малоразветвлённых изомеров, обладающих более высокими октановыми числами, чем нормальные углеводороды.
- ❖ Одна из важнейших реакций риформинга – дегидроциклизация – превращении алканов в арены. В результате увеличивается октановое число бензина.
- ❖ Реакция протекает на платиновых окислительно-восстановительных центрах и кислотных активных центрах.
- ❖ Чтобы молекула циклизовалась число углеродных атомов должно быть не менее 6:



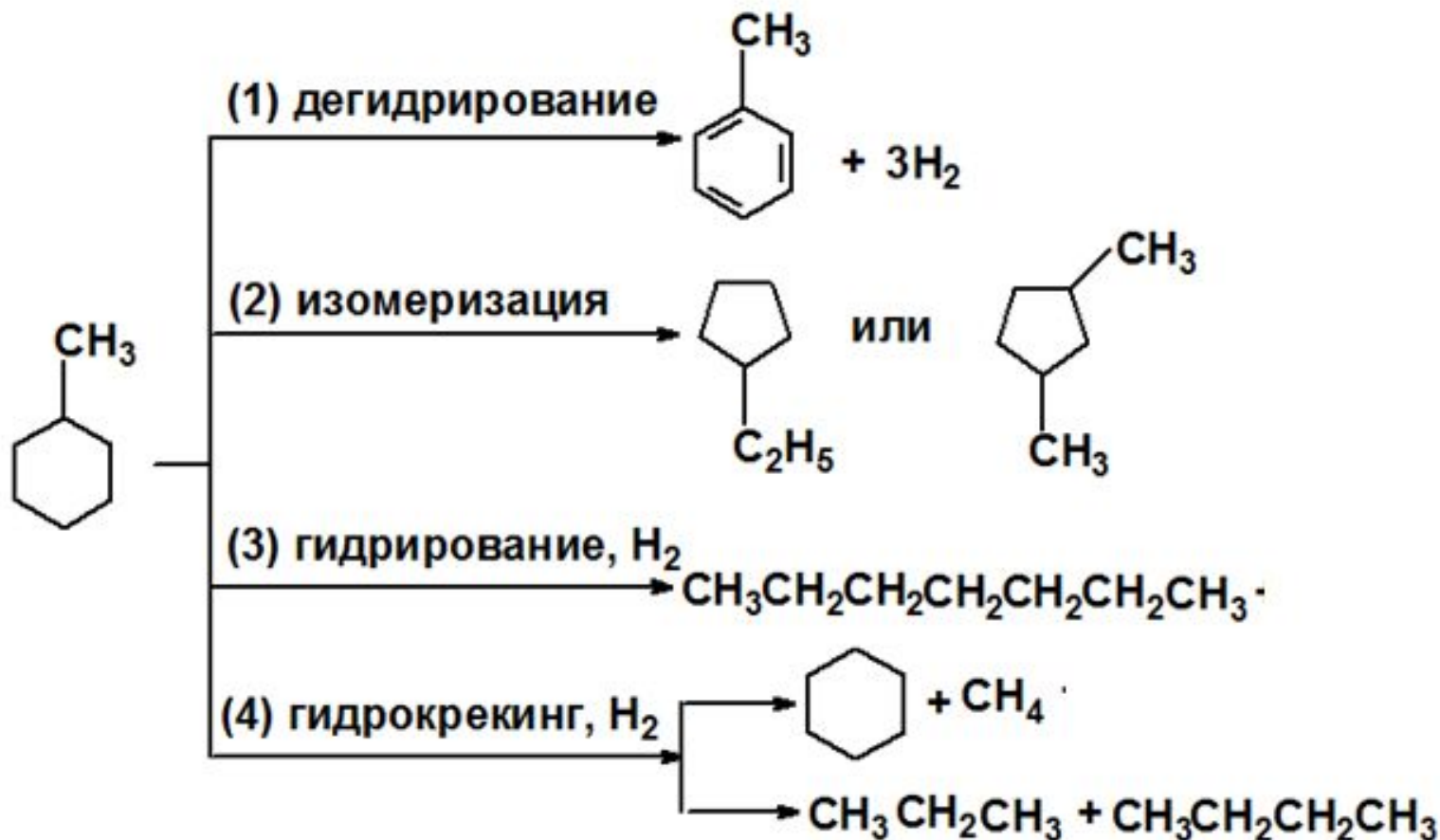
При дегидроциклизации алканов образуются все теоретически возможные изомерные арены:



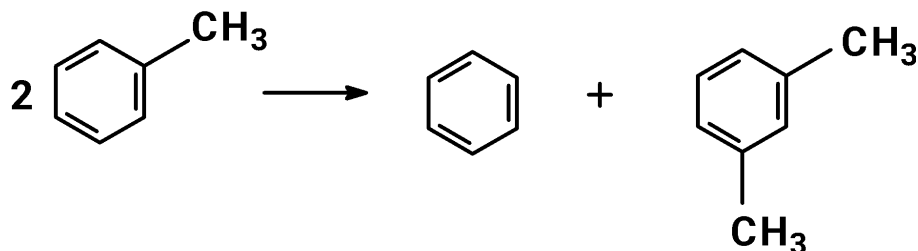
Реакции гидрирования – дегидрирования относятся к окислительно-восстановительным и катализируются металлами, ускоряющими перенос электрона.

Изомеризация протекает по ионному механизму и катализируется кислотами и кислыми окислами.

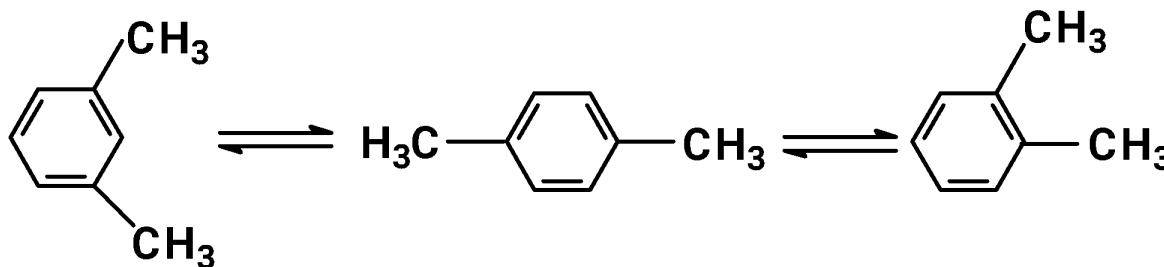
Циклоалканы в условиях риформинга подвергаются дегидрированию до аренов, изомеризации, гидрированию с разрывом кольца и гидрокрекингу:



В условиях каталитического риформинга незамещённые арены устойчивы. В присутствии кислотных катализаторов алкилзамещённые арены подвергаются изомеризации по положению заместителей, диспропорционированию и деалкилированию.

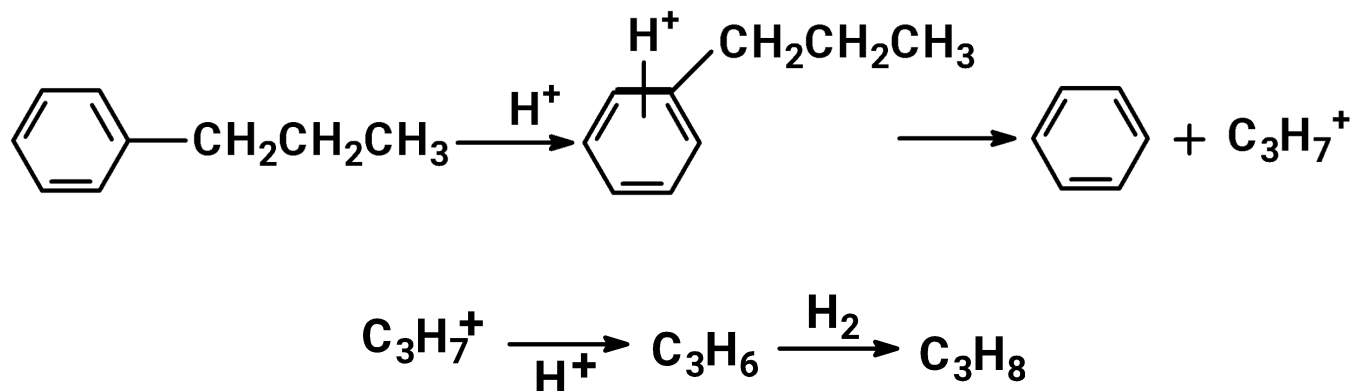


Толуол подвергается деметилированию и диспропорционированию метильных групп с образованием бензола и ксилолов.



Ксилолы подвергаются изомеризации, которая протекает по карбокатионному механизму, образуется равновесная смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров, а также этилбензола.

Арены с более длинными боковыми цепями деалкилируются по схеме:



В результате образуется незамещенный арен и алкан.

Этот процесс имеет промышленное значение, т.к. из всех аренов наибольшая потребность определяется в бензоле.

В нефтепереработке этот процесс называется гидродеалкилированием.

Продукция процесса каталитического риформинга

- ❖ углеводородный газ – содержит в основном метан и этан, служит топливом нефtezаводских печей;
- ❖ головка стабилизации (углеводороды C_3 - C_4 и C_3 - C_5) – применяется как бытовой газ или сырьё газофракционирующих установок;
- ❖ водородсодержащий газ – содержит 75-90 % об. водорода, используется в процессах гидроочистки, гидрокрекинга, изомеризации, гидродеалкилирования;
- ❖ риформат – используется в качестве компонента автомобильных бензинов (ОЧММ 85 и ОЧИМ 95) или сырья установок экстракции ароматических углеводородов.

На всех установках риформинга существует блок гидроочистки сырья. (!!!)

- ❖ **Сернистые соединения в сырье риформинга оказывают дезактивирующее действие на катализатор.
Содержание серы в сырье кат. риформинга не должно превышать 0,0001 % мас. (1 ppm).**
- ❖ **Содержание азота (особенно в виде азотистых оснований), разрушающего кислотные центры катализатора риформинга, ограничено 0,0005 % мас. (5 ppm).**
- ❖ **Содержание влаги не должно превышать 0,00015 % мас. (1-2 ppm), которая способствует образованию галогеноводородных кислот, вымывая галогены из состава катализатора.**

Установки каталитического риформинга

Установки каталитического риформинга по способу осуществления регенерации катализатора подразделяются:

- ❖ на установки со стационарным слоем, регенерация проводится 1-2 раза в год и связана с остановкой производства;
- ❖ на установки с движущимся слоем катализатора, регенерация проводится в специальном аппарате.

Принципиальная схема установки риформинга включает четыре блока:

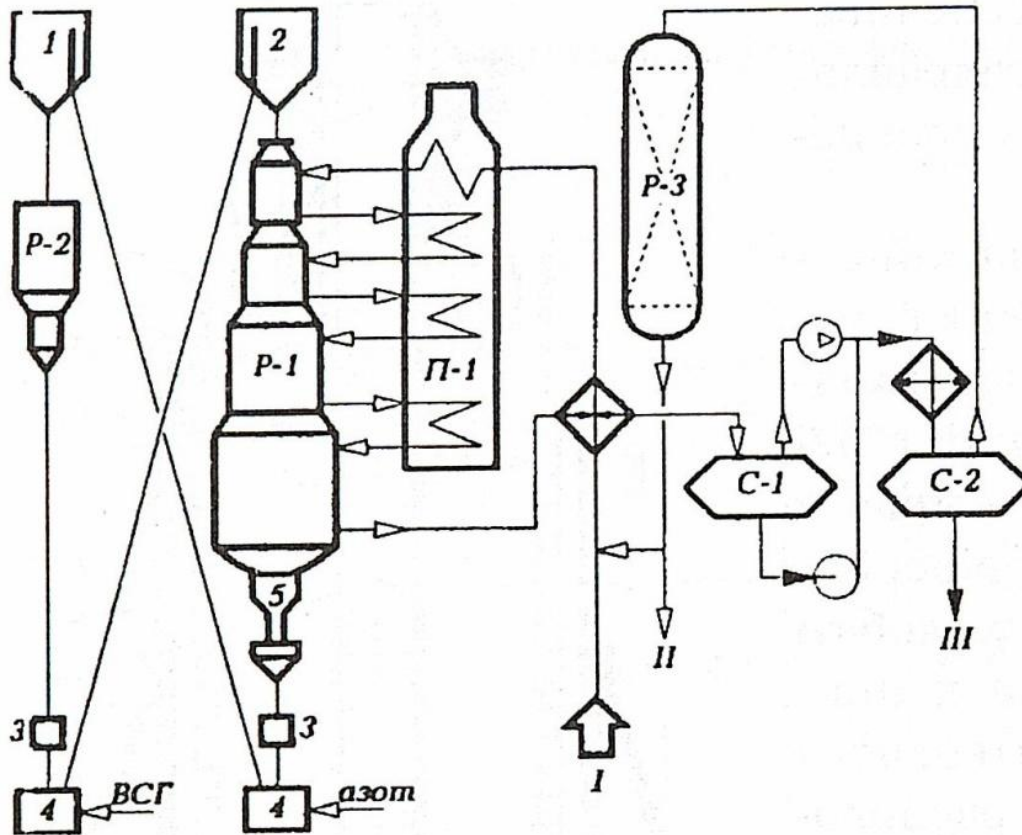
- блок гидроочистки прямогонной бензиновой фракции до содержания серы не более 1 мг/кг;
- нагревательно-реакторный блок;
- блок сепарации продуктов смеси;
- блок стабилизации риформата.

Установка каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

Всё большее распространение получает технологическая схема с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией. Высокая селективность используемых биметаллических катализаторов и их непрерывная регенерация позволяют проводить процесс в жёстком режиме:

- ◆ температура 495-540°C;**
- ◆ при избыточном давлении в реакторе 0,9-1,2 МПа;**
- ◆ объёмная скорость подачи сырья 1,8-1,9 ч⁻¹;**
- ◆ кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) – 800-900 м³/м³ сырья;**
- ◆ распределение катализатора по реакторам – 1:2:4;**
- ◆ октановое число продукта ОЧИМ – 100;**
- ◆ содержание ароматических углеводородов в продукте – 55-58 % об.**

Принципиальная технологическая схема установки риформинга непрерывной регенерации катализатора



аппараты:

P-1 – реактор;

P-2 – регенератор;

П-1 – печь;

С-1 – сепаратор низкого давления;

С-2 – сепаратор высокого давления;

P-3 – адсорбер;

1 – бункер закоксованного катализатора;

2 – бункер регенерированного катализатора;

3 – шлюз;

4 – дозатор;

5 – разгрузочное устройство

потоки:

I – гидроочищенное сырьё, *II* – водородсодержащий газ (ВСГ);

III – риформат на стабилизацию

- **Четыре реактора риформинга *P-1* расположены друг над другом и связаны 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 подаётся в бункер закоксованного катализатора узла регенерации.**
- **Многокамерная печь *П-1* служит для межступенчатого подогрева реакционной смеси.**
- **Регенератор *P-2* представляет собой аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на три технологические зоны:**
 - 1- в верхней зоне при мольном содержании кислорода менее 1 % производится выжиг кокса;**
 - 2 - в средней зоне при содержании кислорода 10-20 % и подаче хлорорганического соединения – окислительное хлорирование катализатора;**
 - 3 - в нижней зоне катализатор прокаливается 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 подаётся в бункер-наполнитель, расположенный над реактором первой ступени;**
 - **процесс регенерации автоматизирован и управляется ЭВМ.**
- **Катализат после реакторов и сырьевого теплообменника поступает в сепаратор низкого давления С-1. Выделившаяся в нём газовая и жидкая фазы соответственно компрессором и насосом подаются в сепаратор высокого давления С-2 для выделения ВСГ с высокой концентрацией водорода.**
- **Часть ВСГ после осушки цеолитами в адсорбере Р-3 поступает на приём циркуляционного компрессора, а избыток выводится на установку гидроочистки бензина.**

- На установках каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора при давлении 0,8 МПа выход катализата с октановым числом 100 достигает 83,5 %, а выход водорода – 2,8 %.
- Окислительную регенерацию катализатора проводят воздухом, разбавленным дымовыми газами при 300-450 °С и 1,0-2,0 МПа. Проводят также регенерацию обработкой водородом.
- Общая продолжительность работы катализатора – несколько лет.

A photograph of an industrial facility, likely a refinery or chemical plant, featuring a complex network of large, silver-colored pipes and tanks. The scene is set outdoors under a clear blue sky with some light clouds. In the foreground, a large horizontal tank is supported by a concrete base. A pipe with a valve and a label 'E-1311' is visible in the lower-left. The ground is covered with a metal grating. The overall atmosphere is bright and clear.

Благодарю за внимание!