КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

ПЛАН ЛЕКЦИИ

1 Теоретические сведения

2 Основные факторы процесса

3 Разновидности установок каталитического риформинга

4 Установка КР со стационарным слоем катализатора

5 Установка КР с непрерывной регенерацией катализатора

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Назначение

Повышение ОЧ бензинов
Получение индивидуальных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) – сырья нефтехимии
Получение водородсодержащего газа

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ МОЩНОСТЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА В ОСНОВНЫХ СТРАНАХ, МЛН. ТОНН В ГОД

Регион, страна	2008	2009	2010	2011	2012	% к переработке нефти
Китай	6,7	7,6	7,6	7,6	7,6	2,3
Япония	32,9	34,6	34,7	36,7	36,7	15,7
США	158,0	154,7	157,1	155,2	153,0	17,1
Россия	**32,6**	**32,6**	**33,0**	**31,8**	**33,0**	**11,2**
ИТОГО В МИРЕ	501,5	502,7	504,5	503,0	502,2	11,4

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Химизм процесса КР

Целевыми реакциями в процессах КР являются реакции образования ароматических углеводородов за счет:

1 Дегидрирования шестичленных циклоалканов

2 Дегидроизомеризация циклопентанов

3 Дегидроциклизации парафиновых углеводородов

Реакции обратимые, с увеличением объема и поглощением теплоты

ХИМИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

н-АЛКАНЫ НАФТЕНЫ

→ **дегидрирование** ⟶ АрУ ($+3H_2$); –200 кДж/моль

→ изомеризация → *цикло*-C_6 → Ме-*цикло*-C_5 (H_2 не выд.); –20 кДж/моль

→ гидрирование → *цикло*-C_6 → *н*-C_6 ($-H_2$); +50 кДж/моль

→ гидрокрекинг → *цикло*-C_7 → *цикло*-C_6+CH_4 ($-H_2$); +54 кДж/моль

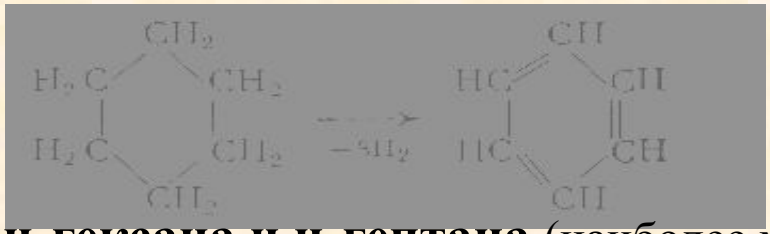
→ **дегидроциклизация** → *н*-C_7 → Ме-*цикло*-C_6 ($+4H_2$); –250 кДж/моль

→ изомеризация ⟶ *н*-C_7 ⟶ *изо*-C_7

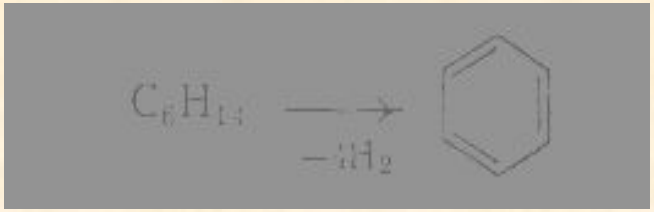
→ гидрокрекинг ⟶ *н*-C_7 ⟶ *н*-C_5+C_2 ($-H_2$); +50 кДж/моль

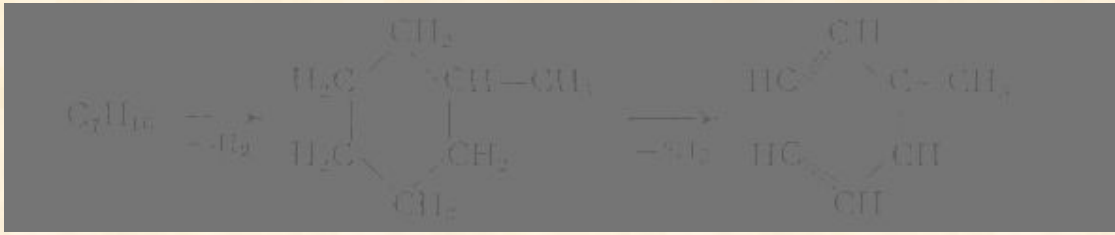
РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Дегидрирования шестичленных циклоалканов (протекает наиболее легко и быстро)

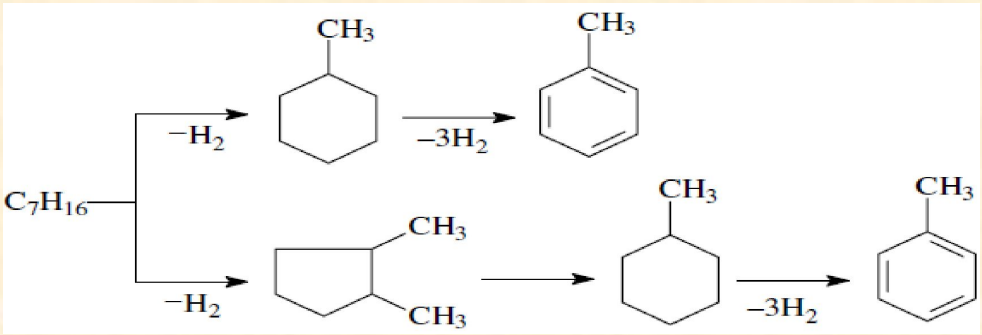


Дегидроциклизация н-гексана и н-гептана (наиболее медленная реакция)



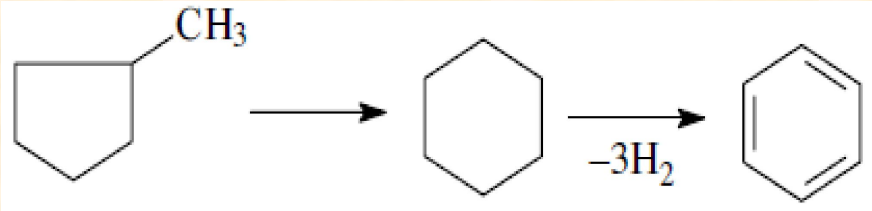


Дегидроциклизации парафиновых углеводородов. Реакция протекает через стадию образования алкенов с последующей циклизацией и дегидрированием



РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Дегидроизомеризация циклопентанов



Гидрогрекинг и изомеризация (побочные реакции)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Химизм процесса КР

В процессе параллельно протекают и нежелательные реакции:

- *ГК с образованием как низко-, так и высокомолекулярных углеводородов*
- *Поликонденсации*
- *Уплотнения.*

Продукты уплотнения, откладываются на поверхности катализатора

***Тепловой эффект процесса** – отрицательный (250-630 кДж/кг) зависит от содержания нафтеновых в сырье и глубины ароматизации*

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Качество сырья

Бензиновые фракции большинства нефтей содержат

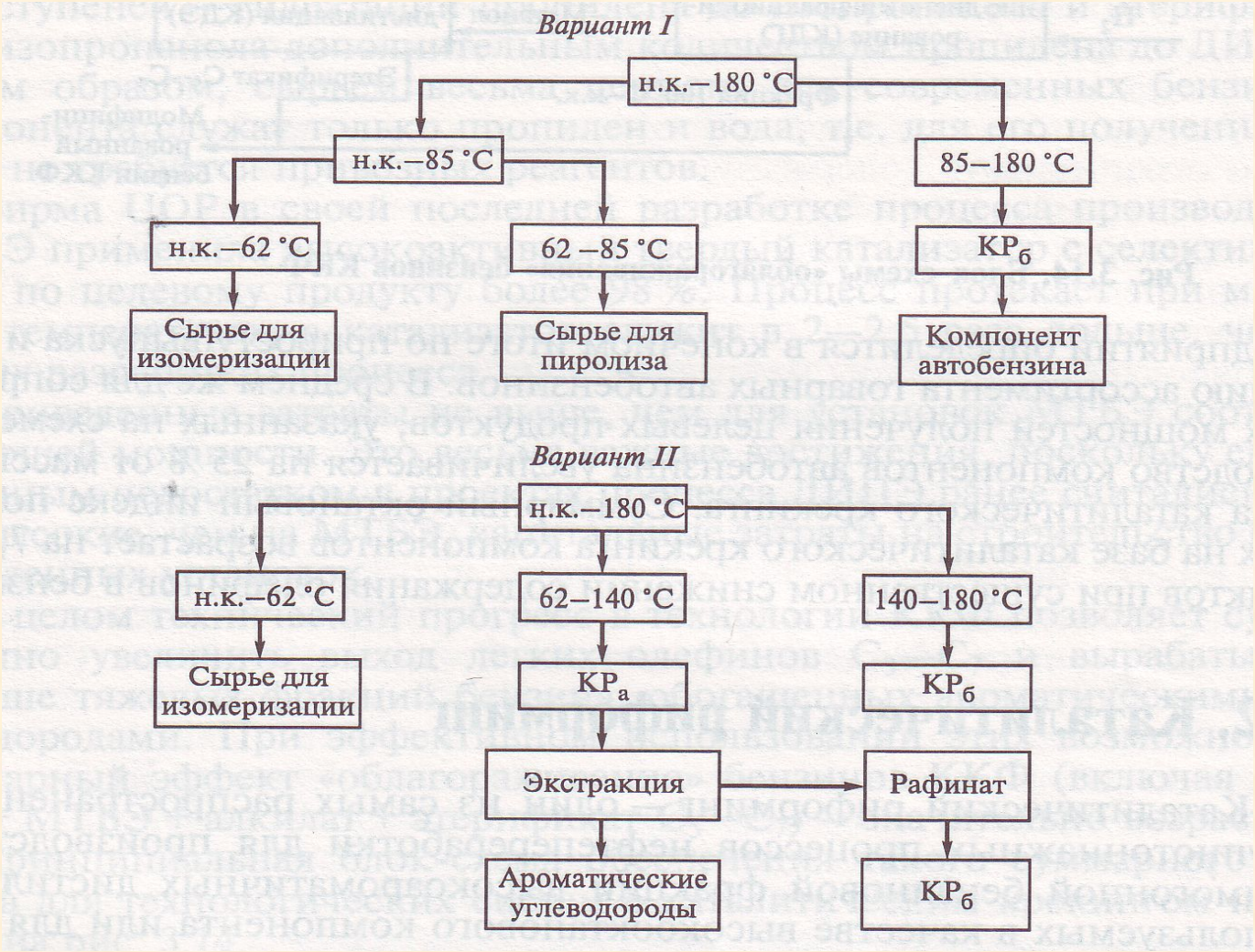
- 60 - 70% парафинов,
- 10% - ароматических углеводородов,
- 20-30% - пяти- и шестичленных нафтенов.

Среди парафинов преобладают углеводороды нормального строения и монометилзамещенные их изомеры.

Такой состав обуславливает *низкое ОЧ прямогонного бензина (50).*

Также в качестве сырья используют бензины вторичных процессов - *ГК, коксования и ТК после ГО.*

ВАРИАНТЫ РИФОРМИНГА С ЦЕЛЬЮ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА БЕНЗИНА И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Качество сырья

Фракция выкипающая до 85 °С не желательна по следующим причинам:

- В данной фракции содержится мало углеводородов из которых получают ароматические
- Легкая часть сырья требует более жестких условий
- Легкая часть сырья приводит к повышению давления в системе
- Конец кипения сырья ограничивается тем, что с утяжелением сырья усиливаются процессы коксообразования на катализаторах

СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА ОТ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА СЫРЬЯ

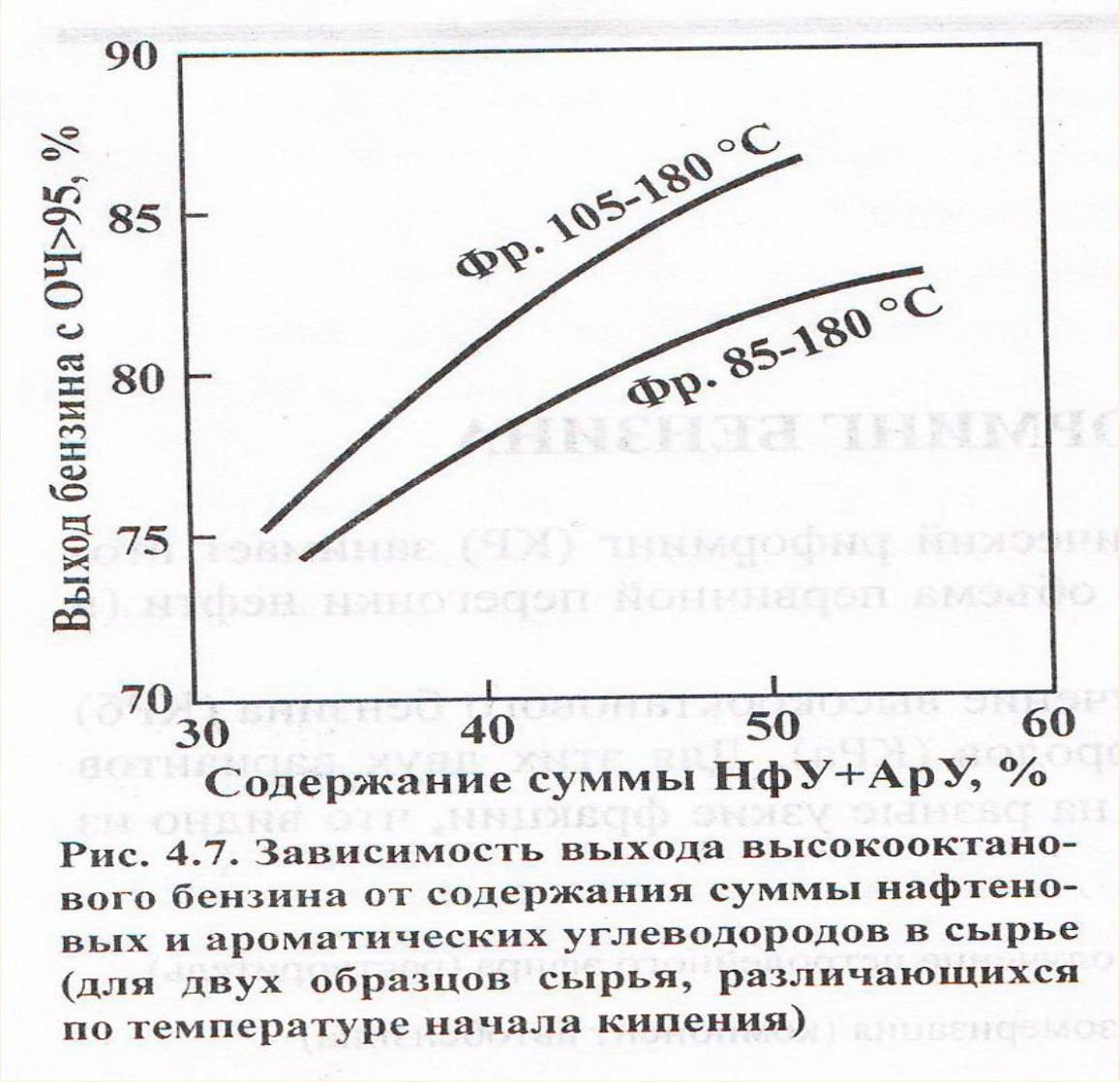


Рис. 4.7. Зависимость выхода высокооктанового бензина от содержания суммы нафтеновых и ароматических углеводородов в сырье (для двух образцов сырья, различающихся по температуре начала кипения)

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Качество сырья

Ограничивают содержание:

1 Серосодержащих соединений (не более 1 мг/кг (0,0001% мас.) – снижают гидрирующую и дегидрирующую активность, приводят к ускоренному закоксовыванию катализатора (превращаются в сероводород, адсорбируются)

2 Азотистых соединений (не более 1 мг/кг) – понижают кислотные функции катализатора (превращаются в аммиак и адсорбируются)

3 Влаги – вымывает галоидные производные (не более 0,001 % об.).

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Качество сырья

Изменение группового химического состава бензина при риформинге

	Сырье	Продукт
Парафиновые	**50**	**35**
Олефиновые	**0**	**0**
Нафтеновые	**40**	**10**
Ароматические	**10**	**55**

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

2 Температура

Поскольку процесс риформинга сильно эндотермичен, его осуществляют в каскаде из 3,4 реакторов с промежуточным подогревом сырья.

Оптимальными температурами процесса 480-520 °С.

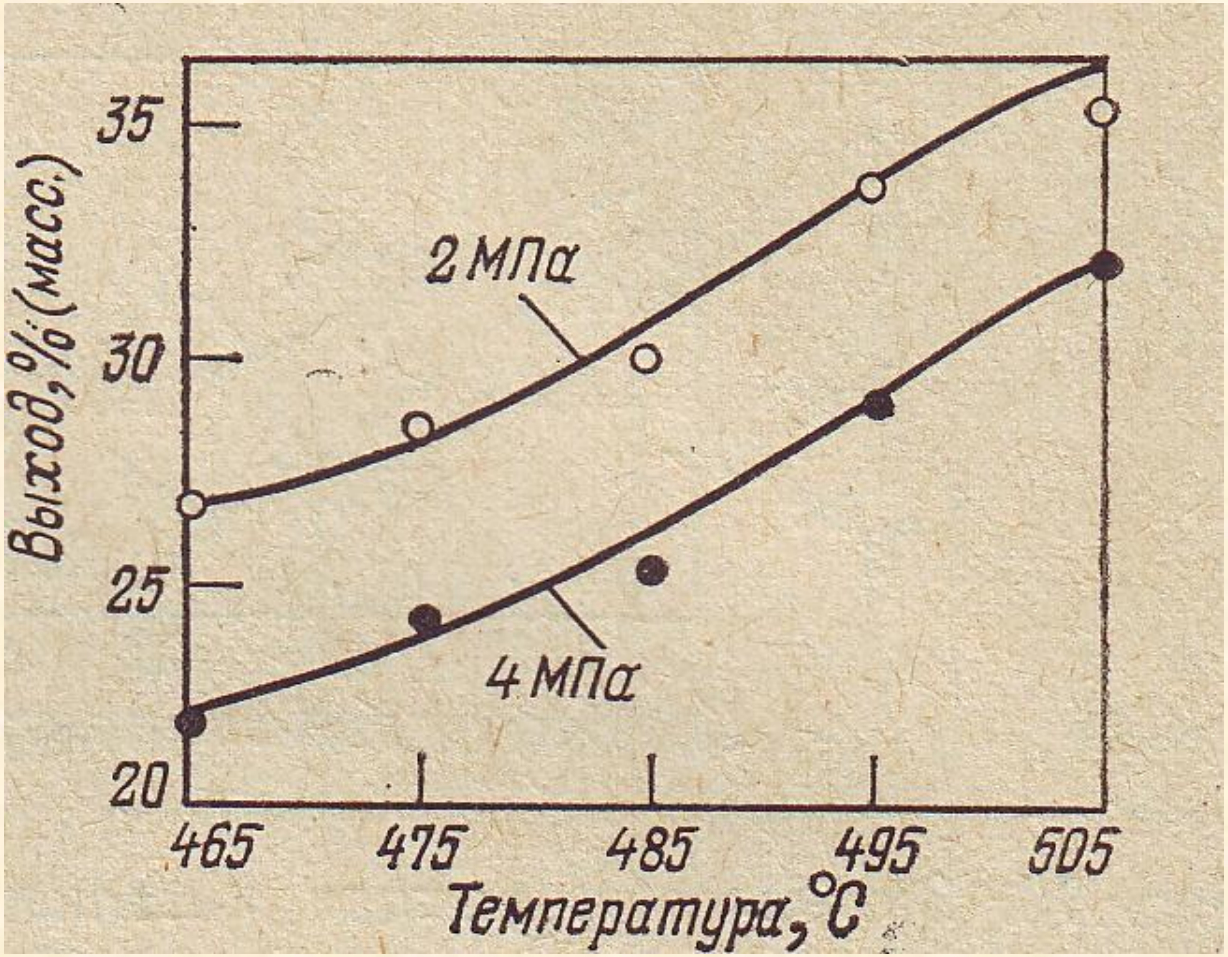
Нижний предел температуры ограничивается замедлением скорости основных реакций.

Чем легче сырьё, тем выше нижний предел температуры.

С повышением температуры выше верхнего предела повышается скорость вторичных реакций ГК

С повышением температуры происходит **снижение** выхода бензина, содержание водорода в ВСГ, **повышается** содержание ароматических углеводородов и его ОЧ, отложение кокса на катализаторе, выход газов (пропана, бутана).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ВЫХОД АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Давление

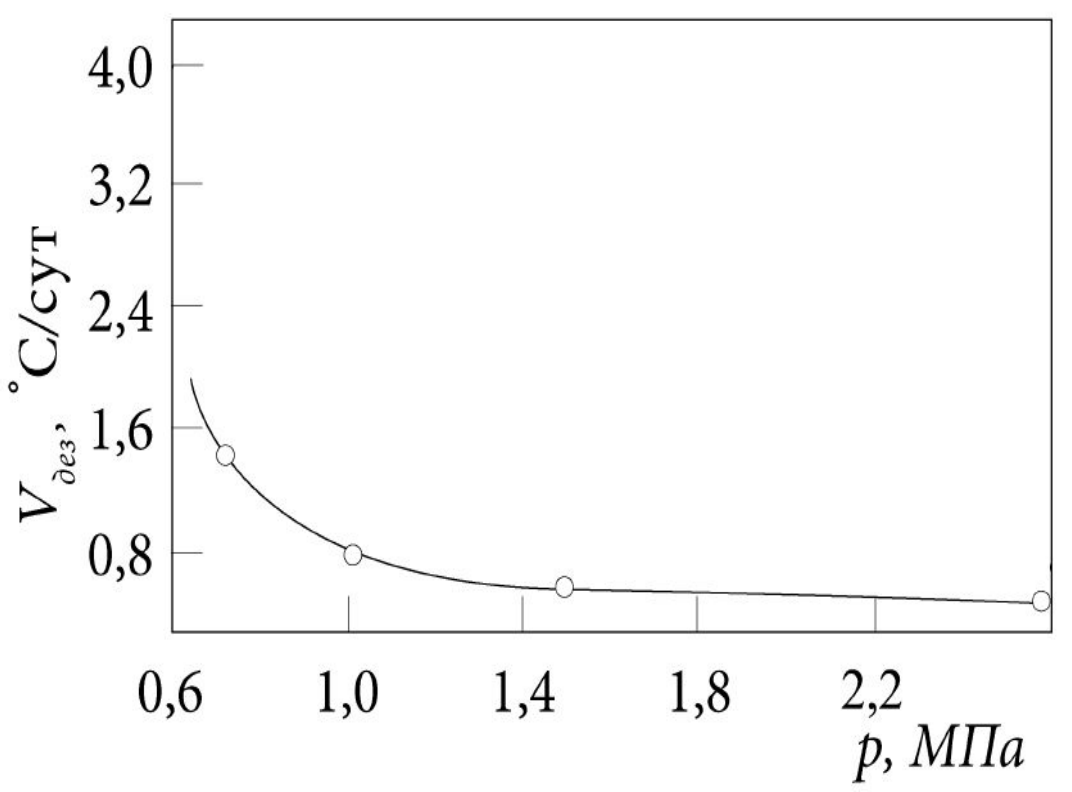
С понижением парциального давления водорода:

- возрастает глубина ароматизации сырья;
- повышается селективность превращений парафинов;
- лучше протекают реакции ароматизации;
- тормозятся реакции ГК, снижается выход газов;
- увеличивается скорость дезактивации катализатора за счет его закоксовывания.

Процесс проводят под давлением ВСГ, содержание водорода составляет 60-90%.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Давление



Зависимость скорости дезактивации катализатора КР-108 от давления при ОЧ риформата=87

Монометаллические катализаторы – **3-4** МПа;

Биметаллические и полиметаллические – **1,5-2** МПа

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Давление

Повышение давления

- Препятствует ароматизации сырья
- Необходимо для насыщения непредельных продуктов побочных реакций крекинга
- Снижается выход ароматических углеводородов
- Усиливается гидрирующее действие водорода
- Повышается продолжительность работы катализатора

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Катализаторы

Процесс КР осуществляют на *бифункциональных катализаторах.*

Кислотную функцию выполняет носитель (применяют *γ – окись Al*, прокаленную при 550оС).

Для усиления кислотной функции носителя в состав катализатора вводят хлор (0,4-2,0 % масс).

При хлорировании происходит замена ионов OH- на ионы Cl-:

- *увеличивается кислотность* поверхности за счет смещения электронной плотности к более электроотрицательному иону.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Катализаторы

Риформинг протекает на активных центрах:

- металлические: платина, платина промотированная хлором (или фтором) и металлами: палладий, рений, иридий - инициируют реакции дегидрирования, гидрирования, дегидроциклизации, изомеризации;

- кислотные: на хлорированном носителе, инициируют реакции изомеризации, олефинов, циклизации, гидрокрекинга по карбоний-ионному механизму.

Увеличение содержания хлора в катализаторе способствует росту активности как в реакциях риформинга, так и коксования . **Содержание хлора составляет от 0,4...0,5 до 2,0 % масс.**

Максимальная дегидрирующая активность катализатора при содержании **0,08% мас. платины** (промышленные катализаторы – **0,3-0,6% мас. платины**)

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Катализаторы

3 типа катализаторов риформинга:

– **Монометаллические** (АП-56 и АП-64) – 0,3-0,8 % Pt.

– **Биметаллические** (КР-101 и КР-102) – 0,3-0,4 % Pt и столько же Ir или Re.

– **Полиметаллические** (КР-104, КР-106, КР-108 и платино-эрионитовый СГ-ЗП). *Промоторы*: **рений, иридий** – катализаторы гидрогенолиза, **германий, индий, РЗЭ и кадмий** – стабилизируют высокую дисперсность платины, препятствуют рекристаллизации кристаллов платины)

Срок их службы составляет 6....7 лет.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Катализаторы

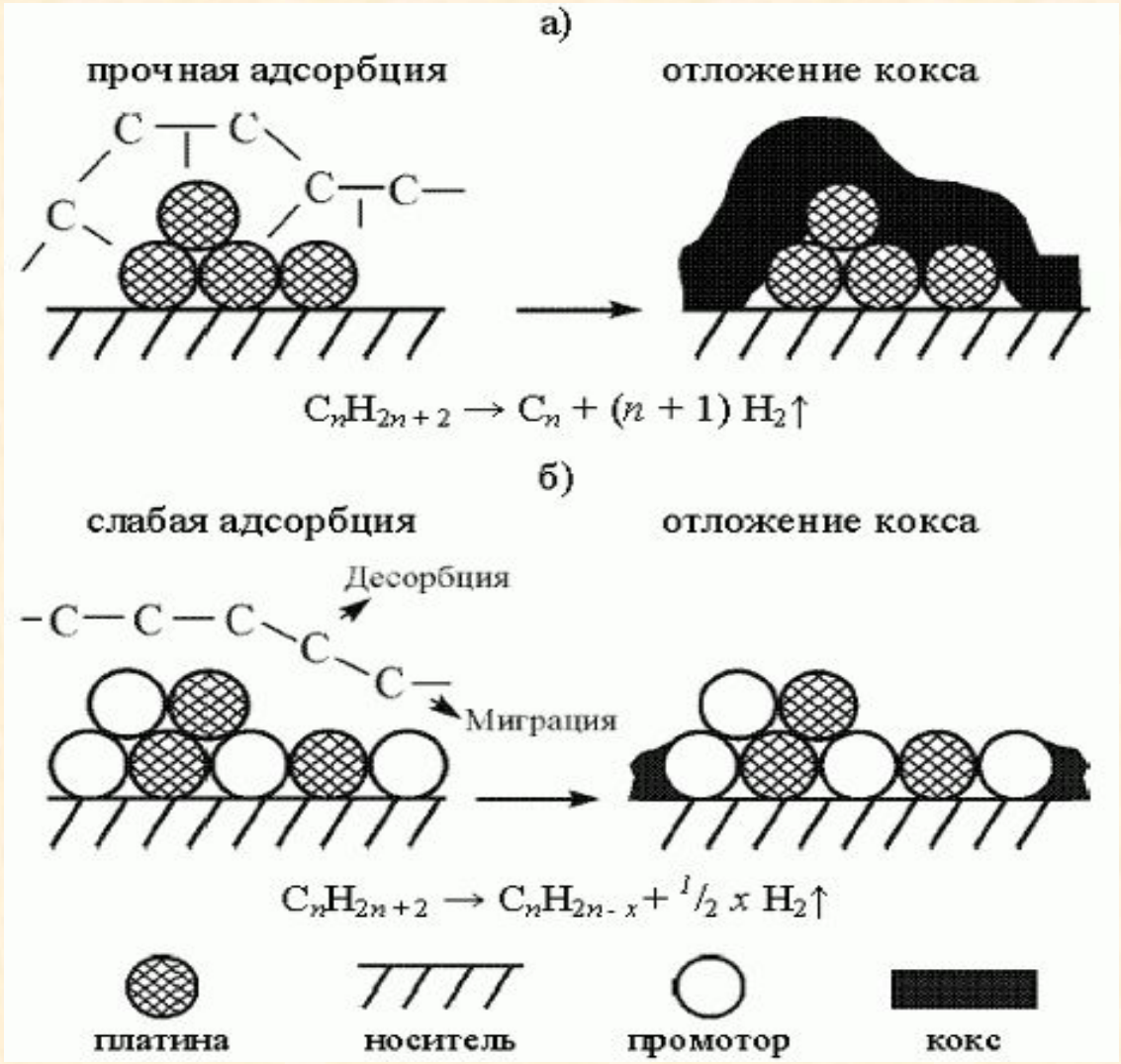
Применение биметаллических катализаторов позволило

- снизить давление риформинга (от 3,5 до 2...1,5 МПа)
- увеличить выход бензина с октановым числом по исследовательскому методу до 95 пунктов (примерно на 6 %).

Отличаются повышенной активностью по отношению к диссоциации молекулярного водорода и миграции атомарного водорода. В результате отложение кокса происходит на более удаленных от металлических центров катализатора, что способствует сохранению активности при высокой его закоксованности.

Полиметаллические обладают стабильностью биметаллических, но характеризуются повышенной активностью, лучшей селективностью и обеспечивают более высокий выход риформата.

ОТЛОЖЕНИЕ КОКСА НА КАТАЛИЗАТОРЕ РИФОРМИНГА



А) монометаллический катализатор

Б) биметаллический катализатор

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Катализатор	Содержание платины, % масс.	Содержание рения, % масс.	Другие промоторы
КР-101	0,60	-	Cd
КР-102	0,36	-	Cd
КР-104А	0,36	0,20	Cd
КР-106	0,36	0,36	Cd
КР-108	0,36	0,36	Cd
КР-110	0,36	0,20	Cd
РБ-1	0,36	0,45	Cd

ЗАРУБЕЖНЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Фирма, катализатор	Содержание платины, масс. %	Содержание рения, масс. %
«UOP»		
R-56	0,25	0,40
R-62	0,22	0,44
R-86	0,25	0,40
«Axens»		
RG-482	0,30	0,30
RG-492	0,30	0,62
RG-582*	0,30	0,30
RG-682*	0,30	0,44
«Shell»		
PR-9	0,25	0,25

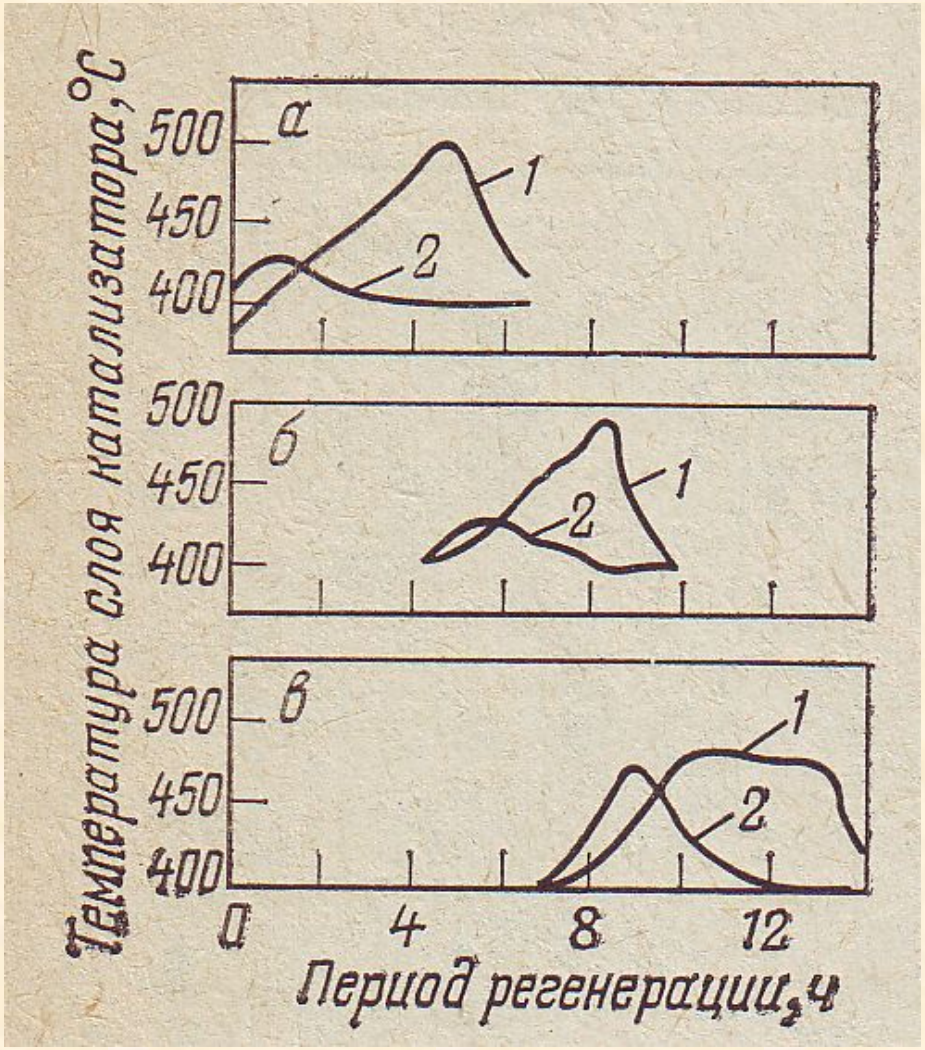
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТАЛИЗАТОРОВ

Показатели	АП-56	АП-64	КР
Давление процесса, МПа	3,0	2,0-2,5	1,5-1,8
Сумма ароматических углеводородов, %	26	30	34
Съем продукта с 1 кг катализатора, т/кг	40-45	55-60	70-100

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Остановка риформинга
Охлаждение реакторов до 200-250оС
Сброс давления и удаление жидких и газообразных продуктов
Продувка инертным газом (азотом) до полного удаления водорода
Заполнение реактора инертным газом с содержанием не более 0,5% кислорода
Повышение давления до 0,8-1,0 МПа при постоянной циркуляции газа через печь и реакторы с постепенным нагреванием до 250-270оС
Выжиг кокса в два этапа (1 – до 300оС, 2 – до 400оС с содержанием кислорода в газе 2%)
Прокалка катализатора при 500оС циркулирующим газом
Восстановление катализатора водородом

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В РЕАКТОРАХ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА



А – реактор I
Б – реактор II
В – реактор III
1 – низ
2 – верх

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

5 Кратность циркуляции ВСГ

Обычно в процессе используют не чистый водород, а ВСГ.

Содержание H_2 в ВСГ 60-90% об.

$$\mathbf{К_{цвсг}=V_{ВСГ}/V_{С} = 900...1800\ м3/м3\ сырья}$$

С повышением $К_{цвсг}$ замедляются реакции коксообразования на катализаторах, вследствие чего ОЧ несколько повышается.

Однако при этом повышаются

- затраты энергии на компримирование и циркуляцию ВСГ,
- расход топлива для подогрева ВСГ,
- повышаются эксплуатационные затраты
- понижается производительность установки.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

6 Объемная скорость подачи сырья

Повышение объемной скорости подачи сырья (уменьшение времени контакта) приводит к:

- увеличению выхода риформата, но с пониженным ОЧ и меньшим содержанием аренов;
- снижению выхода водорода, легких и ароматических углеводородов;
- повышению селективности процесса и удлинению продолжительности межрегенерационного цикла.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

6 Объемная скорость подачи сырья

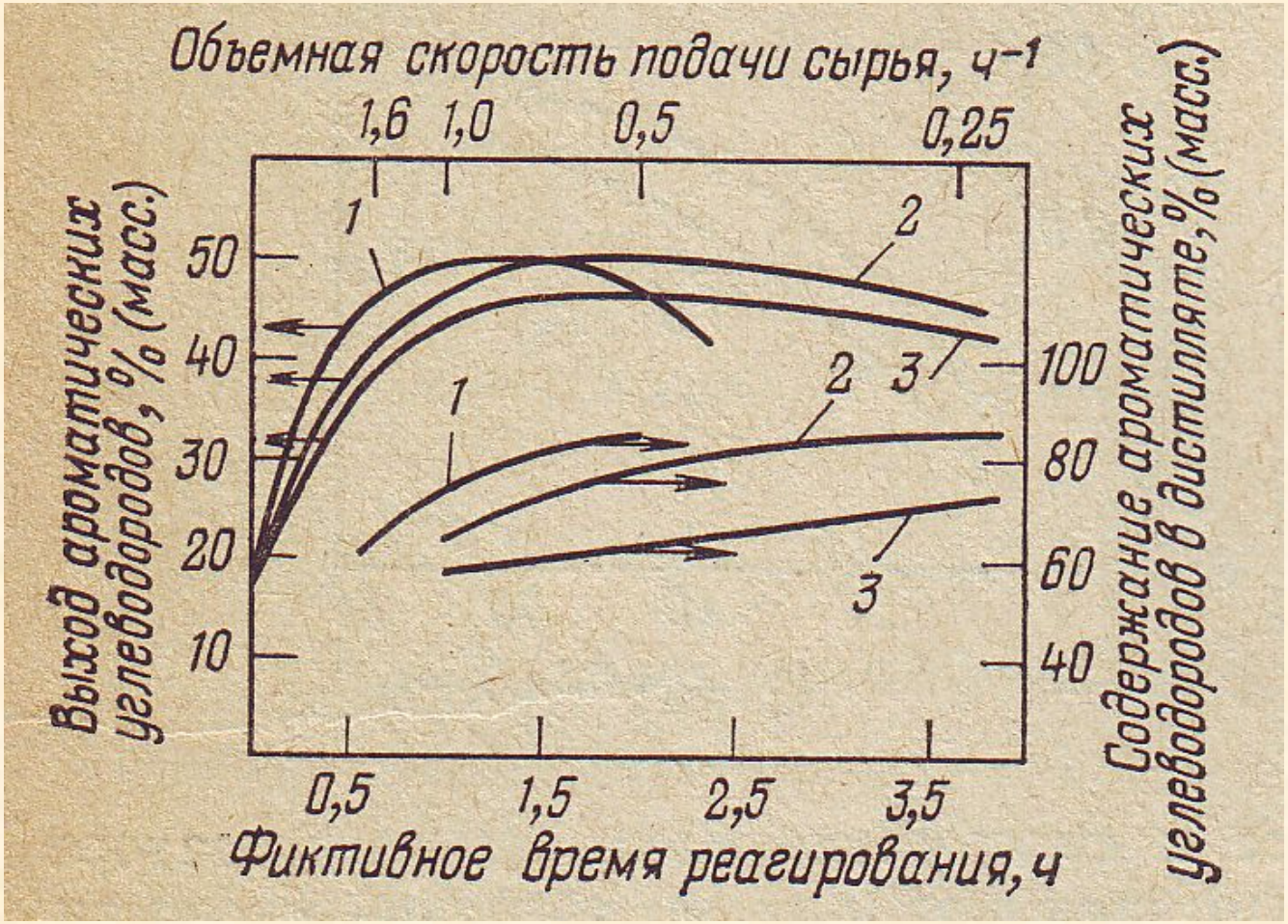
С увеличением объемной скорости подачи сырья

Преобладают реакции дегидрирования нафтеновых углеводородов, гидрокрекинга тяжелых парафиновых и изомеризация C_4 и C_5
Снижается роль реакций, требующих большего времени (дегидроциклизации, деалкилирования, гидрокрекинга легких углеводородов)

Обычная объемная скорость подачи сырья

$w = 1,5\text{-}2,0\ ч^{-1}$.

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ ВРЕМЕНИ РЕАГИРОВАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА



1 – 540оС
2 – 520оС
3 - 500оС

РАЗНОВИДНОСТИ УСТАНОВОК КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Состав установок риформинга

Блок гидроочистки бензина
Реакторный блок (нагрев, конверсия сырья)
Блок сепарации парогазовой фазы от жидкой
Блок стабилизации бензина

РАЗНОВИДНОСТИ УСТАНОВОК КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора
Установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

УСТАНОВКА КР СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Принципы аппаратурного оформления

- Процесс высокотемпературный
- Отрицательный тепловой эффект
- В зону реакции необходим подвод тепла
- Реакторный блок – многореакторный
- Каждый реактор содержит 15-55% общей загрузки катализатора (*соотношение катализатора в реакторах 1:2:4*)

В реакторах происходит **падение температуры** реакционной смеси (Например: прямогонный бензин – нафтены в бензол – падение температуры 216оС, полное затухание целевых реакций)

УСТАНОВКА КР СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

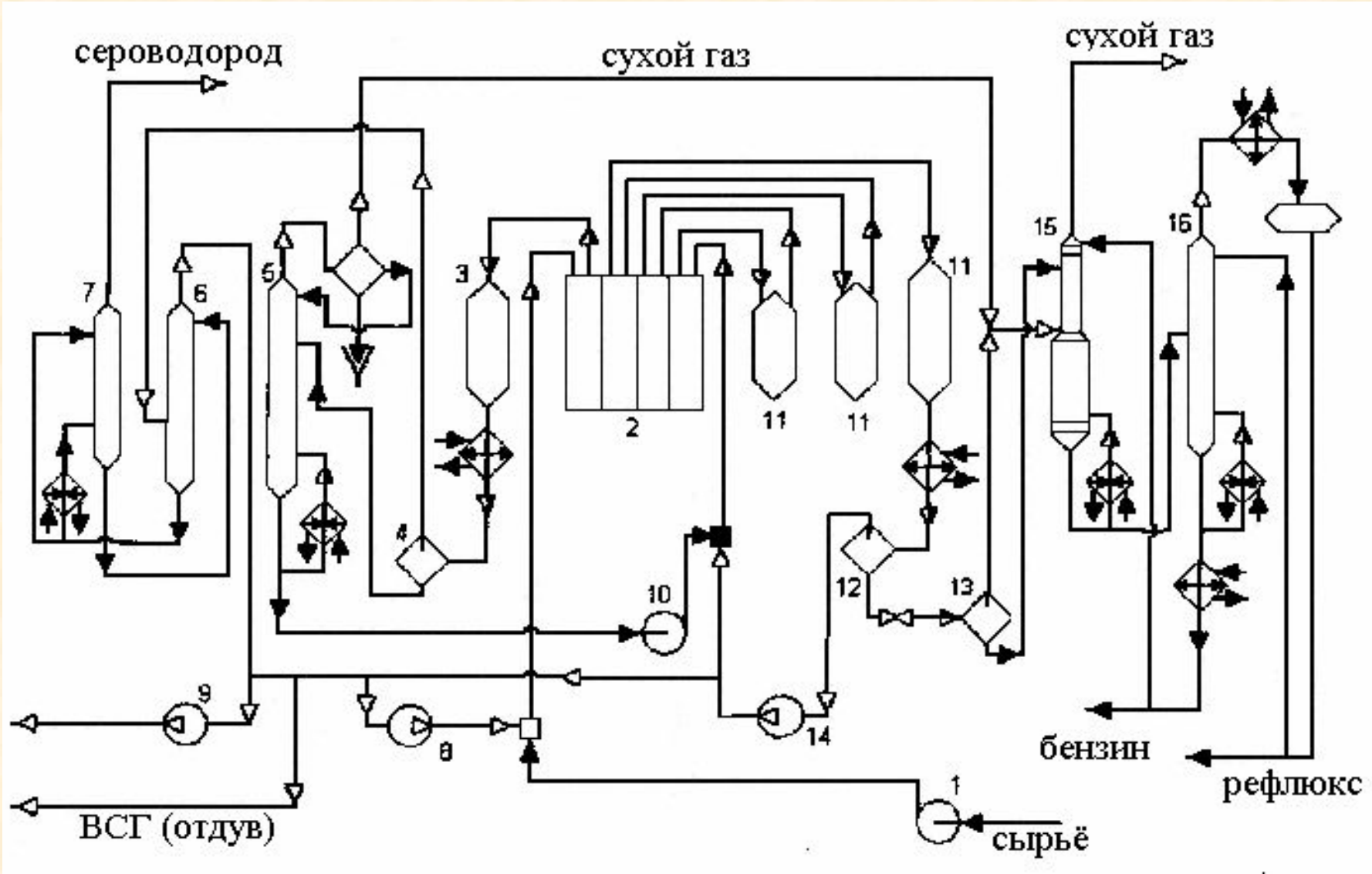
	Падение температуры, оС	Относительный выход ароматических углеводородов, %
1 реактор	28-45	50-55
2 реактор	4-16	25-35
3 реактор	0-6	15-25

В последнем реакторе – малый перепад температур: компенсация тепла за счет эндотермических реакций дегидрирования и экзотермических реакций гидрокрекинга

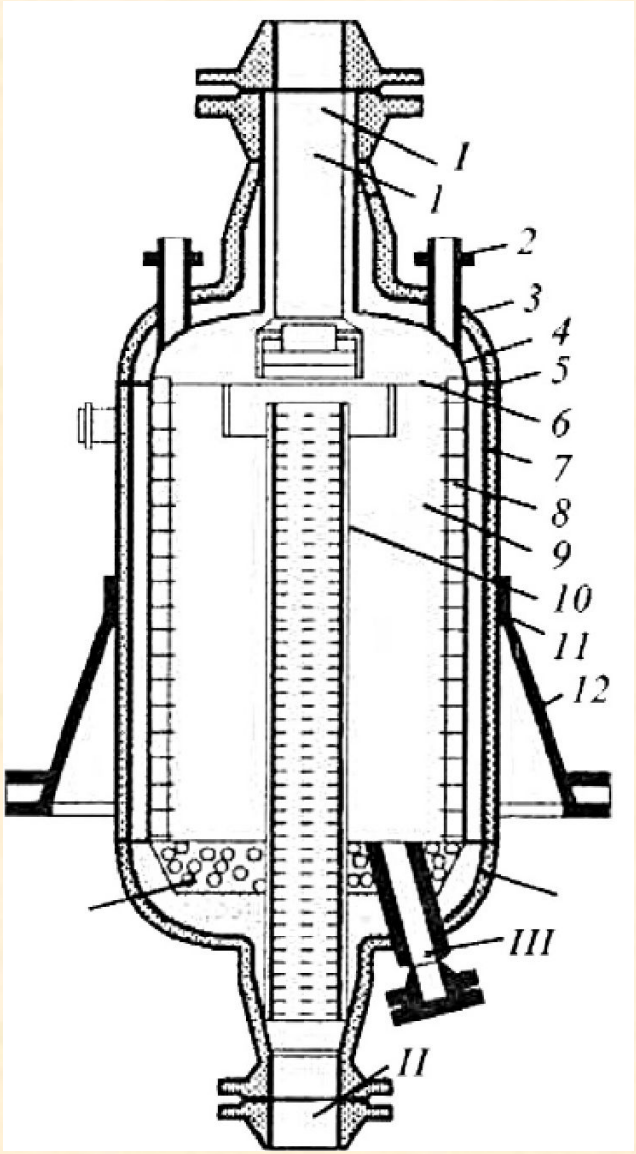
Наибольшая глубина превращений достигается в третьем (последнем реакторе)

Чем больше нафтеновых углеводородов в сырье – тем больше число реакторов должно быть

УСТАНОВКА КР СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА



УСТАНОВКА КР СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА



Реактор – радиальный

1 - распределитель;
2 - штуцер для термопары;
3 - днище верхнее;
4 – кожух; 5 - корпус;
6 - тарелка; 7 - футеровка;
8 - желоб; 9 - катализатор;
10 - труба центральная;
11 - пояс опорный; 12 - опора;
13 - днище нижнее;
14 - шары фарфоровые;
I - ввод сырья; II - вывод продукта;
III - вывод катализатора

ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА (Р=3 МПА)

Продукты, % масс.

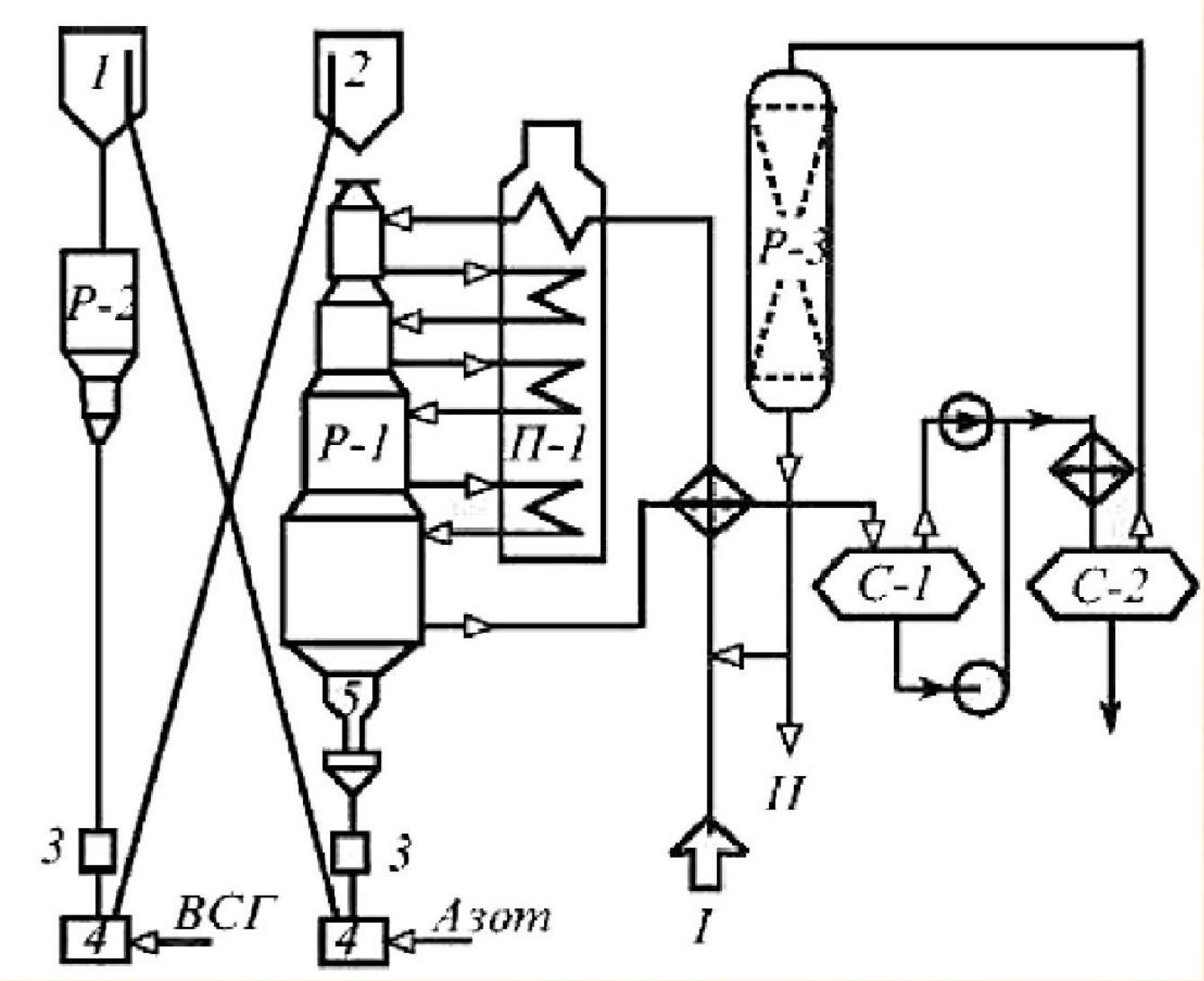
Катализат (ОЧИМ=90)……	**77,5**
Рефлюкс C_3-C_4……..	**5,4**
Углеводородный газ……	**10,6**
ВСГ (в т.ч. Водород)……..	**4,5 (0,8)**
Потери……	**2,0**

ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА (Р=1,5 МПА)

Продукты, % масс.

Катализат (ОЧИМ=95)……	**84,9**
Рефлюкс C_3-C_4……..	**1,0**
Углеводородный газ……	**6,5**
ВСГ (в т.ч. Водород)……..	**7,1 (1,9)**
Потери……	**0,5**

УСТАНОВКА КР С НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА

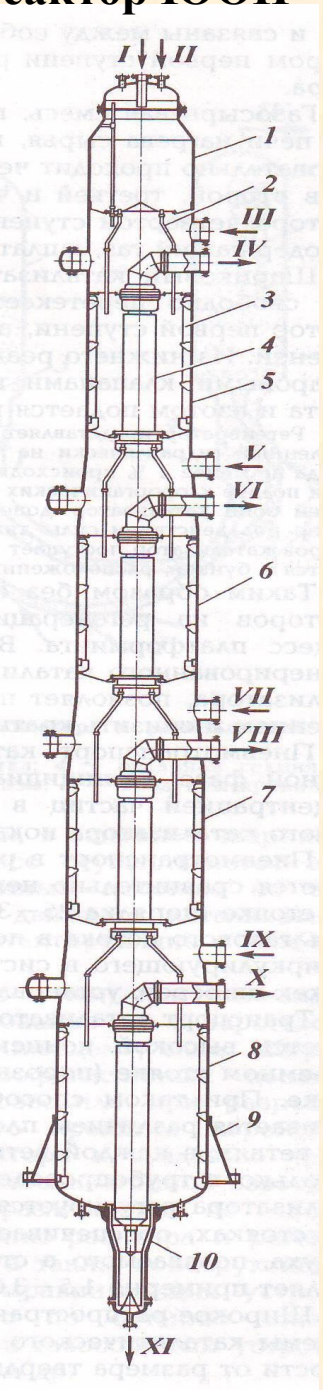


ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА С НЕПРЕРЫВНОЙ РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА (Р=0,8 МПА)

Продукты, % масс.

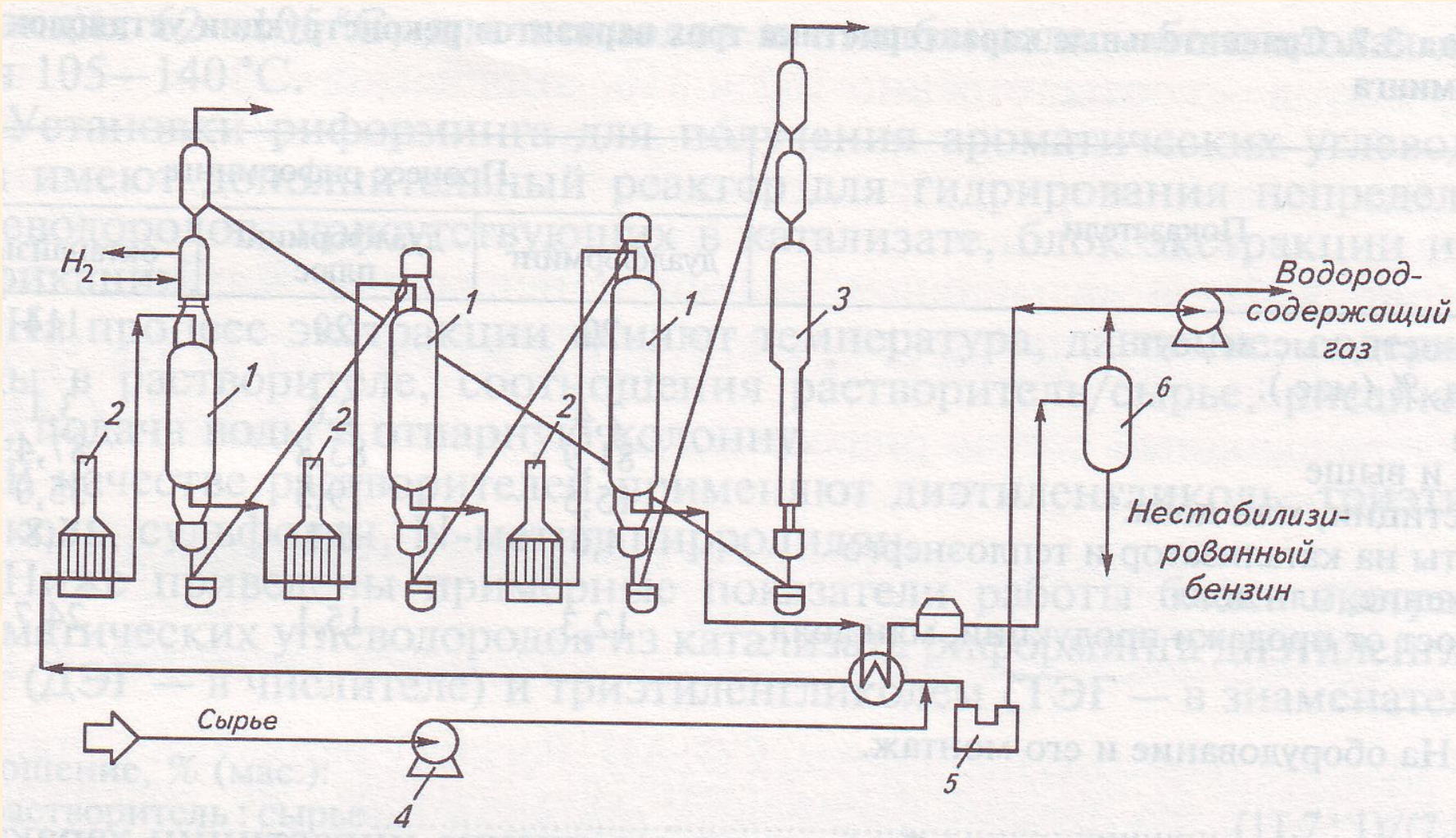
Катализат (ОЧИМ=100)……	**83,5**
Рефлюкс C_3-C_4……	**3,2**
Углеводородный газ……	**0,8**
ВСГ (в т.ч. Водород)……	**2,5 (2,8)**
Потери……	**-**

Реактор ЮОП



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА РИФОРМИНГА С НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА FIP, AXENS

1 – РЕАКТОР, 2 – ПЕЧЬ, 3 – РЕГЕНЕРАТОР, 6 – СЕПАРАТОРІ



ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ МОЩНОСТЕЙ РИФОРМИНГА С НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА, МЛН.Т/Г

Страна	2008	2009	2010	2011	2012	% к переработке нефти
Китай	**н.д.**	**1,0**	**1,0**	**1,0**	**1,0**	**0,3**
Япония	**17,1**	**18,6**	**19,0**	**20,1**	**20,1**	**8,6**
США	**59,0**	**55,7**	**58,3**	**60,0**	**61,1**	**6,8**
Германия	**8,9**	**8,8**	**8,8**	**8,8**	**8,8**	**7,2**
Россия	**5,9**	**6,9**	**7,3**	**7,3**	**7,3**	**2,5**
ИТОГО В МИРЕ	**173,8**	**176,9**	**179,2**	**183,0**	**187,2**	**4,2**