



# **Химическая технология топлива и углеродных материалов**

**Лекция № 4**

**Каталитический риформинг**

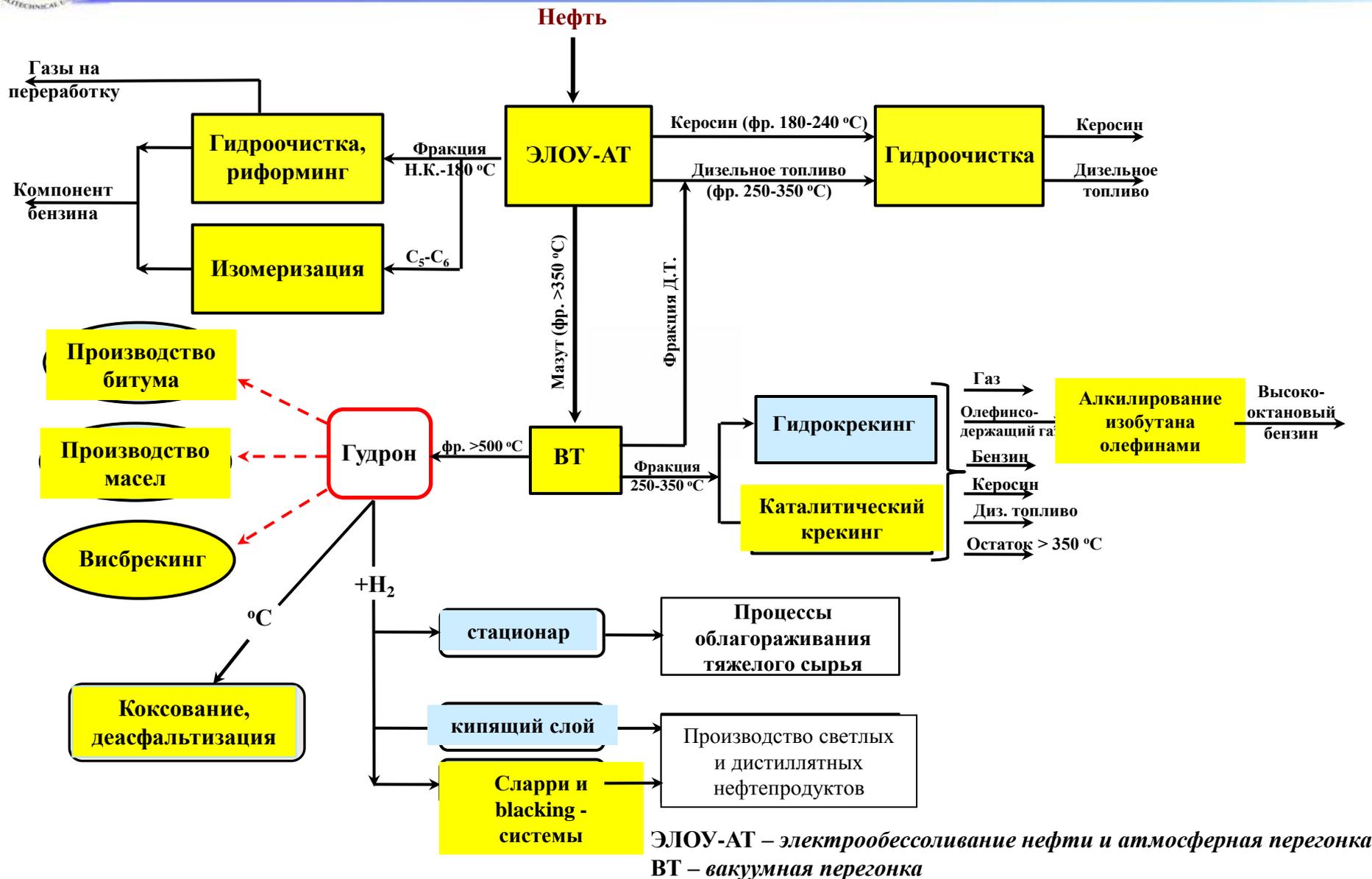
**Лектор – к.т.н., доцент отделения химической инженерии Кривцова Н.И.**

Разработчик лекционного материала – к.т.н.,

доцент отделения химической инженерии Юрьев Е.М.



# Поточная схема завода с глубокой переработкой сернистой нефти



ЭЛОУ-АТ – электрообессоливание нефти и атмосферная перегонка  
ВТ – вакуумная перегонка



# Классификация и назначение гидрокаталитических процессов

1. Гидрокаталитические процессы реформирования нефтяного сырья:

а) каталитическая ароматизация прямогонных бензинов  
(*каталитический риформинг*);

б) *каталитическая изомеризация* легких ( $C_5-C_6$ ) алканов.

2. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:

а) *гидроочистка* топливных фракций;

б) *гидрообессеривание* высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов и нефтяных остатков).

Эти процессы предназначены для удаления из нефтяного сырья гетероорганических соединений.

3. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:

а) *селективный гидрокрекинг* нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью повышения октановых чисел автобензинов и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации;



# Классификация и назначение гидрокаталитических процессов

3. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:

б) **легкий гидрокрекинг**

- вакуумных газойлей для повышения содержания изопарафиновых углеводородов в бензинах;
- низкооктановых бензинов для гидроподготовки сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;

в) **глубокий гидрокрекинг** дистиллятного сырья (вакуумных газойлей) и нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти;

4. **Специальные** процессы гидрирования и облагораживания нефтяных фракций:

а) **гидродеароматизация** реактивных топлив и масляных дистиллятов;

б) **гидрирование алкенов** с целью повышения окислительной стойкости нефтяных фракций;

**Распространение ГК-процессов обусловлено следующими причинами:**

- непрерывным увеличением в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей;
- ужесточением требований по охране природы и к качеству товарных нефтепродуктов;
- развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов и предварительным глубоким гидрооблагораживанием сырья (например, для процессов каталитического риформинга и крекинга);
- необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти;



## Общая информация

**Каталитический риформинг** - один из базовых процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, предназначенный для повышения детонационной стойкости бензинов, получения ароматических углеводородов (главным образом, бензола, толуола и ксилола), и ВСГ.

**Количество эксплуатируемых установок катриформинга:**

- В мире – 1500;
- В России – 58 (Суммарная мощность 30 млн т /год).

До 2020 г. в России намечен ввод 8 новых установок риформинга, суммарной мощностью 8,5 млн т/год.

### Доля каталитического риформинга бензинов (% на продукты прямой перегонки нефти) по регионам

Азия	Восточная Европа	Средний Восток	Северная Америка	Западная Европа	Россия	<i>Среднее по миру</i>
8	14,8	10,2	32,3	14,6	11,9	14



# Бензины автомобильные

Характерный металлический звон при детонации создаётся детонационной волной, многократно отражающейся от стенок цилиндра. При детонации снижается мощность двигателя и ускоряется его износ.

Испытания на детонационную стойкость проводят или на полноразмерном автомобильном двигателе, или на специальных установках с одноцилиндровым двигателем.

**Исследовательское октановое число (ОЧИ)** показывает, как ведёт себя бензин в режимах малых и средних нагрузок.

**Моторное октановое число (ОЧМ)** показывает поведение бензина на режимах больших нагрузок (под нагрузкой, движении в гору, ускорение и т. д.) **ОЧМ имеет более низкие значения, чем ОЧИ.**



Установка УИТ-85 для определения октанового числа по моторному и исследовательским методам (арбитражная методика)

Портативный октанометр (экспресс-методика)





## Октановые числа веществ и бензинов различных видов

Вещество	ОЧМ	ОЧИ
Метан	110,0	107,5
Пропан	100,0	105,7
Бутан	91,0	93,6
Изобутан	99,0	101,1
Пентан	61,7	61,7
Пентан(2-Метилбутан)	90,3	92,3
2,2,3-Триметилбутан	101,0	105,0
Н-гептан	0	0
Изооктан (2,2,4-триметилпентан)	100	100
1-Пентен	77,1	90,9
2-Метил-1-бутен	81,9	101,3
Метилциклопентан	80,0	91,3
Циклогексан	77,2	83,0
Бензол	111,6	113,0
Толуол	102,1	115,7
Бензины прямой перегонки	41-56	43-58
Бензины термического крекинга	65—70	70—75
Бензины каталитического крекинга	75—81	80—85
Бензины каталитического риформинга	77—86	83—97
Бензин АИ-80	76	80
Бензин АИ-92	83,5	92
Полимербензин	85	100
Алкилат	90	92
Алкилбензол	100	107
Этанол	100	105
Метил-трет-бутиловый эфир	—	117



# Бензины автомобильные

Средние компонентные составы автомобильных бензинов, %

Компонент	А-76 (А-80)	АИ-91	А-92	АИ-95	АИ-98
Бензин каталитического риформинга:					
мягкого режима	40-80	60-90	60-88	-	-
жесткого режима	-	40-100	40-100	5-90	25-88
Ксилольная фракция	-	10-20	10-30	20-40	20-40
Бензин каталитического крекинга	20-80	10-85	10-85	10-50	10-20
Бензин прямой перегонки	20-60	10-20	10-20	-	-
Алкилбензин	-	5-20	5-20	10-35	15-50
Бутаны+изопентан	1-7	1-10	1-10	1-10	1-10
Газовый бензин	5-10	5-10	5-10	-	-
Толуол	-	0-7	0-10	8-15	10-15
Бензин коксования	1-5	-	-	-	-
Гидростабилизированный бензин пиролиза	10-35	10-30	10-30	10-20	10-20
МТБЭ	≤8	5-12	5-12	10-15	10-15

\* - Этилированный.

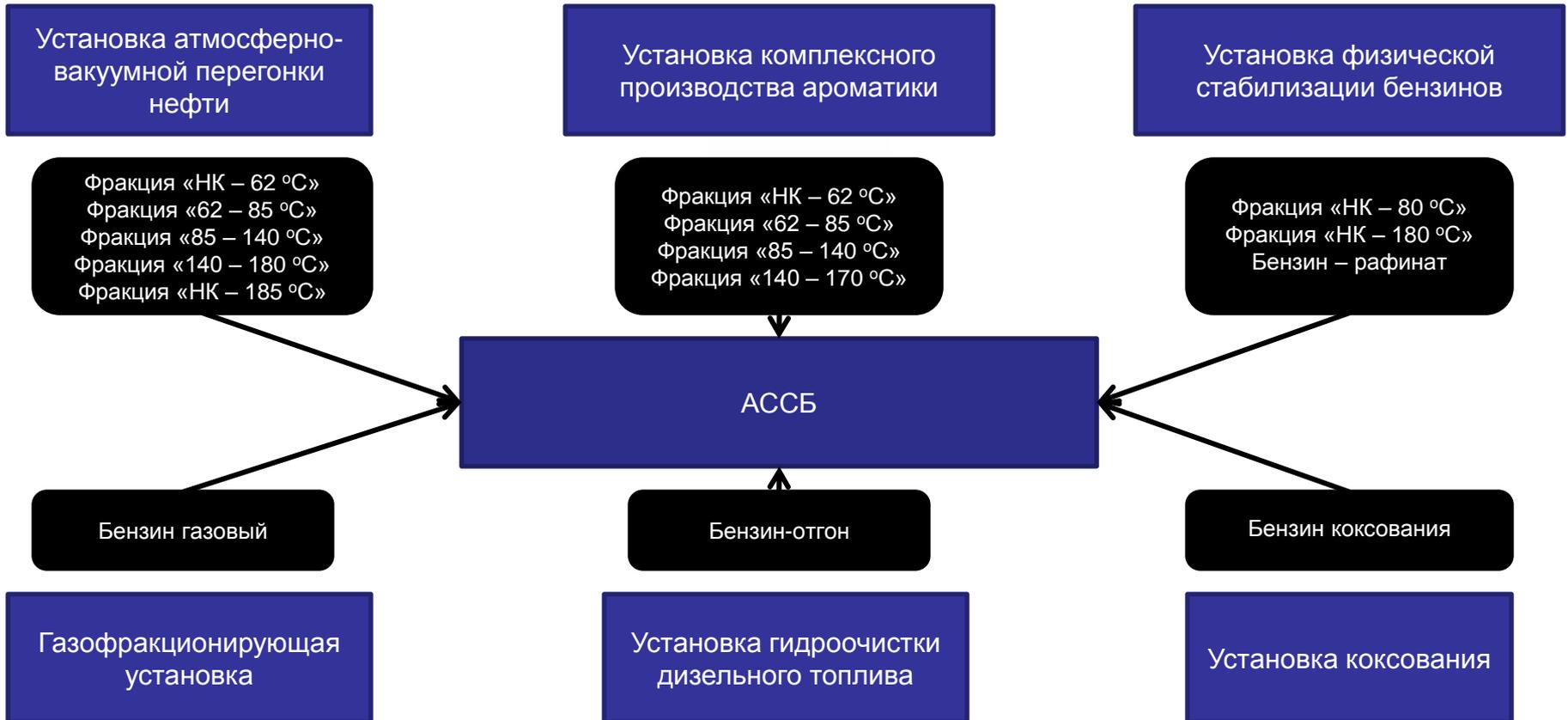


# Компаундирование товарных нефтепродуктов

Суть процесса компаундирования заключается в выборе рецептуры (соотношения компонентов) и аппаратуры смешения, которые обеспечивали бы заданный выход и качество продукта. Кроме того, система компаундирования должна быть гибкой по отношению к возможным перепадам расхода какого-либо из смешивающихся компонентов и даже к его внезапному отсутствию.

Например, перечень потоков из которых готовится товарный бензин на автоматической станции смешения бензинов (АССБ):

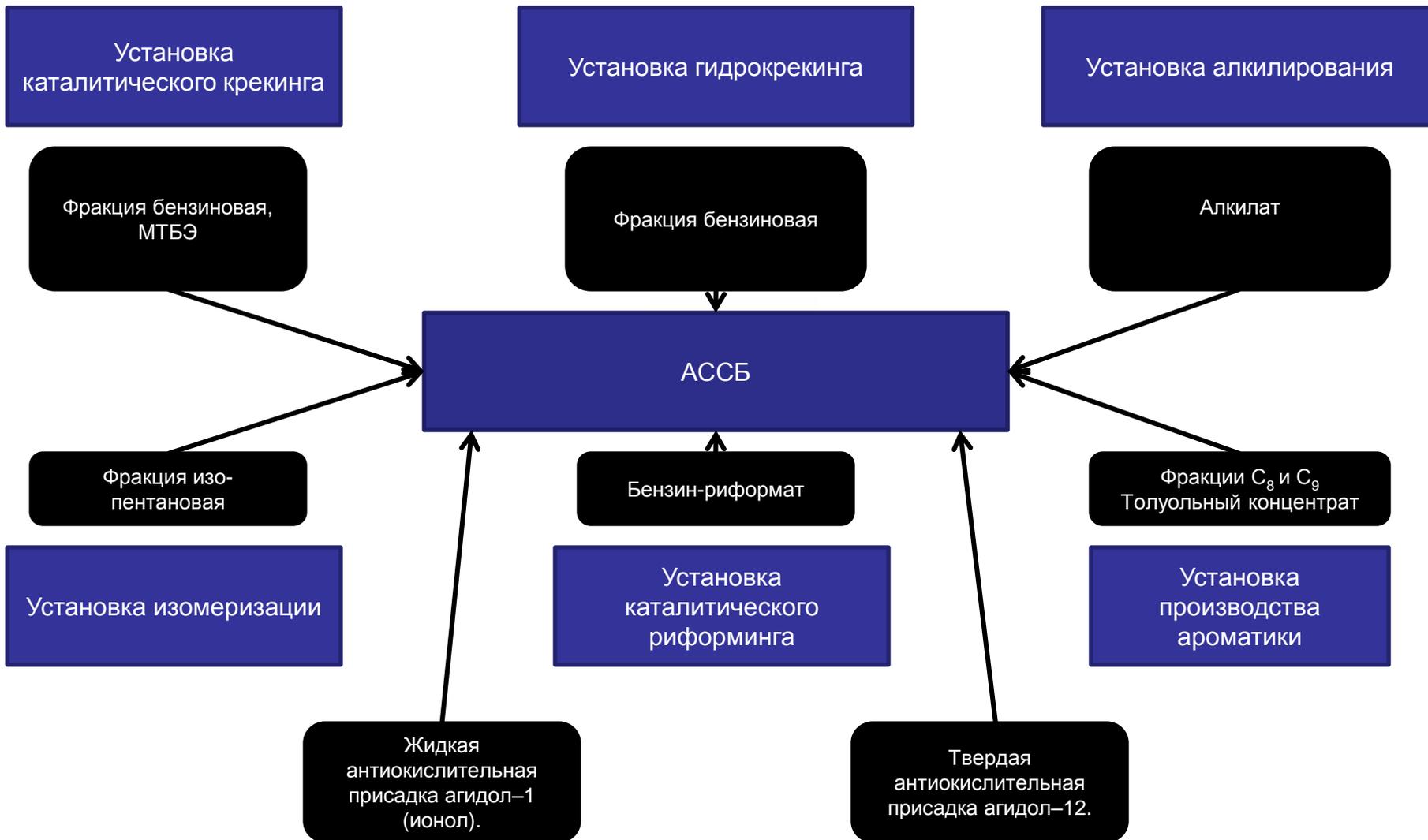
## Низкооктановые компоненты.





# Компаундирование товарных нефтепродуктов

## Высокооктановые компоненты.



## Присадки.



# Бензины автомобильные

Для коррекции ДНП – в бензины добавляют н-бутан (реже – изобутан), насколько позволяют ограничения на ДНП (но не в летний период);

Для коррекции ОЧ - в бензины добавляют оксигенаты;

В США: ОЧ на АЗС – среднее арифметическое между ОЧи и ОЧм.

Массовые расходы по компонентам :

- 1) Риформат (ОЧи – 90-104) + прямогонный бензин;
- 2) Бензины каткрекинга и гидрокрекинга (тяжелые бензины КК и ГК можно направить на риформинг);
- 3) Изомеризат, алкилат;
- 4) Бутан + оксигенаты;
- 5) Легкий прямогонный бензин (н-С5, н-С6);



# Бензины автомобильные

## Реформулирование бензина:

### 1. Этилированный бензин

*отказ от соединений свинца;*

### 2. Бензин на основе риформата

*отказ от ароматических соединений (в т.ч. бензола);*

### 3. Бензин с добавкой оксигенатов

*отказ от эфиров, спиртов;*

### 4. Бензин с балансовым количеством изомеризатов, алкилатов (из оксигенатов – только этанол).

**Сегодня (в США и Европе) топливо для ДВС должно иметь такую же полноту сгорания, что и топлива с высоким содержанием оксигенатов.**



# **Бензины автомобильные**

## **Компоненты, критические по содержанию S:**

-Бензин каткрекинга

-ГО сырья снижает содержание S (без снижения ОЧ);

-ГО непосредственно бензина КК снижает содержание S (снижается ОЧ за счет высокого выхода олефинов);

## **Компоненты, критические по содержанию общей ароматики и бензола:**

-Риформат;

-Бензин КК;

-Прямогонный бензин;

## **Компоненты, критические по содержанию олефинов:**

-Бензин КК;

-Бензин коксования;

-Полимербензин;

## **Компоненты, критические по термохимической стабильности:**

-Изоалкены;

-Алкены;

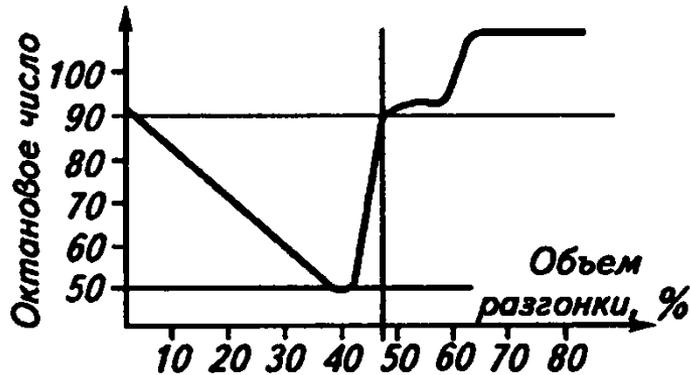
-Ароматика;



# Переработка фракции н.к.-180 °С

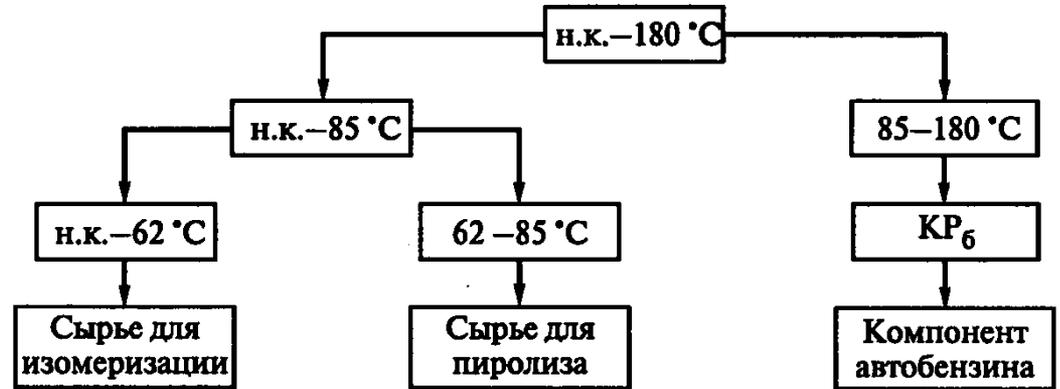
## 2 варианта риформинга:

- Производство высокооктанового компонента бензина;
- Производство ароматических УВ;



Распределение ИОЧ в типичном риформате (данные IFP)

### Вариант I



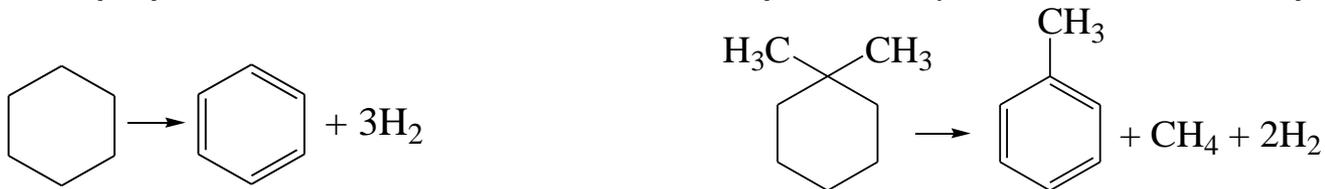
### Вариант II



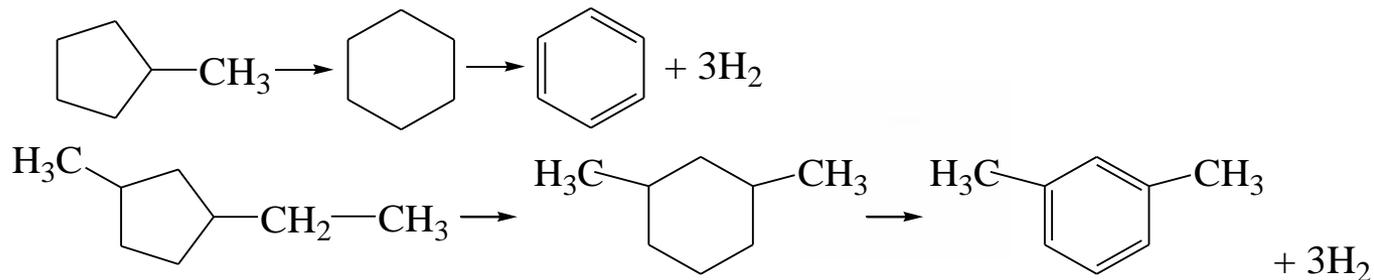


# Основные реакции

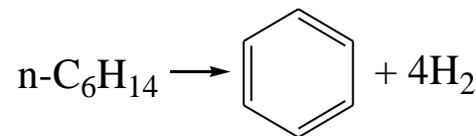
Дегидрирование шестичленных нафтенов (*наиболее быстрая реакция*):



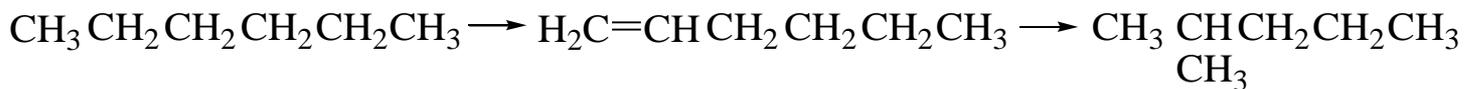
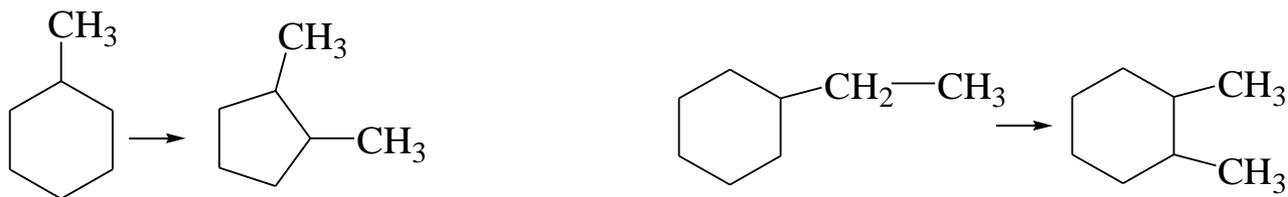
Дегидроизомеризация пятичленных нафтенов (*медленнее на порядок*):



Ароматизация (дегидроциклизация) парафинов (*медленнее на полпорядка*):



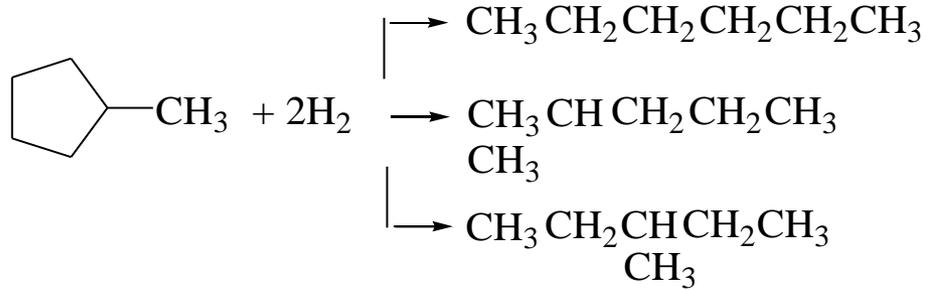
Изомеризация:



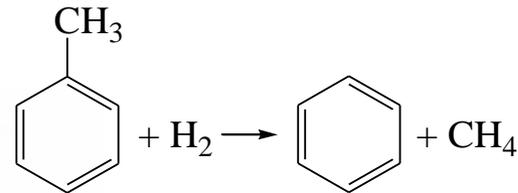
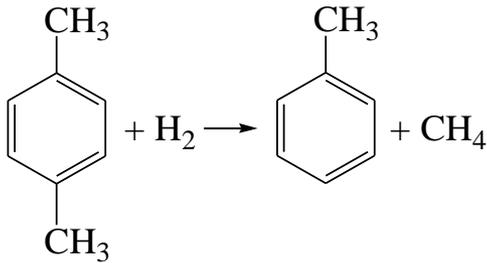


# Основные реакции

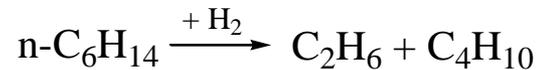
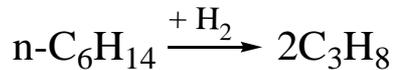
Реакции раскрытия кольца:



Деалкилирование:



Гидрокрекинг и гидрогенолиз:



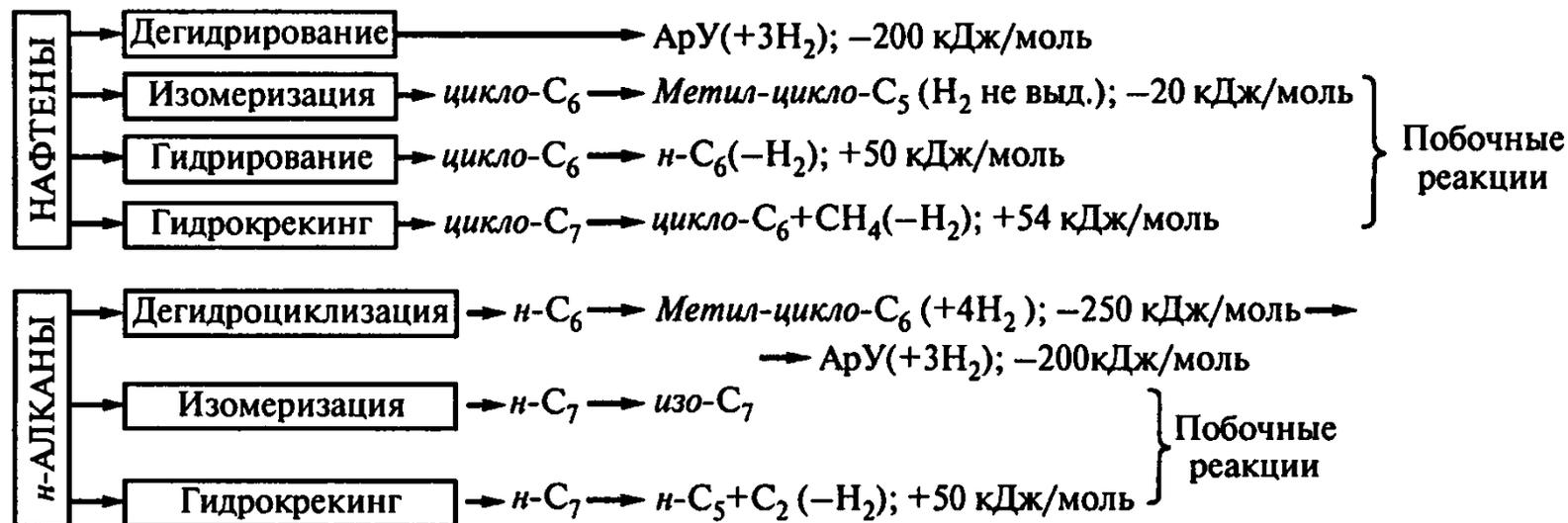
Реакции коксообразования:





# Особенности процесса

1. **Образование дешевого ВСГ** – важная особенность процесса;
2. **Скорости реакций:** дегидрирование циклогексана >> дегидроизомеризация циклопентана >> дегидроциклизация парафинов > изомеризация парафинов.
3. Термодинамически выгодны: **высокие температуры** и **низкие парциальные давления водорода**;
4. **НО:** давления повышены для подавления реакций коксообразования, температуры повышаются по циклу работы катализатора для компенсации потери глубины ароматизации.
5. **Тепловой эффект** – -(250-630) кДж/кг;





# Сырье для риформинга

## Фракционный состав:

- **КРа:** C<sub>6</sub> (62-85 °С), C<sub>7</sub> (85-105 °С), C<sub>8</sub> (105-140 °С)

- **КРБ:** 85-180 °С (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>)

- чем тяжелее сырье, тем:

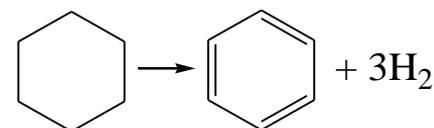
- выше выход риформата;
- выше выход ароматики и выше ОЧ;
- выше скорость образования кокса;

- при одинаковом числе атомов С температура кипения ароматики выше, чем у парафинов и нафтенов на 10-15 °С, поэтому, например, для получения продукта с к.к.=180 °С нужно взять сырье с к.к.=165-170 °С;

Содержание УВ, % об.	Сырье	Продукт
Парафины	50	35
Олефины	0	0
Нафтены	40	10
Ароматика	10	55

## Химический состав

- **Высокое содержание нафтенов:** выход риформата и водорода возрастают;



Соединения	Максимально допустимое содержание, ppm	Комментарий
Сера	1	образует сульфиды с металлами, требуется блок гидроочистки
Влага	1,5	вымывает галогены с катализатора
Азот	0,5	разрушает кислотные центры



# Основные требования, предъявляемые к промышленным катализаторам

- высокая активность;
- селективность (избирательность);
- механическая прочность;
- термостойкость;
- устойчивость к действию каталитических ядов;
- большая длительность работы;
- легкая регенерируемость;
- определенные гидродинамические характеристики;
- незначительная стоимость.

**Общая потребность в катализаторах КР в РФ - 2800 т; в год – 350 т;**  
**Средний срок службы катализатора - 8 лет (5-8 циклов регенерации);**  
**Средняя стоимость катализаторов – 2,4 млн руб/т.**



**РБ-44У**



**РБ-33У**



**РБ-44У  
марка Ш**



# Промышленные катализаторы риформинга

## Бифункциональные катализаторы

### Дегидрирующе-гидрирующая функция:

- Me VIII группы (Pt, Pd, Ni);
- Ускорение реакций:
  - Дегидрирования до ароматики;
  - Гидрирования промежуточных продуктов реакций, ведущих к образованию кокса;
- Содержание Pt не более 0,6 %, потому что:
  - Дорого (!), активность больше не возрастает;
  - Повышается чувствительность к ядам;
  - Усиливаются реакции раскрытия кольца;



### Кислотная функция:

- Оксид алюминия;
- Ускорение реакций:
  - Крекинга ;
  - Изомеризации;
- Для усиления кислотной активности вводят галогены (Cl до 2,0 %; редко, F):
  - Стабилизирует дисперсность платины – комплексы с  $(Pt + Al_2O_3)$ ;
  - Снижает скорости реакций крекинга (*важно при высоких температурах*);

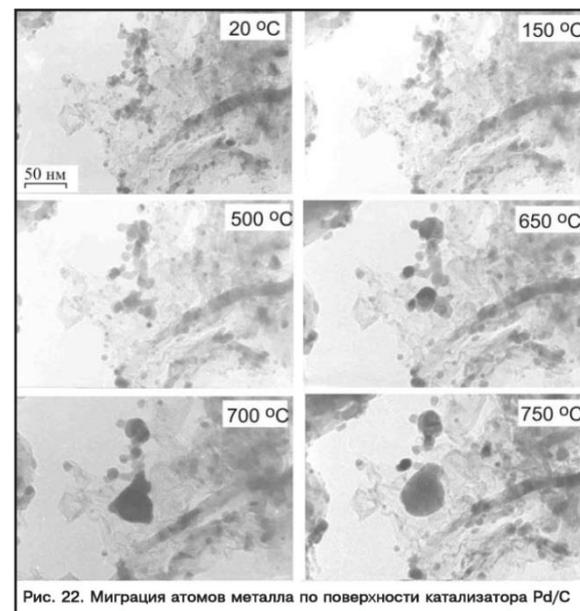


Рис. 22. Миграция атомов металла по поверхности катализатора Pd/C



# Промышленные катализаторы риформинга

## Промоторы:

1. Me VIII группы Re, Ir – кат-ры гидрогенизации и гидрогенолиза;
2. Неактивные Me, стабилизирующие дисперсность Pt – Ge, Sn, Ga, In, Cd;

*Биметаллические катализаторы* – катализаторы риформинга с двумя активными металлами, дополняющими друг друга: Pt-Re, Pt-Ir  
Кластер *Pt-Re-Re-Pt* препятствует рекристаллизации платины

## Этапы совершенствования катализаторов КР

- Алюмомолибденовый катализатор ( $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- Монометаллический алюмоплатиновый катализатор ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- Промотированный галогенами платиновый катализатор ( $\text{Pt}(\text{F})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- Биметаллический катализатор ( $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- Полиметаллический катализатор (добавки Ti, Zr).

- Снижение давления с 3,5 до 1,5-2 МПа;
- Увеличение выхода бензина на 6 %;



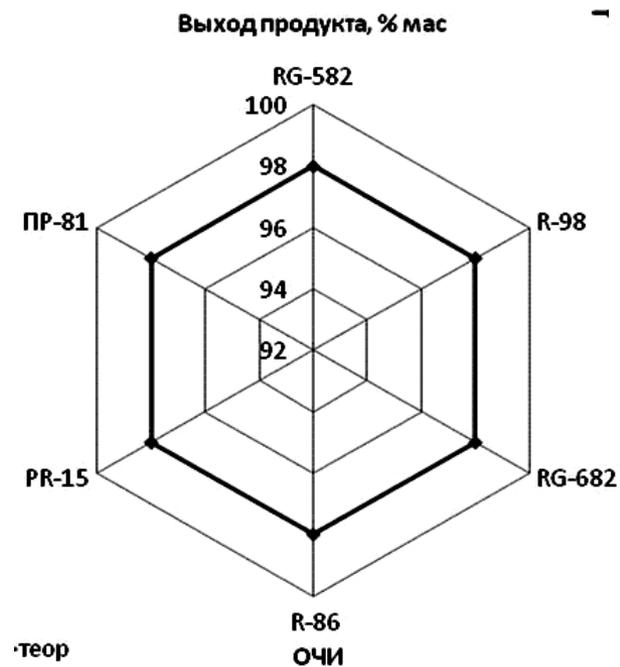
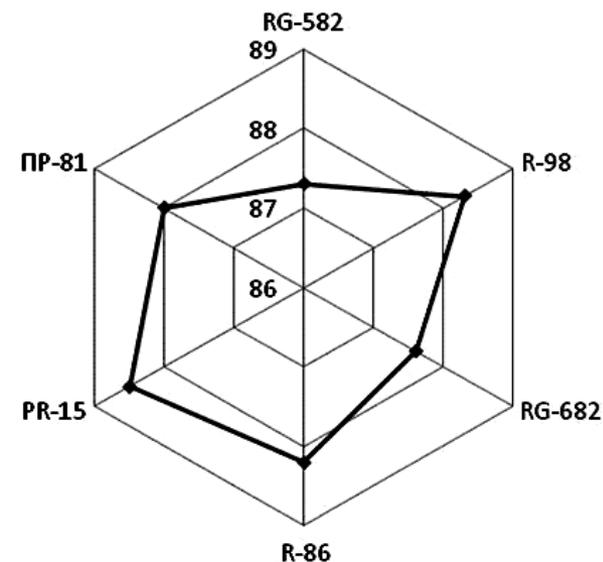
# Характеристики катализаторов риформинга

Марка	Содержание, %масс.		Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Диаметр (мм) и вид гранул
	платины	других металлов		
АП-64	0,60-0,64	–	580-680	2,6-3,0
КР-104А	0,36	Cd <sub>0,25</sub> +Re <sub>0 2</sub>	640	2,8 экструдат
КР-200	0,26	Re 0,42; Cl	660	1,8 (2,8) экструдат
ШПР-2А	0,38	Sn 0,25	700	1,5-1,8 шарик
ШПР-2Б	0,60	Sn 0,40	700	1,5-1,8 шарик
РБ-22У	0,22	Re 0,44; Cl	720	1,9 экструдат
РБ-44У	0,26	Re 0,40	780	1,6 экструдат
ПР-50	0,36	Re 0,30	670	2,8 экструдат
ПР-71	0,23	Re 0,35; Zr 0,30; Cl	680	2,8 экструдат
REF-23М	0,30	Re 0,30; Ti 0,08-0,10; Zr 4,0-5,0; Cl 1,35	650	1,2±0,2 экструдат
REF-24	0,50	Re 0,01-0,02; Ti 0,08-0,10; F 0,32	650	1,8±0,2 – 2,8±0,2 экструдат
RG-482	0,30	Re 0,30; Cl	590	–
RG-682	0,30	Re 0,44; Cl	670	–
R-56	0,25	Re 0,40; Cl	840	–
R-98	0,25	Re 0,25	720	–
RU-125	0,25	Re 0,40	660	1,2-1,6 экструдат
RU-130	0,30	Re 0,30	660	1,2-1,6 экструдат



# Современные марки Pt-Re контактов

Установка	Катализаторы	Производитель
Л-35-11/1000	R-98	UOP
Л-35-11/300	ПР-71	ЗАО «Промкатализ» (ИППУ)
ЛЧ-35-11/1000	RG-582	Axens
Л-35-6/300	RG-682	Axens
Л-35-11/300		
Л-35-11/450К	PR-9	Criterion
Л-35-11/1000	PR-15	Criterion
Л-35-6/300	R-86	UOP
Новые разработки	PR-30	Criterion
	ПР-81	АЗК и ОС (ИППУ)



теор

R-86  
ОЧИ



# Эксплуатация катализаторов риформинга

## Основные критерии сравнения катализаторов:

- ОСПС, ч<sup>-1</sup>;
- Выход риформата;
- ОЧ продукта (КР<sub>б</sub>) или выход ароматики (КР<sub>а</sub>);
- Содержание легких фракций в риформате;
- Выход и состав газа;
- Срок службы катализатора;

Марка катализатора	Установка	Выход продукта, % масс.		ОЧИ		Номер цикла	Производитель
		теор	практ	теор	практ		
PR-9	Л-35-11/450К	87,0	87,0	98,0	95,0	7	Criterion
PR-15	Л-35-11/1000	88,5	87,0	98,0	94,3	3	Criterion
R-98	Л-35-11/1000	88,3	82,0	98,0	95,0	3	UOP
RG-582	ЛЧ-35-11/1000	87,3	86,0	98,0	96,0	9	Axens
RG-682	Л-35-11/300	87,6	84,0	98,0	95,0	5	Axens
ПР-71	Л-35-11/300	87,0	87,0	98,0	96,0	1	ЗАО «Промкатализ» (ИППУ)



# Иерархическая структура процессов дезактивации катализатора

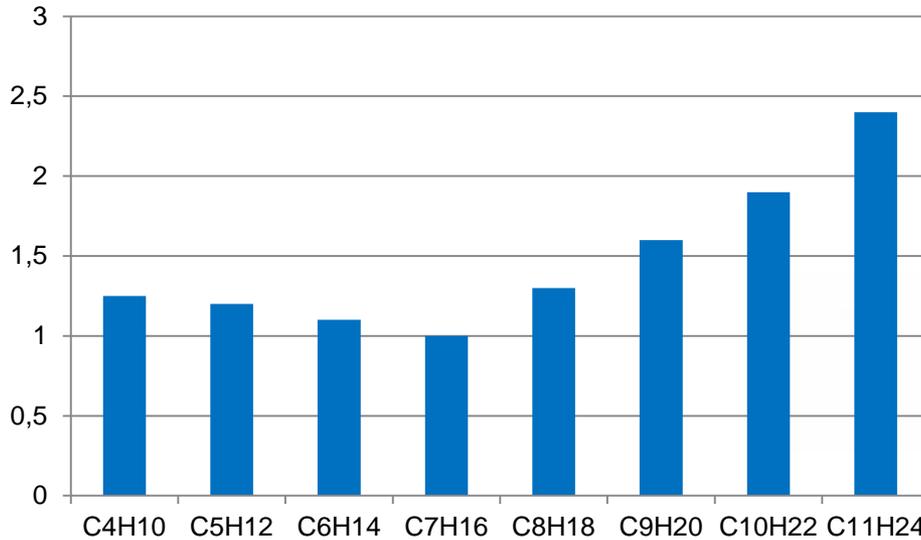




# Катализатор и кокс

## Скорости образования кокса по группам УВ:

### - Парафины (относительные скорости)



1. Платина отвечает за активацию водорода и насыщение коксогенных структур.
2. Скорость образования кокса обратно пропорциональна давлению водорода.
3. Минимальная концентрация платины – такая, чтобы поверхность была в «чистом» виде, без кокса.

- Ароматика – скорость непрерывно возрастает с ростом ММ;
- Нафтены (относительные скорости)

Циклогексан	Метилциклогексан	Циклопентан	Метилциклопентан
1	1,1	1,5	1,7



## Блокировка поверхности катализаторов

Блокировка – отложение на поверхности катализатора различных веществ – выключение активных участков поверхности, например, блокировка устья поры закрывает для исходного сырья всю пору.

Критическое содержание, как правило, - 5-20 %

Так же, как и каталитические яды, поверхность блокируют:

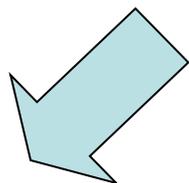
-Примеси, присутствующие в исходных реагентах (например, металлы, образующиеся из металлоорганических соединений – V, Ni, Fe, Co – катализируют образование C волокнистой структуры );

-Продукты побочных реакций на поверхности (например, кокс – высокоуглеродистые органические соединения);

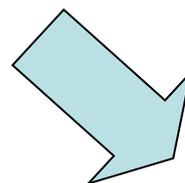
**Условия: восстановительная атмосфера и повышенная температура.**



## Пути образования кокса



Пиролиз реагентов в газовой фазе, отложение продуктов пиролиза на поверхности (высокая  $T$ )



Побочные каталитические реакции на поверхности (низкая  $T$ )

**Состав кокса –  $\text{C}\text{H}_{0,4}\text{-C}\text{H}_1$**



## Пути образования кокса

Реакции дегидрирования и конденсации

алканы → олефины → диены → ароматика → кокс.

**Способность к коксообразованию определяется:**

- Высокой адсорбционной способностью УВ;
- С кислотной активностью УВ.

**Прочие факторы:**

- Температура;
- Фаза сырья;
- Пористая структура катализатора;
- Содержание водорода.



# Блокировка поверхности катализаторов

## Предотвращение коксообразования:

- Введение в состав катализатора специальных добавок (церий, литий, калий);
- Проведение процесса в избытке водорода (смещение ТМД-равновесия реакций конденсации)

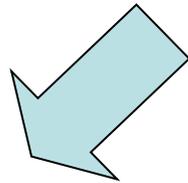
## Выжигание кокса:

- Жесткое В. кислородом;
- Мягкое В. углекислым газом или паром.

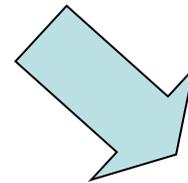


# Регенерация катализаторов

**Восстановление активности, когда дальнейшая эксплуатация катализатора экономически невыгодна.**



Запуск смеси специального состава в тот же реактор



Выгрузка и регенерация в другом реакторе



# Регенерация катализаторов

## В случае обратимого отравления:

**Удаление яда из исходного сырья, замена сырья – например, Ni, отравленный кислородсодержащими соединениями, восстанавливают водородом**

**Катализатор крекинга, покрытый коксом, нагревают в окислительной атмосфере – кокс сгорает, однако, процесс сопровождается высокой T**



# Регенерация катализаторов

**В случае необратимого отравления:**

**Выгрузка и извлечение активного компонента –  
например, благородных металлов, или в случае  
осаждения металлических ядов**



# Регенерация катализаторов

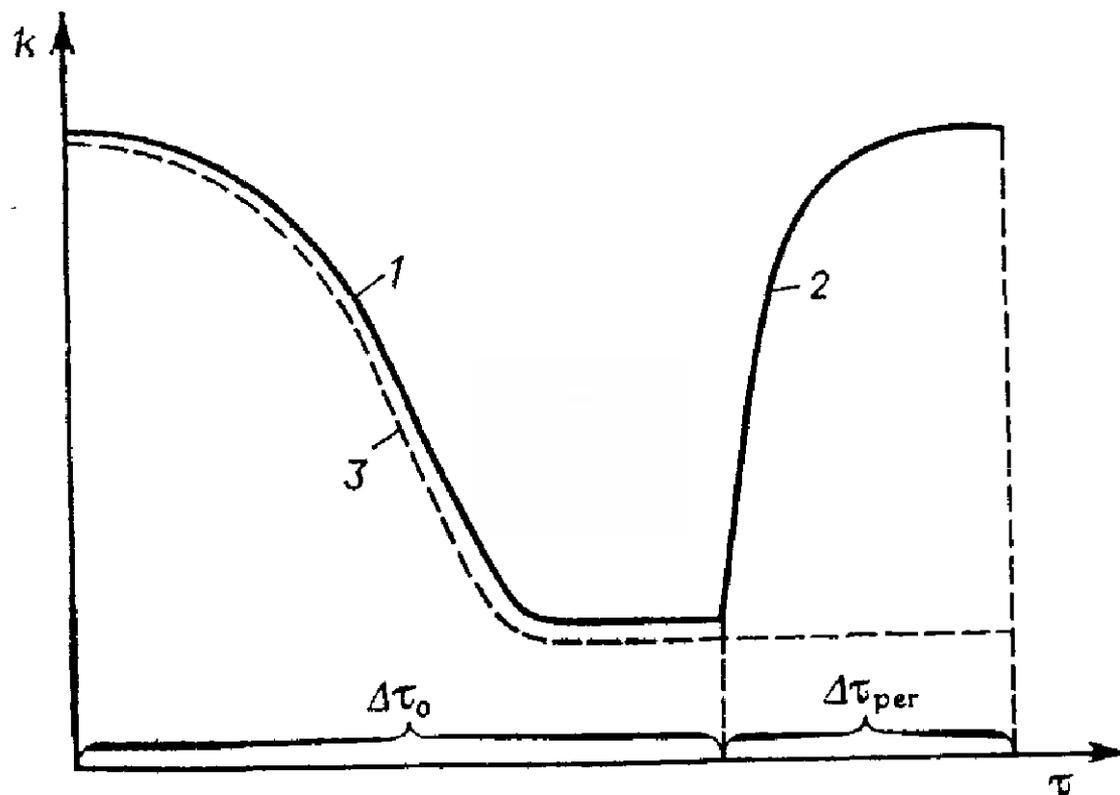


Рис. 2.26. Изменение константы скорости реакции во времени:

1 — при обратимом отравлении; 2 — при восстановлении активности (поступает без яда); 3 — при необратимом отравлении;  $\Delta\tau_0$  — период отравления,  $\Delta\tau_{\text{рег}}$  — период регенерации активности

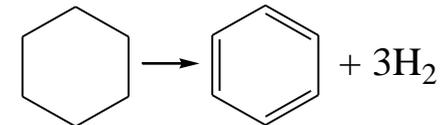


# Управление процессом

**Тепловой эффект** –  $-(250-630)$  кДж/кг; поэтому катализатор размещают в нескольких реакторах с промежуточным подогревом в печи;

**Распределение катализатора по реакторам:** как правило, 1 : (2-3) : (4-6), при этом времена контакта в каждом реакторе различны; чем больше П в сырье, тем больше катализатора в последних реакторах;

**Изменение температуры по реакторам:** температура повышается, чтобы снизить роль реакций гидрокрекинга в первых реакторах;



**Давление (в т.ч. парциальное давление  $H_2$ ) 1,8-2,0 МПа:**

- *Высокое* – уменьшается закоксовывание и чувствительность катализатора к ядам; усиливаются реакции гидрокрекинга – уменьшается выход  $H_2$ , увеличивается выход газов;
- *Низкое* – повышается термодинамически возможный выход УВ; повышается селективность процесса; резко повышается закоксовывание катализатора;

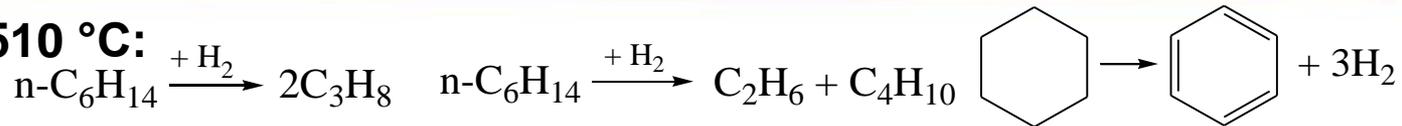
	АП-64	Биметал. кат-р
Давление, МПа	3,5	1,5
Начальная температура процесса, °С	490	470
Выход катализата, отн. ед.	1	1,09
Выход $H_2$ , отн. ед.	1	1,01
Концентрация $H_2$ в ВСГ, отн. ед.	1	1,11



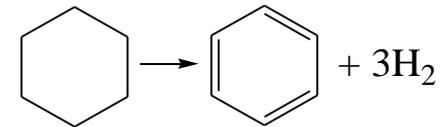
# Управление процессом

**Температура 490-510 °С:**

- *Высокая*



- Уменьшается: выход стабильного катализата и содержание  $H_2$  в ВСГ;
- Увеличивается: содержание ароматики в катализате + ОЧ; скорость коксообразования; выход легких алканов;
- *Низкая* – низкие скорости процессов: высокий выход катализата, но малое содержание ароматики и низкое ОЧ, но и скорость образования кокса минимальная;



**Объемная скорость подачи сырья 1,3-2,0 ч<sup>-1</sup>:**

- Повышение ОСПС снижает время контакта, в целом протекают только *быстрые реакции*: низкая степень конверсии сырья в ароматику; выход катализата высокий, но ОЧ низкое; образуется меньше водорода;

**Циркуляция ВСГ 900-1500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (6-10 моль/моль):**

- *Нижний предел* – минимально необходимый объем для достижения  $p_{H_2}$  и подавления коксообразования;
- *Верхний предел* – мощность компрессорного оборудования и термодинамический выход продуктов;
- Содержание  $H_2$  в ВСГ, как правило, не менее 90 %;



# Промышленные установки

Установка	Катализатор	ОЧИ	Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч	Давление в реакторах, МПа	Выход, мас. %
ЛЧ-35-11/1000	RG-492, 582	96...98	140...170	1,40	89
С-200, Petrofac	RG-582	94	30	2,20	85
Л-35-6/300	RG-682	95...97	60...65	1,60	80...82
Л-35-8/300	RG-682	95...97	60...65	1,50	80...82
Л-35-11/1000	RG-682	94...95	140...170	2,50	81...82
ЛГ-35-11/300	RG-682	96,5	60...65	1,80	81...82
ЛЧ-35-11/600	RG-682	96	100...120	2,50	81...82
ЛЧ-35-11/1000	ПР-71	98	140	1,35	86
Л-35-8/300	RU-125	97	60...65	2,53	84...86
ЛК-6У	R-98	95...96	140...170	2,30	86...88
Л-35-11/450К	PR-9	95	60...65	1,60	87
Л-35-11/1000	РБ-33У, 44У	95...96	140...170	2,00	86...88



## Варианты технологического оформления процесса

- Полурегенеративный (стационарный слой катализатора);
- Непрерывный (движущийся слой катализатора);
- Циклический (резервный реактор);

## Основные блоки установки:

- Блок гидроочистки сырья;
- Нагревательно-реакторный блок;
- Блок сепарации продуктовой смеси (+компримирование  $H_2$ );
- Блок стабилизации риформата;

## Наиболее распространенный вариант – со стационарным слоем катализатора:

### Технологические условия процесса:

- Температура в реакторах:
  - Вход - 490-520 °С (к концу цикла – 530-560 °С);
  - Выход – 470-500 °С;
- Давление – 1,5-2,0 МПа;
- Объемная скорость подачи сырья - 1,3-2,0 ч<sup>-1</sup>;
- Кратность циркуляции ВСГ - 900-1500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (6-10 моль/моль).
- Распределение катализатора по реакторам – 1 : 2 : 4.



# Принципиальная схема установки

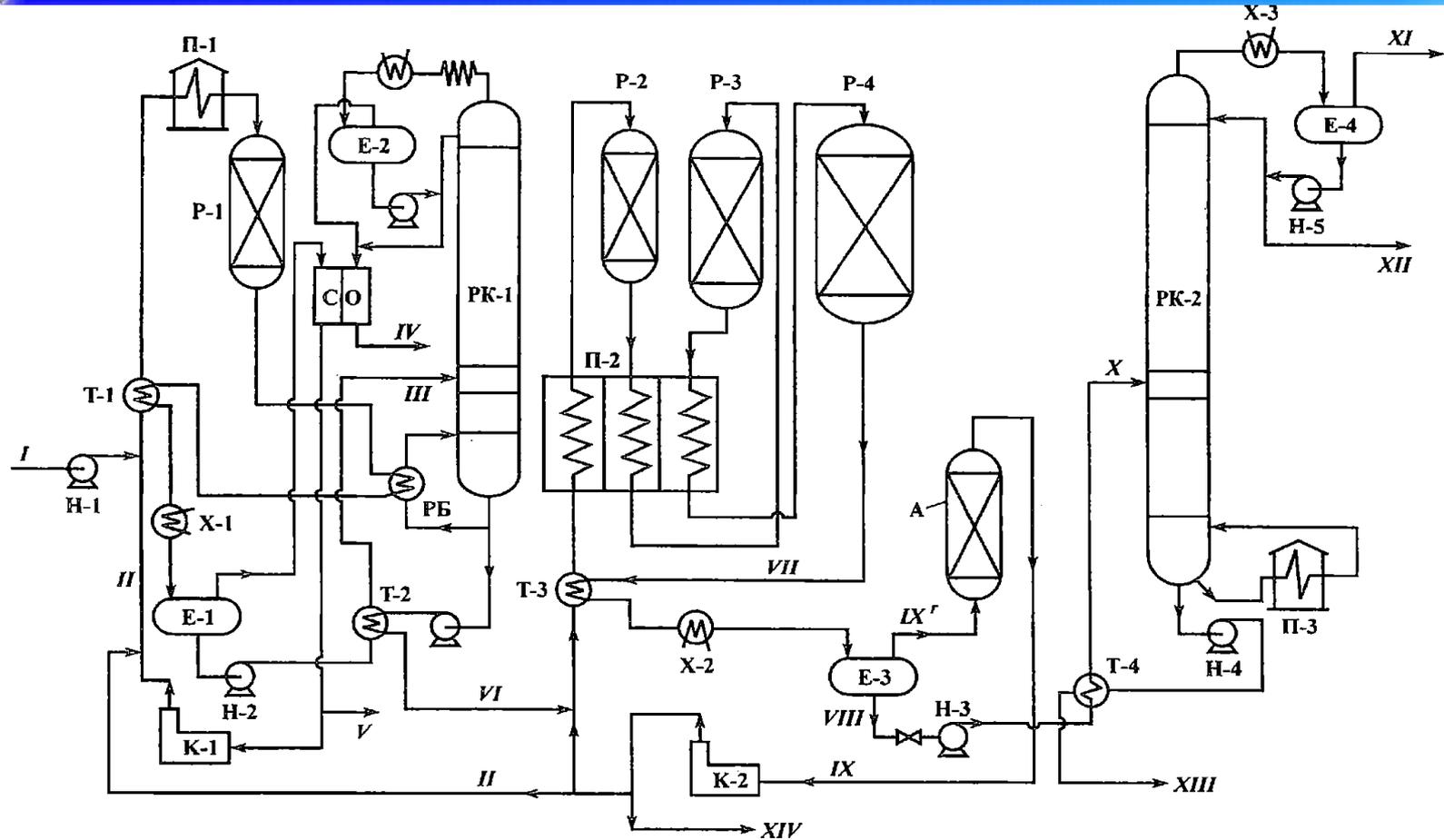


Рис. 4.9. Принципиальная схема установки каталитического риформинга для получения высокооктанового бензина на стационарном катализаторе:

P-1 – реактор гидроочистки; P-2, -3, -4 – реакторы риформинга; П-1, -2, -3 – трубчатые печи; РК-1, -2 – ректификационные колонны; А – адсорбер; CO – секция очистки газов; E-1, -3 – сепараторы высокого давления; E-2, -4 – сепарационные емкости колонн; Т – теплообменники; X – холодильники; Н – насосы; К-1, -2 – компрессоры;

п о т о к и: I – бензин 85–180 °С; II – ВСГ; III – гидроочищенный катализат; IV, XI – углеводородные газы; V – отдув ВСГ; VI – гидроочищенный бензин на риформинг; VII – риформированный катализат; VIII – жидкая фаза; IX – ВСГ на очистку; X – нестабильный катализат риформинга; XII – сжиженный газ; XIII – стабильный высокооктановый бензин; XIV – товарный ВСГ



# Установки со стационарным слоем катализатора

## Влияние температуры на показатели процесса

Температура ввода сырья, °С	490-520	
ИОЧ бензина	97	
Среднее давление в реакторах	2,6	
Продолжительность цикла работы катализатора, мес.	12	
Выход, % мас.		
	H <sub>2</sub>	1,6
	C <sub>5</sub> и выше	78,6

### Установка со стационарным слоем катализатора - наиболее часто используемая:

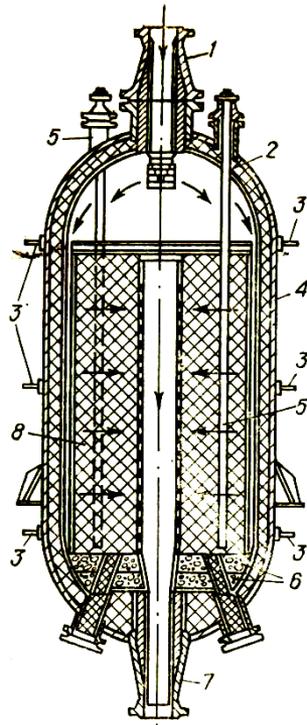
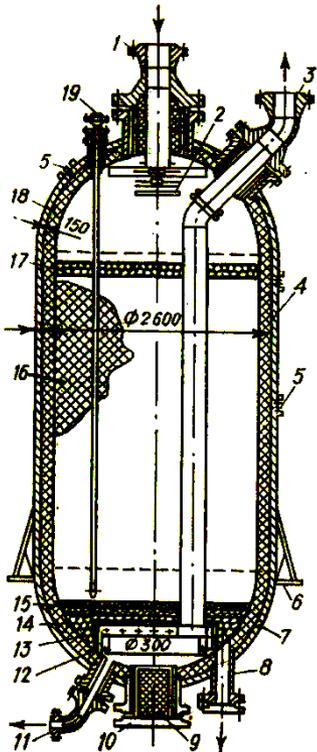
- в России мощности установок – 300, 600, 1000 тыс. т/год;
- в мире мощности установок (*Chevron, UOP*) – 1,0-2,0 (до 2,7) млн. т/ год.

### Типовой баланс процесса риформинга (% мас.)

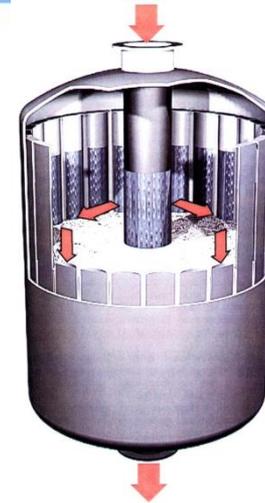
Поступило:	сырье (85-180 °С)	100
Получено:		
	Углеводородный газ	7,4
	Газ стабилизации	4,5
	Катализат	82,3
	ВСГ	5,8
	в т.ч. водород	1,3
	<b>ИТОГО:</b>	<b>100,0</b>



# Конструкция реактора со стационарным слоем



А. Реактор с радиальным вводом сырья от периферии к центру



Б. Реактор с радиальным вводом сырья от центра к периферии

## 1. Реактор с аксиальным вводом газосырьевой смеси

1 – штуцер ввода сырья; 2 – распределитель; 3 – штуцер вывода продуктов реакции; 4 – корпус; 5 – наружная термопара; 6 – опорное кольцо; 7 – днище; 8 – люк для выгрузки катализатора; 9 – легкий шамот; 10 – люк; 11 – штуцер для эжекции газов; 12 – опорная решетка; 13, 15, 17 - фарфоровые шарики; 16 – неподвижный зернистый слой катализатора; 18 – футеровка; 19 – штуцер для термопары.

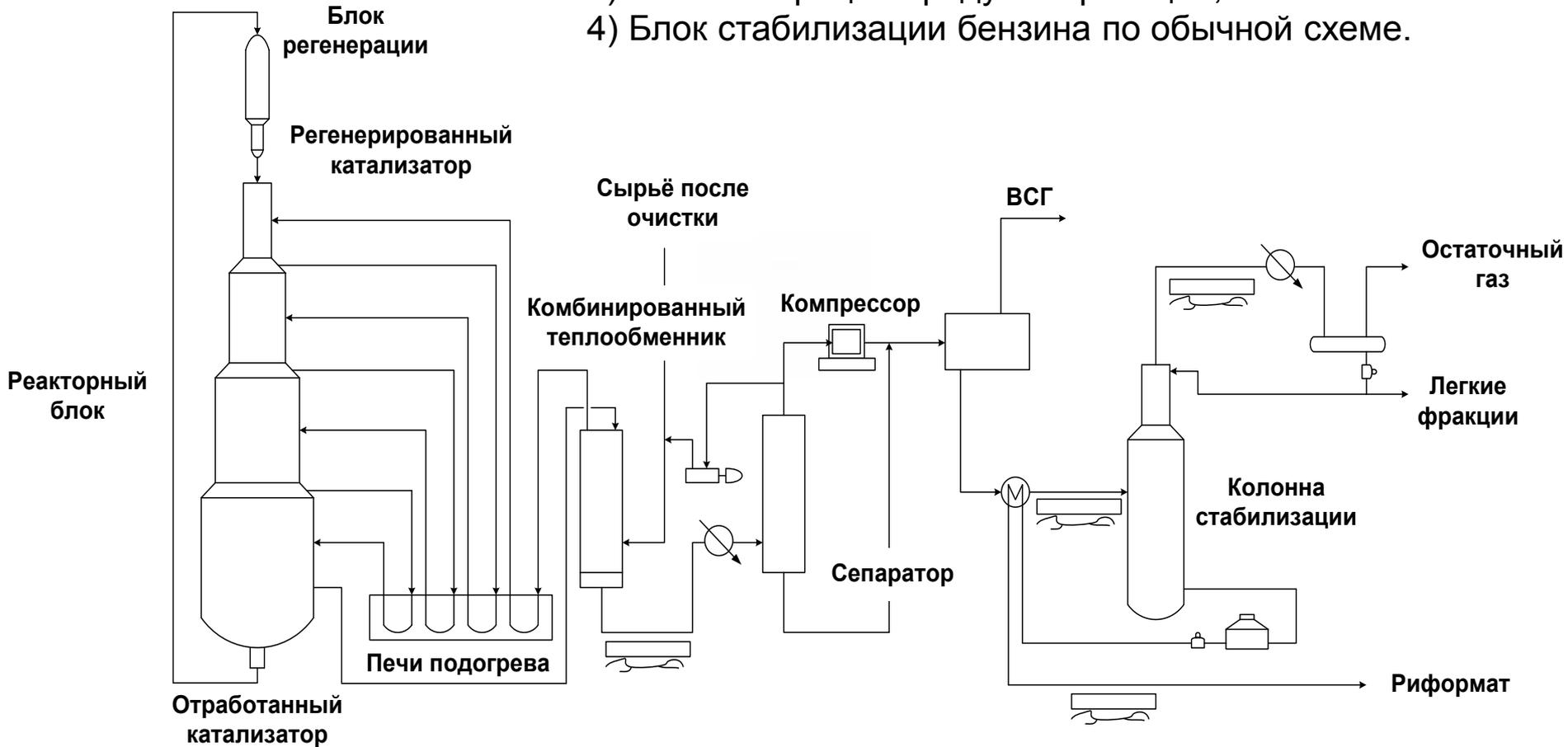
## 2. Реактор с радиальным вводом газосырьевой смеси

1 – штуцер ввода сырья; 2 – футеровка; 3 – поверхностные термопары; 4 – корпус; 5 – многозонная термопара; 6 – фарфоровые шарики; 7 – штуцер ввода продуктов реакции; 8 – неподвижный зернистый слой катализатора.



# Технологическая схема каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора

- 1) Реакторный блок,
- 2) Регенераторный блок,
- 3) Блок сепарации продуктов реакции;
- 4) Блок стабилизации бензина по обычной схеме.





# Технологическая схема каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора

## Катриформинг с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией (*UOP, IFP*):

- Давление - 0,35-0,5 (до 1,2) МПа;
- Температура - 480-535 °С;
- Объемная скорость подачи сырья - 2,0-2,1 ч<sup>-1</sup>;
- Кратность циркуляции ВСГ – 1-2 моль/моль (800-900 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>);
- Выход риформата - 86-92 % мас.;
- Октановое число (ИМ) 98-105;
- Шариковый катализатор, диам. 1,6 мм (*UOP CCR Platforming™ Process*);
- Содержание ароматики в продукте – 55-58 об. %;

## Регенератор:

- 3 технологические зоны:
  - 1) выжиг кокса при  $C_{O_2} > 1$  % мол.;
  - 2) выжиг кокса при  $C_{O_2} = 10-20$  % мол. и подаче хлорорганики;
  - 3) прокаливание в токе сухого воздуха;



# Технологическая схема каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора

Типовой баланс процесса риформинга с движущимся слоем катализатора (% мас.)

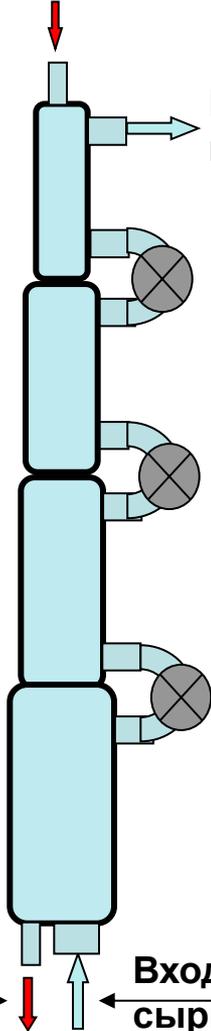
	ИОЧ 100	ИОЧ 102
Поступило: сырье (85-180 °С)	100	100
Получено:		
Водород	3,1	3,2
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	3,2	3,7
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	6,9	7,8
Катализат	86,8	85,3
<b>ИТОГО:</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>



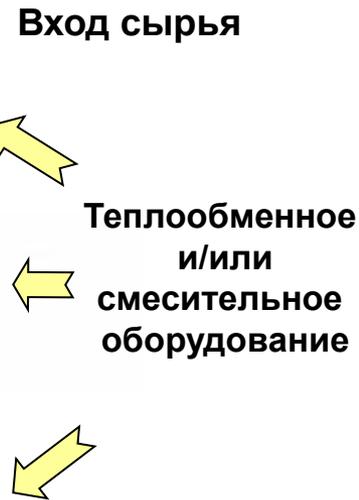
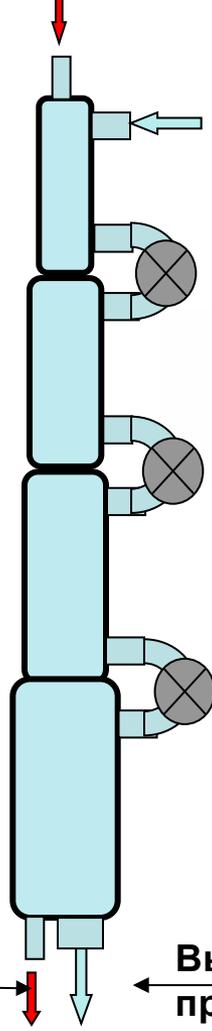
# Реактор с движущимся слоем

## А) Встречное движение    Б) Попутное движение

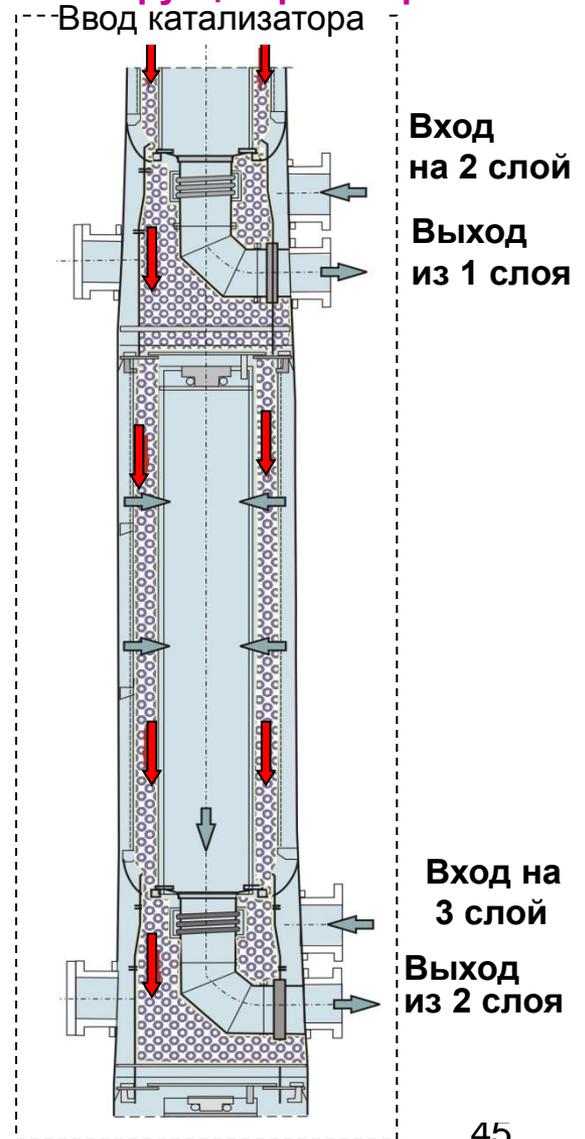
Ввод катализатора



Ввод катализатора



## Конструкция реактора





## Реактор с движущимся слоем



Диаметр – 2,4 м; Высота – 39 м; толщина стали – 30 мм; вес – 100 т.



Регенератор



# Расчёт качества продуктов переработки фр. 85-180 °С по различным технологиям

Показатели	Риформинг со стационарным слоем	Изомеризация C <sub>7</sub> + риформинг C <sub>8+</sub>	Риформинг CCR (непрерывный)
ИОЧ	95-97	95-97	100-102
Выход C <sub>5+</sub> , % мас.	86-88	86-88	88-90
Выход H <sub>2</sub> , % мас.	2,3-2,5	1,8-2,2	3,2-3,6
Содержание ароматики, % мас.	63-67	53-55	70-75
Бензол, % мас	1,0-1,5	< 0,5	0,8-1,2
Длительность цикла, мес.	12-24	12-24	не менее 24
Октанотонны	8170-8540	8170-8540	8800-9180

Условия: сырье – фракция 85-180 °С, П/Н/А – 60/30/10 % мас., P = 1,5 (0,5 для CCR) МПа, ОСПС = 1,5 ч<sup>-1</sup>



# Пути повышения эффективности процесса каталитического риформинга бензинов

- Применение более эффективных катализаторов для снижения выхода продуктов крекинга;
- Усовершенствования технологии (путём строительства новых установок или реконструкцией существующих);
- Сокращение энергозатрат на производство (повышение КПД печей на установке и эффективности работы теплообменников);