# Вступ

Рушійною силою світової нафтопереробної промисловості є споживання автомобільних палив і вимоги специфікацій на їхню якість. Палива на нафтовій основі й у майбутні роки будуть відігравати провідну роль у задоволенні енергетичних потреб миру. Більшість фахівців думають, що поставки нафти обмежені, і в майбутньому на нафтовому ринку може складеться напружена ситуація.

Прагнення світової громадськості до екологічно нешкідливих палив змушує нафтопереробників інвестувати в технології перетворення нафти усе більше погіршеної якості у високоякісні моторні палива. На зміну кон'юнктури енергетичного ринку впливають багато факторів; основними з них є споживання нафти й очікуваний попит на нафтопродукти до 2010р. Конфігурація світової нафтопереробної промисловості визначається попитом на нафтопродукти. У минулі 5 років був відзначений приріст потужності риформінгу, гідрокрекінгу, збільшувалися потужності каталітичного крекінгу, а внаслідок і вторинної перегонки, хоча й уповільнених темпах. У даній ситуації все більшу роль буде грати розвиток й удосконалювання процесів вторинної перегонки нафти. Дані процеси необхідні для збільшення виходу світлих продуктів, глибини переробки, а також для вироблення сировини нафтохімічних виробництв.

У цей час необхідно сформулювати подальший розвиток стратегії по деталізації програми розвитку нафтопереробки для наступної модернізації діючих заводів і будівництва нових, орієнтованих в основному на задоволення внутрішньої потреби в нафтопродуктах.

В Україні поглиблення переробки нафти повинне починатися з модернізації технологічно відсталих головних установок первинної перегонки нафти, що дозволить без істотних витрат збільшити вихід бензину та дизельного палива за рахунок підвищення існуючого рівня відбору світлих нафтопродуктів - 90-92% до світового рівня - 98%, а також розширити ресурси сировини для вторинних углубляющих таких як забезпечення одержання, що каталитический крекінг і риформінг для, базових компонентів високооктанових бензинів, що в сполученні з екстракцією, ректифікацією й іншими методами поділу вуглеводнів забезпечить одержання бензолу, толуолу й ксилолів.

У схемі сучасних нафтопереробних заводів каталітичний риформінг служить також джерелом водню, використовуваного для гідроочищення бензинів, реактивних і дизельних палив. Так, водню, одержуваного при каталітичному риформінгу 1 т прямогонного бензину, досить для гідроочищення відповідної кількості сировини риформінгу й приблизно 2 т керосино-дизельных фракцій.

Побічні продукти каталітичного риформінгу - паливний газ, що складається в основному з метану й этана, а також зріджений газ - пропан-бутанова фракція.

За кордоном риформінг також є одним із провідних процесів афтопереробки по виробництву високооктанових компонентів авто бензинів. Частка процесу риформінгу в обсязі переробки нафти на НПЗ миру становить у середньому 14 %. Товарні бензини, що випускають у США, містять у середньому 35 % риформату, у країнах Західної Європи - близько 50 %. [9]

Прямогонні бензинові фракції, зміст яких у нафті становить звичайно 15 - 20% (мас.), мають через свій хімічний склад низьку детонаційну стійкість. Продукт же процесу - риформат має високу детонаційну стійкість у результаті протікання цілого ряду хімічних реакцій, які приводять до зміни його хімічного складу. Таким чином, з ресурсної точки зору головним питанням є переробка прямогоних бензинів.

# 1 Аналітичний огляд

## 1.1 Огляд науково-технічної літератури

США, Японія та РФ є найбільшими країнами світу(малюнок 1.1) за потужностями каталітичного реформування [1-3]. Доля каталітичного реформування щодо обсягу первинної переробки нафти в РФ найменша, а в США найвища становить 11,3% і поступається провідним країнам світу [4-8].

|  |  |
| --- | --- |
| а | б |
| Рисунок 1.1 – Потужності первинної переробки нафти (а) та долі риформінгу від об'єму переробленої нафти (б) | |

Слід зазначити, що в Японії і США переробляють в основному легкі нафти з великим потенціалом бензинових фракцій [1]. Крім того, після відповідної підготовки використовуються не тільки прямогонні бензинові фракції, а й бензини глибокої переробки нафти.

Технологічні різновиди процесу каталітичного риформінгу поділяються за способом проведення регенерації каталізатора [9]. Переважна більшість установок використовують три технології: зі стаціонарним шаром каталізатора, процеси (полурегенератівний) з циклічної і з безперервною регенерацією каталізатора. Найбільша кількість установок (близько 1000 з 1500) працює за схемою з періодичної регенерацією. Параметри роботи таких установок наступні: тиск 1,5-2,5 МПа, температура 480-530°С, вихід риформата 80-88%, октанове число 95-98, межрегенераційний цикл - до 3 років [10-15].

Циклічний тип технології застосовується, в основному, на заводах США і характеризується жорсткими умовами проведення процесу: тиск 1-2 МПа, температура 510-550 ° С, октанове число 95-103, межрегенераційний цикл - до 40 діб. Недоліком є висока вибухонебезпечність [16].

Технологія з безперервною регенерацією є найбільш прогресивною, оскільки процес проводиться при вигідних термодинамічних умовах (температура 550°С, тиск 0,4-0,9 МПа) з напрацюванням риформата з октановим числом 100-102 без зупинок на регенерацію [17-20].

У таблиці 1.1 наведені основні різновиди процесу риформінгу та Власники Ліцензії.

У Росії в даний час експлуатується сім установок з безперервною регенерацією. Прогнозована сумарна потужність установок з безперервною регенерацією до 2015 року складе лише 30% від усіх потужностей процесу риформінгу [21].

Таблиця 1.1 - Процеси каталітичного риформінгу

|  |  |
| --- | --- |
| Процес | Ліцензіар |
| Платформінг (напіврегенеративний) | UOP |
| Синклер-Бейкер (напіврегенеративний) | Sinclair-Baker |
| Гудриформінг (напіврегенеративний) | Houdry |
| Ультраформінг (з періодичною регенерацією) | Exxon |
| Пауерформінг  (з періодичною регенерацією) | IFP (Французський інститут нафти) |
| Каталітичний риформінг  (з періодичною регенерацією) | IFP |
| Магнаформінг  (з періодичною регенерацією) | Atlantic Richfield |
| Ренійформінг (напіврегенеративний) | Chevron |
| Платформінг (з безперервною регенерацією) | UOP |
| Каталітичний риформінг  (з безперервною регенерацією) | IFP |
| Аротайзінг (з безперервною регенерацією) | IFP |

Будівництво установок з безперервною регенерацією вимагає великих капітальних витрат, які становлять приблизно 70-90 млн. дол. [22], тому вдосконалення процесу риформінгу, в основному, визначається модернізацією існуючих установок з пріоритетним вибором високоефективних каталізаторів і вибором оптимальних технологічних режимів [23].

Частка каталітичного риформінга щодо обсягу первинної переробки нафти в Україні становить 11% й поступається провідним країнам миру. Слід зазначити, що на заводах США й деяких інших країн переробляються легкі нафти, експортовані із країн Близького Сходу. Крім того, на установках риформінга як сировина використаються не тільки прямогоні бензини, але й бензини гідрокрекінгу, каталітичного крекінгу, коксування (після відповідної підготовки). Тому частка потужностей каталітичного риформінга перевищує середньосвітову й становить 13-19% від потужностей первинної переробки нафти.

У той же час збільшення потужностей каталітичного риформінгу не є самоціллю - обсяг продукції риформінга повинен відповідати кількості бензинової фракції, отриманої з нафти. Для більш ефективної реалізації виробничих потужностей риформінга як сировина корисно використати бензини вторинного походження (після відповідної підготовки), а застарілі установки переводити на процес ізомеризації легких фракцій (н-бутана, пентан-гексановой фракції). На жаль, в Украине данне решение не знаходить застосування через недосконалість технологічних схем переробки нафти на більшості заводів.

Технологічне оформлення процесу каталітичного риформінга визначається режимом проведення регенерації каталізатора. Переважна більшість установок риформінга у світі (1500) реалізує три типи технологій: з періодичною регенерацією, циклічний тип і з безперервною регенерацією каталізатора. Найбільша кількість установок (1000) працює за технологією з періодичною регенерацією каталізатора. Так, платформінг фірми UOP (США) ліцензований приблизно на 600 установках, магнаформінг фірми "Енгельгард" (США) здійснюється більш, ніж на 150 установках, процес ренийформінг фірми "Шеврон" (США) використається більш, ніж на 70 установках, нарешті, технологія Французького інституту нафти (фірма "Ак-сенс") ліцензована на 50 установках миру. У СРСР Державний проектний інститут "Ленги-пронефтехим" спроектував близько 100 установок риформінга з періодичною регенерацією каталізатора.

Параметри роботи установок риформінга, що реалізують технологію з періодичною регенерацією каталізатора, що випливають: тиск від 1,3 до 3,0 МПа, температура від 480 до 530 °С, вихід риформата від 80 до 88% (мас), межрегенерационный цикл роботи каталізатора рік і більше. Октанове число виробленого бензину коливається від 94 до 98 (дослідницький метод, ДМ).

Другий тип технології - циклічний - застосовується в основному на заводах США й характеризується більше жорсткими умовами проведення процесу (тиск 0,9-2,1 МПа, температура 505-550 °С) і, як наслідок, невеликими межрегенераційними циклами (від 5 до 40 сут). Октанове число риформата - від 95 до 103 (ДМ). Каталізатор до повного відпрацювання може витримувати до 600 циклів регенерації. До циклічного варіанта ставляться пауерформінг фірми "Ексон" (США) (близько 100 установок) і ультраформінг фірми "Амоко Ойл До" (США) (150 установок). Серйозним недоліком цієї технології є підвищена складність перемикання потоків великих обсягів, а отже, висока вибухонебезпечність. Циклічна технологія була реалізована в 1950-60-і роки; остання установка даного типу побудована в 1976 році.

Третій тип технології каталітичного риформінга являє собою процес із безперервною регенерацією каталізатора. Ця технологія найбільш прогресивна, вона дозволяє здійснювати процес у кращих термодинамічних умовах (тиск 0,35- 0,9 МПа, температура до 550 °С) з наробітком риформата з октановим числом 100-102 (ДМ) без зупинки на регенерацію (міжремонтний пробіг установок досягає три роки). Перша установка, що реалізувала цю технологію, була запущена по ліцензії фірми UOP в 1971 році, в 1983 році експлуатувалося 35 установок, а в 2003 році - 173 установки (у тому числі з робочим тиском 0,35 МПа - 45 установок). Крім того, 64 установки працюють по ліцензії фірми "Аксенс". Установки з безперервною регенерацією каталізатора є кращим варіантом при будівництві нових потужностей каталітичного риформінга, особливо з метою одержання ароматичних вуглеводнів.

В останні роки на закордонних нафтопереробних підприємствах проводиться модернізація установок риформінга з періодичною регенерацією каталізатора, спрямована на жорсткість технологічного режиму (зниження тиску) з метою одержання високооктанового компонента бензину з октановим числом 98-100 (ДМ). Це пов'язане з підвищенням екологічних вимог до якості бензинів, які диктують відмову від використання канцерогенного тетраэтилсвинцю й зниження змісту бензолу до 1%, а в цілому ароматичних з'єднань до 35% (у США - до 25%). Для реалізації цих вимог при збереженні наявних потужностей риформінга (або незначному їхньому збільшенні) необхідно нарощувати потужності таких процесів, як алкіліруовання, ізомеризація, гідрокрекінг, а також виробництво оксигенатів. Частка риформата в реформулированном бензині (тобто відповідним новим екологічним вимогам) у порівнянні із традиційним повинна зменшитися з 35-50% до 20-35%.

Для зниження тиску на установках з періодичною регенерацією й з метою підвищення октанового числа в процес уводяться нові високостабільні каталізатори. Крім того, для збереження необхідного межрегенерационного циклу фірма UOP рекомендує монтаж додаткового реактора зі збільшенням завантаження каталізаторів на 50% (по цьому варіанті здійснена модернізація більше 130 установок).

На деяких заводах фахівці зіштовхуються із проблемами переходом установок риформінга з нерухомим шаром каталізатора на процес із шаром, що рухається. Співробітниками Французького інституту нафти були розроблені в промисловому масштабі кілька таких процесів. Це процеси дуалформінг й октанайзінг, які передбачають зниження робочого тиску в порівнянні зі схемою риформінга з нерухомим шаром каталізатора, що дає переваги по якості продукту. При зниженні тиску зменшується крекируємість вуглеводневої сировини, що приводить до збільшення виходу продуктів риформінга. Придушуються також реакції деалкілірування, у ході яких важка "ароматика" перетворюється в бензол, що приводить до зниження змісту бензолу в продуктах риформінга. Крім того, зменшується тиск насичених парів по Рейду й, що дуже важливо, збільшується вихід водню.

Цей процес дозволяє реконструювати риформінг із нерухомим шаром каталізатора з метою одержання більш високих виходів продуктів за рахунок дообладнування реактором, що працює з безперервною регенерацією каталізатора (процес дуалформінг), що дозволить знизити жорсткість процесу в головних реакторах і збільшити термін служби каталізатора. [ ] Одна з переваг процесу - максимальне використання наявного устаткування в традиційній технологічній схемі установки. У багатьох випадках технологію дуалформінг не можна застосовувати через брак площ для необхідного устаткування. Тому розроблено інший варіант - дуалформінг плюс, що фактично можна використати на всіх діючих установках риформінга. Цей процес, так само як дуалформінг, заснований на розташуванні нового реактора й секції безперервної регенерації каталізатора після діючої напіврегенеративної секції. Процес дуалформінг плюс значно збільшує виходи продуктів риформінга й водню завдяки зменшенню тиску в реакторній секції; три старих реактори працюють при 2,0 МПа, новий реактор - при 0,5 МПа.

Октанайзинг. Цей процес дозволяє реконструювати риформінг із нерухомим шаром каталізатора з метою одержання більше високих виходів продуктів за рахунок заміни існуючої реакційної секції на нову систему з безперервною регенерацією каталізатора. Печі, теплообмінник (сировина-продукт) заміняються, додається один компресор для циркуляції водню. Робочі параметри вибирають так, щоб можна було використати рециркуляційний компресор. Використовуються наявний сировинний насос, секції поділу й стабілізації продуктів риформінга. Технологія октанайзинг дозволяє максимізувати виходи і якість продуктів. Реакторний ланцюжок заміняється повністю, однак інвестиції більше високі, чим у двох інших варіантах.

В Україні, незважаючи на введення більше м'яких екологічних вимог до якості бензину, існує потреба у риформаті з октановим числом 95 (ДМ), а в майбутньому 98-100. Таке положення справ у галузі пояснюється тим, що більшість установок будувалося в 1960-70-і роки, і згодом вони морально й фізично застаріли.

Застарілі установки необхідно реконструювати (заміна способу аксіального введення сировини в реакторах на радіальний, монтаж додаткового реактора риформинга, використання ефективного каталізатора й ін.) при невеликих витратах здатні виробляти риформат з октановим числом 95-97 (ДМ).

Таким чином, удосконалення процесу каталітичного риформінга в Україні більшою мірою визначається модернізацією існуючих установок з періодичною регенерацією каталізатора й із пріоритетним використанням сучасних вітчизняних каталізаторів.

## 1.2. Огляд патентної літератури

Сутність винаходів описана в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Патентний огляд технологій каталітичного риформінгу

| № з/п | Країни, по яких проведено пошук | Індекс патенту, класифікація | Глибина пошуку | Найменування та коротка характеристика винаходу |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | РФ | [C10G35/085](http://www.freepatent.ru/MPK/C/C10/C10G/C10G35/C10G35085) | 2007-2008 | Патент РФ 2337127 С1 способ каталитического риформинга бензиновых фракций  Автори: Лавренов Александр Валентинович (RU), Казаков Максим Олегович (RU), Дуплякин Валерий Кузьмич (RU), Лихолобов Владимир Александрович (RU)  Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской Академии Наук (ИППУ СО РАН) (RU)  публикация патента: 27.10.2008  Винахід відноситься до області нафто- і газопереробки, нафтохімії, зокрема до технологій виробництва моторних палив, і може бути використано в процесі каталітичного риформінгу бензинових фракцій для отримання високооктанового компонента зі зниженим вмістом ароматичних вуглеводнів і підвищення ефективності приготування сучасних екологічно чистих бензинів. Пропонований спосіб каталітичного риформінгу бензинових фракцій у присутності водородсодержащего газу в системі з декількох послідовно з'єднаних реакторів з платінусодержащіх каталізаторами при підвищеному тиску і температурі здійснюють в три стадії: на першій стадії проводять ароматизацію циклоалканов і алканів контактуванням вуглеводневих компонентів з алюмоплатінореніевим каталізатором при масової швидкості подачі сировини в розрахунку на масу каталізатора 4-8 годину-1 і температурі 460-480 ° С, на другій стадії проводять гідроізомеризації аренов, циклоалканов і алканів на цірконосульфатном каталізаторі, що містить платину, при масовій швидкості подачі сировини в розрахунку на масу каталізатора не менше 8 годину-1 і температурі 150-200 ° С, і на третій стадії знову проводять ароматизацію циклоалканов на алюмоплатінореніевом каталізаторі при масової швидкості подачі сировини також не менше 8 годину-1 і температурі 360-400 ° С, при цьому тиск на вході системи реакторів риформінгу становить 1,5 МПа, а водородсодержащий газ надходить на вхід системи реакторів в кількості, відповід ствующего мольному відношенню водень / сировині не менше 8. 1 табл. |
| 2 | РФ | C10G 59/02 (2006.01) C10G 35/095 (2006.01) B01J 29/50 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01) B01J 27/10 (2006.01) B01J 27/12 (2006.01) | 2011-2013 | Патент РФ 2471855 С1  Способ каталитического риформинга бензиновых фракций  Автори: Красий Борис Васильевич (RU), Козлова Елена Григорьевна (RU), Сорокин Илья Иванович (RU), Марышев Владимир Борисович (RU), Осадченко Александр Иванович (RU), Ишмурзин Айрат Вильсурович (RU), Афанасьев Евгений Павлович (RU), Дорощук Андрей Борисович (RU), Солодов Василий Александрович (RU)  Общество с ограниченной ответственностью "Газпром переработка" (RU)  Опубликовано: 10.01.2013 Бюл. № 1  Винахід стосується способу проведення процесу каталітичного риформінгу бензинових фракцій і може бути використано на підприємствах нафтопереробної, нафтохімічної та газової промисловості. Винахід стосується способу каталітичного риформінгу бензинових фракцій при підвищеній температурі і тиску в присутності платинових еріонітсодержащіх каталізаторів, здійснюваного в блоці з п'яти послідовно розташованих реакторів, в першому з яких (Форконтакторе) проводять попереднє дегидрирование циклогексанового вуглеводнів, що знаходяться в сировині, вприсутності галогенсодержащими платинового каталізатора, а в наступних з другого по п'ятий реакторах проводять процес риформінгу з поступовим збільшенням змісту еріоніта в модифікаціях каталізаторів по ходу подається сировини.  Процес риформінгу проводять в присутності каталізаторів з наступним змістом в них еріоніта щодо реакторів: у другій (по ходу сировини) і третій реактори завантажуютькаталізатори з вмістом еріоніта в орівнює 0,5-3,0% мас., а в четвертий і п'ятий реактори - з вмістом еріоніта 2,5-3,7% мас., при цьому в форконтактор завантажують платиновий каталізатор, що містить в якості галоида суміш фтору і хлору. Технічний результат: поліпшення показників процесу риформінгу - активності, селективності і стабільності. 1 табл., 2 пр. |
| 3 | США | [C10G35/04](https://patents.google.com/?q=up&q=gasoline&q=catalytic&q=point&q=boiling&q=C10G35%2f04&before=priority:19991125&scholar) | 1981-1983 | US4409092Combination process for upgrading oil products of coal, shale oil and crude oil to produce jet fuels, diesel fuels and gasoline Inventor  [Charles A. Johnson](https://patents.google.com/?inventor=Charles+A.+Johnson&scholar) [Clifford Ward](https://patents.google.com/patent/US4409092A/en?q=up&q=gasoline&q=catalytic&q=point&q=boiling&before=priority:19991125&scholar) [Howard F. Moore](https://patents.google.com/patent/US4409092A/en?q=up&q=gasoline&q=catalytic&q=point&q=boiling&before=priority:19991125&scholar) [Jr. Hettinger](https://patents.google.com/?inventor=Jr.+Hettinger&scholar)   Current Assignee Ashland Inc  Original Assignee [Ashland Inc](https://patents.google.com/?assignee=Ashland+Inc&scholar)  Priority date [1980-04-07](https://patents.google.com/patent/US4409092A/en?q=up&q=gasoline&q=catalytic&q=point&q=boiling&before=priority:19991125&scholar)  A combination process for upgrading hydrocarbon fractions obtained from raw shale oil, oil products of coal processing and select fractions of crude oils comprising sulfur, nitrogen and metal contaminants to produce jet fuel product fractions such as JP4, JP5, JP8 and other turbine-type fuel materials provided. The combination of integrated processing steps involving hydrotreating, acid extraction of basic nitrogen compounds and hydrofining thereof to produce a feed composition suitable for catalyticreforming in the absence of significant hydrocracking whereby jet fuel boiling range material is produced significantly reduces by the combination the hydrogen requirements of the process. A further significant contribution to the combination operation resides in the utilization of a catalytic cracking operation of restricted severity to particularly convert high-boiling portions of the hydrocarbon feed fractions to product boiling in the jet fuel boiling range desired before acid extraction of basic nitrogen compounds and further refining thereof as above provided by hydrotreating, reforming and hydrofining of the select product of the reforming operation. Thus, the combination operation of the invention substantially maximizes the yield of desired jet fuel products under hydrogenating conditions particularly conserving the consumption of hydrogen. |
| 4 | РФ | C10G35/095, C10G59/02 | 2002-2003 | RU 2213124  Способ получения высокооктанового бензина с низким содержанием бензола (варианты)  Автор(ы): Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н., Ростанина Е.Д., Иняева Г.В., Малова О.В.  Патентообладатель(и): Фалькевич Генрих Семёнович, Ростанин Николай Николаевич  Опубликовано: 27.09.2003  Використання: нафтохімія. Сутність: виробляють контакт сировини - бензинової фракції, википає до 200oС і містить більш як 5 мас.% Бензолу з каталізатором, що містить цеоліт групи пентасілов, в умовах освіти ароматичних вуглеводнів з аліфатичних компонентів сировини і перетворення хоча б частини бензолу і виділяють з каталізата цільової продукт. Іншим варіантом здійснення способу є каталітичний риформінг бензинового сировини з отриманням каталізата, виділення з каталізата водородсодержащего газу і виділення з отриманого нестабільного продукту риформінгу високооктанового бензину і газів стабілізації, виділення з високооктанового бензину бензинової фракції, що містить більш як 5 мас.% Бензолу і аліфатичні вуглеводні, і здійснення її контакту з каталізатором, що включає цеоліт групи пентасілов, в умовах освіти ароматичних вуглеводнів з Аліфа тичних компонентів фракції і перетворення хоча б частини бензолу, і змішання отриманого продукту з нестабільним продуктом риформінгу. Спосіб може включати також конверсію хоча б частини газів стабілізації в умовах освіти ароматичних вуглеводнів на каталізаторі, активному в реакціях дегідроціклоолігомерізаціі вуглеводнів С3-С4, і продукт, що містить ароматичні вуглеводні, змішують з нестабільним продуктом риформінгу. Технічний результат: отримання високооктанового бензину з зменшеним вмістом бензолу зі збільшенням октанового числа. 2 с. і 3 з.п. ф-ли, 2 табл., 1 іл. |

Патенти направлені на виробництво високооктанового палива та доказують перспективність процесу каталітичного риформінгу .

# 2 Обґрунтування обранного напрямку роботи

Каталітичний риформінг є одним з основних процесів нафтопереробної та нафтохімічної промисловості. З його допомогою вдається отримувати високоароматизовані бензинові фракції, які використовуються в якості високооктанових компонентів товарних бензинів або для виділення з них індивідуальних ароматичних вуглеводнів.

В країнах СНД більшість установок риформінгу працюють з періодичної регенерацією каталізатора. З моменту пуску перших установок даний процес зазнав ряд удосконалень, в результаті чого підвищилася якість каталізатора, оптимізувався і посилився режим стадій риформінгу і регенерації каталізатора, принципово змінилися конструкції окремих апаратів і технологічне оформлення процесу в цілому.

Фракційний склад сировини риформінгу залежить від призначення процесу. Якщо процес проводять з метою отримання високооктанового бензину, то сировиною служить фракція 85-180°С, відповідна вуглеводням С7-С10. Якщо ж метою процесу є отримання аренів (бензолу, толуолу, ксилолів), то найчастіше використовують фракції, що містять вуглеводні С6 (62-85°С), С7 (85-105°С) і С8 (105-140°С).

В даний час в промисловості застосовуються дві схеми виділення ароматичних вуглеводнів С8 з каталізата риформінгу бензинових фракцій: методом екстракції і методом ректифікації. У тому випадку, коли виділення сумарних ксилолов з каталізату риформінгу проводиться методом ректифікації (наприклад, Киришский НПЗ), в якості сировини для риформінгу застосовується полегшена бензинова фракція 105 - 125оС з метою зниження вмісту висококиплячих вуглеводнів, які утворюють з ксилолом азеотропні суміші.

Залежно від планових показників випуску бензинів і ароматичних вуглеводнів на установки риформінгу надходить сировина різного складу. Кількість ксілолутворюючої фракції (105-125оС), що видаляється з сировинної фракції 85-180оС, коливається в діапазоні від 22 до 30% об. Яким чином видалення з сировини риформінгу фракції 105 - 125оС впливає на показники процесу, є актуальним завданням и може бути темою магістерської роботи.

Необхідно відзначити, що збільшення відбору сировини ксилольного риформінгу з фракції 85-180оС супроводжується зростанням утримання не ксілолобразующіх компонентів в цій сировині і, як наслідок, збільшенням виходу низькооктановий доксілольной фракції. Таким чином, показники роботи як ксилольного, так і бензинового риформінгу істотно залежать від технологічних режимів блоку вторинної ректифікації бензинової фракції.

Вибір оптимальних технологічних режимів повинен проводитися з урахуванням взаємного впливу блоків ректифікації і ріформірованія, при цьому необхідно розглядати виходи як цільових, так і побічних продуктів.

Метою данної дипломної роботи є аналіз і оптимізація установок каталітичного риформінгу для визначення шляхів більш раціонального використання сировинних і енергетичних ресурсів і збільшення вироблення товарної продукції.

# 3 Теоретична частина

## 3.1 Фізико-хімічні властивості речовин, що застосовуються в роботі

Таблиця 1.3 – Характеристика сировини, матеріалів і напівпродуктів

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Найменування вихідної сировини, матеріалів, реагентів, каталізаторів, напівфабрикатів виготовленої продукції | Міждержавний,  національний або галузевий стандарт,  технічні умови  або методика | Показники якості, обов'язкові для перевірки  (найменування й одиниця виміру**)** | | Норма (припустимі межі)  по нормативних документах |
| 1 | 2 | 3 | | 4 |
| 1. Вихідна сировина | | | | |
| 1.1 Прямогонна бензинова фракція 62 – 180оС | ГОСТ 3900 або  МВИ 145 | 1 Густина при 20оС, кг/м3 | | Не нормується |
| ГОСТ 2177 | 2 Фракційний склад, оС | |  |
|  | - температура початку кипіння | | 62, не нижче |
|  | - температура кінця кипіння | | 180, не вище |
| ГОСТ 511 | 3 Октанове число по моторному методу | | Не нормується |
| ГОСТ 14870 | 4 Масова частка води | | Не нормується |
| СОУ МПЕ 320.00149943.019:  2004 | 5 Масова концентрація органічно зв'язаного хлору, мкг/г | | Не нормується |
| МВИ 111 | 6 Сумарний зміст вуглеводнів, % мас. | |  |
|  | - масова частка парафінових вуглеводнів | | Не нормується |
|  | - масова частка ізопарафінових вуглеводнів | | Не нормується |
|  | - масова частка нафтенових вуглеводнів | | Не нормується |
|  |  | в т. ч. МЦП + ЦГ | |  |
| Продовження таблиці 1.6 | | | | |
| 1 | 2 | | 3 | 4 |
|  |  | | - масова частка ароматичних вуглеводнів | Не нормується |
|  |  | | в т.ч. масова частка бензолу, % |  |
|  |  | | Сумарний зміст, % мас. |  |
|  |  | | - вуглеводнів С5 | Не нормується |
|  |  | | - вуглеводнів С6 | Не нормується |
|  |  | | - вуглеводнів С7 | Не нормується |
|  | ГОСТ 19121 або  ИЕ-90-05 | | 7 Масова частка сірки, % | 0,05, не більше |
| 1.2. Водень  утримуючий газ гідроочищення | МВИ 109 | | 1 Об'ємна частка водню,  % | 75,0, не менш |
|  | МВИ 213 | | 2 Об'ємна частка вуглеводнів, % | Не нормується |
|  | ГОСТ 22387.2 | | 3 Об'ємна частка сірководню, % | 0,2, не більше |
|  | МВИ 196 | | 4 Об'ємна частка азоту й кисню, % | Не нормується |
|  | МВИ 106 | | 5 Густина при н. у., кг/м3 | Не нормується |
| 1.3. Водень  утримуючий циркуляційний газ риформинга | МВИ 109 | | 1 Об'ємна частка водню,  % | 75,0, не менш |
|  | МВИ 213 | | 2 Об'ємна частка вуглеводнів, % | Не нормується |
|  | ГОСТ 22387.2 | | 3 Об'ємна частка сірководню, % | 0,0001, не більше |
|  | МВИ 196 | | 4 Об'ємна частка азоту й кисню, % | Не нормується |
|  | МВИ 106 | | 5 Густина при н. у., кг/м3 | Не нормується |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Продовження табл. 1.6 | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|  | Інструкція  ИЕ-35-04 | 6 Зміст вологи  (температура крапки роси) | Не нормується |
| 2. Матеріали й реагенти | | | |
| 2.1.Тетрахлор  етилен | ГОСТ 1942-86 (сорт 1 або вищій) | Приймається за контрактом |  |
| 2.2. Диметілди  сульфід | ***Імпортний*** | Приймається за контрактом |  |
| 2.3.Моно  етаноламін | ТУ 6-02-915-84  1 сорт (2 сорт) | 1 Масова частка моноетаноламіна, % | 98,0 (95,0), не менш |
| 2.4.Етилен  гліколь | ГОСТ 19710 | Приймається за контрактом |  |
| 2.5.Кальцинована  сода | ГОСТ 5100 | Na2CO3, % об. | 99,4, не менш |
|  |  | NaCl, % об. | 0,2, не більше |
|  |  | Fe2O3, % об. | 0,003, не більше |
|  |  | Na2SO4, % об. | 0,04, не більше |
|  |  | Насипна щільність, г/см3 | 1,1, не менш |
| 2.6. Розчин соди каустичної (NaOH ) | ГОСТ 2263 | Масова частка гідроокису натрію, % | 15 - 20 |
| 2.7. Тринатрій фосфат | ГОСТ 201-76 ізм. 1,2,3,4,5 | P2O5, % об. | 18,5 |
|  |  | pH 1%-ного водного розчину | 11,5-12,5 |
| 2.8. Азот технічний | ГОСТ 9293 | 1 Об'ємна частка азоту, % | 99,964 – 99,600 |
|  |  | 2 Об'ємна частка O2, аргону % | 0,4, не більше |
|  |  | 3 Об'ємна частка СО2, % | Відсутність |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Продовження табл. 1.6 | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 2.9. Повітря КИПіА |  |  |  |
| * 1. Масло   Кп-8с | ТУ 38.1011296 | 1 В'язкість кінематична при 40оС, мм/с | 41,4-50,6 |
|  |  | 2 Зольність, % мас. | 0,005, не більше |
|  |  | 3 Масова частка механічних домішок, | Відсутність |
|  |  | 4 Масова частка води, % | Відсутність |
|  |  | 5 Температура спалаху, обумовлена у відкритому тиглі, оС | 200, не нижче |
|  |  | 6 Кислотне число мг КОН на 1 г масла | 0,05, не більше |
| 2.11. Масло  И-50А | ГОСТ 20799 | 1 В'язкість кінематична при 40оС, мм/с | 90-110 |
|  |  | 2 Зольність, % мас | 0,005, не більше |
|  |  | 3 Масова частка механічних домішок, % | Відсутність |
|  |  | 4 Масова частка води, % | Відсутність |
|  |  | 5 Температура спалаху, обумовлена у відкритому тиглі, оС | 225, не нижче |
|  |  | 6 Кислотне число мг КОН на 1 г масла | 0,05, не більше |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Продовження табл. 1.6 | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 3. Каталізатори | | | |
| 3.1. Каталізатор  блоку гідроочищення ТНК-2000 (модифікований ГО-70) | ТУ 2177-002-44912618-00 (Приймається по паспорту заводу виготовлювача) | 1 Масова частка компонентів каталізатора, % |  |
|  |  | триоксида молібдену (MoO3) | 15,0-18,0 |
|  |  | оксиду кобальту (CoO) | 4,0-5,0 |
|  |  | 2 Масова частка домішок, % |  |
|  |  | оксиду натрія  (Na2O) | 0,08, не більше |
|  |  | оксиду заліза  (Fe2O3) | 0,08, не більше |
|  |  | 3 Насипна щільність каталізатора, г/см3 | 0,67-0,81 |
| 3.2. Каталізатор блоку гідроочищення ГО-70 | ТУ 38.1011111-96 (Приймається по паспорту заводу виготовлювача) | 1 Масова частка компонентів каталізатора, % |  |
|  |  | триоксида молібдену (MoO3) | 12,0-15,0 |
|  |  | оксиду кобальту (CoO) | 4,0-5,0 |
|  |  | 2 Масова частка домішок, % |  |
|  |  | оксиду натрія  (Na2O) | 0,08, не більше |
|  |  | оксиду заліза  (Fe2O3) | 0,08, не більше |
|  |  | 3 Насипна щільність каталізатора, г/см3 | 0,67-0,85 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Продовження табл. 1.6 | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 3.3. Каталізатор блоку гідроочищення АКМ | ТУ 38.101194-96  (Приймається по паспорту заводу виготовлювача) | 1 Масова частка компонентів каталізатора, % |  |
|  |  | триоксида молібдену MoO3) | 12,0 |
|  |  | оксиду кобальту (CoO) | 4,0 |
|  |  | 2 Масова частка домішок, % |  |
|  |  | оксиду натрія  (Na2O) | 0,08, не більше |
|  |  | оксиду заліза  (Fe2O3) | 0,10, не більше |
|  |  | 3 Насипна щільність каталізатора, г/см3 | 0,64-0,74 |
| 3.4. Каталізатор блоку гідроочищення ТНК-2100 (РКФ) | ТУ 2177-006-44912618-00  (Приймається по паспорту заводу виготовлювача) | 1 Масова частка компонентів каталізатора, % |  |
|  |  | триоксида молібдену (MoO3) | 3,0-5,0 |
|  |  | оксиду нікелю  (NiO) | 1,0-2,0 |
|  |  | 2 Масова частка домішок, % |  |
|  |  | оксиду натрия  (Na2O) | 0,06, не більше |
|  |  | 3 Насипна щільність каталізатора, прожареного при (550±10) оС, г/см3 | 0,45-0,55 |
| 3.5 Каталізатор  риформинга поліметалевий ПР-71 | ТУ 2177-016-44912618-2004  (Приймається по паспорту заводу виготовлювача) | 1 Масова частка компонентів каталізатора в перерахуванні на прожарений при (850±10) оС, % |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Продовження табл. 1.6 | | | |
|  | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|  |  | платини | 0,25±0,02 |
|  |  | ренію | 0,30±0,02 |
|  |  | цирконію | 0,3±0,1 |
|  |  | оксиду натрія | 0,02, не більше |
|  |  | заліза | 0,02, не більше |
|  |  | хлору | 1,0±0,3 |
|  |  | 2 Насипна щільність каталізатора, прожареного при (550±10) оС, г/см3 | 0,69 |
| 3.6. Каталізатор  риформинга поліметалевий ПР-51 | ТУ 2177-016-44912618-2004  (Приймається по паспорту заводу виготовлювача) | 1 Масова частка компонентів каталізатора в перерахуванні на прожарений при (850±10) оС, % |  |
|  |  | платини | 0,25±0,02 |
|  |  | ренію | 0,30±0,02 |
|  |  | цирконію | 0,3±0,1 |
|  |  | оксиду натрия | 0,02, не більше |
|  |  | заліза | 0,02, не більше |
|  |  | хлору | 1,0±0,3 |
|  |  | 2 Насипна щільність каталізатора, прожареного при (550±10) оС, г/см3 | 0,69 |
| 3.7. Цеоліти NaX | ТУ 38-10281-75  (Приймається по паспорту заводу виготовлювача) |  |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Продовження табл. 1.6 | | | |
|  | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 4. Готова продукція | | | |
| 4.1. Каталізат стабільний | ГОСТ 3900 або  МВИ 145 | 1 Густина при 20оС, кг/м3  - при випуску бензину марки |  |
|  |  | А-80 | 789, не більше |
|  |  | А-92 | 789, не більше |
|  |  | А-95 | 789, не більше |
|  |  | А-98 | 789, не більше |
|  | ГОСТ 2177 | 2 Фракційний склад,оС,  (для всіх марок) |  |
|  |  | - температура початку кипіння | 30, не нижче |
|  |  | - температура кінця кипіння | 215, не вище |
|  |  | 3 Детонаційна стійкість: |  |
|  | ГОСТ 8226 | - октанове число по дослідницькому методі |  |
|  |  | А-80 | 80,0, не менш |
|  |  | А-92 | 92,0, не менш |
|  |  | А-95 | 95,0, не менш |
|  |  | А-98 | 98,0, не менш |
|  | ГОСТ 511 | - октанове число по моторному методі |  |
|  |  | А-80 | 76,0 |
|  |  | А-92 | 82,5 |
|  |  | А-95 | 85,0 |
|  |  | А-98 | 88,0 |
|  | ГОСТ 1756 | 4 Тиск насиченої пари, КПа | Не нормується |
|  | МВИ 111 | 5 Сумарний зміст вуглеводнів, % мас. |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Продовження табл. 1.6 | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|  |  | - масова частка парафінових вуглеводнів | Не нормується |
|  |  | - масова частка ізопарафінових вуглеводнів | Не нормується |
|  |  | - масова частка нафтенових вуглеводнів | Не нормується |
|  |  | в т. ч. МЦП + ЦГ |  |
|  |  | - масова частка ароматичних вуглеводнів, | Не нормується |
|  |  | в т. ч. масова частка бензолу |  |
|  |  | Сумарний зміст, % мас. |  |
|  |  | - вуглеводнів С5 | Не нормується |
|  |  | - вуглеводнів С6 | Не нормується |
|  |  | - вуглеводнів С7 | Не нормується |
|  | СОУ МПЕ 320.00149943.019:2004 | 6 Масова концентрація органічно зв'язаного хлору, мкг/г | Не нормується |
|  | ГОСТ 14870 | 7 Масова частка води, % | Не нормується |
|  | ГОСТ 29040 | 8 Сумарний зміст ароматичних вуглеводнів, % мас. | Не нормується |
|  | ГОСТ 29040 | 9 Масова частка бензолу, % | Не нормується |
| 4.2. Водовод  утримуючий газ гідроочищення | МВИ 109 | 1 Об'ємна частка водню, % | 75,0, не менш |
|  | МВИ 213 | 2 Об'ємна частка вуглеводнів, % | Не нормується |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Продовження табл. 1.6 | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|  | ГОСТ 22387.2 | 3 Об'ємна частка сірководню, % | 0,2, не більше |
|  | МВИ 196 | 4 Об'ємна частка азоту й кисню, % | Не нормується |
|  | МВИ 106 | 5 Щільність при н. у., кг/м3 | Не нормується |
| 4.3. Нестабільна голівка | ГОСТ 28656 | 1 Густина при 20оС, кг/м3 | Не нормується |
|  | МВИ 213 | 2 Масова частка компонентів, % |  |
|  |  | - сума С1, С2 | 2,0, не більше |
|  |  | - сума С3, С4 | Не нормується |
|  |  | - сума С5 | 2,0, не більше |
| 4.4. Газ стабілізації | МВИ 106 | 1 Густина при н. у., кг/м3 | Не нормується |
|  |  | 2 Компонентний склад: |  |
|  | МВИ 109 | - об'ємна частка водню, % | Не нормується |
|  | МВИ 213 | - об'ємна частка вуглеводнів, % | Не нормується |
|  | ГОСТ 22387.2 | - об'ємна частка сірководню, % | Відсутність |
| 4.5. Зріджений газ із ємності Е-102а | ГОСТ 22985 | 1 Масова частка сірководню й меркаптановой сірки, % | 0,013, не більше |
|  |  | у тому числі сірководню, % мас. | 0,003, не більше |
|  | МВИ 213 | 2 Масова частка компонентів, % |  |
|  |  | - сума С1, С2 | 2,0, не більше |
|  |  | - сума С3, С4 | Не нормується |
|  |  | - сума С5 | 2,0, не більше |

## 3.2 Термодинаміка процесу

Бензинові фракції різних нафт відрізняються за змістом нормальних і розгалужених парафінів, п'яти- і шестичленних нафтенов, а також ароматичних вуглеводнів. Однак розподіл вуглеводнів в кожній з цих груп в достатній мірі постійно. За винятком бензинів нафтенових нафт, виробництво яких дуже обмежено, серед парафінів значно переважають вуглеводні нормальної будови і монометілзамещенние структури. Відносний вміст більш розгалужених изопарафинов невелика. Нафтени представлені переважно гомологами циклопентана і циклогексану з однією або декількома заміщають алкільних груп. Такий склад, при вмісті 50-70% парафінів і 5-15% ароматичних вуглеводнів в бензинах, обумовлює їх низьку детонаційну стійкість (табл. 1.4). Октанові числа бензинових фракцій, що піддаються каталітичного риформінгу, зазвичай не перевищують 50.

Таблиця 1.4 Октанові числа вуглеводнів

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вуглеводень | ОЧ | | Вуглеводень | ОЧ | |
| м. м. | д. м. | м. м. | д. м. |
| н-Пентан | 61,9 | 61,7 | 4-Метилгептан | 33,0 | 26,7 |
| Ізопентан | 90,3 | 92,3 | 2,4-Диметилгексан | 69,9 | 65,2 |
| н-Гексан | 26,0 | 24,8 | 2,2,4-триметилпентан | 100,0 | 100,0 |
| 2-Метилпентан | 73,5 | 73,4 | Метилциклопентан | 80,0 | 91,3 |
| 3-Метилпентан | 74,3 | 74,5 | Циклогексан | 77,2 | 83,0 |
| 2,3-Диметалбутан | 94,3 | 101,7 | Етилциклопентан | 61,2 | 67,2 |
| н-Гептан | 0,0 | 0,0 | Диметилциклопентани | 76,9 | 84,2 |
| 2-Метилгексан | 46,4 | 42,4 | Метилциклогексан | 71.1 | 74.8 |
| 3-Метилгексан | 55,0 | 52,0 | Етилциклогексан | 40.8 | 46.5 |
| 2,З-Диметилпентан | 88,5 | 91,1 | 1,2-Диметилциклогексан | 78,6 | 86,9 |
| 2,4-Диметилпентан | 83,8 | 83,1 | Бензол | — | ll5 |
| н-Октан | -17 | -19 | Толуол | 103,5 | 120 |
| 2-Метилгептан | 23,8 | 21,7 | п-Ксилол | 109,6 | 116,4 |

Каталітичний риформінг - складний хімічний процес, що включає різноманітні реакції, які дозволяють докорінно змінити вуглеводневий склад бензинових фракцій і тим самим значно поліпшити їх антидетонаційні властивості.

Основою процесу служать три типи реакцій. Найбільш важливі перераховані нижче реакції, що призводять до утворення ароматичних вуглеводнів.

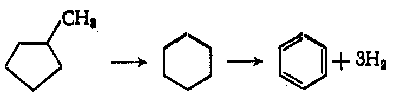
* Дегідрування шестичленних нафтенів

(3.1)



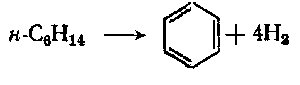
* Дегідроізомеризація п’ятичленних нафтенів

(3.2)



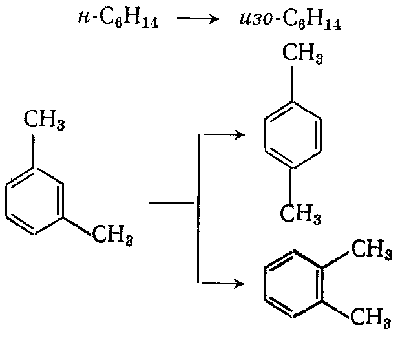
* Ароматизація (дегідроциклізація) парафінів

(3.3)



Ізомеризація вуглеводнів - інший тип реакцій, характерних для каталітичного риформінгу. Поряд з изомеризацией п'ятичленних і шестичленних нафтенов, ізомеризації піддаються як парафіни, так і ароматичні вуглеводні:

(3.4)



Істотну роль в процесі відіграють також реакції гідрокрекінгу. Гідрокрекінг парафінів, що містяться, в бензинових фракціях, супроводжується газоутворенням,

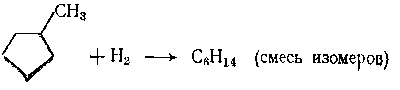
С8Н18 + Н2 = С5Н12 + С3Н8 (3.5)

що погіршує селективність процесу. З іншого боку, аналогічна реакція гідродеалкідірованія алкилбензолов дозволяє збільшити вихід низькомолекулярних гомологів бензолу, які представляють найбільший практичний інтерес:

С6Н5С3Н7 + Н2 = С6Н6 + С3Н8 (3.6)

Протікають також реакції, що призводять до розкриття циклопентанового кільця і до перетворення п'ятичленних нафтенов в парафіни

(3.7)



Реакції риформінга, ведучі до утворення ароматичних вуглеводнів з нафтенів і парафінових, ідуть із поглинанням теплоти; реакції гідрокрекінгу й гідрогенолізу - з виділенням теплоти; реакції ізомеризації парафінових і нафтенових вуглеводнів мають слабо виражений тепловий ефект. Для вуглеців С6 - С10 мольні теплові ефекти майже не залежать від молекулярної маси й мало змінюються в температурному інтервалі 470 – 500оС. Теплові ефекти реакцій (ΔН) зазначені в табл. 1.5.

Таблиця 1.5. Теплові ефекти реакцій риформінга

|  |  |
| --- | --- |
| Реакції | ΔН, кДж/моль |
| Дегидрирування нафтенових вуглеводнів | +221 |
| Ізомерізація парафінових вуглеводнів | -4,6 |
| Ізомерізація нафтенових вуглеводнів | -15,6 |
| Дегідроциклізація нафтенових вуглеводнів | -43,9 |
| Гідрокрекінг парафінових вуглеводнів | -56,4 |
| Дегідроциклізація парафінових вуглеводнів | +260 |