

Reformiranje benzina (e. naphtha reforming)

Benzin dobiven primarnom destilacijom nafte, primarni benzin ($t_v = 30 \dots 185 \text{ }^\circ\text{C}$), kao i neki proizvodi sekundarnih, konverzijskih procesa kao što su benzinske frakcije s procesa katalitičkog kreiranja, hidrokreiranja i koksiranja, zbog nepovoljnog sastava smjese ugljikovodika imaju male vrijednosti oktanskoga broja pa se ne mogu izravno upotrebljavati kao motorne gorivo.

- **katalitičko reformiranje** (engl. *reforming*) - značajno povećanje oktanskoga broja benzina
- sirovina: benzini, najčešće frakcija $70 \dots 185 \text{ }^\circ\text{C}$
- povećavaju se udjeli aromatskih ugljikovodika i izoparafina :



- najznačajnija reakcija: ciklodehidrogenacija - *n*-alkani se prevode u aromatske ugljikovodike (alkilirani benzeni) i odgovarajuće izoalkane

Sastav sirovine i proizvoda procesa reformiranja benzina

	Sastav	Sirovina / vol. %	Proizvod / vol. %
1.	Parafini	45...55	~ 20
2.	Izoparafini	5...10	~ 15
3.	Nafteni	20...40	~ 10
4.	Aromati	10...15	~ 50
5.	Benzen	< 1,0	~ 5

- *reformat-benzin* sadrži > 50 % aromatskih ugljikovodika (BTEX) - izvor ArCH i petrokemijskih sirovina
- reformiranje benzina je jedan od najvažnijih i najzastupljenijih rafinerijskih postupaka, a reformat-benzin je sastavnica motornog benzina s udjelom višim od 30 %

Katalizator: Pt i Re na katalitičkim nosačima, aluminijevom oksidu ili zeolitima često uz klorove spojeve kao promotore, pa se razvrstavaju:

- metali ili oksidi Mo, Cr, Ni, W,
- platinasti katalizatori, Pt / Al₂O₃,
- bimetalni katalizatori, Pt-Re / zeolit.



Nazivi postupaka reformiranja benzina:

- *Hydroforming* | UOP | katalizator MoO₃ / Al₂O₃ (w = 10...15 % MoO₃)
- *Platforming* | UOP | djelotvorniji katalizator, Pt / γ-Al₂O₃
- *Ultraforming* | UOP i Chevron | bimetalni katalizatori Pt-Re / zeoliti
- *Reniforming* (Standard Oil Co.), *Powerforming* (Esso),
IFP-proces (Institute Francais du Petrole), *Catforming* (Atlantic Richfield Co.),
Houdry-forming (Houdry Proc. Co.)

Najvažniji su sustavi **bimetalnih katalizatora, najčešće Pt / Re (udjel metala, 0,4...0,8 %)** raspršeni na zeolitnom nosaču, sa sljedećim komplementarnim djelovanjem:

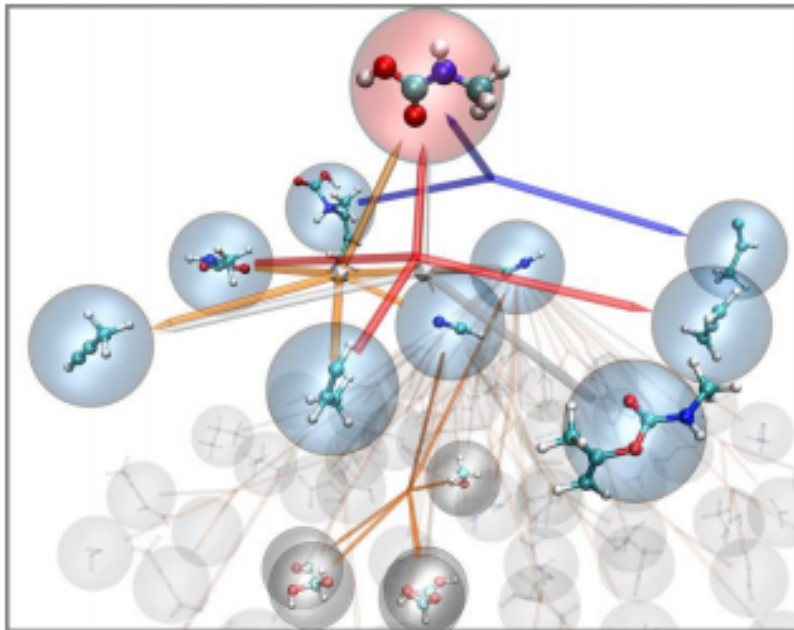
- metali kataliziraju reakcije dehidrogenacije i hidrogenacije, a slijede reakcije dehidrociklizacije,
- aktivni nosač (γ-Al₂O₃, ili zeolit) velike površine (više od 200 m² g⁻¹), donor je protona i katalizira nastajanje karbokationa.

Reakcijski mehanizmi

Najznačajnije kemijske reakcije zastupljene u procesu reformiranja:

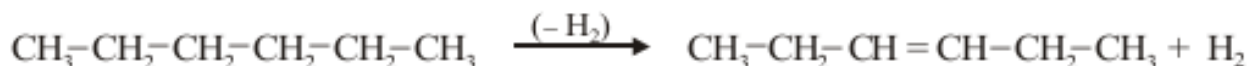
- dehidrogenacija alkana u alkene i cikloalkana u aromatske ugljikovodike
- dehidrogenacija i ciklizacija (dehidrociklizacija) alkana u aromate
- izomerizacija *n*-alkana u izoalkane
- hidrokrekiranje alkana i cikloalkana
- nastajanje koksa (koksiranje)

Aromatski ugljikovodici su postojani u uvjetima procesa reformiranja i nisu podložni kemijskim promjenama.

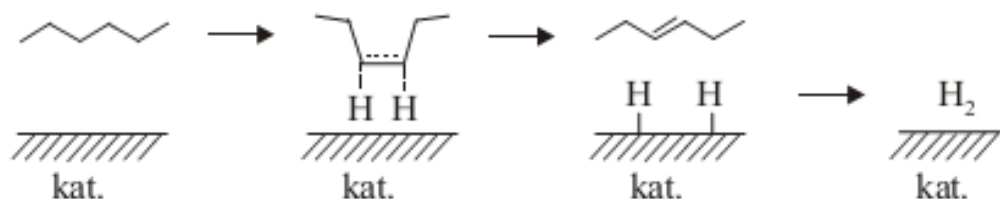


A. Dehidrogenacija

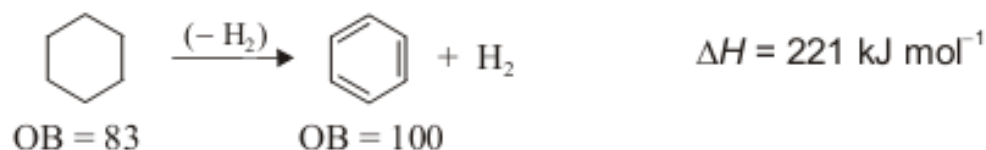
- vrlo brza endotermna reakcija, a osim alkana, posebice su joj podložni nafteni, uz nastajanje nezasićenih ugljikovodika i vodika:



Reakcija se zbiva postupno na površini katalizatora sljedećim mehanizmom:

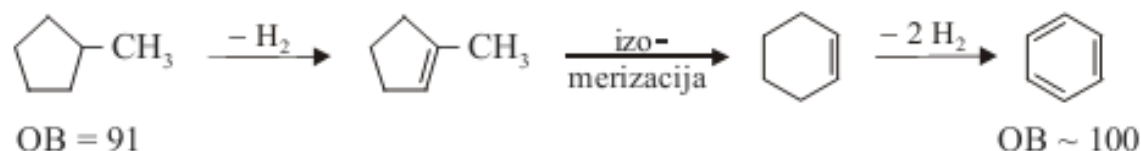


Tako od n -heksana, nakon kemisorpcije i odvajanja vodika nastaje 3,4-heksen, od cikloheksana nastaje benzen, od C_7 -cikloparafina nastaje toluen, a od C_8 -cikloparafina nastaju ksileni.



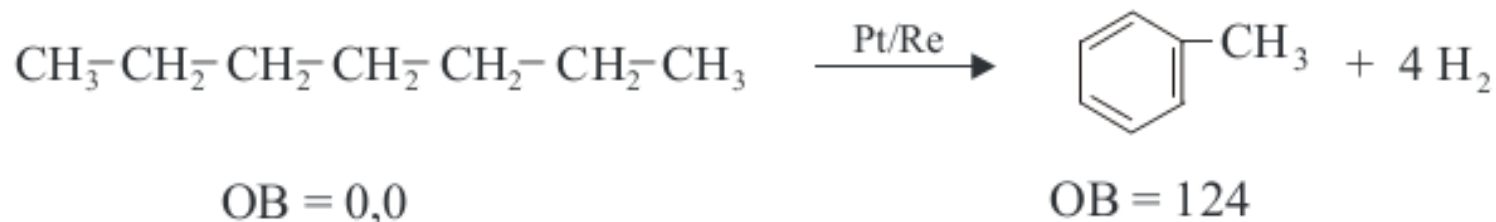
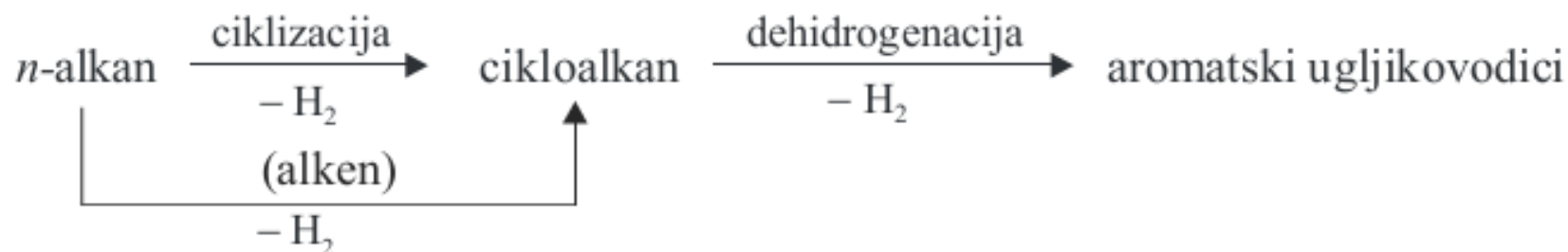
Poseban oblik dehidrogenacije povezan s izomerizacijom je *dehidroizomerizacija alkilnih ciklopentana* i njihovo pretvaranje u benzen ili alkilne benzene preko alkilnog ciklopentena kao međuproizvoda

(uz značajno povećanje oktanskog broja):



B. Dehidrociklizacija

Reakcija pretvorbe *n*-alkana u aromatske ugljikovodike naziva se dehidrociklizacija; odvija se u 2 stupnja:
1) gubitkom vodika nastaju cikloalkani, izravnom ciklizacijom ili preko odgovarajućeg alkena

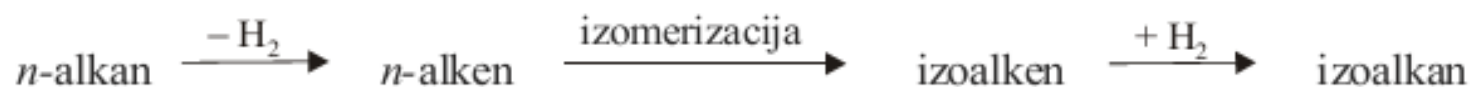


2) daljnjom dehidrogenacijom nastaju aromatski ugljikovodici, povećavajući značajno OB motornom benzinu.

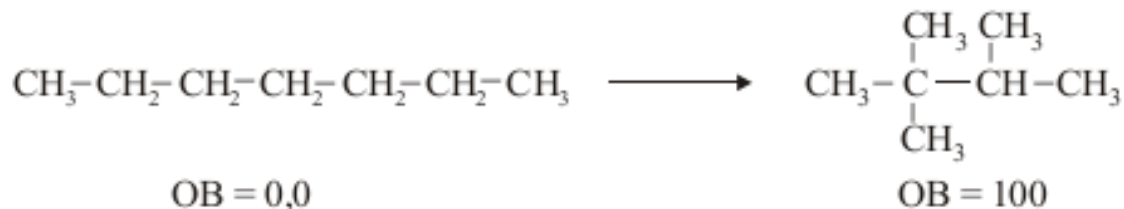
Brzina reakcije ciklizacije bitno je manja od reakcije dehidrogenacije, pa određuje ukupnu brzinu reakcije; tako da je ukupna reakcija dehidrociklizacije samo pretvorba *n*-alkana u aromatske ugljikovodike.

C. Izomerizacija

Te reakcije su katalizirane doniranjem protona sa zeolitnih katalitičkih nosača, uz nastajanje karbokationa i prijenosom C⁺ u reakciji sa vodikom, pa je shema ukupne reakcije:

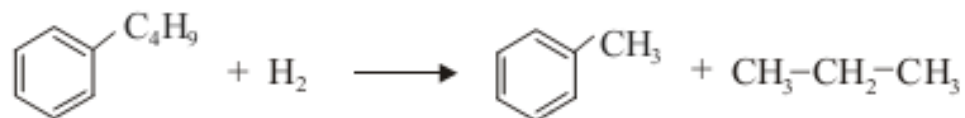
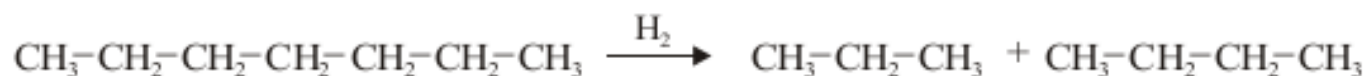


Primjer - izomerizacija *n*-heptana (OB = 0,0) nastaje izomerni 2,3,3-trimetilbutan (OB = 100):



D. Hidrokreiranje

Tijekom procesa reformiranja nastaje dovoljno vodika, pa pri tim uvjetima dolazi i do reakcija hidrokreiranja, a nastali alkeni i dieni zatim reakcijom hidrogenacije prelaze u zasićene ugljikovodike. Zato reformat-benzin ne sadrži olefinske ugljikovodike:



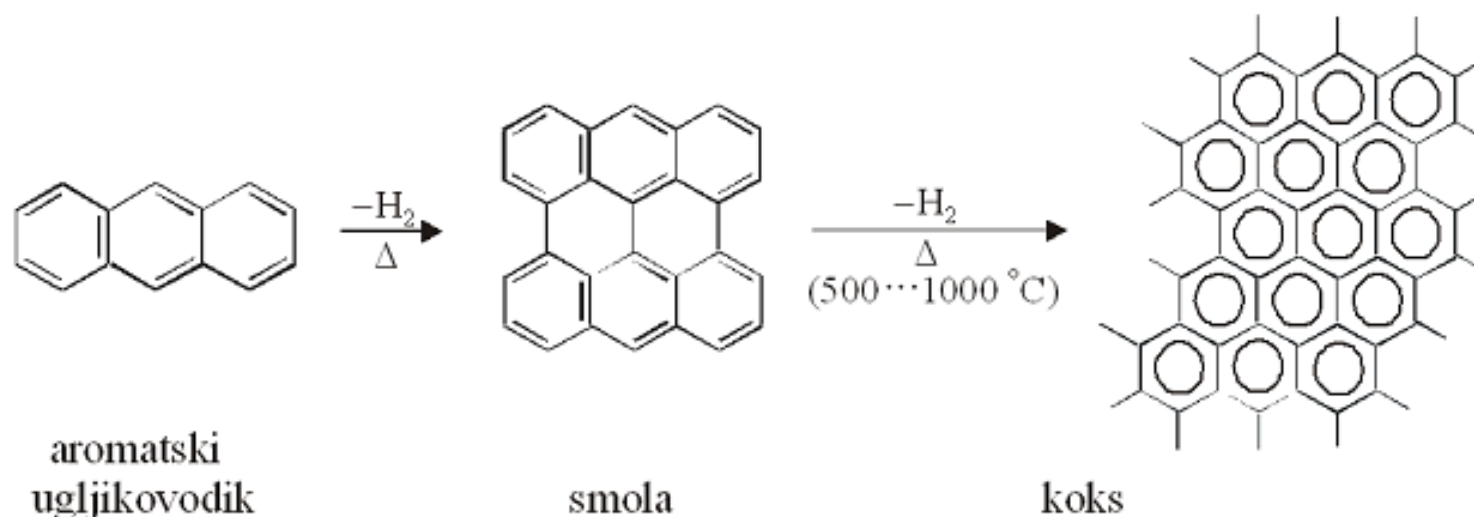
Ta reakcija je sporedna reakcija i povećava udjel plinske frakcije ($t_v < 30\text{ }^\circ\text{C}$) koja se mora odvojiti tijekom destilacije.

Međutim, pretvorba kapljevite u plinovitu frakciju nije poželjna.

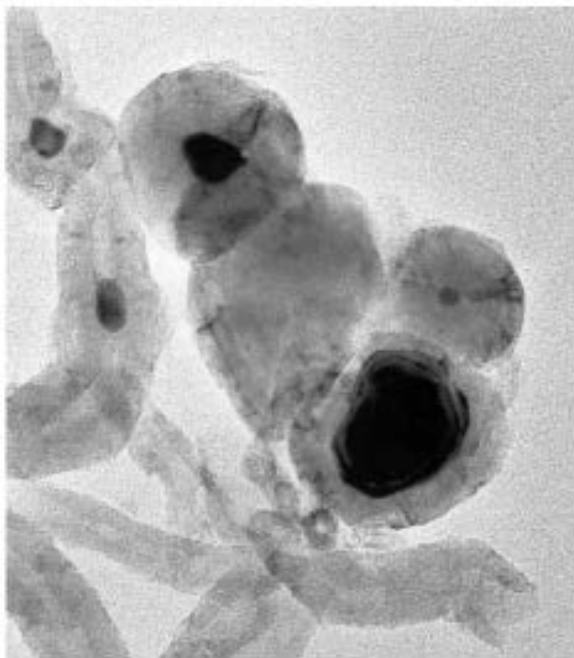
E. Reakcije nastajanja koksa

Zahvaljujući atmosferi vodika, reakcija **koksiranja** u procesu reformiranja je manje zastupljena u usporedbi s katalitičkim krekiranjem.

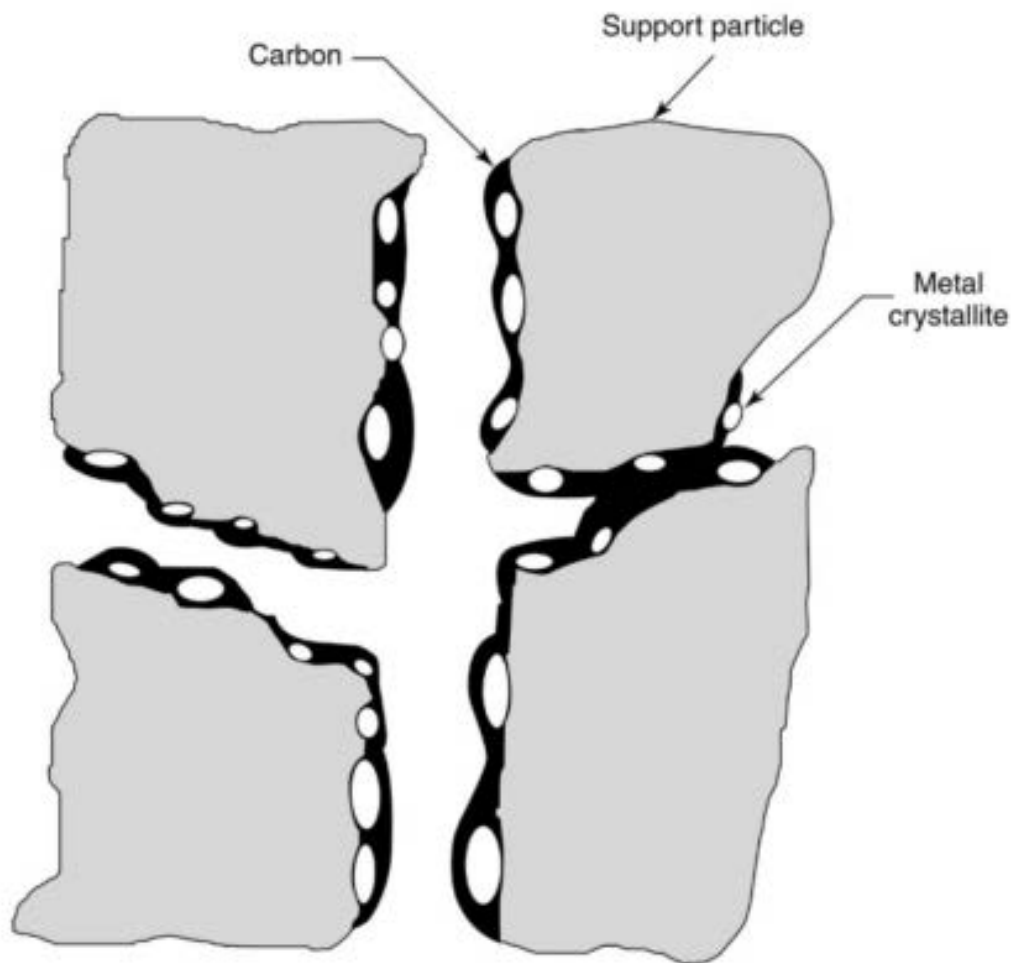
- nepoželjna je reakcija, jer se koks taloži na česticama katalizatora smanjujući njegovu djelotvornost
- bimetalni katalizatori, Pt / Re, najmanje su podložni reakciji koksiranja, a osim toga, otporniji su i na sadržaj koksa, pa im je dulja trajnost bez obnavljanja. Međutim, jako su osjetljivi na sumporove spojeve, pa se sirovina mora prethodno obraditi procesom HDS smanjenjem udjela S < 5 mg kg⁻¹.
- obnavljanje katalizatora provodi se u reaktoru-regeneratoru spaljivanjem koksa sa zrakom (s oko 2 % kisika), pri temperaturi oko 550 °C.



E. Reakcije nastajanja koksa



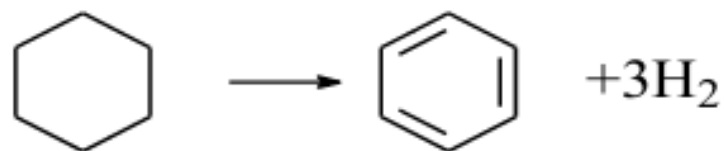
TEM image of Ni catalyst affected by "encapsulating" coke formation



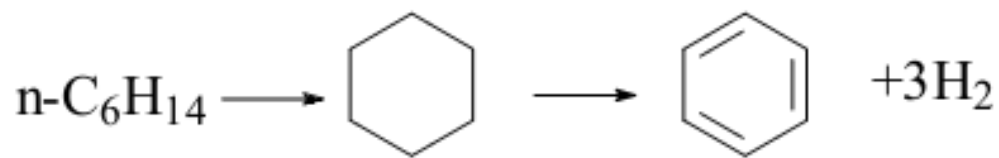
Reformiranje benzina – pregled reakcija:

1. Reakcije kojima nastaje vodik
2. Reakcije kojima se troši vodik
3. Reakcije kojima se mijenja oblik molekule, uz održanje iste molekulske mase.

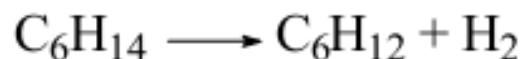
1.a. Dehidrogenacija naftena u aromate:



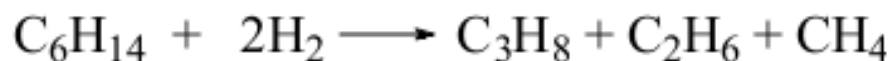
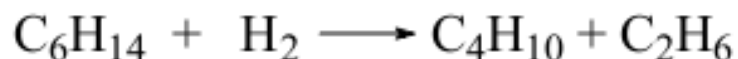
1.b. Dehidrociklizacija parafina u aromate:



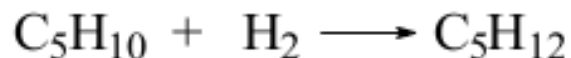
1.c. Dehidrogenacija parafina u olefine:



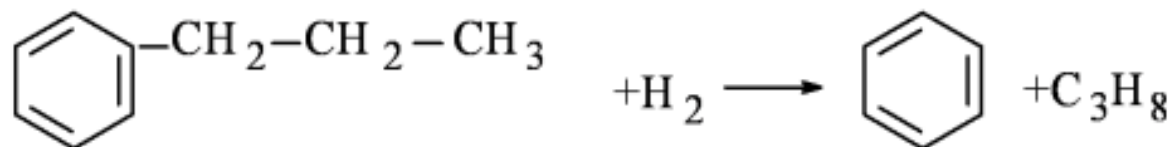
2.a. Hidrokrekiranje parafina:



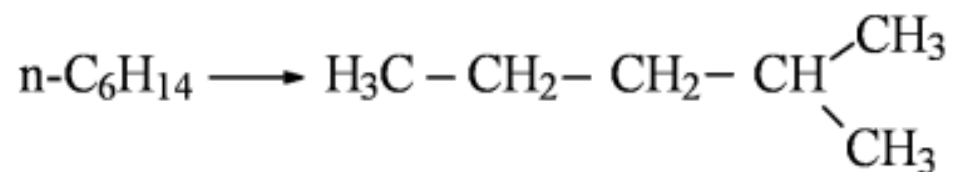
2.b. Hidrogenacija olefina:



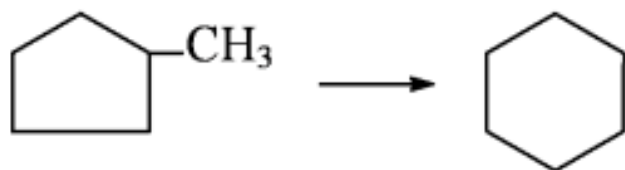
2.c. Dealkilacija aromata:



3.a. Izomerizacija parafina:



3.b. Izomerizacija naftena:



Vodik nastaje reakcijama opisanim s A i B, a troši se u reakciji C te u reakcijama hidrogenacije olefina i diena nastalih u procesu hidrokrekiranja, D. Kako su pretežito zastupljene reakcije nastajanja vodika, višak se izdvaja i služi za procese obradbe vodikom.

Najbrže reakcije katalitičkoga reformiranja jesu reakcije dehidrogenacije (A), izomerizacije (C), a zatim hidrokrekiranja dugolančanih *n*-alkana (D). Zato im je potrebno i kraće vrijeme zadržavanja u reaktorskom prostoru odnosno moguća je veća prostorna brzina od sporih reakcija, kao što su reakcije dehidrociklizacije (B) i hidrokrekiranja kratkolančanih *n*-alkana.

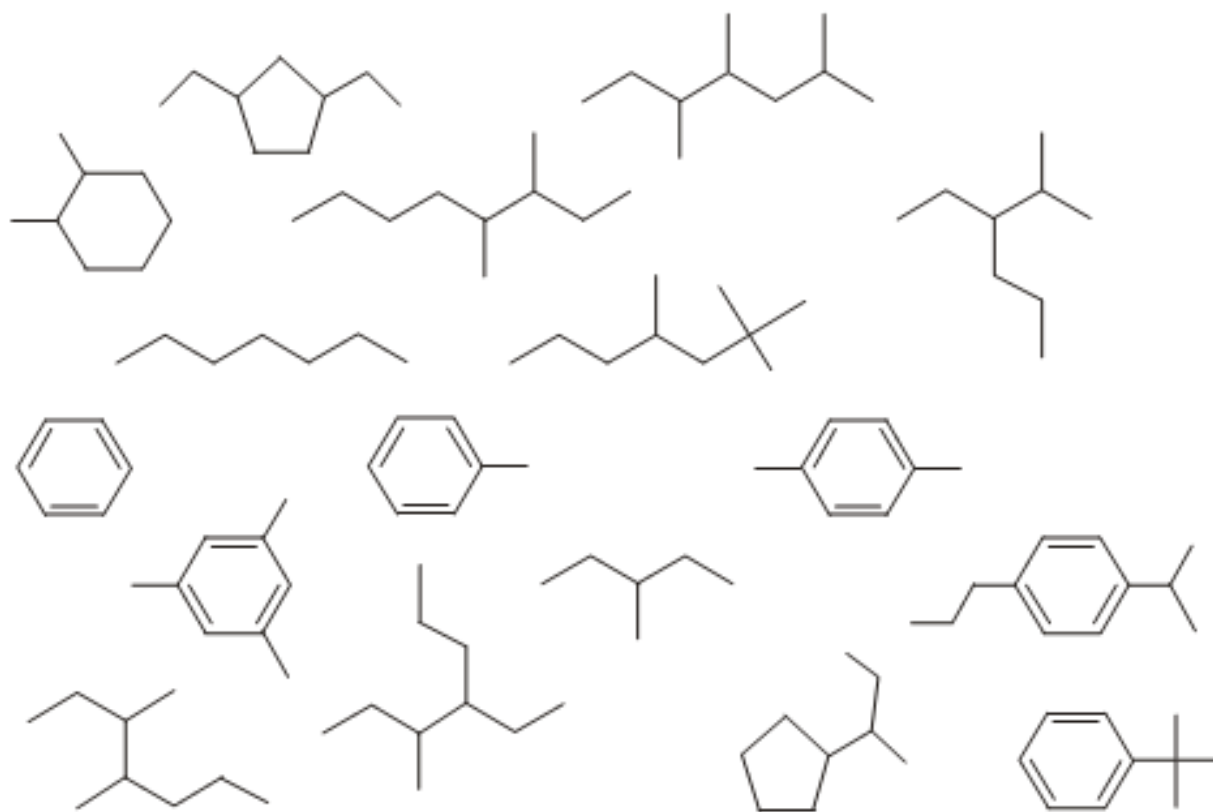
Kinetičke vrijednosti važnijih reakcija u procesu reformiranja benzina

Reakcija	k (pri 500 °C) / mol L ⁻¹ s ⁻¹	ΔH / kJ mol ⁻¹
Cikloheksan → benzen + 3 H ₂	$6,0 \cdot 10^5$	221
<i>n</i> -Heksan → 2-metilpentan	$1,1 \cdot 10^0$	- 5,9
Metilciklopentan → cikloheksan	$8,6 \cdot 10^{-2}$	- 16
<i>n</i> -Heksan → benzen + 4 H ₂	$0,8 \cdot 10^{-5}$	266

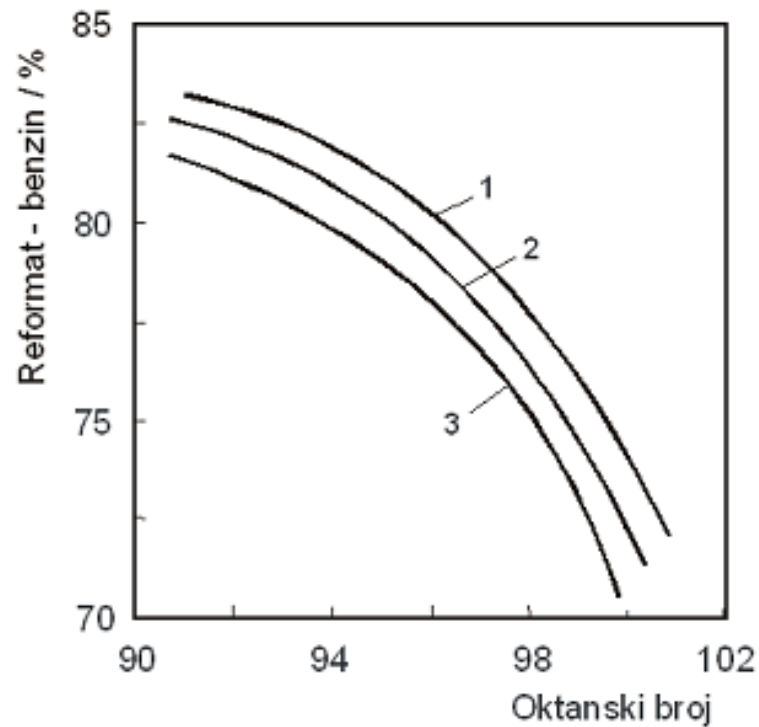
Ukupna reakcija procesa reformiranja, prema vrijednostima reakcijske topline i zastupljenosti pojedinačnih reakcija, je *endotermna* i zato se sirovina zagrijava u svim fazama procesa.

Provodi se pri temperaturi 450...550 °C i tlaku 3,5...35 bara uz molni omjer H₂ / sirovina oko 20/1.

Najznačajniji sastojci reformat-benzina mogu se prikazati sljedećim ugljikovodicima:



Najveću iskoristivost i vrijednosti oktanskog broja dobiva se od sirovine nižeg vrelišta (60...180 °C).



Ovisnost oktanskog broja reformiranog benzina o iskoristivosti i vrsti sirovine prema vrelištu:

1 – 60...180 °C, 2 – 85...180 °C i 3 – 105...180 °C

Reformat-benzin, sadrži manje udjele parafina i naftena od početne sirovine, ali više izoparafina i aromata, uz značajno povećanje vrijednosti OB.

Proces reformiranja provodi se pretežito pri temperaturi 450...550 °C i tlaku do 60 bara.

Moderni se procesi provode pri znatno nižem tlaku, premda je tada niži i parcijalni tlak H₂ i *povećano koksiranje*.

- na temperaturama nižim od 470 °C - reakcije prespore; iznad 540 °C naglašeno krekiranje – rezultira gubitkom prinosa tekućeg produkta + brza deaktivacija katalizatora (koksiranje) – povećanjem temperature povećava se OB benzina = povećanjem temperature i sniženjem tlaka na oko 20 bara (porastom tlaka raste stupanj hidrokrekiranja) povećava se iskoristivost na aromatskim ugljikovodicima, jer su tada zastupljene pretežito reakcije dehidrogenacije i dehidrociklizacije (A i B)
- gornja temperaturna granica postavljena (u odnosu na prostornu brzinu) - uvažavajući aspekt deaktivacije katalizatora te ekonomičnost procesa.
- pri tim uvjetima raste brzina deaktivacije, odnosno *smanjuje se trajnost katalizatora*, pa je potrebno njegovo češće obnavljanje.

Uvjeti procesa i proizvodi katalitičkoga reformiranja benzina

Uvjeti		Proizvodi	
Kapacitet / m ³ h ⁻¹	do 250	Vodik / mas. %	3...4
Temperatura / °C	500...540	Plinovi C ₁ , C ₂ / vol. %	2...3
Tlak / bara	3...60	Plinovi C ₃ , C ₄ / vol. %	6...10
LHSV / h ⁻¹	~ 2	Reformat-benzin / vol. %	do 90
Vodik* / Nm ³ m ⁻³	200...300	Benzen / vol. %	4...6

* Potrošnja vodika, Nm³ za 1 m³ sirovine.

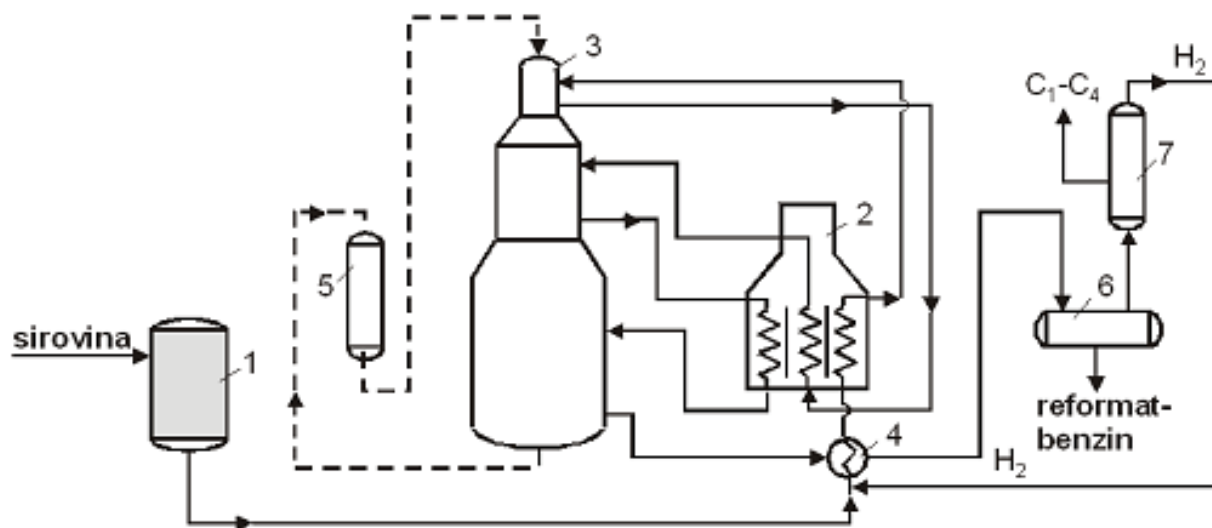
Proces s kontinuiranom regeneracijom katalizatora (CCR - Continuous Catalyst Regeneration)

- katalizator ima nepromjenljivu aktivnost kojom se dobivaju stalan sastav i ujednačena svojstva proizvoda.
- reaktorski se prostor sastoji od tri kaskadno spojena dijela i posebnog reaktora (regenerator) za obnavljanje katalizatora.
- volumen dijelova reaktora i sadržaj katalizatora u približnom su omjeru 1:2:4, pa je i vrijeme zadržavanja sirovine u istom omjeru.

Taj je omjer određen prema brzinama reakcije:

- u prvom, najmanjem dijelu reaktora s najvećom prostornom brzinom odvijaju se najbrže reakcije dehidrogenacije naftena i dehidroizomerizacije
- u drugom se dijelu zbivaju nešto sporije reakcije izomerizacije C₅ alkilnih naftena u derivate cikloheksana, kao i reakcije dehidrogenacije
- u trećem se dijelu zbivaju spore reakcije dehidrociklizacije i hidrokrekiranja niskomolekulnih *n*-alkana, pa je taj reaktor najvećeg volumena i zato i najmanje prostorne brzine

Proces s kontinuiranom regeneracijom katalizatora (CCR - Continuous Catalyst Regeneration)



Shema procesa reformiranja benzina sa stalnim obnavljanjem katalizatora (CCR):

- 1 – reaktor za hidrodesulfurizaciju, 2 – peć, 3 – trodijelni kaskadni reaktor,
- 4 – izmjenjivač topline, 5 – regeneratorski reaktor, 6 – odvajач proizvoda,
- 7 – destilacijska kolona

Proces

Benzinska se sirovina, nakon uklanjanja S spojeva i teških metala u reaktoru (1), zagrijava preko izmjenjivača topline s izlaznim proizvodom (4) iz reaktora (3), a zatim i u cijevnoj peći (2) i tada dozira u prvi, vršni dio reaktora (3).

Katalizator i reakcijska smjesa postupno prelaze iz prvog u drugi, a zatim u treći dio reaktora.

Reakcijska smjesa se odvaja, a katalizator obnavlja spaljivanjem istaloženog koks (5).

Proizvodi iz reaktora, prvo se hlade izmjenjivačem topline (4) i zatim odvedu u odvajач (6), gdje se odvajaju plinska frakcija i reformat-benzin, a naknadno i eventualno prisutni tzv. teži ostaci.

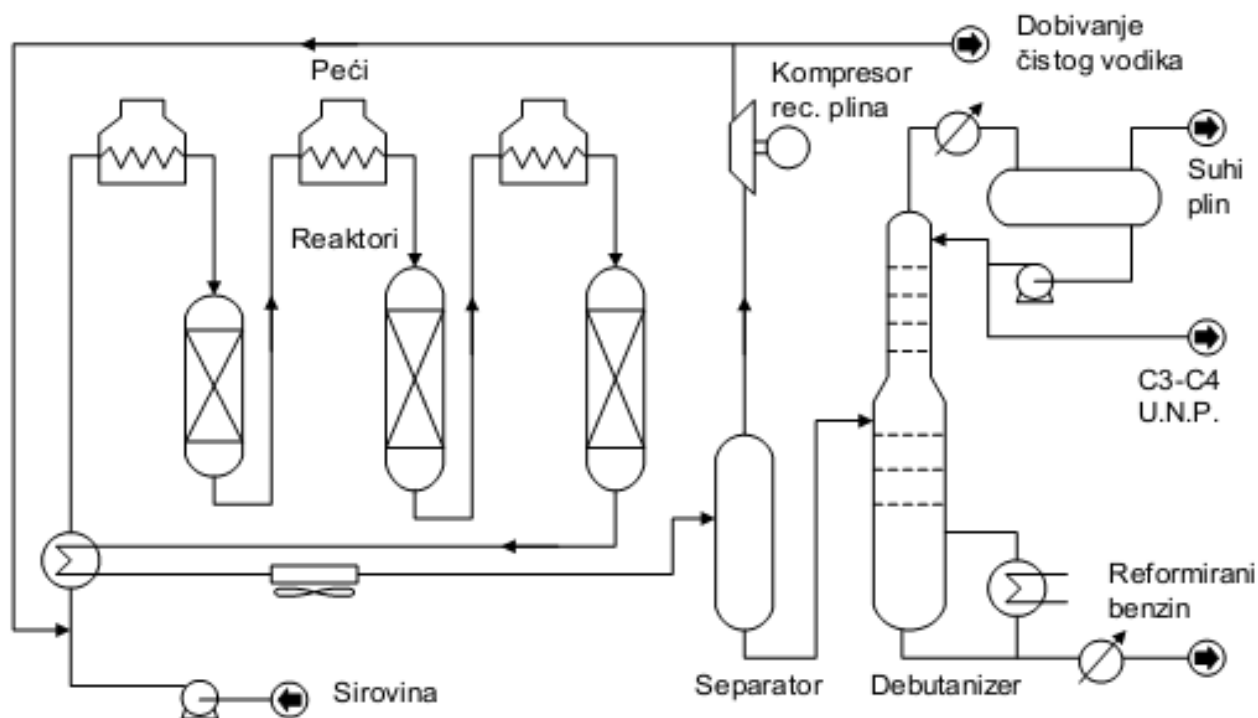
U drugom odvajачu, maloj destilacijskoj koloni (7) odvajaju se niži, C₁...C₄ ugljikovodici od H₂ (> 90 % čistoće), koji se djelomice, nakon zagrijavanja vraća u reaktor, a dio se odvaja, skladišti i služi u rafinerijskim procesima obradbe vodikom.



Refinery Catalytic Reformer
Rafinerijski katalitički reformer

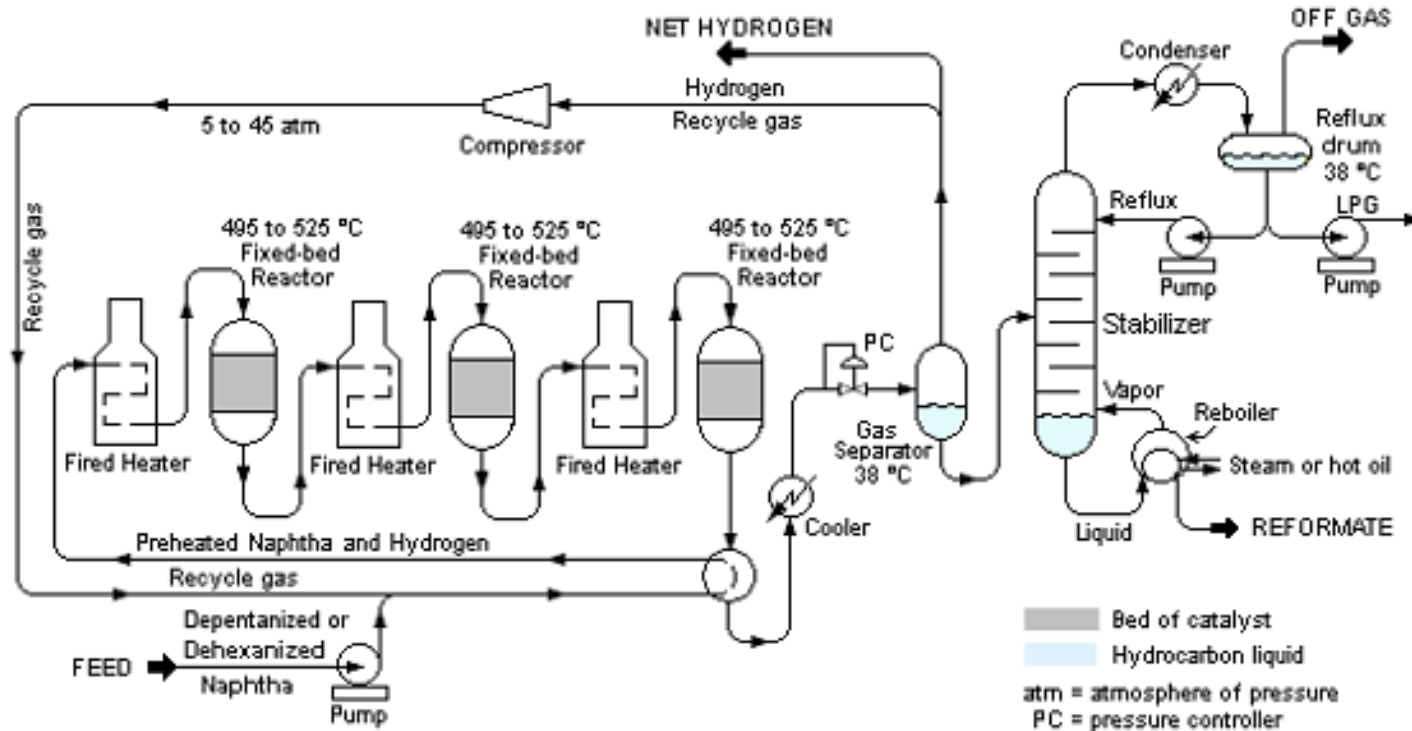


Polu-regenerativni proces – više adijabatskih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora
Raspodjela katalizatora po reaktorima u različitim omjerima (1:2:4)



- zagrijavanje na ulazu svakog reaktora – endoternost procesa
- 1. reaktor – visoki prinosi C_{5+} frakcije i H_2
- 3. reaktor – reakcije hidrokrekiranja manjih CH molekula i dehidrociklizacija parafina – porast temperature uz dulje vrijeme zadržavanja – opasnost od deaktivacije katalizatora.

The process flow diagram - typical semi-regenerative catalytic reforming unit



The liquid feed (at the bottom left in the diagram) is pumped up to the reaction pressure (5 to 45 atm) and is joined by a stream of hydrogen-rich recycle gas. The resulting liquid-gas mixture is preheated by flowing through a heat exchanger. The preheated feed mixture is then totally vaporized and heated to the reaction temperature (495 to 520 °C) before the vaporized reactants enter the first reactor.

As the vaporized reactants flow through the fixed bed of catalyst in the reactor, the major reaction is the dehydrogenation of naphthenes to aromatics which is highly endothermic and results in a large temperature decrease between the inlet and outlet of the reactor. To maintain the required reaction temperature and the rate of reaction, the vaporized stream is reheated in the second fired heater before it flows through the second reactor.

The temperature again decreases across the second reactor and the vaporized stream must again be reheated in the third fired heater before it flows through the third reactor. As the vaporized stream proceeds through the three reactors, the reaction rates decrease and the reactors therefore become larger. At the same time, the amount of reheat required between the reactors becomes smaller.

Usually, three reactors are all that is required to provide the desired performance of the catalytic reforming unit.

Some installations use three separate fired heaters as shown in the schematic diagram and some installations use a single fired heater with three separate heating coils.

The hot reaction products from the third reactor are partially cooled by flowing through the heat exchanger where the feed to the first reactor is preheated and then flow through a water-cooled heat exchanger before flowing through the pressure controller (PC) into the gas separator.

Most of the hydrogen-rich gas from the gas separator vessel returns to the suction of the recycle hydrogen gas compressor and the net production of hydrogen-rich gas from the reforming reactions is exported for use in other refinery processes that consume hydrogen (such as hydrodesulfurization units and/or a hydrocracker unit).

The liquid from the gas separator vessel is routed into a fractionating column commonly called a stabilizer.

The overhead offgas product from the stabilizer contains the byproduct methane, ethane, propane and butane gases produced by the hydrocracking reactions and it may also contain some small amount of hydrogen.

That offgas is routed to the refinery's central gas processing plant for removal and recovery of propane and butane.

The residual gas after such processing becomes part of the refinery's fuel gas system.

The bottoms product from the stabilizer is the high-octane liquid reformate that will become a component of the refinery's product gasoline.

REFORMIRANJE BENZINA

Prikaz procesnih uvjeta, iskorištenja procesa i svojstva produkata kroz povijest

Godina	1960-tih	1970-tih	1990-tih
Proces	SR	CCR	CCR
Procesni uvjeti			
Tlak, bar	21,1	8,8	3,5
Kapacitet, m ³ /h	99,4	132,5	265,0
LHSV, h ⁻¹	1,7	2,0	2,0
H ₂ / HC, mol/mol	6,0	2,5	2,5
Reformat, vol. %	81,9	83,1	82,9
H ₂ , m ³ / m ³	114,5	198,1	274,1
Ukupni aromati, vol. %	45,0	53,7	61,6
Svojstva reformata			
IOB	94,0	98,0	102,0
Napon para, bar	0,27	0,20	0,18
Benzen, vol. %	6,0	4,43	5,10

[LHSV - liquid hourly space velocity]

Postupci za smanjenje sadržaja benzena u reformatu (reformat-benzinu)

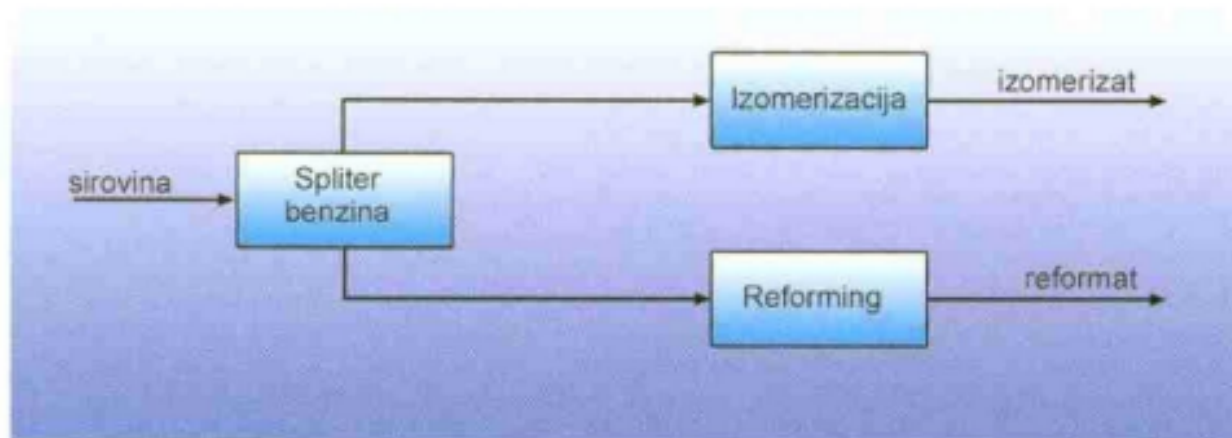
EU/HR norme ograničavaju sadržaj benzena u motornim benzinima na vrijednost manju od 1 vol. %.

Zato se njegov sadržaj od 4...6 % smanjuje i to na dva načina:

- a) **predfrakcionacijom primarnog benzina** do vrelišta od 85 °C, čime se uz benzen, odvajaju prvenstveno *n*-heksan ($t_v = 69$ °C) i cikloheksan ($t_v = 81$ °C). Ta frakcija (oko 15 %) se upotrebljava kao sirovina u procesu izomerizacije, a za proces reformiranja služi sirovina s vrelištem 85...185 °C;
- b) **postfrakcionacijom reformata** odvaja se frakcija do 85 °C (laki reformat) i također je sirovina procesa izomerizacije.

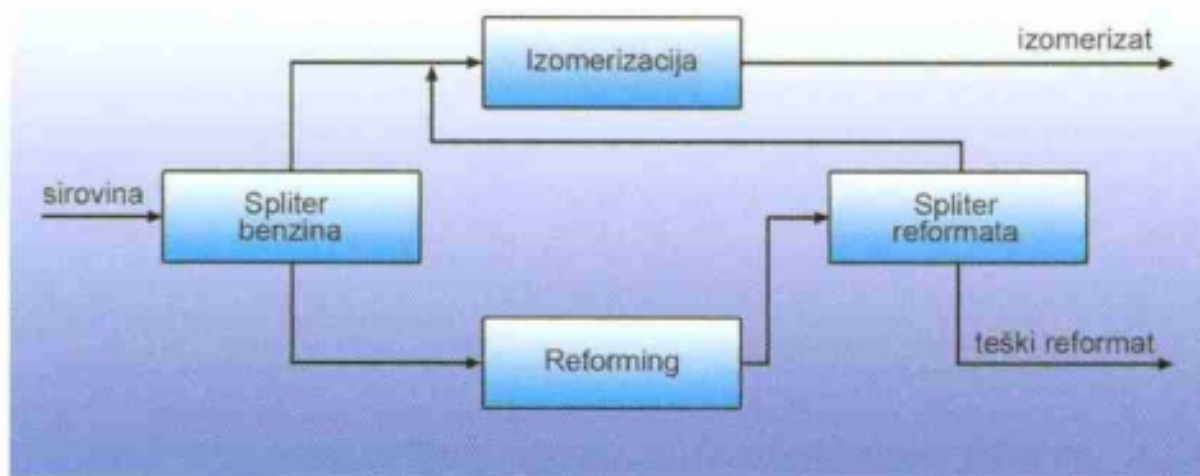
Postupci za smanjenje sadržaja benzena u reformatu:

1. Predfrakcionacija primarnog benzina s ciljem uklanjanja benzena i njegovih prekursora iz sirovine za reformiranje - kraj destilacije lakog benzina na 85 °C ili više.
- laki benzin se dorađuje na *izomerizaciji* s ciljem povećanja oktanskog broja i zasićenja benzena

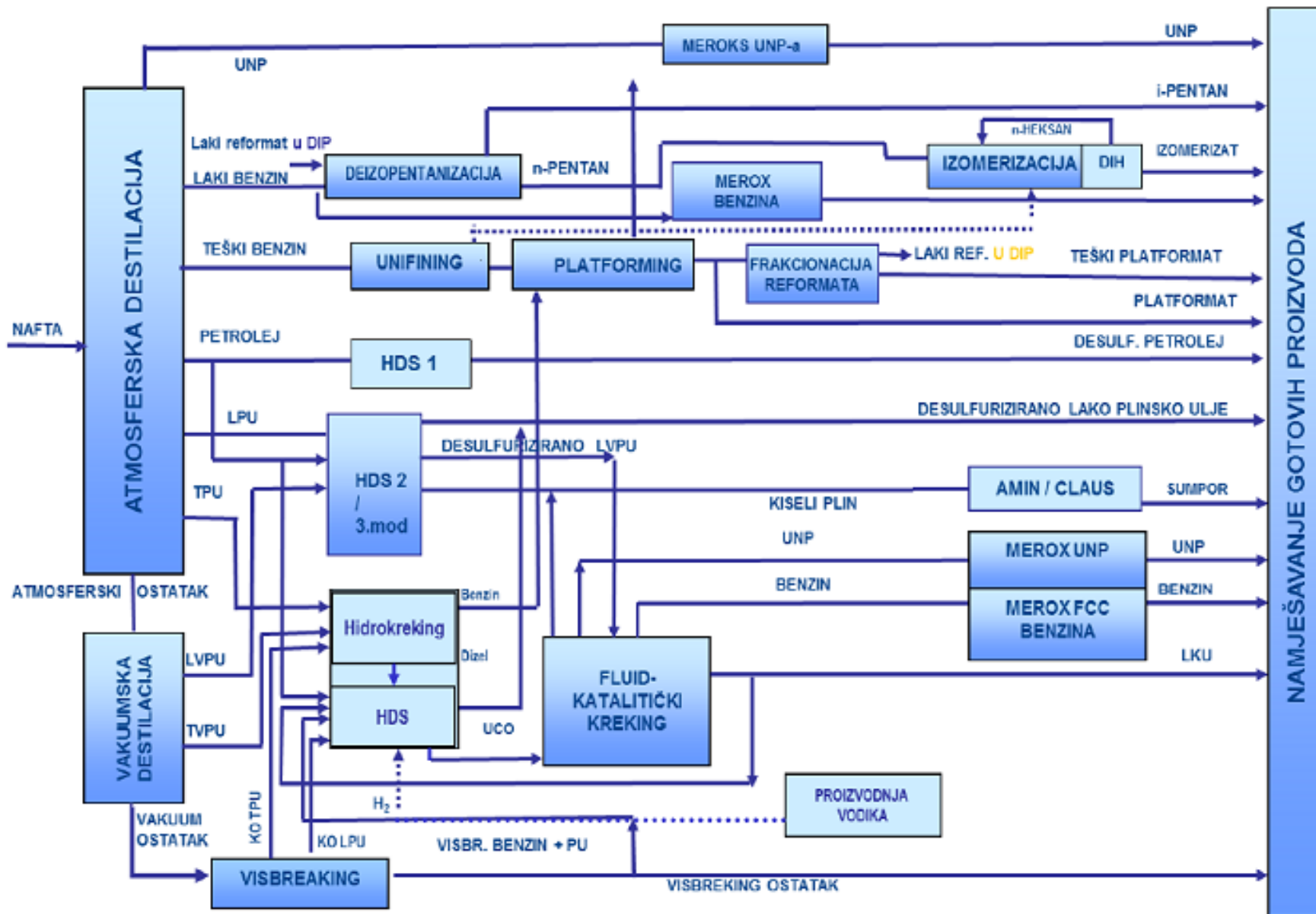


Postupci za smanjenje sadržaja benzena u reformatu:

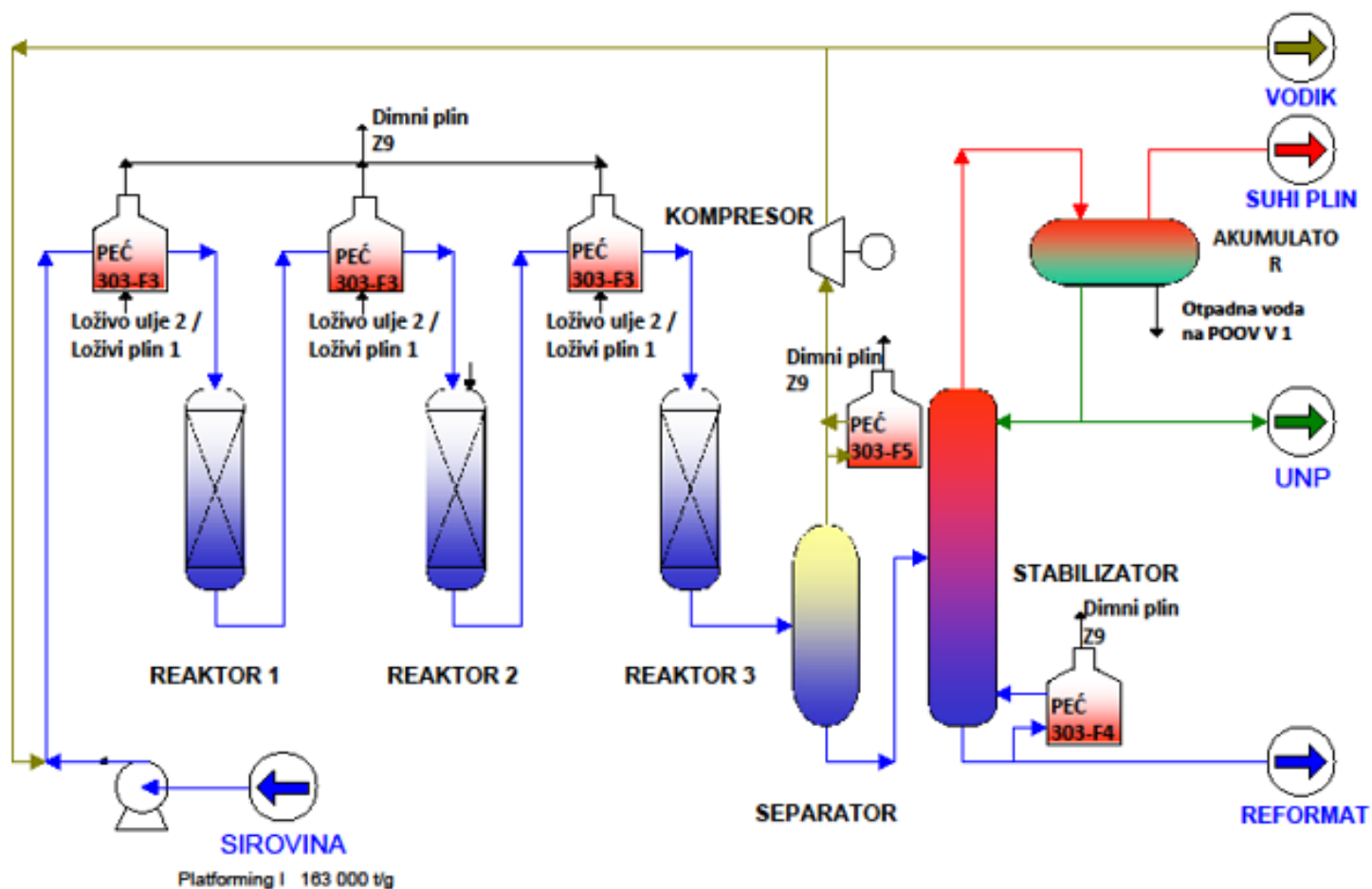
2. Postfrakcionacija reformata u spliteru reformata i dorada lakog reformata na postrojenju izomerizacije s istim ciljem kao u slučaju predfrakcionacije.
 - učinkovitiji način uklanjanja benzena, naročito iz reformata dobivenog polu-regenerativnim procesom reformiranja benzina – stvaranje benzena dealkilacijom teških aromata



Schema procesnih tokova

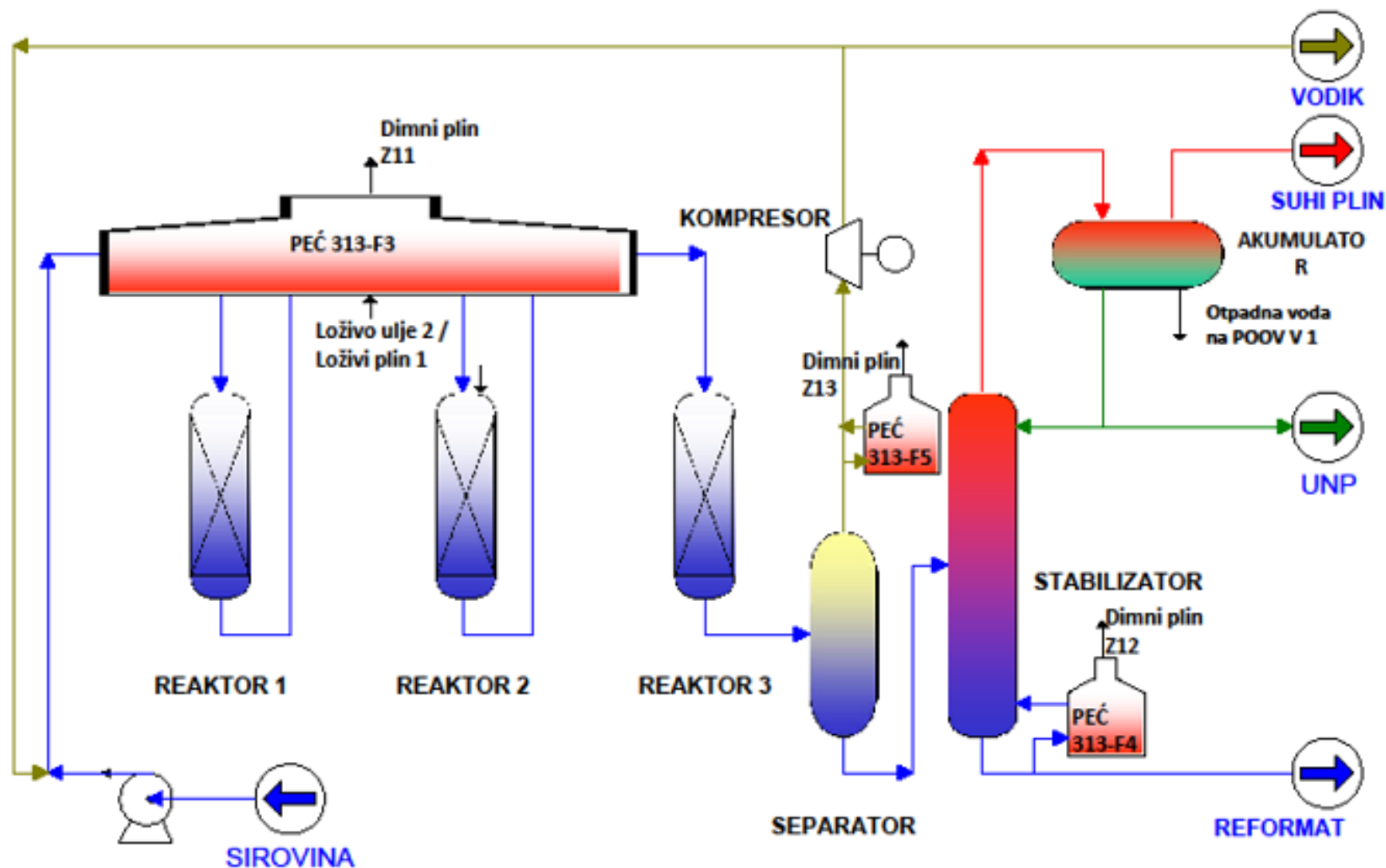


KATALITIČKO REFORMIRANJE – PLATFORMING 1



KATALITIČKI REFORMING

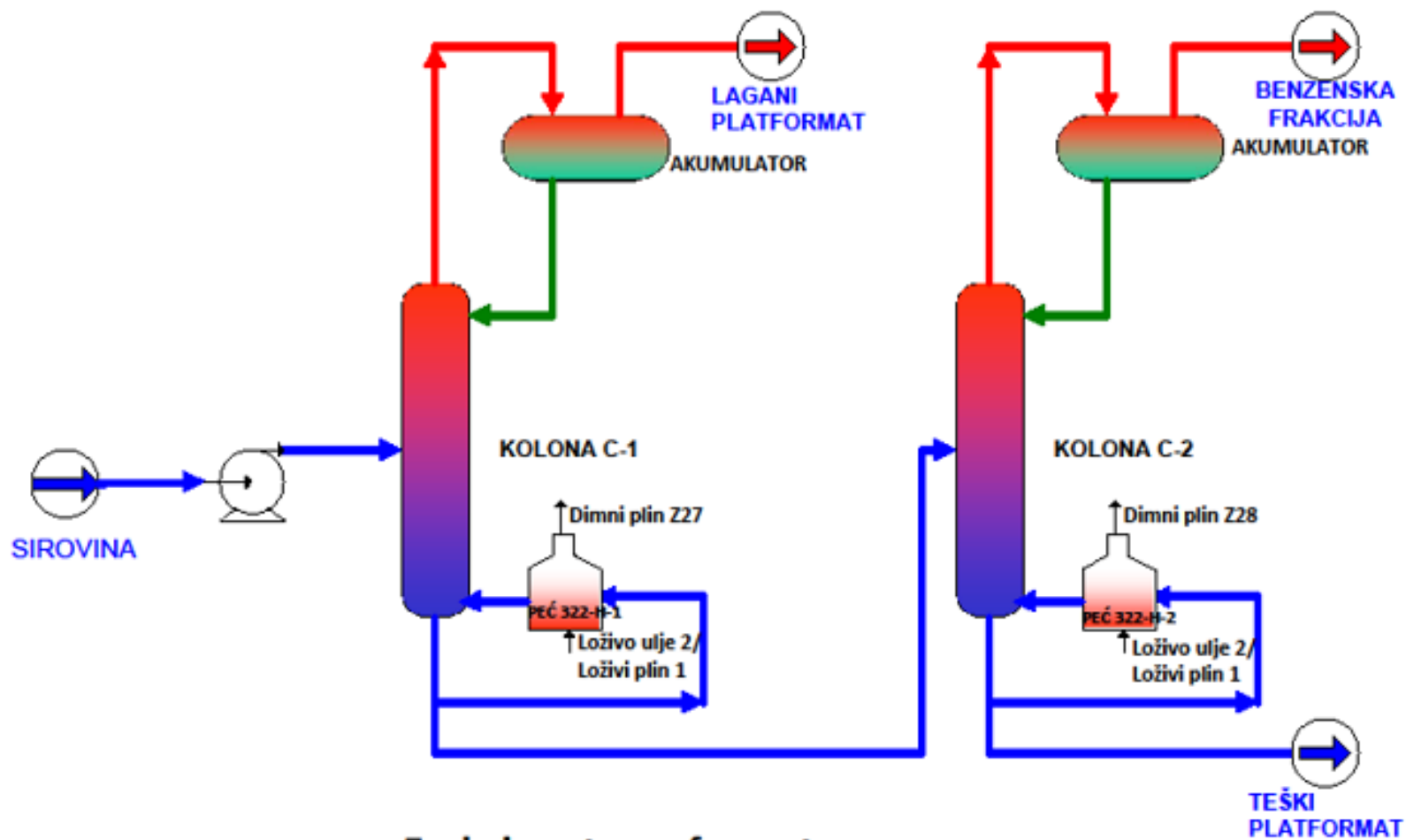
KATALITIČKO REFORMIRANJE – PLATFORMING 2



Platforming II 560 000 t/g

PLATFORMING 2

SPLITER REFORMATA



Frakcionator reformata

Benzene Reduction Unit / Capacity 2,200 TPD

Plant Description - The Benzene Reduction Unit is designed to receive fresh charge to the Platformate Splitter which is stabilised Platformate from the Continuous Catalytic Reformer Processing Unit.

The unit is capable of processing 2200 tons per day of reformate product, such that the finished product of light and heavy Platformate streams are suitable blending components for the production of low Benzene (=0.5 v%) gasoline.

Major Equipment - Platformate splitter, Make-up gas knockout drum and guard bed, Saturation reactor, Stabilizer, Steam desuperheater, Closed hydrocarbon drain pump, Flare

Products Light and Heavy Platformate

