

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

*Махкамова Л.К. - ассистент, Ташкентский государственный
технический университет имени Ислама Каримова*

*Максумова О.С. - профессор, Ташкентский химико-технологический
институт*

*Уринов У.К. - профессор, Ташкентский государственный технический
университет имени Ислама Каримова*

Аннотация: Каталитический риформинг является одним из ключевых процессов в нефтеперерабатывающей промышленности. Процесс каталитического риформинга используется для превращения углеводородов с низким содержанием октана на более ценные высокооктановые бензиновые компоненты без изменения диапазона кипения.

Ключевые слова: крекинг, процесс риформинга, технология, механизм.

Процессы переработки нефти и нефтяных фракций являются жизненно важными процессами для нефтеперерабатывающих заводов за счет производства продуктов, которые интенсивно востребованы в нашей современной жизни. Каталитический крекинг, гидрокрекинг, висбрекинг и многие другие процессы позволяют производить высококачественные продукты и сырьё, которое используется в дальнейшем для получения важных соединений. Высокооктановые компоненты, которые получают при риформинге, активно используются как сырьё для синтеза ценных соединений, поэтому улучшение данного процесса является актуальным вопросом в настоящее время. В зависимости от типа сырья каталитический риформинг делят на: риформинг, в котором используют легкие фракции нефти (углеводороды C_5 и C_6), кипящие от $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и риформинг тяжелой фракции нефти (углеводороды C_7 - C_9), которые кипят при температуре от $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1-2]

Процесс риформинга хорошо известен в нефтяной промышленности и относится к обработке бензиновых фракций для улучшения характеристик антидетонации. Главным сырьём в данном процессе служит нефть. Она представляет собой фракцию, кипящую в промежутках между $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эта сложная смесь состоит из молекул углеводородов с 5-12 атомами углерода, в основном включающих парафины, олефины, нафтены и ароматические соединения. Каталитический риформинг идет при повышенной температуре (450 - $520\text{ }^{\circ}\text{C}$) и умеренном давлении (4-30 бар). Процесс проводят в трех или четырех последовательно соединенных реакторах в присутствии водорода и

катализатора, в результате чего происходит превращение нафтенных в ароматические соединения по реакции дегидрирования, а парафины с прямой цепью превращаются в разветвленные путем изомеризации. Парафины также подвергаются дегидроциклизации с образованием ароматических соединений. Другими важными реакциями являются гидрогенолиз и гидрокрекинг, которые приводят к образованию низкомолекулярных парафинов и кокса, которые в конечном итоге дезактивируют катализатор [2].

В процессе каталитического риформинга осуществляются различные реакции и их количество зависит от параметров процесса и сырья. Главными реакциями считают реакции дегидрирования нафтенных углеводородов и дегидроциклизация парафинов. Остальные – побочные реакции: изомеризация нафтенных и парафинов, реакция гидрокрекинга, реакция гидрогенолиза (деметанирования), реакции деалкилирования ароматики, реакция уплотнения (коксообразования).

Реакция уплотнения – самая вредная из всех побочных реакций [3].

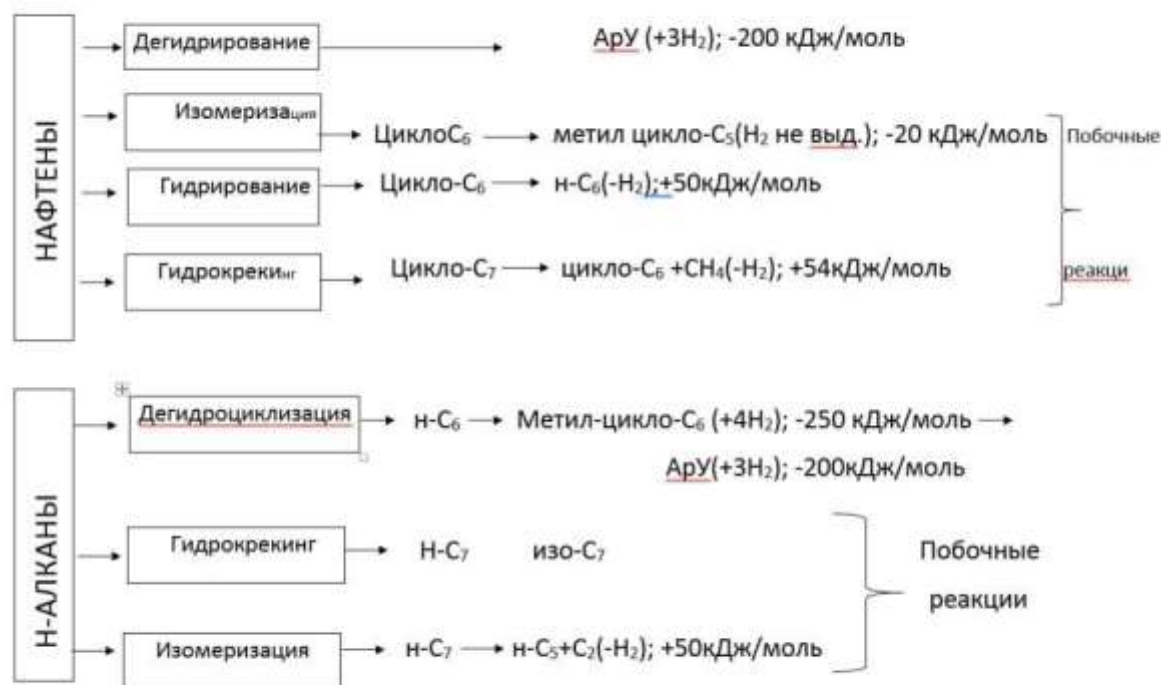


Рисунок 1 - Реакции, протекающие во время риформинга

Дегидрирование нафтенных углеводородов. Наиболее полно и быстро осуществляются реакции дегидрирования у нафтенных углеводородов, которые содержат в себе шестичленные соединения. В результате дегидрирования

образуются ароматические углеводороды и водород, которые являются важными продуктами риформинга. Поэтому предпочтительно, чтобы сырьё обладало повышенным содержанием нафтен. Реакция дегидрирования идет на металлических активных центрах катализатора, она обратима и ей способствует высокая температура и низкое давление. Дегидроциклизация парафинов. Является самой трудной катализируемой реакцией в каталитическом риформинге. Механизм реакции состоит во внутримолекулярной перегруппировке парафина, в результате чего он превращается в нафтен. Образующийся нафтен после этого вступает в реакцию дегидрирования. Одновременно при реакции дегидрирования парафинов, идет также реакция циклизации углеводородов при той же температуре. Это приводит к тому, что при дегидрировании сначала образуются нафтеносодержащие углеводороды, а затем они превращаются в ароматические соединения. При температурах, необходимых для протекания дегидрирования парафинов, одновременно идет и циклизация этих углеводородов. Поэтому при дегидрировании часть их вначале образует нафтеносодержащие углеводороды, которые потом превращаются в ароматические. В ходе реакции идет поглощения тепла, поэтому реакция является эндотермической. Условиями протекания реакции дегидроциклизации является высокая температура и низкое давление. Протеканию дегидроциклизации способствует низкое давление и высокая температура. Катализируется реакции как кислотными, так и металлическими центрами катализатора. Изомеризация нафтеносодержащих и парафинов. Изомеризация - это процесс, при котором легкие парафины с прямой цепью (C_6 , C_5 и C_4) преобразуются соответствующим катализатором в разветвленные цепи с одинаковым 9 числом атомов углерода и высокими октановыми числами. Гидроочищенная нефть фракционируется в тяжелую нефть между $90-190\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая используется в качестве сырья для установок риформинга. Легкая нефть C_5 ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) используется в качестве сырья для установки изомеризации.



Рисунок 1. Технология риформинга

Реакции изомеризации немного экзотермичны, обратимы и реактор работает в равновесном режиме. В процессе реакции нет никакого изменения количества молей и, следовательно, реакция не зависит от изменения давления. Улучшение конверсии достигается при более низкой температуре. Переработка парафина существенно увеличивает конверсию. Конверсия в изопарафин не является полной, так как реакция является равновесной конверсией. Она не зависит от давления, но её можно увеличить, понизив температуру. Однако работа при низких температурах уменьшает скорость реакции. По этой причине необходимо использовать очень активный катализатор. Эти реакции катализируются кислотными центрами и практически не зависят от рабочего давления, так как в них не участвует водород. Реакции гидрокрекинга. Гидрокрекинг парафиновых, и меньшей степени нафтеновых углеводородов происходит на кислотных центрах катализатора, по связи C – C, с образованием более низкомолекулярных углеводородов. Среди продуктов преобладают пропан, бутан (нормального и изо-строения). Протеканию реакций гидрокрекинга способствуют высокие температуры и давление, при этом падает выход катализата, снижается концентрация водорода в ВСГ, ускоряется коксообразование. Реакции гидрокрекинга имеют небольшую скорость при мягком режиме и сильно ускоряются при переходе к жесткому режиму. Гидрокрекингу подвергаются в первую очередь тяжелые парафиновые углеводороды, но при повышении температуры и давления происходит гидрокрекинг легких парафиновых углеводородов (C₅-C₆) с образованием газа. Реакции коксообразования. В результате реакций уплотнения, которые протекают на поверхности катализатора, происходит образование кокса, 10 который оседает на поверхности. Это приводит к снижению активности и ухудшению селективности процесса. Реакции гидрокрекинга также способствуют образованию кокса и дезактивации катализатора. Для того, чтобы продолжить использовать закоксованный катализатор, необходимо провести его активацию. Это проводят путем сжигания осажженного кокса на поверхности катализатора. Низкие парциальные давления водорода способствуют образованию кокса, поэтому условия процесса гидрокрекинга тщательно контролируются. В среднем давлении процесса соответствует 5-25 атм. Такое давление не вызывает отложение кокса и одновременно позволяет избежать крекинга и потери продуктов риформинга. Добавление металлических промоторов уменьшает скорость отложения кокса на поверхности катализатора риформинга, либо ведет к такому распределению кокса на поверхности, при котором почти не ухудшается селективность катализатора риформинга [4].

Список использованных источников

1. Badiea S. Babaqi, Mohd S., Takriff, Siti K. Kamarudin, Nur Tantiyani A. Othman Mathematical modeling, simulation, and analysis for predicting improvement opportunities in the continuous catalytic regeneration reforming process, *Chemical Engineering Research and Design*. 2018, №132, P.235-251.
2. Rodriguez MA, Ancheyta J Detailed description of kinetic and reactor modeling for naphtha catalytic reforming, *Fuel*. 2011, V.90, №3, P.492–508.
3. Benitez VM, Pieck CL Influence of indium content on the properties of Pt–Re/ Al₂O₃ naphtha reforming catalysts, *Catal Lett*, 2010, №136, P.45–51.
4. Viviana Benitez MB, Mazzieri VA, Especel C, Epron F, Vera CR, Mare' cot P, Preparation of trimetallic Pt–Re–Ge/Al₂O₃ and Pt–Ir–Ge/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts by surface redox reaction, *Appl. Catal.*, 2007.