

## Процесс каталитического риформинга нефти

*Ландышева Мария Сергеевна, Кемалов Руслан Алимович*

*Kazan Federal University, Kremlyovskaya str, 18, 420008, Kazan, Russian Federation*

**Keywords:** каталитический риформинг, катализаторы риформинга, классификация промышленных процессов, типы установок

### ВВЕДЕНИЕ

Увеличение объема производства нефтепродуктов, расширение их ассортимента и улучшение качества – основные задачи, поставленные перед нефтеперерабатывающей промышленностью в настоящее время. Решение этих задач в условиях, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых и высокосернистых, а за последние годы и высокопарафинистых нефтей, потребовало изменения технологии переработки нефти. Большое значение приобрели вторичные и, особенно, каталитические процессы. Производство топлив, отвечающих современным требованиям, невозможно без применения таких процессов, как каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидроочистка, алкилирование и изомеризация, а в некоторых случаях – гидрокрекинг.

**Каталитический риформинг** – современный, широко применяемый процесс для производства высокооктановых бензинов из низкооктановых.

Риформинг при более низких давлениях в системе и в сочетании с экстрактивной перегонкой или экстракцией растворителями позволяет получать ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и высшие), используемые в нефтехимической промышленности. Промышленные процессы каталитического риформинга, при которых выходы риформата достигают 73–90%, основаны на контактировании сырья с активным катализатором, обычно содержащим платину.

Для поддержания активности катализатора его периодически регенерируют; регенерацию проводят тем чаще, чем ниже давление в

системе. Исключением является процесс платформинга, когда катализатор не регенерируют. Важной особенностью каталитического риформинга является то, что процесс протекает в среде водорода, который выделяется так же, как и в реакциях риформинга; избыток водорода удаляют из системы. Этот водород намного дешевле специально получаемого, и его используют в гидрогенизационных процессах нефтепереработки.

# 1 КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

## 1.1 Назначение процесса

В настоящее время каталитический риформинг стал одним из ведущих процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. С его помощью удается улучшать качество бензиновых фракций и получать ароматические углеводороды) особенно из сернистых и высокосернистых нефтей. В последнее время были разработаны процессы каталитического риформинга для получения топливного газа из легких углеводородов. Возможность выработки столь разнообразных продуктов привела к использованию в качестве сырья не только бензиновых фракций прямой перегонки нефти, но и других нефтепродуктов.

До массового внедрения каталитического риформинга применялся термический риформинг и комбинированный процесс легкого крекинга тяжелого сырья (мазута, полугудрона и гудрона) и термического риформинга бензина прямой перегонки. В дальнейшем термический риформинг прекратил свое существование ввиду низких технико-экономических показателей по сравнению с каталитическим. При термическом риформинге выход бензина на 20–27% меньше и октановое число его на 5–7 пунктов ниже, чем при каталитическом риформинге. Кроме того, бензин термического риформинга нестабилен.

Процесс каталитического риформинга осуществляют при сравнительно высокой температуре и среднем давлении, в среде водородсодержащего газа. Каталитический риформинг проходит в среде газа с большим содержанием водорода (70–80 объемн. %). Это позволяет повысить температуру процесса, не допуская глубокого распада углеводородов и значительного коксообразования. В результате увеличиваются скорость дегидрирования нафтеновых углеводородов и скорости дегидроциклизации и изомеризации парафиновых углеводородов. В зависимости от назначения процесса, режима и катализатора в значительных пределах изменяются выход и качество

получаемых продуктов. Однако общим для большинства систем каталитического риформинга является образование ароматических углеводородов и водородсодержащего газа.

Назначение процесса каталитического риформинга, а также требования, предъявляемые к целевому продукту, требуют гибкой в эксплуатации установки. Необходимое качество продукта достигается путем подбора сырья, катализатора и технологического режима.

Получаемый в процессе каталитического риформинга водородсодержащий газ значительно дешевле специально получаемого водорода; его используют в других процессах нефтепереработки, таких, как гидроочистка и гидрокрекинг. При каталитическом риформинге сырья со значительным содержанием серы или бензинов вторичного происхождения, в которых есть непредельные углеводороды, катализатор быстро отравляется. Поэтому такое сырье перед каталитическим риформингом целесообразно подвергать гидроочистке. Это способствует большей продолжительности работы катализатора без регенерации и улучшает технико-экономические показатели работы установки.

## **1.2 Режим работы установок**

На рисунке показана принципиальная схема установки каталитического риформинга. Рассмотрим режим работы отдельных ее узлов.

Перед каталитическим риформингом сырье подвергают гидроочистке рециркулирующим водородсодержащим газом. После гидроочистки продукты поступают в отпарную колонну 3. С верха ее выводятся сероводород и водяные пары, а с низа – гидрогенизат. Гидрогенизат вместе с рециркулирующим водородсодержащим газом нагревается в змеевиках печи 5 и поступает в реакторы 6 каталитического риформинга. Продукты, выходящие из зоны реакции, охлаждаются и разделяются в сепараторе 2 на газовую и жидкую фазы. Жидкие продукты фракционируют с целью получения компонента автомобильного бензина с заданным давлением

насыщенных паров или других продуктов (например, сжиженного нефтяного газа, ароматических углеводородов и т. д.). Богатый водородом газ направляют на рециркуляцию, а избыток его выводят из системы и используют в других процессах.

Рассмотрим влияние давления, температуры и других факторов на результаты каталитического риформинга.

**Давление.** Высокое давление способствует более длительной работе катализатора; частично это происходит вследствие того, что закоксовывание катализатора (в особенности платины) и чувствительность его к отравлению сернистыми и другими ядами значительно уменьшаются с повышением давления. Повышение давления увеличивает скорость реакций гидрокрекинга и деалкилирования, при этом равновесие сдвигается в сторону образования парафинов. Снижение рабочего, а следовательно, и парциального давления водорода способствует увеличению степени ароматизации парафиновых и нафтеновых углеводородов.

**Температура.** Применительно к каталитическому риформингу повышение температуры способствует образованию ароматических углеводородов и препятствует протеканию обратной реакции, а также превращению некоторых изомеров нафтеновых углеводородов в парафиновые, которые легче подвергаются гидрокрекингу. С повышением температуры в процессе каталитического риформинга уменьшается выход стабильного бензина и снижается концентрация водорода в циркулирующем газе. Это объясняется тем, что при более высоких температурах увеличивается роль гидрокрекинга. С увеличением температуры возрастает выход более легких углеводородов – пропана, н-бутана и изобутана (очевидно, это происходит за счет усиления реакций гидрокрекинга углеводородов, как содержащихся в сырье, так и вновь образующихся в процессе каталитического риформинга). Увеличивается также содержание ароматических углеводородов в бензине и возрастает его октановое число. В результате увеличивается образование водорода и давление насыщенных

паров бензина, возрастает и содержание в нем фракций, выкипающих до 100°C.

**Объемная скорость.** Объемную скорость можно повысить, увеличив расход свежего сырья или уменьшив загрузку катализатора в реакторы. В результате уменьшается время контакта реагирующих и промежуточных продуктов с катализатором. С повышением объемной скорости увеличивается выход стабильного продукта и содержание водорода в циркулирующем газе, снижается выход водорода и легких углеводородов и, что особенно важно, уменьшается выход ароматических углеводородов. Таким образом, с повышением объемной скорости ресурсы ароматических углеводородов при каталитическом риформинге снижаются, а выход бензина, хотя и увеличивается, но октановое число его становится меньше; давление насыщенных паров бензина и содержание в нем ароматических углеводородов и фракций, выкипающих до 100°C, также уменьшаются.

С увеличением объемной скорости преобладающую роль в процессе начинают играть реакции, протекающие быстрее: дегидрирование нафтеновых углеводородов, гидрокрекинг тяжелых парафиновых углеводородов и изомеризация углеводородов C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub>. Что же касается реакций, требующих большого времени (дегидроциклизации, dealкилирования и гидрокрекинга легких углеводородов), их роль снижается.

**Соотношение циркулирующий водородсодержащий газ: сырье** можно регулировать в широких пределах. Нижний предел определяется минимально допустимым количеством газа, подаваемого для поддержания заданного парциального давления водорода, а верхний – мощностью газокompрессорного оборудования.

Увеличение соотношения водородсодержащий газ: сырье проявляется в двух противоположных направлениях. Повышение парциального давления водорода подавляет реакции дегидрирования, но, с другой стороны, увеличение количества газа, циркулирующего через реактор, уменьшает

падение в них температуры, в результате чего средняя температура катализатора повышается, и скорость протекающих реакций увеличивается. Влияние второго фактора – повышения температуры катализатора – преобладает. Для поддержания постоянного октанового числа риформинг-бензина, вероятно, необходимо снизить температуру на входе в реактор.

**Жесткость процесса.** В последнее время в теории и практике каталитического риформинга стали пользоваться понятием «жесткость». Жестким называют режим, обеспечивающий получение бензина с определенными свойствами (с определенным октановым числом, причем более высокому числу соответствует более жесткий режим каталитического риформинга).

В зависимости от жесткости риформинга октановое число бензина можно довести до 93–102 по исследовательскому методу без ТЭС. Чем выше октановое число, тем больше содержится в бензине ароматических углеводородов. В зависимости от исходного сырья это достигается за счет не только повышения температуры, но и путем изменения давления. Обычно в сырье много парафиновых углеводородов и получение бензинов с повышенными октановыми числами обусловлено повышением температуры и высокого давления. При риформинге высококачественного (с относительно большим содержанием нафтеновых углеводородов), но сравнительно редко встречающегося сырья тот же результат достигается при давлении около 25 ат и при несколько более высокой температуре.

Наибольшее практическое значение приобрели процессы каталитического риформинга на катализаторах, содержащих платину. Такие процессы осуществляются в среде водородсодержащего газа (70–90 объемн. % водорода) при следующих условиях: 470–530°C, 10–40 ат, объемная скорость 1–3 ч<sup>-1</sup>, соотношение циркулирующий водородсодержащий газ: сырье = 600–1800 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

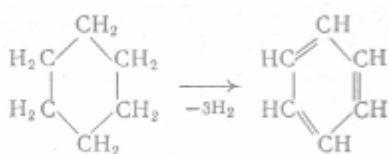
### 1.3 Химические основы процесса

В начале 20 в. Н. Д. Белинский показал, что на платиновом и палладиевых катализаторах можно без побочных реакций проводить каталитическую дегидрогенизацию (дегидрирование) шестичленных нафтеновых углеводородов с образованием ароматических углеводородов. Дегидрогенизацию нафтеновых углеводородов при воздействии окислов металлов наблюдали в 1911 г. В. Н. Ипатьев с Н. Довлевичем и в 1932 г, В. Лозье и Дж. Воген.

В 1936 г. одновременно в трех лабораториях Советского Союза была открыта реакция дегидроциклизации парафиновых углеводородов в ароматические. Б. Л. Молдавский и Г. Д. Камушер осуществили эту реакцию при 450–470°C на окиси хрома, В. И. Каржев, М. Г. Северьянов и А. Н. Снова– при 500– 550°C на медь-хромовом катализаторе, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ осуществили дегидроциклизацию парафиновых углеводородов с применением платины на активированном угле при 304–310°C. В дальнейших работах Б. А. Казанского с сотр. была показана возможность дегидроциклизации н-гексана в бензол с применением алюмохромокалиевого катализатора. Указанные исследования, положившие научные основы процесса каталитического риформинга, позволили разработать и осуществить ряд периодических и непрерывных процессов каталитического риформинга.

Ниже рассмотрены основные реакции, протекающие при каталитическом риформинге.

**Дегидрирование нафтенов** с образованием ароматических углеводородов можно показать на следующем примере:

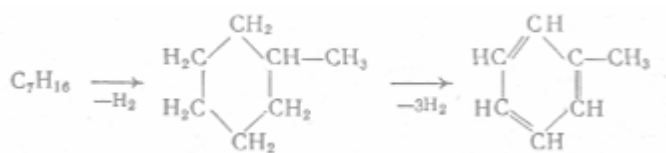




Реакция дегидрирования нафтенов играет весьма важную роль в повышении октанового числа бензина за счет образования ароматических углеводородов. Из нафтеных углеводородов наиболее полно и быстро протекает дегидрирование шестичленных циклов.

Исходные нафтеные углеводороды, содержащиеся в бензине, имеют октановые числа 65–80 пунктов по исследовательскому методу. При высоком содержании нафтеных углеводородов в сырье резко увеличивается выход ароматических углеводородов, например выход бензола – на 30–40%. Увеличение октанового числа бензина во многом зависит от содержания в нем непревращенных парафиновых углеводородов, так как именно они значительно снижают октановое число. Вот почему дегидрирование нафтеных углеводородов должно сопровождаться одновременным протеканием других реакций – только в этом случае можно достигнуть высокой эффективности каталитического риформинга.

При процессах каталитического риформинга протекают также реакции **дегидрирования парафиновых углеводородов** до олефинов, но это мало повышает октановое число бензина и снижает его стабильность при хранении. Реакция дополнительно усложняется тем, что разрыв связей углерод – углерод протекает в большей степени, чем разрыв связей углерод – водород. Кроме того, при температурах, необходимых для протекания дегидрирования парафинов, одновременно идет и циклизация этих углеводородов. Поэтому при дегидрировании парафиновых углеводородов часто вначале образуются нафтеные (циклические) углеводороды, которые потом превращаются в ароматические:



Иногда эти две стадии объединяют вместе, и тогда реакция носит

название дегидроциклизации. Следует отметить, что дегидрирование парафинов (с образованием олефинов) протекает при более высокой температуре, чем дегидроциклизация.

В результате **гидрокрекинга высокомолекулярных парафинов** образуются два или несколько углеводородов с более низким молекулярным весом, например:



Поэтому иногда реакцию называют деструктивным гидрированием. Реакция гидрокрекинга высокомолекулярных углеводородов с образованием углеводородов меньшего молекулярного веса (наряду с гидрированием и дегидроциклизацией) может играть важную роль в повышении октанового числа бензина риформинга. Реакции гидрокрекинга, вероятно, протекают за счет передачи гидрид-ного иона катализатору с образованием карбоний-иона, последующее расщепление которого дает олефиновый углеводород и новый карбоний-ион. Положительное значение гидрокрекинга заключается в образовании низкокипящих жидких углеводородов с более высоким октановым числом и меньшей плотностью, чем исходное сырье.

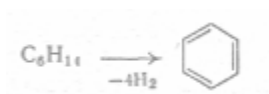
Катализатор оказывает большое влияние на реакцию гидрокрекинга. Характер реакции можно изменять соответствующим выбором катализатора. В качестве примера можно отметить, что при гидрировании парафиновых углеводородов нормального строения в присутствии никеля на алюмосиликате протекает не только гидрокрекинг, но и изомеризация. Если водород заменить азотом, то изомеризация не протекает.

**Изомеризация n-парафинов**, протекающая при риформинге, приводит к образованию разветвленных углеводородов:



Следует отметить, что пентановые и гексановые фракции прямогонного бензина и без риформинга имеют сравнительно высокое октановое число. Изомеризация нормальных парафинов  $C_7$ – $C_{10}$  теоретически должна дать значительное повышение октановых чисел, но практически в существующих условиях каталитического риформинга эта реакция не протекает. Вместо нее указанные углеводороды вступают в реакции гидрирования и гидрокрекинга. Поэтому реакция изомеризации играет при процессах каталитического риформинга лишь подсобную роль. Например, ароматизация замещенных пятичленных нафтенов основывается, как указывалось выше, на способности катализатора изомеризовать эти нафтены в шестичленные, которые наиболее легко дегидрируются до ароматических углеводородов.

**Дегидроциклизацию парафинов** можно показать и на следующем примере:



т. е. из одной молекулы н-гексана образуются одна молекула бензола и четыре молекулы водорода, и общий объем образовавшихся продуктов в 5 раз превышает объем непревращенного н-гексана. Дегидроциклизация парафинов с образованием ароматических углеводородов стала одной из важнейших реакций каталитического риформинга.

Каталитическая дегидроциклизация парафинов протекает с предпочтительным образованием гомологов бензола с максимальным числом метильных заместителей в ядре, которое допускается строением исходного углеводорода. При увеличении молекулярного веса парафиновых углеводородов реакция дегидроциклизации облегчается.

Возможные пути перехода от парафиновых углеводородов к ароматическим можно выразить следующей схемой:



Каталитическая дегидроциклизация парафиновых углеводородов осуществляется в присутствии эффективного катализатора. В настоящее время изучено большое количество катализаторов. Наибольшее применение имеют окиси хрома и молибдена на носителях в присутствии добавок (платина, палладий, церий и кобальт). Установлено, что дегидроциклизация на алюмохромовом катализаторе в значительной степени подвержена влиянию давления: при низких давлениях степень превращения сырья повышается. В противоположность этому, на алюмомолибденовых катализаторах степени превращения при высоких и низких давлениях примерно одинаковы.

В присутствии платинового катализатора возможны два механизма дегидроциклизации: 1) непосредственное образование ароматических углеводородов из парафинов и 2) образование шестичленных нафтенов с их последующей дегидрогенизацией. В присутствии окисных катализаторов парафиновые углеводороды могут превращаться в ароматические углеводороды и через олефины. В последнее время Б. А. Казанский разработал и рекомендовал алюмохромокалиевый катализатор для реакций дегидрирования и дегидроциклизации различных углеводородов. Испытания этого катализатора на лабораторных и пилотных установках показали его высокие качества.

Процесс дегидроциклизации n-парафинов обладает рядом преимуществ и в сочетании с процессом риформинга может быть успешно использован в промышленности. Выход бензола в этом процессе в 2–3 раза превосходит его выход при риформинге.

**Реакции ароматических углеводородов.** При каталитическом риформинге некоторая часть ароматических углеводородов (содержащихся в

сырье и образующихся в процессе риформинга) разлагается. В жестких условиях процесса парафины нормального строения превращаются в ароматические углеводороды, но в результате дегидроциклизации средний молекулярный вес образующихся ароматических углеводородов оказывается меньше, чем у ароматических углеводородов, получаемых в мягких условиях. Уменьшение содержания ароматических углеводородов  $C_9-C_{10}$  и выше при большой жесткости режима объясняется, вероятно, отщеплением боковых цепей и даже разрывом бензольного ядра. Примерная схема процессов, происходящих при каталитическом риформинге, следующая (на примере *n*-гептана):



Подбирая условия процесса, можно регулировать протекание указанных выше реакций. Получаемый при каталитическом риформинге бензин является смесью ароматических углеводородов с изопарафиновыми и вследствие этого обладает высокими антидетонационными свойствами. Он очень стабилен и почти не содержит серы.

## 1.4 Сырье и продукты каталитического риформинга

### 1.4.1 Сырье

В качестве сырья для каталитического риформинга обычно используют бензиновые фракции первичной перегонки нефтей. Пределы выкипания этих фракций колеблются в широком интервале – от 60 до 210°C. Для получения ароматических углеводородов в большей части используют фракции, выкипающие при 60–105 или при 60–140°C, а для получения высокооктановых автомобильных бензинов – фракции 85–180°C. Иногда

широкую фракцию, выделяемую на установке первичной перегонки нефти, дополнительно разгоняют на более узкие фракции на установках вторичной перегонки.

На рис. 61 показана зависимость октанового числа бензина от его выхода при каталитическом риформинге различных фракций (62–140, 85–140 и 105–140°С), полученных при первичной перегонке сернистых нефтей. С утяжелением сырья в пределах 85–140°С уменьшается содержание ароматических углеводородов и несколько снижается октановое число бензинов. Важно подчеркнуть, что между выходом бензина при риформинге и его октановым числом существует определенная зависимость – с повышением октанового числа (независимо от метода определения) выход бензина уменьшается. Эта же зависимость подтверждается данными, приведенными на рис. 62 и 63. Сопоставление результатов риформинга фракций 85–140°С (при 20 ат) и 140–180°С (при 40 ат) с результатами риформинга широкой фракции 85–180°С при 20 ат показывает, что в случае риформинга фракции 85–180°С выход бензина с октановым числом 95 (по исследовательскому методу) возрастает на 2–2,5%.

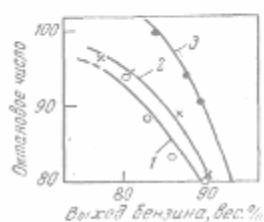


Рис. 61. Зависимость выхода бензина от его октанового числа при каталитическом риформинге узких фракций прямой перегонки сернистых нефтей: 1 — фракция 62–140 °С; 2 — фракция 85–140 °С; 3 — фракция 105–140 °С.

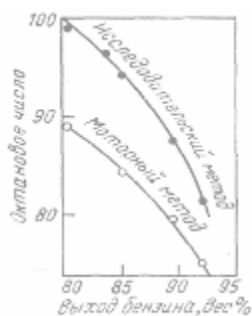


Рис. 62. Зависимость выхода бензина при каталитическом риформинге фракции 105–180 °С от его октанового числа.



Рис. 63. Зависимость выхода бензина при каталитическом риформинге фракции 85–180 °С от его октанового числа.

Однако отдельный риформинг бензиновых фракций имеет некоторые преимущества: большая продолжительность работы катализатора без регенерации, лучшая маневренность в работе и т. д. Поэтому выбор того или

иного варианта получения высокооктанового бензина определяется с учетом конкретных условий работы нефтеперерабатывающего завода. Весьма важно учитывать возможность и целесообразность получения ароматических углеводородов.

#### **1.4.2 Продукты каталитического риформинга**

В процессе каталитического риформинга образуются газы и жидкие продукты (рифформат). Рифформат можно использовать как высокооктановый компонент автомобильных и авиационных бензинов или направлять на выделение ароматических углеводородов, а газ, образующийся при риформинге, подвергают разделению.

Высвобождаемый при этом водород частично используют для пополнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа и для гидроочистки исходного сырья (если она есть), но большую же часть водорода с установки выводят.

Такой водород значительно дешевле специально получаемого. Именно этим объясняется его широкое применение в процессах, потребляющих водород, особенно при гидроочистке нефтяных дистиллятов..

Кроме водородсодержащего газа из газов каталитического риформинга выделяют сухой газ ( $C_1-C_2$  или  $C_1-C_3$ ) и сжиженные газы ( $C_3-C_4$ ); в результате получают стабильный дебутанизированный бензин.

В ряде случаев на установке (в стабилизационной ее секции) получают стабильный бензин с заданным давлением насыщенных паров. Это имеет значение для производства высокооктановых компонентов автомобильного или авиационного бензина. Для получения товарных автомобильных бензинов бензин риформинга смешивают с другими компонентами (компаундируют). Смешение вызвано тем, что бензины каталитического риформинга содержат 60–70% ароматических углеводородов и имеют утяжеленный состав, поэтому в чистом виде они непригодны для использования. В качестве компаундирующих компонентов могут

применяться легкие бензиновые фракции (н. к. 62°C) прямой перегонки нефти, изомеризаты и алкилаты. Поэтому для увеличения производства высокооктановых топлив на основе бензинов риформинга необходимо расширять производства высокооктановых изопарафиновых компонентов. В табл. 21 приведены данные о составе высокооктановых автомобильных бензинов, полученных компаундированием соответствующих фракций каталитического риформинга и изопарафиновых компонентов.

Для получения автомобильного бензина с октановым числом 95 (по исследовательскому методу) риформинг-бензин должен иметь октановое число на 2–3 пункта больше. Это компенсирует уменьшение октанового числа бензина при разбавлении его изопарафиновыми компонентами.

С увеличением количества изокомпонента чувствительность бензина (разница в его октановых числах по исследовательскому и моторному методам) снижается, так как октановые числа чистых изопарафиновых углеводородов по моторному и исследовательскому методам практически совпадают.

Таблица 21. Компоненты высокосортных бензинов

Показатели	Бензин риформинга *	Изопентан	Алкилат	Фракция прямогонного бензина (н. к. 62 °С)
$d_4^{20}$ . . . . .	0,7970	0,6260	0,6930	0,6320
Фракционный состав, °С				
н. к. . . . .	61	—	55	27
10% . . . . .	89	—	82	33
50% . . . . .	130	—	106	37
90% . . . . .	169	—	130	53
к. к. . . . .	199	—	175	70
Давление насыщенных паров, мм рт. ст. . . . .	163	1057	234	—
Октановое число по моторному методу				
без ТЭС . . . . .	84,2	89,0	91,0	73,6
с 0,41 г ТЭС на 1 кг . . . . .	88,2	—	—	83,0
Октановое число по исследовательскому методу:				
без ТЭС . . . . .	94,8	—	91,0	74,8
с 0,41 г ТЭС на 1 кг . . . . .	98,5	—	97,9	83,8

\* 64 вес. % ароматических углеводородов.

Было установлено, что подвергать изомеризации н-гексан, выделенный из рафината каталитического риформинга, нецелесообразно. Лучше получать



изокомпонент из пентановой фракции бензина прямой перегонки нефти и выделять изогексановую фракцию из рафината каталитического риформинга.

## **1.5 Катализаторы риформинга**

### **1.5.1 Характеристика и свойства катализаторов**

Катализаторы риформинга обычно обладают двумя функциями: кислотной и дегидрирующей. В качестве катализаторов обычно используют платину на окиси алюминия. Кислотные свойства катализатора определяют его крекирующую и изомеризующую активность. Кислотность имеет особенно большое влияние при переработке сырья с большим содержанием парафиновых углеводородов: иницирование кислотными катализаторами реакций гидрокрекинга парафинов и изомеризации пятичленных нафтенов в шестичленные с последующей их дегидрогенизацией и дегидроциклизацией (в результате дегидрирующей способности катализатора) ведет к образованию ароматических углеводородов.

Платиновый компонент катализатора обладает дегидрирующей функцией. Он ускоряет реакции гидрирования и дегидрирования и, следовательно, способствует образованию ароматических углеводородов и непрерывному гидрированию и удалению промежуточных продуктов, способствующих коксообразованию. Содержание платины обычно составляет 0,3–0,65 вес. %; при снижении этой величины уменьшается устойчивость катализатора против ядов. Но и чрезмерное содержание металла нежелательно: при повышении концентрации платины усиливаются реакции деметилирования и расщепления нафтенных углеводородов. Другим фактором, ограничивающим содержание платины в катализаторе, является ее высокая стоимость.

Таким образом, кислотная функция катализатора необходима для протекания реакций гидрокрекинга и изомеризации, а дегидрирующая – для процессов дегидрирования. Сочетание этих двух функций определяет

качество бифункционального катализатора риформинга.

### **1.5.2 Промышленные катализаторы риформинга**

В промышленности применяются следующие катализаторы: платиновые (носители – окись алюминия, промотированная фтором или хлором, алюмосиликат, цеолит и др.); палладиевые (носители те же, что и для платины); сернистый вольфрамоникелевый; окисный алюмо-молибденовый (~ 10% окиси молибдена на окиси алюминия); алюмо-хромовый (32% окиси хрома и 68% окиси алюминия); алюмо-кобальтмолибденовый (молибдат кобальта на носителе – окиси алюминия, стабилизированной кремнеземом). Наиболее широкое применение нашли алюмоплатиновые катализаторы. В последнее время в состав катализаторов с платиной и палладием стали вводить редкоземельные элементы. Некоторое распространение получили также цеолитсодержащие катализаторы.

### **1.5.3 Требования к катализаторам**

Катализаторы риформинга должны обладать высокой активностью в реакциях ароматизации; достаточной активностью в реакциях изомеризации парафинов; умеренной или низкой активностью в реакциях гидрокрекинга; высокой селективностью (показателем которой может служить выход риформата при заданном октановом числе или заданном выходе ароматических углеводородов); высокой активностью гидрирования продуктов уплотнения; термической устойчивостью и возможностью восстановления активности путем регенерации непосредственно в реакторах; устойчивостью к действию сернистых и азотистых соединений, кислорода, влаги, солей тяжелых металлов и других примесей; стабильностью (способностью сохранять первоначальную активность в течение продолжительного срока работы); невысокой стоимостью.

## **1.6 Классификация промышленных процессов**

Промышленные процессы каталитического риформинга часто подразделяют на процессы на платиновых катализаторах и на катализаторах, не содержащих драгоценный металл.

Процессы каталитического риформинга можно классифицировать и по способу регенерации катализатора: без регенерации и с регенерацией. Регенеративные процессы в свою очередь можно разделить на процессы с непрерывной и периодической регенерацией катализатора; при такой классификации процессы характеризуются еще и состоянием катализатора. Неподвижный (стационарный) слой характерен для процессов с периодической регенерацией, а движущийся – для процессов с непрерывной регенерацией. Процессы с периодической регенерацией подразделяются на процессы с межрегенерационным периодом более 50 и менее 50 дней.

### **1.6.1 Типы установок**

Реакции, протекающие при каталитическом риформинге, за исключением изомеризации, идут с поглощением тепла, поэтому в условиях промышленных установок проблема подвода тепла имеет исключительное значение. Первой установкой риформинга была установка гидроформинга на неподвижном алюмомолибденовом катализаторе (40-е годы). Процесс был разработан для получения толуола высокой чистоты, предназначенного для нитрования. После окончания второй мировой войны значительная часть установок риформинга была переведена на производство автомобильного бензина.

Промышленное применение платиновых катализаторов для риформинга началось с процесса платформинга (1949 г.). В дальнейшем было разработано много других типов установок каталитического риформинга.

Примером нерегенеративного каталитического риформинга может

служить платформинг – процесс, осуществляемый в адиабатическом режиме на платиновом катализаторе. Сырье смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом и, пройдя через теплообменники, поступает в печь. Тепло для реакции, протекающей в первом (головном) реакторе, подводится в первом змеевике печи промежуточного нагрева, что позволяет регулировать температуру потока на входе во второй реактор. Тепло, затрачиваемое на протекание эндотермических реакций во втором реакторе, подводится во втором змеевике печи промежуточного нагрева и т. д. Продукты реакции, выходящие из последнего реактора, через теплообменник поступают в холодильник, а затем в сепаратор. Часть газа, отделившаяся в сепараторе, возвращается в систему, а избыток выводится из системы. Жидкий продукт из сепаратора направляется в стабилизационную колонну

Примером каталитического риформинга с периодической регенерацией (продолжительность работы катализатора менее 50 дней) может служить процесс ультраформинга. Сырье с циркулирующим газом нагревается и проходит последовательно через пять реакторов, работающих в адиабатическом режиме, обеспечиваемом промежуточным нагревом сырья в печах. Имеется и резервный реактор, который включают в схему на период проведения регенерации в любом из остальных пяти реакторов.

## Заключение

Риформинг (англ. reforming, от reform — переделывать, улучшать), промышленный процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов. Риформинг проводят в промышленной установке, имеющей нагревательную печь и не менее 3-4 реакторов, при температуре 350-520°C, давлении 1,5-4 Мн/м<sup>2</sup> (15-40 кгс/см<sup>2</sup>) в присутствии различных катализаторов: платиновых, платинорениевых и полиметаллических, содержащих платину, рений, иридий, германий и другие металлы. Во избежание дезактивации катализатора продуктом уплотнения — коксом, Р. осуществляется под высоким давлением водорода, который циркулирует через нагревательную печь и реакторы. В результате Р. бензиновых фракций нефти получают 80-85% бензина с октановым числом 90-95, 1,5-2% водорода и остальное количество - газообразные углеводороды. Большое значение имеет риформинг для производства ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов); ранее основным источником получения этих углеводородов была коксохимическая промышленность.

Сырьем каталитического риформинга служат, как прямогонные бензиновые фракции нефтей и газовых конденсатов, так и бензины вторичного происхождения, получаемые при термической и термокаталитической переработке тяжелых нефтяных фракций, а также выделяемые из продуктов переработки углей и сланцев. Основной источник сырья риформинга - прямогонные бензиновые фракции, роль бензинов вторичного происхождения будет возрастать при углублении переработки нефти.

Подготовка сырья риформинга включает ректификацию и гидроочистку. Ректификация используется для выделения определенных фракций бензинов в зависимости от назначения процесса. При гидроочистке из сырья удаляют примеси (сера, азот и др.), отравляющие катализаторы риформинга, а при переработке бензинов вторичного происхождения

подвергают также гидрированию непредельные углеводороды.

Важное значение имеют способы хранения сырья, которые во многих случаях определяют работоспособность оборудования и катализаторов блоков гидроочистки.

## Библиографический список

1. Пичугин А.П. Переработка нефти. М., Гостопттехиздат, 1960.
2. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Часть вторая. М., «Химия», 1968.
3. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М., «Химия», 1973.
4. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М., «Химия», 1971.