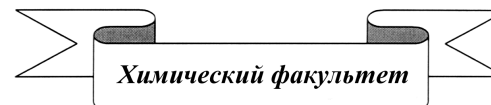


Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского



CATALYTIC REFORMING OF HYDROCARBONS

Edited by prof. R.I. Kuzmina

Saratov 2010

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ

Под ред. проф. Р.И. Кузьминой

Саратов 2010

УДК 665.64
ББК 35.514
К29

К29 Каталитический риформинг углеводородов / Под ред. проф.
Р.И. Кузьминой. – Саратов: Изд-во СЮИ МВД России, 2010. – 252 с.: ил.
ISBN 5-7485-0169-4

В монографии обобщен материал по каталитической ароматизации углеводородов и рассмотрены основные катализаторы риформинга. Особое внимание уделено промышленному использованию риформинга и модернизации действующих процессов с целью получения высококачественных бензинов.

Издание предназначено для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а также может быть использовано в качестве учебного пособия студентами химических и химико-технологических специальностей.

This book summarizes data on catalytic aromatization of hydrocarbons and main reforming catalysts. Special attention is given to industrial application of reforming and modernization of functioning processes in order to obtain high-quality gasoline.

The book is intended for workers of petroleum-refining and petrochemical industry as well as for students of chemical and chemical-technological specialties.

Табл. 46. Ил. 54. Библиогр.: 230 назв.

Рекомендует к печати:

Доктор химических наук, профессор *В.Ф. Третьяков*
(Институт нефтехимического синтеза РАН, г. Москва))

Авторский коллектив:

Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П., Сидоров Г.М., Корякин В.А.

Печатается по решению ученого совета
учебно-научного комплекса по химическим наукам
Саратовского государственного университета

УДК 665.64
ББК 35.514

ISBN 5-7485-0169-4

© Авторы, 2002

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Введение	11
Глава 1. История развития нефтехимии и нефтепереработки в Саратове	15
1.1. Нефтехимия в Саратовском госуниверситете	15
1.2. Развитие нефтепереработки в Саратове	25
Глава 2. Риформинг – способ получения бензина с улучшенными характеристиками	31
2.1. Физико-химические основы процесса риформинга	34
2.2. Условия каталитического риформинга и основные модификации процесса	39
2.2.1. Объемная скорость	46
2.2.2. Влияние температуры процесса	47
2.2.3. Влияние состава сырья	49
2.2.4. Отношение водород/сырье	52
2.2.5. Влияние продолжительности работы катализатора	55
2.3. Безводородный риформинг	57
2.4. Процесс «КАТРИФАТ»	65
2.5. Техничко-экономические показатели процесса риформинга	66
Глава 3. Катализаторы риформинга	69
3.1. Особенности действия катализаторов риформинга	69
3.2. Полиметаллические катализаторы	74
3.3. Модифицирование катализаторов риформинга	80
3.3.1. Модифицирование алюмоплатиновых катализаторов превращения н-гексана редкоземельными элементами ...	81

3.3.2. Алюмородиевые катализаторы ароматизации C ₆ , модифицированные РЗЭ	99
3.3.3. Исследование алюмоплатинородиевых катализаторов превращения н-гексана и н-гептана	118
3.3.4. Формирование катализатора под воздействием электрогидравлического удара	134
3.4. Цеолитсодержащие катализаторы	138
Глава 4. Оптимизация процесса каталитического риформинга	143
4.1. Получение сырья риформинга широкой бензиновой фракции в колоннах атмосферной перегонки нефти без стабилизации	143
4.2. Совершенствование процесса риформинга	165
4.3. Получение высокооктанового компонента бензина фракционированием катализата риформинга	186
Глава 5. Экологические аспекты процесса риформинга	216
Библиографический список	229

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель данной монографии состоит в обобщении теоретического и экспериментального материала российских и зарубежных специалистов по теории и практике каталитического риформинга углеводородов.

В монографии представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных в Саратовском государственном университете (Севостьянов В.П.) и его Научно-исследовательском институте химии (Кузьмина Р.И.), Уфимском государственном нефтяном техническом университете (Сидоров Г.М.) и на промышленных предприятиях «Саратовский нефтеперерабатывающий завод» и «Павлодарский нефтеперерабатывающий завод» (Вайнбендер В.Р., Корякин В.А.).

Накопленный материал по каталитическому риформингу углеводородов позволил нам определить основные тенденции развития риформинга, связанные с повышением требований к качеству моторных топлив.

Авторы рассмотрели исторические аспекты возникновения и развития нефтехимии в Саратове, связанные с открытием месторождений нефти и газа в регионе (Вайнбендер В.Р., Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П.).

В монографии изложены основные закономерности и физико-химические основы превращения углеводородов в процессе риформинга, рассмотрены основные его модификации, влияние параметров процесса на выход и качество бензина (Кузьмина Р.И.).

Подробно обсуждены особенности катализаторов риформинга, механизм влияния многокомпонентных каталитических систем на протекание различных реакций в процессе риформинга углеводородов. Детально рассмотрены используемые катализаторы, роль носителя и действие модифицирующих добавок. Рассмотрены основные пути получения высокоэффективных катализаторов риформинга с малым содержанием платины (Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П.).

Авторами предложены технологические решения получения сырья риформинга широкой бензиновой фракции в колоннах атмосферной перегонки нефти без стабилизации, приведены схемы фракционирования нефти, стабилизации бензина и показатели работы колонн.

Не менее значимыми являются результаты лабораторных и промышленных исследований совершенствования процесса риформинга путем предварительного дегидрирования гидрогенизата и получение высокооктанового компонента бензина фракционированием катализата риформинга (Сидоров Г.М., Корякин В.А., Вайнбендер В.Р.).

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Третьякову В.Ф., д.х.н., проф. Демахину А.Г., к.х.н., доц. Скворцовой Е.В., к.х.н., с.н.с. Кувшиновой Н.И., Мощенко Г.Г. и Ливенцеву В.Т. – генеральному директору и главному инженеру ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод», к.ф.-м.н, сотрудникам и аспирантам кафедры и отдела технической химии и катализа Саратовского государственного университета за представленные материалы, обсуждение результатов эксперимента, а также доц. Ракитину С.А. за помощь в оформлении рукописи.

Авторы помнят большой вклад, который внесли д.х.н., проф. Усов Ю.Н., к.х.н., доц. Зубанова Л.Г. в развитие нефтехимической промышленности в Саратовском регионе.

PREFACE

The aim of this book is to summarize theoretical and experimental data of Russian and foreign specialists on theory and practice of catalytic reforming of hydrocarbons.

The book presents results of theoretical and experimental studies carried out in Saratov State University (Sevostyanov V.P.) and its Research Institute of Chemistry (Kuzmina R.I.), Ufa State Oil Technical University (Sidorov G.M.) and industrial enterprises – Saratov Oil Refinery Plant and Pavlodar Oil Refinery Plant (Weinbender V.R., Koryakin V.A.).

Accumulated data on catalytic reforming of hydrocarbons permits to determine reforming mainstream dictated by challenging demands for motor fuel quality.

The authors take look at historical aspects of origin and development of petrochemistry in Saratov resulted from discovery of oil and gas fields in Saratov region (Weinbender V.R., Kuzmina R.I., Sevostyanov V.P.).

The book expounds main features and physical-chemical fundamentals of hydrocarbons transformation during reforming, considers its principal modifications, and influence of reforming parameters on yield and quality of gasoline (Kuzmina R.I.).

Special attention is given to features of reforming catalysts, mechanisms of multicomponent catalytic systems influence on the reactions passing during hydrocarbons reforming. Role of catalyst carriers and

modifying additions is also examined as well as technological aspects of low-platinum catalysts production (Kuzmina R.I., Sevostyanov V.P.).

The authors propose technologies of reforming raw production (wide gasoline fraction) in columns of atmospheric oil distillation, present schemes of oil fractionating, gasoline stabilization, and column operation modes.

Results of laboratory and industrial studies of reforming optimization by preliminary dehydrogenation of hydrogenate and high-octane component production by reforming catalysate fractionating are equally important (Sidorov G.M., Koryakin V.A., Weinbender V.R.).

The authors are pleased to thank prof. Tretyakov V.F., prof. Demakhin A.G., assist. prof. Skvortsova E.V., Kuvshinova N.I., Moshchenko G.G. and Liventsev V.T. – general director and chief engineer of Saratov Oil Refinery Plant, – researchers of chair and division of technical chemistry and catalysis of Saratov State University for the presented data and useful discussions, as well as assist. prof. Rakitin S.A. for help in manuscript preparation.

The authors remember significant contribution of prof. Usov Yu.N. and assist. prof. Zubanova L.G. in development of petrochemical industry in Saratov region.

ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является обеспечение потребностей страны в энергоносителях, моторных топливах и смазочных маслах, а также сырье для нефтехимии. Анализ тенденций развития мирового рынка производства и потребления продуктов нефтепереработки показывает, что основная доля приходится на транспортное топливо (50-52 %) и энергоносители (бытовое и промышленное топливо) (35-38 %). Ситуация практически не изменится вплоть до 2010 года. Однако наметились принципиальные изменения в структуре производимых нефтепродуктов: если в 1975-1980 гг. сумма легких и средних дистиллятных продуктов составляла 60-61 %, то в 1995 г. она уже была 72 % и к 2010 году достигнет 85 % [1].

Структура нефтепереработки является основным критерием эффективности применяемых технологий и целевого использования сырья. В настоящее время трудно говорить о существовании отрасли нефтепереработки и нефтехимии в России, поскольку после ее приватизации и бесконтрольного допуска мировых конкурентов на российский рынок исчезла государственная политика ее развития и обновления. Негативные усиливающиеся процессы морального и физического износа оборудования, устаревшие энергозатратные технологии переработки в сочетании с резким сокращением добычи нефти, практически полное прекращение отечественного производства катализаторов вызывают тревогу за экономическую безопасность страны.

Основная тенденция развития мировой нефтепереработки будет состоять в создании крупных мощностей глубокой переработки на базе современных, достаточно отработанных в промышленном масштабе энергосберегающих технологий. Так, разработанные в настоящее время ведущими фирмами (UOL, SHELL, AKZO-NOBEL, LUMMUS, TEXACO, Institut Français du Pétrole) технологии позволяют достигнуть глубины переработки нефти 90 % и более. Однако создание современных нефтеперерабатывающих комплексов требует больших капитальных и энергетических затрат. Стоимость строительства одного современного нефтеперерабатывающего завода мощностью 1-2 млн. т по сырью, предусматривающего комплексную переработку нефти, составляет 1-1,5 млрд. долларов США, а комплекса, обеспечивающего глубокую переработку и выпуск высококачественных нефтепродуктов, – оценивается в 2,2-2,7 млрд. долларов США [2, 3].

В мировой нефтепереработке наметилась четкая тенденция повышения качества моторных топлив в направлении обеспечения их экологической безопасности при применении. Введенные в США и некоторых странах Европы новые стандарты на моторные топлива (реформулированные топлива) предусматривают достаточно резкое изменение компонентного состава, а также ограничения содержания ароматических углеводородов (особенно бензола), серы, азота, высококипящих фракций [4].

Современные отечественные процессы производства моторных топлив направлены на углубление переработки нефти с целью увеличения объемов производства топлив при экономии сырьевых ресурсов, на производство экологически безопасных дизельных топлив и некоторое качественное изменение состава бензинового фонда.

Однако, чтобы достигнуть показателей моторных топлив в соответствии с новыми стандартами, потребуются значительные инве-

стиции в технологическую перестройку структуры нефтепереработки. Так, решение задачи снижения ароматических углеводородов в бензинах при неизменном октановом числе (или с его повышением) и сохранения объема производства при сужении фракционного состава потребует создания новых производств. Основным направлением следующего этапа развития нефтепереработки будет превращение процессов алкилирования и изомеризации из малотоннажных в базовые с целью резкого (в 5-10 раз) увеличения производства изопарафинов, необходимых для выпуска реформулированных бензинов [5].

Для России в современных условиях особое значение приобретают малозатратные новые технологии, позволяющие эффективно использовать сырье в переработке нефти, обеспечивающие повышение качества и снижение энерго- и материалоемкости выпускаемой продукции. По-видимому, в последующие 10-15 лет эффективная схема нефтепереработки в России должна обеспечить:

- получение 60-65 % моторных топлив и порядка 10-12 % сырья для нефтехимии при глубине переработки нефти 80-85 % и, как следствие, замену мазута в балансе котельно-печного топлива на природный газ;

- повышение качества моторных топлив с точки зрения снижения экологической нагрузки при эксплуатации автотранспорта;

- квалифицированное использование нефтезаводских газов, которые в настоящее время в основном сжигаются на факелах.

Особое внимание должно быть уделено восстановлению отечественного производства катализаторов, без чего невозможно функционирование российских химических и нефтеперерабатывающих предприятий без контроля иностранных компаний.

Каталитический риформинг является важнейшим процессом современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Он широко используется для повышения детонационной

стойкости бензинов и производства ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола и ксилолов. Важную роль играет каталитический риформинг также в обеспечении водородом процессов гидроочистки нефтяных продуктов.

Процесс риформинга бензиновых фракций в промышленности является неотъемлемым на нефтеперерабатывающих заводах наряду с процессами каталитического крекинга нефтяных фракций и гидрокрекинга тяжелых остатков для производства высокооктановых бензиновых фракций – компонентов товарных бензинов. Процесс платформинга позволяет перерабатывать прямогонные и газоконденсатные низкооктановые бензиновые фракции в высокооктановые. Недостатками процесса платформинга являются производство углеводородных газов, которые не содержат непредельных углеводородов, и присутствие в бензинах-риформатах до 5 % масс. бензола. В современных высокооктановых бензинах стандартами допускается содержание бензола не выше 1 % масс.

На основании перечисленных выше достоинств и недостатков процесса платформинга происходит дальнейшее развитие таких установок и катализаторов для них, математических моделей и средств автоматизации и оптимизации условий их работы.

В последнее время в связи с ужесточением экологических требований к состоянию окружающей среды процессы риформинга стали переориентироваться на выпуск высокооктановых компонентов бензинов с повышенным содержанием в них изопарафинов и относительно уменьшенным содержанием ароматических углеводородов (АрУ). Это связано с тем, что, кроме повышенной токсичности самих аренов, продукты их неполного сгорания содержат полициклические соединения – сильные канцерогены. Для снижения содержания АрУ в бензиновой фракции создаются катализаторы с высокой изомеризирующей активностью и внедряются новые процессы, например изоселектоформинг [6].

Глава 1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ В САРАТОВЕ

1.1. Нефтехимия в Саратовском госуниверситете

Развитие нефтехимии в городе Саратове началось в далекие довоенные годы. Оно осуществлялось по линии создания процессов производства топлив и исследования каталитических процессов превращения углеводородов.

Изучение реакций каталитического превращения углеводородов, их механизма, кинетики и реакционной способности необходимо для научного обоснования и дальнейшего совершенствования существующих процессов химической переработки нефти и разработки новых процессов. Исходя из этого, на кафедре химической переработки нефти и газа (ныне кафедра технической химии и катализа) со дня ее организации под руководством Оболенцева Р.Д. и Усова Ю.Н. проводилось изучение химического состава и свойств нефтей, теоретическая и прикладная разработка ряда вопросов каталитического риформинга индивидуальных углеводородов и фракций саратовских нефтей и газоконденсатов.

В качестве исходного сырья были исследованы индивидуальные углеводороды различных классов и структур: n -алканы состава C_6 - C_{16} , 2,2,4-триметилпентан (изооктан), алкены C_6 - C_8 нормального и изоостроения, шестичленные цикланы C_6 - C_8 , циклогексен, тетралин,

декалин и ароматические углеводороды – бензол, толуол и изомеры ксилола. Циклогексановые углеводороды получены каталитическим гидрированием соответствующих аренов, n-алкены выделены из продуктов каталитической дегидратации алканолов-1 или синтезированы пиролизом алкилацетатов, изоалкены получены дегидратацией третичных спиртов, приготовленных магниорганическим синтезом. Свойства использованных углеводородов находились в хорошем соответствии с литературными данными [7-13].



Заведующий кафедрой химической переработки нефти и газа (1944-1951), доктор химических наук, профессор Оболенцев Роман Дмитриевич



Заведующий кафедрой технической химии и катализа (1951-1986), доктор химических наук, профессор Усов Юрий Николаевич

Конверсию углеводородов изучали в присутствии типичных промышленных катализаторов ароматизирующего риформинга – алюмоплатинового типа АП-56, алюмомолибденового, алюмоко-

бальтмолибденового и алюмохромового. Окисные катализаторы различались способом приготовления и содержанием окислов молибдена и хрома.

Проведено систематическое изучение индивидуального состава продуктов превращения углеводородов C_6 - C_8 различных классов и структур в присутствии окисных и алюмоплатинового катализаторов риформинга [9]. Установлено, что реакции этих углеводородов осуществляются, главным образом, в направлении ароматизации, дегидрогенизации, гидрогенизации, изомеризации открытых цепей и шестичленных циклов в пятичленные, синтеза высших аренов и гидрогенолиза. Роль исследованных превращений определяется структурным типом углеводорода, природой и специфическими свойствами катализаторов. Обсужден возможный механизм дегидроциклизации *n*-алканов и *n*-алкенов и дегидрогенизации шестичленных цикланов и цикленов в контакте с алюмомолибденовым, алюмохромовым и алюмоплатиновым катализаторами (рис. 1.1, 1.2).

Проведено сравнительное изучение превращений 2,2,4-триметилпентана и *n*-октана на алюмоплатиновом и окисных катализаторах. Спектральными методами (КРС и ИКС) и путем химической идентификации установлен индивидуальный состав продуктов конверсии изооктана и *n*-октана. Установлены количественные соотношения между основными направлениями превращения изооктана и *n*-октана на изученных катализаторах.

Рассмотрен механизм каталитической ароматизации 2,2,4-триметилпентана в предположении промежуточного образования циклопропановых углеводородов. Изучены превращения *n*-алканов состава C_9 - C_{16} в присутствии алюмомолибденового катализатора [11, 13]. Установлена роль отдельных видов конверсии и показано, что соотношение степеней превращения *n*-алканов в направлении ароматизации и дегидрогенизации зависит от молекулярной массы углеводорода. Проведена химическая идентификация аренов, со-

держатся в катализаторах n -алканов C_9-C_{16} и предложена общая схема процесса их ароматизации, отражающая индивидуальный состав продуктов реакции.

Проведено изучение превращений n -алканов C_6-C_{10} и n -алкенов C_6-C_8 в контакте с алюмомолибденовым катализатором при различной температуре и скорости подачи. Установлена роль отдельных реакций в зависимости от условий процесса и молекулярной массы углеводорода. Выяснено влияние изменения температуры и скорости подачи сырья на распределение основных продуктов превращения n -гептана на алюмохромовом катализаторе и n -гептана и n -октана – на алюмоплатиновом катализаторе.

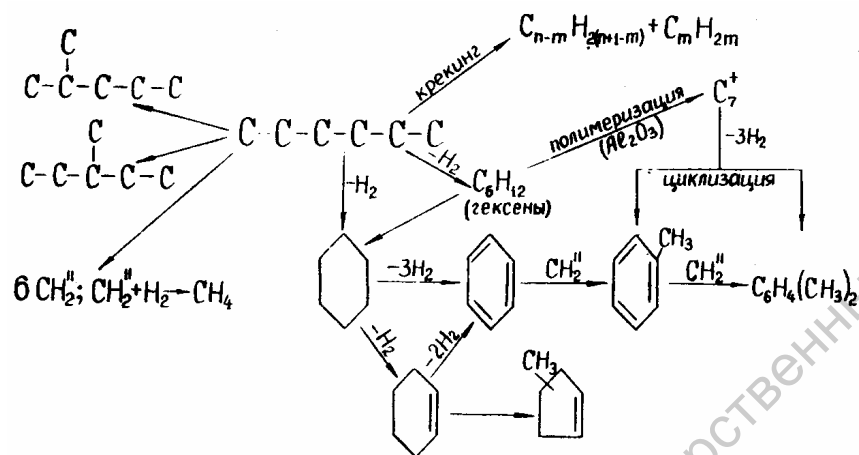


Рис. 1.1. Схема превращения алканов в присутствии алюмоплатинового катализатора

Выполнены термодинамические расчеты равновесия реакции дегидроциклизации n -гептана и гептена-1 в толуол и дегидрирования n -гептана в гептен-1, в интервале $T = 298-1000$ К. Проведены термодинамические расчеты равновесных выходов алкенов в усло-

виях ароматизации н-алканов C_6 - C_8 и алканов при дегидроциклизации н-алкенов того же состава на алюмомолибденовом катализаторе. Показано, что в изученных условиях степень приближения к состоянию равновесия по реакции дегидрирования н-алканов изменяется от 20 до 58 % мол., а по реакции гидрирования н-алкенов – от 28 до 55 % мол. от равновесных величин.

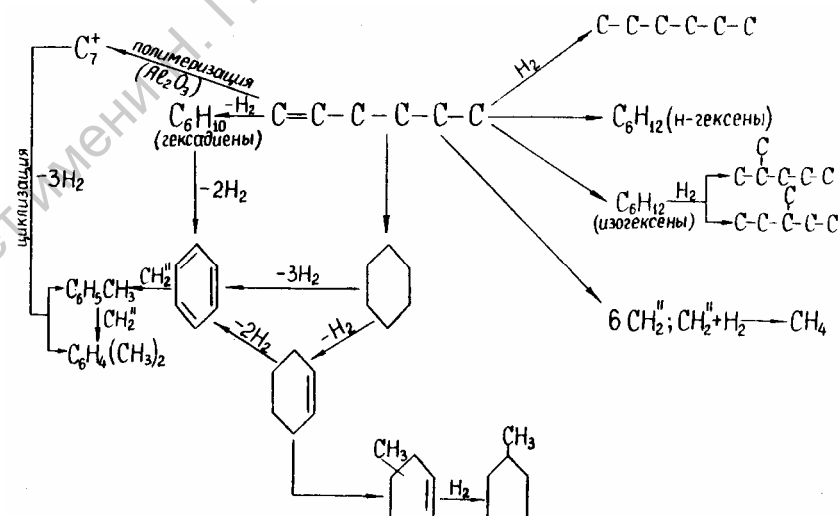


Рис. 1.2. Механизм циклизации гексена-1 на оксидных катализаторах

Дан анализ причин различного характера зависимости выходов алкенов при дегидроциклизации н-алканов C_6 - C_{10} и алканов при дегидроциклизации н-алкенов C_6 - C_8 от времени контакта при различных температурах на окисных катализаторах риформинга [10].

В контакте с алюмомолибденовым катализатором, при отсутствии внутридиффузионных осложнений, изучена кинетика дегидроциклизации н-алканов C_6 - C_{10} и н-алкенов C_6 - C_8 ; на алюмохромовом катализаторе исследована кинетика основных превращений

н-гептана; на алюмоплатиновом – установлены кинетические закономерности превращений н-гептана и н-октана. Показано, что кинетика общего превращения и реакции дегидроциклизации алифатических углеводородов на взятых катализаторах удовлетворяет уравнению Фроста для мономолекулярных гетерогенных каталитических реакций в потоке при установившемся адсорбционном равновесии компонентов реакционной смеси, описываемом уравнением изотермы Ленгмюра. Определены величины кажущихся энергий активации и других кинетических констант указанных реакций. Найденные значения кажущихся энергий активации подтверждены независимым определением путем графического дифференцирования экспериментальных данных с использованием кривых зависимости глубины превращений исходных углеводородов или выходов аренов от скорости подачи. Установлены количественные соотношения скоростей дегидроциклизации н-алканов C_6-C_{10} и н-алкенов C_6-C_8 на алюмомолибденовом катализаторе в зависимости от молекулярной массы и при переходе от насыщенных углеводородов к непредельным. Получены данные, характеризующие реакционную способность н-гептана и н-октана при дегидроциклизации на окисных и алюмоплатиновом катализаторах. Проведено сравнение трех катализаторов риформинга – алюмомолибденового, алюмохромового и алюмоплатинового по величине их удельной активности при дегидроциклизации н-гептана и н-октана.

В присутствии алюмомолибденовых катализаторов изучена дегидрогенизация моноциклических шестичленных нафтен C_6-C_8 , циклогексена, декалина и тетралина; на алюмохромовом катализаторе исследованы превращения метилциклогексана; на алюмоплатиновом – циклогексана. Выявлена зависимость распределения основных продуктов превращения циклических углеводородов от их строения, условий катализа и природы катализатора. При отсутствии внутридиффузионных осложнений изучена кинетика дегидро-

генизации циклогексена, циклогексана, метилциклогексана, 1,4-диметилциклогексана, этилциклогексана, декалина и тетралина. Показано, что кинетика дегидрирования цикланов описывается уравнением Фроста. Определены величины кажущихся энергий активации и температурных коэффициентов скоростей реакций. Дана количественная характеристика реакционной способности циклических углеводородов при дегидрогенизации на окисных и алюмоплатиновом катализаторах. При дегидрогенизации циклогексана и метилциклогексана получены данные по удельной активности изученных катализаторов.

Установлена относительная реакционная способность шестичленных цикланов и *n*-алканов с одинаковым или близким числом атомов углерода при ароматизации на окисных и алюмоплатиновом катализаторах. Показано, что в кинетической области при ароматизации *n*-алканов и шестичленных цикланов на окисных катализаторах и дегидроциклизации *n*-алканов на алюмоплатиновом катализаторе предэкспоненциальные члены уравнения Аррениуса находятся в логарифмической зависимости от энергии активации, коэффициент распределения активных центров в среднем равен 3,3, что характерно для реакций, механизм которых может быть представлен дублетной схемой мультиплетной теории [9, 10].

Отсутствие внутридиффузионных осложнений и создание изотермических условий реакций позволили получить надежные кинетические характеристики для изученных превращений алифатических и циклических углеводородов на всех исследованных катализаторах.

В контакте с алюмоплатиновым катализатором изучено влияние состава алкан-циклановых смесей, соответствующих по температуре кипения бензинам прямой гонки, на процесс дегидроциклизации парафинов. Показано, что при ароматизации гексан-циклогексановых, гептан-метилциклогексановых и октан-

диметилциклогексановых смесей количество аренов, образовавшихся из алкана, снижается с уменьшением концентрации последнего в смеси, но их выход, считая на алкан, содержащийся в смеси, возрастает.

На алюмоплатиновом катализаторе изучена дегидроциклизация алканов и дегидрогенизация шестичленных цикланов состава C_6-C_8 в бинарных смесях с ароматическими углеводородами. Показано, что количество вновь образовавшихся аренов уменьшается по мере снижения концентрации алкана в исходной смеси, а их выход в расчете на исходный алкан либо остается неизменным (для смеси состава C_7), либо возрастает (для смесей C_6 , и C_8) с уменьшением содержания алкана в смеси. Установлены зависимости выходов алкенов при изменении количественного и качественного состава алкан-циклановых и алкан-ареновых смесей. При дегидрогенизации циклан-ареновых смесей количество вновь образовавшегося арена понижается по мере уменьшения содержания циклана в смеси. Отмечено, что бензол не оказывает тормозящего действия на реакцию дегидрогенизации циклогексана. Обнаружен ингибирующий эффект толуола и о-ксилола, проявляющийся в снижении глубины дегидрогенизации метилциклогексана и 1,2-диметилциклогексана.

Показано, что при ароматизации бинарных смесей алифатических углеводородов нормального и изостроения на алюмохромовом катализаторе концентрация аренов в катализате зависит от природы компонентов и подчиняется правилу аддитивности; при ароматизации алкан-алкеновых смесей концентрация аренов в катализате возрастает с увеличением содержания олефина в исходной смеси.

Проведено систематическое изучение влияния ароматических углеводородов на скорость дегидроциклизации алифатических и дегидрогенизации циклических углеводородов в их бинарных смесях с аренами состава C_6-C_8 на алюмомолибденовом и алюмохромовом катализаторах. Показано, что арены не оказывают тормозя-

щего действия на реакцию ароматизации изученных углеводородов и не уменьшают выходов вновь образовавшихся ароматических углеводородов в расчете на пропущенный исходный углеводород. Определены относительные адсорбционные коэффициенты ароматических углеводородов при дегидроциклизации алифатических и дегидрогенизации циклических углеводородов состава C_6-C_8 на окисных катализаторах риформинга. Найдено изменение стандартной молярной свободной энергии и других термодинамических функций процесса адсорбционного вытеснения аренов исходными углеводородами с каталитически активных центров. Для всех изученных смесей построены кривые адсорбционного вытеснения исходных веществ продуктами реакции – ароматическими углеводородами.

Проведено изучение химического состава саратовских нефтей и газоконденсатов в связи с выяснением возможности их использования в качестве сырья для каталитического риформинга. Дана характеристика физико-химических свойств фракционного и углеводородного состава саратовских нефтей и газоконденсатов основных продуктивных месторождений. Методом дегидрогенизационного катализа в бензиновых фракциях установлено содержание пяти- и шестичленных цикланов. Из лигроиновых и керосино-газойлевых фракций нефтей через аддукты с карбамидом выделены и идентифицированы индивидуальные n -алканы состава C_9-C_{17} и определено их содержание в саратовских нефтях.

Исследован процесс риформинга бензиновых фракций саратовских нефтей, выкипающих при $T = 60-200$ °C, в присутствии окисных катализаторов. Установлены количественные закономерности, характеризующие влияние углеводородного и фракционного состава сырья на относительную роль реакций различных типов. Изучен риформинг широких фракций $T = 80-190$ °C саратовских газокон-

денсатов в присутствии алюмоплатинового катализатора типа АП-56. Показано, что в принятых условиях могут быть получены риформированные бензины с выходом 80-82 % масс., МОЧ 74, содержащие 40-44 % масс. ароматических углеводородов; их свойства удовлетворяют требованиям на базовые компоненты высокооктанового автобензина. Установлены количественные изменения углеводородного состава фракций саратовских газоконденсатов в результате процесса платформинга. Отмечено, что при риформинге бензиновых фракций саратовских нефтей и газоконденсатов на окисных и алюмоплатиновом катализаторах образование аренов происходит из всех групп углеводородов, входящих в состав исходного сырья. Фракции саратовского газоконденсата $T = 60-90$, $60-105$ и $105-140$ °С подвергались риформингу в присутствии алюмомолибденового катализатора; определены выходы аренов и алкенов в зависимости от условий процесса.

Показана целесообразность практического использования бензиновых фракций саратовских нефтей и газоконденсатов в качестве сырья для процесса ароматизирующего риформинга [12].

Проведено рентгенографическое исследование основных катализаторов риформинга – алюмохромового, алюмомолибденового и алюмоплатинового. Показано, что все они имеют кристаллическую структуру носителя – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катализаторы, содержащие окислы молибдена и хрома, – однофазны. Алюмоплатиновый катализатор содержит платину как в виде кристаллической фазы, так и в рентгеноаморфном состоянии.

Результаты исследований использованы при разработке и развитии основных процессов переработки углеводородов нефти.

1.2. Развитие нефтепереработки в Саратове

История развития нефтепереработки в Саратове восходит к 1934 году, когда был введен в эксплуатацию Саратовский крекинг-завод, работавший по топливной схеме без использования процессов глубокой переработки нефти.

По данным заводского архива, первый этап реконструкции технологической установок был осуществлен в 1952-60 годы. С этого времени завод стал именоваться Саратовский Нефтеперерабатывающий завод им. С.М. Кирова. Был пущен ряд объектов: в 1952 году введена в строй установка первичной переработки нефти ЭЛОУ-2, в 1953 г. – ЭЛОУ-3 и установка АВТ, в 1954 г. – пуск первых шести кубов битумной установки, в 1957 г. – сдана в эксплуатацию ЭЛОУ-4, в 1957 г. – вступила в строй компрессорная станция АГФУ (абсорбционно-газофракционирующей установки), 1960 год пущена АГФУ (переработка «жирных» газов установок термкрекинга и углеводородных газов АТ, АВТ).

В 1962 году на предприятии проводилась еще одна большая реконструкция почти всех действующих установок, в результате которой мощность по первичной переработке возросла до 7,2 млн. т в год.

В 1963-64 гг. были введены в эксплуатацию две электрообессоливающие установки с шаровыми дегидрататорами производительностью по 2,0 млн. т каждая. С вводом этих установок суммарная проектная производительность электрообессоливающих установок составила 7,75 млн. т в год.

До 1967 года завод вырабатывал дистиллятные фракции, полученные при прямой перегонке нефти, и фракции от установок термического крекинга мазута.

Для получения товарных бензинов использовался тетраэтилсвинец (ТЭС). Керосиновые и дизельные фракции, используемые для получения товарных продуктов, применялись негидроочищенные.

В 1967 г. введена в строй установка каталитического риформинга бензинов Л-35-11/300 мощностью 300 000 т/год.

Установка по гидроочистке топлив (керосин, дизельное топливо) Л-24-6 мощностью 900 000 т/год принята в эксплуатацию в 1970 г. В этом году началась эксплуатация по производству серы из сероводородного газа по методу Клауса. Вторая установка каталитического риформинга бензинов ЛЧ-35-11/600 вступила в строй в 1973 г.

В 1988 г. переработка нефти на заводе достигла уровня 10 млн. т/год после ввода в эксплуатацию современной комплексной установки ЭЛОУ-АВТ-6.

В 1994 г. Саратовский НПЗ становится акционерным обществом открытого типа, в этом же году завод входит в состав нефтяной компании СИДАНКО.

В 2000 г. введена в эксплуатацию дезинтеграторная установка по утилизации нефтешламов, пущена в эксплуатацию линия по упаковке строительных битумов в полиэтиленовую пленку по технологии австрийской фирмы «САНДВИК», а также технологическая линия по производству мягких кровельных материалов «Саркров» и «Сарфлекс» мощностью 4,0 млн. м² материала в год.

С 1997 г. и по настоящее время на заводе производится реконструкция производства с локальной модернизацией установок. За этот период остановлены и демонтированы устаревшие производства, модернизированы и обновлены общехозяйственные объекты.



Установка гидроочистки Л-24/6 на Саратовском нефтеперерабатывающем заводе



Группа ветеранов завода

С 2000 г. освоен выпуск новой продукции – дизельного зимнего топлива с депрессорной присадкой ДЗп-15/-25-0,2 (для применения при температуре от –15 °С). Также освоено производство неэтилированных бензинов и прекращен выпуск этилированных.

Перспектива развития заключается в строительстве установки висбрекинга по переработке гудрона с целью увеличения глубины переработки нефти; реконструкции установки Л-35-11/300 со строительством блока изомеризации фракции НК-75°С с целью увеличения производства высокооктановых бензинов; реконструкция установки Л-24-6 под процесс «мягкого» гидрокрекинга утяжеленной фракции (180-420 °С) при 50 атм.

На 2001 г. Саратовский нефтеперерабатывающий завод имел следующие показатели:

переработка нефти	3671,1 тыс. т;
глубина переработки	59,7 %;
отбор светлых фракций	50,0 %;
безвозвратные потери	1,1 %;
чистая прибыль (оперативные данные)	21348 тыс. руб.;
поток денежной наличности (оперативные данные)	21071 тыс. руб.

В табл. 1.1 приводятся данные по технологическим установкам, эксплуатирующимся на сегодня на Саратовском НПЗ.

Таблица 1.1

**Состав и мощности технологических установок
Саратовского НПЗ**

Наименование технологического процесса	Наименование установки	Год ввода в действие	Установленная мощность, тыс. т/год
Электрообессоливание и обезвоживание нефти	ЭЛОУ-5	1963	2000 тыс. т/год
Атмосферно-вакуумная переработка нефти	АТВ	1953	1000 тыс. т/год
Газофракционирование	АГФУ	1960-1963	600 тыс. т/год
Электрообессоливание и атмосферно-вакуумная переработка нефти	ЭЛОУ-АВТ-6	1988	6000 тыс. т/год
Каталитическое риформирование бензинов	Л-36-11/300	1967	360 тыс. т/год
Каталитическое риформирование бензинов	Л-36-11/00	1973	600 тыс. т/год
Гидроочистка топлив	Л-24-6	1970	1750 тыс. т/год
Производство битумов	—	1954	233 тыс. т/год
Производство серы	—	1970	12 тыс. т/год
Установка переработки нефтешламов	КХД	1996	15 м ³ /ч
Установка по утилизации нефтешламов (тяжелых, старых)	Дезинтеграционная	1998	10 м ³ /ч
Установка подготовки и химической очистки воды	ХВО	1989	100-150 т/ч
Механическая и биологическая очистка сточных вод	МОС	1969	1100 м ³ /ч
	БОС	1975	1460 м ³ /ч

Глава 2. РИФОРМИНГ – СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗИНА С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Бензины являются одним из основных видов горючего для двигателей современной техники. Автомобильные и мотоциклетные, лодочные и авиационные поршневые двигатели потребляют бензины. В настоящее время производство бензинов является одним из главных в нефтеперерабатывающей промышленности и в значительной мере определяющим развитие этой отрасли.

Развитие производства бензинов связано со стремлением улучшить основное эксплуатационное свойство топлива – детонационную стойкость бензина, оцениваемую октановым числом (ОЧ). Каталитический риформинг является в настоящее время наиболее распространенным методом каталитического облагораживания прямогонных бензинов. Установки каталитического риформинга имеются практически на всех отечественных и зарубежных нефтеперерабатывающих заводах [15, 16].

Процесс риформинга исторически возник и утвердился в ряду важнейших процессов переработки нефти и газа в связи с повышением требований к качеству товарных бензинов как моторного топлива, прежде всего их октанового числа. Известно, что прямогонные бензиновые фракции (н.к. 200 °С) практически всех нефтей обладают низкими ОЧ – в пределах 46-56 пунктов. Это определяется их групповым углеводородным составом – преобладанием в бензинах парафиновых и нафтеновых углеводородов в различных сочетаниях [17, 18]. Поэтому необходимо было разработать процесс,

повышающий содержание в бензинах наиболее высокооктановых компонентов – ароматических и разветвленных изопарафиновых углеводородов и исключающий образование нежелательных непредельных соединений. Кроме производства моторного топлива, такой процесс мог бы стать потенциальным источником ароматических углеводородов – важнейшего сырья для химической промышленности.

Химические основы процесса риформинга в России были заложены еще в 1911 г. работами Н.Д. Зелинского по дегидрированию шестичленных нафтенов на платиновом и палладиевом катализаторах, а в 30-х гг. продолжены в работах Б.А. Казанского, Б.Л. Молдавского, В.И. Каржева и др., открывшими реакцию дегидроциклизации алканов на металлах платиновой группы, оксидах хрома, молибдена и др. [17, 18]. Великая Отечественная война задержала внедрение результатов этих исследований в нашей стране в промышленность, однако в то же время были проведены работы по каталитической ароматизации и риформингу бензиновых фракций под давлением водорода в работах Б.Л. Молдавского, Г.Н. Маслянского и др. [19]. На основе этих работ в 50-х гг. во ВНИИНП и ВНИИНефтехиме был разработан отечественный вариант процесса риформинга на алюмомолибденовом и алюмохромовом катализаторах – процесс гидроформинга [18, 19].

Первые четыре установки гидроформинга на алюмомолибденовом катализаторе были запущены в США в 1940-41 гг., а затем в ходе второй мировой войны были сооружены еще четыре установки [16]. Они использовались для получения толуола и высокооктановых компонентов бензина. Процесс протекал под давлением водородсодержащего газа (ВСТ) для подавления образования непредельных углеводородов и закоксовывания катализатора. Типичные параметры процесса были следующими: температура 753-813 К, рабочее давление 1,0-2,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5 ч⁻¹. Из-за низкой активности и селективности катализаторов, а

также вследствие отсутствия блока гидроочистки исходных бензинов катализатор быстро закоксовывался и отравлялся сернистыми соединениями. Процесс риформинга являлся периодическим с циклом риформинг-регенерация продолжительностью 9 часов; в ходе цикла риформинга для поддержания активности катализатора на постоянном уровне температуру непрерывно повышали от нижнего до верхнего предела. При работе установки на фракции с температурами кипения 103-205 °С парафино-нафтенной нефти выход бензина с ОЧ 77,8 (ММ) составлял 74,4 % масс. В ходе процесса риформинга образуется углеводородный газ, содержащий значительное количество метана (22 % об.). Это указывает на большую долю непроизводительных реакций глубокого гидрокрекинга и гидрогенолиза углеводородов бензиновой фракции в присутствии Al-Co-Mo-катализатора.

Дальнейшее развитие процесса риформинга было направлено прежде всего на создание новых катализаторов с более высокой активностью и селективностью, сохраняющих свою первоначальную активность достаточно продолжительное время без регенерации. В 1949 г. в США фирмой UOP была построена первая промышленная установка каталитического риформинга бензиновой фракции на алюмоплатиновом катализаторе – установка платформинга. Рабочие температуры процесса поддерживались в интервале 723-803 К, давление 1,4-7,0 МПа, объемная скорость подачи сырья – 1-6 ч⁻¹. Блок гидроочистки сырья здесь также отсутствовал, тем не менее межрегенерационный пробег катализатора составлял несколько месяцев. Выход бензина с ОЧ 79,8 (ММ) был заметно выше, чем в гидрокрекинге, и равнялся 88 %. Суммарный выход метана и этана в УВСТ (углеводород-водородсодержащем газе) был менее 10 % об. Таким образом, селективность алюмоплатинового катализатора в риформинге бензиновой фракции по отношению к нежелательным реакциям гидрокрекинга была в таком процессе гораздо выше. К концу 1953 г. в США работали уже 36 установок платформинга [16].

Первая полупромышленная установка платформинга в СССР была запущена в 1954 г. [20]. На ней были отработаны все технологические параметры процесса платформинга, после чего началось его внедрение в промышленность. Усовершенствование процесса риформинга продолжалось в основном путем ужесточения рабочих условий и разработки новых катализаторов, устойчивых к действию температуры и реакционной смеси в этих условиях. Существующие в США многочисленные разновидности риформинга (катформинг, гудриформинг, ультраформинг, пауэрформинг и др.) [16, 21] связаны скорее с патентными ограничениями, чем со значительными новыми изменениями в самом процессе – катализаторах и технологии.

2.1. Физико-химические основы процесса риформинга

Бензиновые фракции разных нефтей отличаются по содержанию нормальных и разветвленных парафинов, пяти- и шестичленных нафтенов, а также ароматических углеводородов. Однако распределение углеводородов в каждой из этих групп в достаточной мере постоянно. За исключением бензинов нафтеновых нефтей, производство которых весьма ограничено, среди парафинов значительно преобладают углеводороды нормального строения и монометилзамещенные структуры. Относительное содержание более разветвленных изопарафинов невелико. Нафтены представлены преимущественно гомологами циклопентана и циклогексана с одной или несколькими замещающими алкильными группами. Такой состав, при содержании 50-70 % парафинов и 5-15 % ароматических углеводородов в бензинах, обуславливает их низкую детонационную стойкость. Октановые числа бензиновых фракций, подвергаемых каталитическому риформингу, обычно не превышают 50.

Каталитический риформинг – сложный химический процесс, включающий разнообразные реакции, которые позволяют коренным образом преобразовать углеводородный состав бензиновых фракций и тем самым значительно улучшить их антидетонационные свойства.

Основой процесса служат три типа реакций [15, 22-25]:

дегидрирование шестичленных нафтенов;

дегидроизомеризация пятичленных нафтенов;

ароматизация (дегидроциклизация) парафинов.

В табл. 2.1. приведены средние значения энтальпий указанных реакций [21].

Таблица 2.1

Энтальпии реакций риформинга

Реакция	ΔH , кДж/моль
Дегидрирование нафтенов	+221
Изомеризация парафинов	–4,6
Изомеризация нафтенов (без раскрытия цикла)	–15,6
Дегидроциклизация парафинов	+260
Гидрокрекинг парафинов	–56,4
Гидродециклизация нафтенов (раскрытие цикла)	–43,9

Общий тепловой эффект процесса риформинга определяется составом сырья и глубиной его превращения.

Ароматизация парафиновых углеводородов в условиях риформинга – процесс сложный, включающий ряд последовательных и параллельно идущих реакций: дегидрогенизации шестичленных нафтенов, дегидроизомеризации пятичленных циклоалканов и дегидроциклизации алканов. Кроме этих реакций, при ароматизации парафиновых углеводородов протекают реакции гидрогенолиза, изомеризации и коксообразования.

Дегидроциклизация нормальных парафиновых углеводородов может протекать по реакционному пути, включающему дегидрирование на металле и циклизацию на кислотном носителе. Роль катализатора в реакциях циклизации заключается в селективной подготовке из молекулы исходного углеводорода такой формы, которая способна к циклизации [25].

Если парафиновый углеводород адсорбируется на поверхности металла несоседними атомами углерода, то одной из возможностей при десорбции будет образование новой С-С-связи, приводящее к пяти- (C_5 -дегидроциклизация) или шестичленным (C_6 -дегидроциклизация) циклическим углеводородам [26].

Некоторые исследователи выдвигают гипотезу о возможности реализации дегидроциклизации на единичном атоме металла [27, 28]. Образование ароматических углеводородов происходит по консекутивному механизму – последовательное дегидрирование до триенов с дальнейшей термической циклизацией до циклогексадиена и дегидрированием последнего в ароматический углеводород [29].

Казанский, Грейш и другие [17, 25] установили, что на неизомеризирующих катализаторах ароматизация идет по пути последовательного дегидрирования. На алюмоплатиновом катализаторе с ярко выраженной кислотной функцией эквивалентную роль играет C_5 -дегидроциклизация с последующей дегидроизомеризацией. В образовании C_5 -циклов принимают участие и олефины.

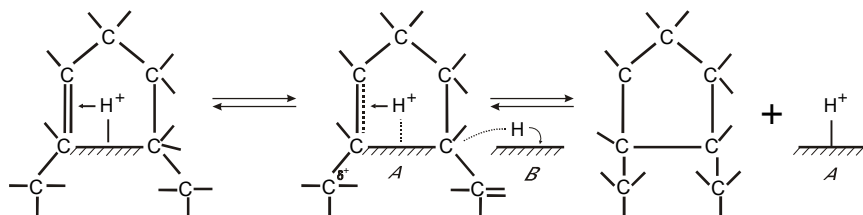
Протекание приведенных реакций предопределяется бифункциональным характером катализаторов риформинга. С одной стороны, они содержат металл или несколько металлов, которые катализируют реакции гидрирования и дегидрирования. С другой стороны, носителем служит оксид алюминия, обладающий кислотными свойствами и катализирующий реакции, свойственные катализаторам кислотного типа [15].

Поскольку скорость дегидрирования парафинов до олефинов на платине велика, лимитирующей стадией бифункциональной реакции дегидроциклизации должна быть циклизация олефина на кислотных центрах алюмоплатинового катализатора. Поэтому увеличение кислотности алюмоплатинового катализатора, а следовательно, и содержания в нем галогена, должно способствовать увеличению скорости ароматизации парафинов.

Циклизация олефинов протекает на кислотных центрах оксида алюминия, однако механизм реакции пока еще не установлен. Предполагают [30, 31], что более предпочтительным представляется механизм реакции, который учитывает наличие в оксиде алюминия не только кислотных, но и основных центров. Реакция циклизации протекает по согласованному механизму, включающему протонирование двойной связи кислотным центром и одновременный отрыв протона от атома углерода в цепи под влиянием основного центра. Образование цикла происходит в результате взаимодействия двух полярных центров (А – кислотный центр, В – основной центр).

Скорость дегидроциклизации парафинового углеводорода возрастает с увеличением размеров молекулы, и скорость ароматизации н-октана примерно в 2,5 раза выше, чем н-гексана [32].

В результате сравнительного изучения кинетики ароматизации н-гексана и метилциклопентана на алюмоплатиновом и алюмоплатинорениевом катализаторах показано [23], что ароматизация н-гексана на Pt, Re/Al₂O₃-катализаторе протекает в основном путем последовательного дегидрирования и лишь частично через стадию C₅-дегидроциклизации.



Таким образом, реакция ароматизации н-гексана может осуществляться по следующим маршрутам: 1,6-циклизация с последующим дегидрированием [24, 26]; 1,5-циклизация с последующим расширением цикла [28, 33]; дегидрирование до полиенов с последующей циклизацией [29].

Изомеризация углеводородов – другой тип реакций, характерных для каталитического риформинга. Наряду с изомеризацией пятичленных и шестичленных нафтенов изомеризации подвергаются как парафины, так и ароматические углеводороды.

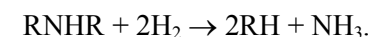
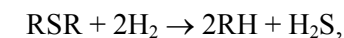
Существенную роль в процессе играют реакции гидрокрекинга. Гидрокрекинг парафинов, содержащихся в бензиновых фракциях, сопровождается газообразованием, что ухудшает селективность процесса. С другой стороны, аналогичная реакция гидродеалкилирования алкилбензолов позволяет увеличить выход низкомолекулярных гомологов бензола, которые представляют наибольший практический интерес.

Элементарные стадии ряда приведенных реакций предопределяются бифункциональным характером катализаторов риформинга. С одной стороны, они содержат один металл (платину) или несколько металлов (платину и рений, или платину и иридий), которые катализируют реакции гидрирования и дегидрирования. С другой стороны, носителем служит промотированный галогенами оксид алюминия, обладающий кислотными свойствами и катализирующий реакции, свойственные катализаторам кислотного типа. По-

этому разные элементарные стадии реакции могут протекать на различных участках поверхности катализатора: металлических или кислотных.

Образующиеся при дегидрировании непредельные углеводороды (олефины, циклоолефины и др.) могут превращаться в более высокомолекулярные соединения и тем самым способствовать образованию кокса на катализаторе, а следовательно его дезактивации.

Сырье каталитического риформинга обычно подвергают гидрогенизационной очистке, после чего в нем остается крайне незначительное количество примесей, в частности серо- и азотосодержащих соединений, являющихся каталитическими ядами. В условиях каталитического риформинга они подвергаются гидрогенолизу с отщеплением сероводорода и аммиака. Например,



2.2. Условия каталитического риформинга и основные модификации процесса

Каталитический риформинг – один из крупнотоннажных процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности. Суммарная мощность каталитического риформинга шести наиболее развитых стран составляет ~270 млн. т/год по сырую [15].

При классификации различных модификаций каталитического риформинга за основу принимают систему окислительной регенерации катализаторов. Наиболее широкое применение нашли процессы риформинга со стационарным слоем катализатора, для которых условия процесса выбраны таким образом, чтобы обеспечить длительность межрегенерационного цикла 0,5-1 год и более.

В табл. 2.2 приведены сведения о промышленном использовании процессов риформинга, разработанных зарубежными фирмами. Данные о числе установок и их суммарной мощности относятся к началу 1980 г. и включают как действующие, так и проектируемые установки. Удельные капиталовложения (в расчете на 1 м³ суточной мощности) даны в ценах 1978 г. Капиталовложения и энергозатраты приведены применительно к современным установкам большой единичной мощности и в большинстве случаев не включают затраты на гидроочистку сырья.

Внедрение процесса каталитического риформинга в нашей стране началось со строительства в 1955 г. опытных установок. В 1962-63 гг. на ряде заводов были введены в строй первые промышленные установки типа Л-35-5 и Л-35-6.

Совершенствование процесса каталитического риформинга прежде всего связано с повышением эффективности применяемых катализаторов. Свойства катализаторов в значительной мере предопределили технологию риформинга. Одновременно происходило совершенствование аппаратного оформления процесса.

На первом этапе развития процесса каталитического риформинга широко применялись алюмоплатиновые катализаторы на основе фторированного оксида алюминия (АП-56). На установках риформинга не была предусмотрена очистка сырья от серы и других каталитических ядов. Для снижения отравляющего действия серы на катализатор образующийся в процессе риформинга сероводород абсорбировался из циркулирующего газа раствором моноэтаноламина, последующая осушка газа проводилась абсорбцией влаги диэтиленгликолем.

Зарубежные процессы каталитического риформинга

Процесс, фирма	Тип установок	Число устано- вок	Суммарная мощность, тыс. м ³ /раб. сут	Удельн. капи- таловложения, тыс. \$/м ³	Энергозатраты на 1 м ³ сут. мощности		
					электро- энергия, кВт·ч	топливо, МДж	охлажд., вода, м ³
Платфор- минг, UOP	Полуре- генера- тивный	420	–	–	–	–	–
Платфор- минг, UOP	Непре- рывная регенера- ция	80	–	–	–	–	–
Гудрифор- минг, Houdry	Полуре- генера- тивный	–	40	4,6	24	2,1	4,8
Ультра- форминг, Standard Oil Co	Цикличе- ский	39	84	4,4-6,3	12-31	1,5- 2,0	1,0- 1,7
Пауэрфор- минг, Ex- xon Re- search and Engineering Co	Полуре- генера- тивный или цик- лический	95	223	2,4-4,4	19-38	1,3- 2,1	0,2- 1,7
Каталити- ческий рифор- минг, маг- нафор- минг, Engelhard Industries	Полуре- генера- тивный	155	286	5,7-8,5	44	1,6	3,6

Переход к переработке гидроочищенного сырья (сооружение блоков типа Л-24/300 для установок Л-35-5 и Л-35-6, ввод в действие установок Л-35-11/300 и Л-35-11/600 с блоками гидроочистки) привел к резкому снижению в нем контактных ядов, особенно серы, что позволило вовлечь в реакцию дегидроциклизации парафины и повысить октановые числа риформатов до 76-80.

Ниже рассматривается типовая схема отечественной установки каталитического риформинга типа Л-35-11/600 мощностью 600 т/год. Ввиду высокой чувствительности платинового катализатора к присутствию серы, азота и других вредных компонентов в сырье блоку риформинга предшествует блок гидроочистки.

Сырье, подаваемое насосом, смешивается после компрессора с водородосодержащим газом, циркулирующим в блоке гидроочистки. Смесь сырья и водородосодержащего газа подогревается в теплообменниках и первой секции печи (до $\sim 330^{\circ}\text{C}$) и входит в реактор гидроочистки.

В процессе гидроочистки сернистые соединения бензина превращаются в сероводород. Одновременно происходит частичное разложение сырья, и смесь очищенного сырья, циркуляционного газа, сероводорода и продуктов разложения, охладившись в системе регенерации тепла и конденсаторе-холодильнике, поступает в газосепаратор. Здесь из бензина отделяется газ, который далее в колонне очистки освобождается от сероводорода и углеводородного газа в стабилизационной колонне и после этого насосом направляется в блок риформинга.

Реакторный блок риформинга представлен четырьмя реакторами и тремя секциями печи. Поскольку риформинг протекает со значительным эндотермическим тепловым эффектом, необходим подогрев не только первичного сырья, но и продукта его частичного превращения. Для повышения парциального давления водорода в блоке риформинга также применяется циркуляция водородосодержащего газа, подаваемого на смешение с сырьем компрессором.

Смесь гидроочищенного сырья и водородосодержащего газа, пройдя систему теплообменников и вторую секцию печи, входит в первый реактор с температурой ~ 500 °С. В первом реакторе превращается большая часть сырья (главным образом нафтеновые углеводороды), что сопровождается падением температуры в реакторе. Ввиду того, что скорость реакции в результате снижения температуры уменьшается, смесь непрореагировавшего сырья с продуктами реакции вновь возвращается в печь (в третью ее секцию), далее поступает во второй реактор риформинга, снова возвращается в печь (в четвертую секцию) и, наконец, двумя параллельными потоками проходит в третий и четвертый реакторы.

Дегидроциклизация парафиновых углеводородов и гидрокрекинг протекают значительно медленнее и в более жестком режиме, чем дегидрогенизация нафтенов. Поэтому целесообразно распределять катализатор по реакторам неравномерно, загружая большую его часть в последние по ходу сырья реакторы. Обычно платиновый катализатор распределяется между 1, 2 и 3-4 реакторами в соотношении, равном 1:2:4. Из этих же соображений температуры промежуточного нагрева частично превращенного сырья в 3- и 4-й секциях печи несколько выше, чем исходного.

Конечные продукты реакции, пройдя теплообменники и холодильники, поступают в газосепаратор высокого давления для выделения водородосодержащего газа. Постоянный объем газа возвращается после осушки на цеолитах в адсорберах в систему циркуляции. Избыток газа обычно используется на заводе для гидроочистки нефтепродуктов, в частности на блоке гидроочистки описываемой установки.

Катализат из газосепаратора высокого давления перетекает в газосепаратор низкого давления, где выделяется часть сухого газа. Стабилизация катализата завершается во фракционирующем адсорбере и стабилизационной колонне, с верха которых уходят соответ-

ственно легкие и тяжелые компоненты газа. С низа колонны выводится стабильный катализат. Низ колонны и адсорбера обогревается за счет циркуляции части нижних продуктов через печь.

Второй этап развития процесса риформинга связан с применением хлорсодержащего алюмоплатинового катализатора АП-64 и использованием ряда новых технологических приемов:

- повышение степени предварительной гидроочистки сырья;

- нормирование концентрации водяных паров в зоне реакции путем отпарки гидроочищенного сырья и осушки циркулирующего газа на цеолитах;

- подача небольших количеств хлорорганических соединений в зону реакции;

- снижение рабочего давления.

При переводе установок на новые катализаторы были усилены узлы отпарки гидрогенизата, установлены адсорберы с цеолитами для осушки циркуляционного газа блоков риформинга, смонтированы дозировочные насосы для подачи хлорорганических соединений в реакторы.

Использование промотированных хлором катализаторов и изменения технологии процесса позволили производить риформат с октановым числом 95.

Тенденция к укрупнению привела к созданию и широкому промышленному использованию установки каталитического риформинга Л-35-11/1000 мощностью по сырью 1 млн. т/год.

Третий этап развития процесса каталитического риформинга связан с применением высокостабильных полиметаллических катализаторов серии КР.

Высокая стабильность полиметаллических катализаторов и хорошая регенерационная способность обеспечивают большие сроки их службы. Преимущества полиметаллических катализаторов были в значительной мере использованы на вошедших в эксплуатацию установках ЛЧ-35-11/1000.

При переводе действующих установок риформинга на полиметаллические катализаторы серии КР технико-экономические показатели их работы повышаются, чему способствует ряд факторов. Стоимость полиметаллических катализаторов ниже стоимости монометаллических вследствие более низкого содержания платины. Высокая стабильность полиметаллических катализаторов обеспечивает более длительный межрегенерационный период их работы, в частности, в жестких условиях процесса; она позволяет также осуществлять процесс при более низких давлениях, не опасаясь быстрого закоксовывания катализатора, что обеспечивает увеличение выходов целевых продуктов реакции (в том числе бензина риформинга). Селективность полиметаллических катализаторов, вследствие их высокой стабильности, снижается значительно медленнее, чем селективность монометаллических катализаторов. Поэтому выход целевых продуктов риформинга за весь реакционный период выше при работе на полиметаллических катализаторах.

Основными параметрами режима риформинга, от которых зависят выход и состав высокооктановых бензиновых фракций – компонентов товарных бензинов, являются объемная скорость подачи сырья, температура, давление и кратность циркуляции УВСГ в системе. Значения этих параметров изменяются в зависимости от типа сырья, применяемого катализатора и времени его работы после очередной регенерации, а также от целевого назначения процесса – выработки компонентов моторного топлива или ароматических углеводородов. Величины большинства показателей закладываются при проектировании установок риформинга, и в процессе эксплуатации обычно варьируется лишь температура для компенсации потери активности катализатора со временем. Все отмеченные параметры в той или иной степени взаимосвязаны и в конечном итоге определяются особенностями протекающих в ходе процесса реакций. В теории гетерогенно-каталитических реакций обычным под-

ходом для повышения эффективности химической реакции любого типа является перевод ее из диффузионной в кинетическую область [34]. Однако для сложного процесса, каким является процесс риформинга бензиновой фракции, задача оптимизации режимных параметров работы установки осложняется не только наличием многочисленных реакций, как целевых, так и побочных, но и сложностью самого критерия оптимизации. Задача заключается как в разработке способов повышения выхода бензина и его ОЧ, так и в сохранении продолжительности работы катализатора без регенерации, т.е. поддержании коксообразования на катализаторе на низком уровне. В промышленных условиях обычно ориентируются на экспериментально установленные зависимости целевых функций от параметров риформинга для различных видов сырья и катализаторов.

2.2.1. Объемная скорость

Объемная скорость подачи сырья определяет время контакта молекул реагирующих веществ с катализатором, его активными центрами и влияет прежде всего на стадии процесса, протекающие во внешнедиффузионной области. При малом времени контакта (высокой объемной скорости) полностью протекают лишь быстрые (короткостадийные) реакции – дегидрирование нафтенов, изомеризация *n*-парафинов. Выход бензина-риформата в этом случае увеличивается, однако ОЧ его сравнительно невысоко из-за малого содержания в нем ароматических углеводородов. Понижение объемной скорости подачи сырья на слой катализатора приводит к увеличению выхода продуктов многостадийной реакции дегидроциклизации парафинов, а также гидрокрекинга и гидрогенолиза. Выход бензина при этом уменьшается за счет возрастания доли побочных реакций, но увеличивается его ОЧ вследствие роста содержания

АрУ и изомерных ПУ. Увеличивается также выход газов и закоксованность катализатора, что снижает его активность и селективность. В результате действия двух противоположных факторов зависимость выхода аренов от объемной скорости носит экстремальный характер [17].

На установках риформинга бензиновой фракции с неподвижным слоем катализатора при использовании катализаторов типа АП-64 и КР объемная скорость составляет 1,2-1,5 ч⁻¹, увеличиваясь до 2,0 ч⁻¹ на установках с непрерывной регенерацией катализатора [21]. На установках риформинга при переходе на цеолитсодержащие катализаторы с высокой ароматизирующей и изомеризирующей активностью объемная скорость подачи сырья достигает значений 3,0-7,5 ч⁻¹ [35-40]. В эксплуатационных условиях работы установки объемная скорость несколько возрастает по ходу потока сырья от первого до последнего реактора [21]. При загрузке различных типов катализаторов в реакторы объемная скорость в каждом реакторе зависит от преимущественного характера действия катализатора и его активности [35, 39, 40].

Вывод процесса из внешнEDIффузионной во внешнEDIкинетиескую область достигается не только увеличением объемной скорости подачи сырья, но и уменьшением размера зерен катализатора. В этом случае предпочтительно использовать реакторы с радиальным вводом сырья, как имеющие меньшее гидравлическое сопротивление.

2.2.2. Влияние температуры процесса

Температура является важнейшим фактором влияния на скорость процесса риформинга. Известно, что повышение температуры на 10 К повышает скорость реакции в 2-4 раза, в то время как скорость диффузии увеличивается всего лишь в 1,1-1,3 раза [34]. В

температурных условиях риформинга (723-803 К) реакции дегидрирования нафтенов, как обладающие наименьшей энергией активации (для циклогексана на алюмоплатиновом катализаторе она равна 75,73 кДж/моль [16]), протекают уже в диффузионной области; в то время как вторая целевая реакция – дегидроциклизация парафинов – все еще в кинетической области. Поэтому повышение температуры в указанных пределах приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов в основном за счет ароматизации парафинов. Однако при этом так же быстро растут скорости гидрокрекинга и гидрогенолиза углеводородов, что приводит к снижению выхода жидкого катализата и нарастанию газо- и коксообразования. В итоге получаются зависимости, приведенные на рис. 2.1.

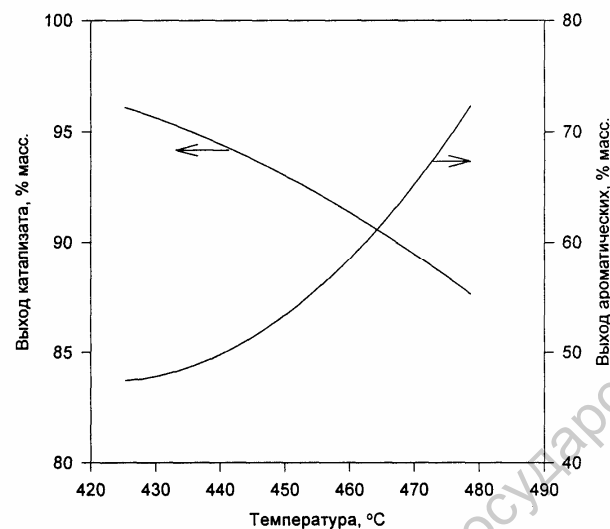


Рис. 2.1. Влияние температуры на выход бензина и содержание в нем ароматических углеводородов (по данным [41]: катализатор ШПР-2Б (Pt-Sn/ γ -Al₂O₃), фракция 105-160 °С (смесь газоконденсатов и прямогонной фракции нефти), давление 1,5 МПа, объемная скорость 2,0 ч⁻¹, кратность циркуляции ВСГ – 870 нм³/м³ сырья)

Очевидно, что для поддержания на одном уровне ОЧ катализата процесс риформинга нафтового сырья может проводиться при начальных температурах 723-733 К, а для парафинового сырья – 753-763 К. В любом случае температуру процесса не следует поднимать выше 803 К, т.к. недопустимо возрастает скорость отложения кокса на катализаторе. Для новых высокоактивных цеолитных катализаторов, содержащих благородные металлы, рабочие температуры на 50-70 К ниже [35, 36], а для ступени изомеризации она существенно ниже (чтобы обеспечить высокое равновесное содержание изо-парафинов) и составляет 573-653 К [34, 36, 41].

2.2.3. Влияние состава сырья

Сырьем каталитического риформинга служат бензиновые фракции с началом кипения не ниже 60-62 °С, поскольку в самых легких фракциях бензина не содержатся углеводороды с шестью атомами углерода и присутствие легких фракций в сырье вызывает ненужное газообразование. Обычно риформингу подвергают фракцию, выкипающую в пределах 85-180 °С. Повышение конца кипения способствует коксообразованию и потому нежелательно. С повышением начала кипения растет выход бензина, т.к. более тяжелые нафтовые и парафиновые углеводороды легче подвергаются ароматизации. Однако фракции с началом кипения 105 или 140 °С применяют обычно в тех случаях, когда более легкие фракции направляют на отдельную установку риформинга для получения индивидуальных ароматических углеводородов.

Решающее значение имеет углеводородный состав исходного бензина: чем больше сумма нафтовых и ароматических углеводородов в бензине, тем селективнее процесс, т.е. тем больше выход катализата и соответственно меньше выход продукта побочных реакций гидрокрекинга – углеводородного газа.

Сырьем для риформинга в условиях нарастающего дефицита нефти могут служить сжиженные газы состава C_2-C_4 при использовании катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов.

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.

От фракционного и углеводородного состава сырья – бензиновой фракции – при прочих равных условиях в значительной мере зависит выход бензина при заданном ОЧ и выход водорода, что сказывается также на продолжительности межрегенерационного периода работы катализатора. Так, для изучения влияния фракционного состава сырья на промышленной установке риформинга из фракции 62-180 °С была удалена фракция 62-85 °С и оба вида сырья – исходное и после ректификации – были подвергнуты риформингу под давлением 2,0 МПа на катализаторе КР-104 [19]. Для узкой фракции выход бензина в зависимости от ОЧ был выше в среднем на 3-4 % масс., а концентрация водорода в УВСТ – на 7-8 % об. больше. Таким образом, представляется нецелесообразным включение в состав сырья фракцию н.к. 85 °С.

Из табл. 2.3 видно, что выход катализата растет по мере увеличения содержания суммы наftenов и аренов в исходной бензиновой фракции. С увеличением концентрации наftenов в бензиновой фракции растет также выход водорода и его содержание в УВСТ.

**Физико-химические свойства фракций, выделенных
из нефтей разных месторождений**

Показатели	Нефть					
	1	2	3	4	5	6
Углеводородный состав, % масс.:						
ароматические	14	12	9	13	11	11
нафтеновые	20	28	31	28	35	38
парафиновые	66	60	60	59	54	51
Выход, % масс.:						
катализата	84,0	86,3	86,8	87,0	88,0	90,5
водорода	1,9	2,2	2,4	2,1	2,3	2,5
Содержание ароматиче- ских углеводородов в ка- тализате, % масс.	69	67	68	68	68	67
ОЧ катализата (ИМ)	95,0	95,0	95,0	95,0	95,2	95,4
Концентрация водорода в ВСТ, % об.	80	82	87	90	89	90

Образцы нефтей: 1 – киркусская, 2 – ромашкинская, 3 – ухтинская, 4 – самотлорская, 5 – нижевартовская, 6 – смесь шаимской и грозненской

Интересный эффект был обнаружен авторами работы [39] при гидроконверсии рафинатов риформинга на цеолитсодержащих катализаторах. Добавка в исходное сырье для риформинга фракции ароматических углеводородов C_{9+} (50 % C_9 , 30 % C_{10} , 20 % моноциклических C_{11+} , алкил-нафталинов, дифенила и алкилдифенилов) в количестве 4-30 % масс. приводит к повышению ОЧ катализата на 4-6 пунктов, а выхода катализата – на 15-20 % масс. При этом снижается выход сухого газа и повышается концентрация водорода в УВСТ, уменьшается перепад температур в реакторах. Высказывается предположение, что для такого типа сырья на катализаторе про-

исходит перераспределение реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации в сторону последней за счет адсорбции ароматических углеводородов на активных центрах катализатора (по-видимому, ответственных в первую очередь за крекирующие свойства). Тяжелая часть ароматической добавки, особенно бициклическая, при этом подвергается гидрокрекингу и гидродеалкилированию с образованием бензола, толуола, ксилолов и фракции C_9 .

2.2.4. Отношение водород/сырье

Указанное отношение определяется двумя факторами: давлением в системе (точнее, парциальным давлением водорода) и кратностью циркуляции УВСГ. Как уже отмечалось выше, реакции ароматизации (дегидрирование нафтенных и дегидроциклизация парафинов) протекают с выделением значительного количества водорода (3-4 моля H_2 на моль сырья). Поэтому увеличение отношения H_2 к сырью будет уменьшать селективность процесса по целевым реакциям. С другой стороны, протекающие побочные реакции типа крекинга требуют поддержания высокого парциального давления водорода в реакторе для гидрирования ненасыщенных осколков молекул, чтобы избежать отложения продуктов уплотнения на катализаторе в форме кокса.

Поскольку в этом случае идет поглощение водорода, то увеличение давления и кратности циркуляции УВСГ будет способствовать ускорению гидрокрекинга и гидрогенолиза, что приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и снижению выхода жидкой фракции и водорода. Выбор значений этих двух параметров является компромиссом, в значительной мере зависящим от стабильности и селективности применяемых катализаторов, а также типа установки.

Рассмотрим подробно влияние рабочего давления на выход и ОЧ катализата при риформинге широкой бензиновой фракции (92-172 °С) газового конденсата на катализаторе КР-108 [42] (рис. 2.2). Объемная скорость подачи сырья $1,5 \text{ ч}^{-1}$ кратность циркуляции УВСГ – $1200 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ сырья, температура 733-783 К.

Как видно из рис. 2.2, при снижении давления с 2,5 до 1,5 МПа выход бензина с ОЧ 95 повышается на 5,4 % масс., а с 1,5 до 0,5 МПа – еще на 5,8 %. При этом выход водорода растет соответственно на 0,6 и 0,8 % масс. При повышении жесткости условий процесса платформинга рост селективности катализатора еще более заметен. Для получения бензиновой фракции с ОЧ 100 снижение давления с 1,5 до 0,5 МПа приводит к увеличению выхода риформата с 75 до 83,6 % масс., а выхода водорода – с 2,1 до 3 % масс. Концентрация водорода в УВСГ для ОЧ 95 возрастает с 70 до 88 % мол. при снижении давления с 2,5 до 0,5 МПа. Отмечается также значительное утяжеление состава УВСГ – при снижении давления с 2,5 до 0,5 МПа содержание суммы метана и этана падает с 75,8 до 44,4 % мол.

Наиболее сильно понижение давления в реакторе влияет на селективность катализатора для реакции ароматизации парафинов. Риформинг фракции 85-180 °С парафиновой нефти под давлением 1,5 МПа на катализаторе КР-106 показал [43], что уже при 763 К доля ароматических углеводородов, полученных из парафинов, составляет 55 % масс., а при 783 К – достигает 59 % масс. Наблюдаются также высокие перепады температур в последней ступени и по реакторному блоку в целом, что указывает на необходимость увеличения числа реакторов свыше трех.

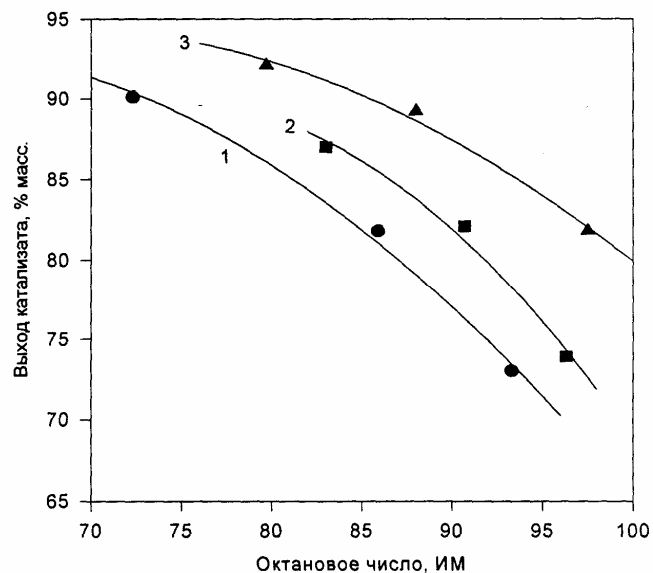


Рис. 2.2. Связь между выходом бензина риформинга и октановым числом при рабочих давлениях: 1 – 2,5 МПа; 2 – 1,5 МПа; 3 – 0,5 МПа

Ранее уже отмечалось, что на установках с неподвижным слоем катализатора рабочее давление не может быть менее 1,0 МПа из-за недопустимо быстрой закоксованности катализатора. Минимальная кратность циркуляции ВСГ равна в этом случае 1100-1200 $\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья, что соответствует отношению $\text{H}_2:\text{сырье} = 6,5-7,5$. Понижение или повышение кратности циркуляции ВСГ действует таким же образом, что и изменение рабочего давления. Однако возрастание этого параметра увеличивает нагрузку на компрессор УВСГ и расход топлива для подогрева газа.

2.2.5. Влияние продолжительности работы катализатора

Изменение активности и селективности катализатора в зависимости от времени непрерывной работы катализатора показывает [44-46], что после начального непродолжительного периода быстрого спада активности устанавливается участок медленного, монотонного, практически линейного снижения активности, что связано с медленной дезактивацией катализатора из-за его закоксовывания. При проведении риформинга фракции 62-105 °С на полиметаллическом катализаторе, с поддержанием концентрации ароматических углеводородов в бензине-риформате на уровне 70 %, путем линейного повышения температуры получена линейная зависимость выхода катализата от АТ [44].

Очевидно, что большую часть времени катализатор в реакторе работает в закоксованном состоянии, и это необходимо учитывать при изучении его функционирования в процессе риформинга. Простой анализ многочисленных результатов показывает [45], что подавляющее количество кокса образуется на поверхности носителя, а не на металлической фазе, однако соотношение активных центров, связанных с нанесенным металлом и с носителем, при коксовании также значительно изменяется. Хотя основные реакции риформинга (дегидрирование нафтенов, дегидроциклизация и изомеризация парафинов) протекают лишь при одновременном присутствии Pt и γ -Al₂O₃ [45], их лимитирующие стадии определяются различными активными центрами. Вследствие этого селективность бифункциональных катализаторов изменяется по различным реакциям в процессе коксообразования. Поскольку константы скоростей отмеченных выше реакций отличаются на 2-3 порядка, то в наибольшей мере дезактивация активных центров сказывается на наиболее медленной реакции – ароматизации парафинов. Лимитирующая стадия дегидрирования нафтенов протекает на металлических центрах, а

они дезактивируются на порядок быстрее, чем $[\text{AlO}_4]$ -центры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В итоге скорости разных реакций постепенно выравниваются в ходе накопления кокса на катализаторе, а дегидрирование нафтенон переходит из диффузионной области во внешнекинетическую. В промышленных условиях изменение селективности катализаторов отмечается заметным понижением перепада температуры в первом реакторе.

Распределение кокса между центрами Pt и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ зависит от размера частиц Pt° (по-видимому, также от соотношения $\text{Pt}^\circ/\text{Pt}^{\sigma+}$), природы модификатора и других факторов [45]. От модификатора зависит также природа предшественников кокса и, как следствие, вид дезактивации катализаторов: необратимая для монометаллических и частично обратимая – для полиметаллических. Авторы работы [46] на примере систем $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (I) и $\text{Pd-Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (II) в реакции ароматизации гексена-1 показали, что после отложения кокса в каталитической системе (II) он легко удаляется с поверхности катализатора обработкой водородом ($p = 0,1$ МПа, $T = 813\text{K}$) и катализатор восстанавливает свою первоначальную активность. Напротив, в случае системы (I) такая обработка не влияет на активность катализатора. Анализ показал, что при содержании кокса в пределах 1 %, отношение C:H в его составе для биметаллического катализатора в 1,5 раза выше, чем для монометаллического.

Центры, ответственные за протекание лимитирующих стадий различных реакций, обладают неодинаковой чувствительностью к дезактивации их сернистыми соединениями. Селективное отравление платиновых центров катализатора $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ тиофеном в реакциях превращения гексана и гептана [45] приводит к уменьшению его активности и селективности по всем продуктам, исключая изопарафины, выход которых резко возрастает с ростом содержания тиофена в сырье. Эту зависимость можно использовать для снижения аномально высокой крекирующей способности алюмоплатино-

вых и полиметаллических катализаторов на начальном этапе проведения процесса риформинга бензиновой фракции путем их частичного осернения. Кроме того, катализатор Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ без осернения обладает существенно меньшим откликом по выходу ароматических углеводородов на повышение температуры. Если при $T = 748$ К содержание аренов в катализате для необработанного катализатора равно 78 % масс., а для осерненного катализатора – 63 % масс., то уже при $T = 773$ К эти характеристики для двух типов катализатора совпадают, и при дальнейшем повышении температуры риформинга осерненный катализатор обладает более высокой селективностью [47]. Можно отметить еще одну интересную особенность в работе указанных катализаторов. Зависимость содержания ароматических углеводородов в катализате от температуры для свежего осерненного катализатора и осерненного после накопления около 1 % кокса очень близки между собою. Это отражает повышение устойчивости частично дезактивированного катализатора к отравлению сернистыми соединениями.

2.3. Безводородный риформинг

Как следует из анализа приведенных выше данных, постоянной тенденцией развития процесса каталитического риформинга является снижение рабочего давления УВСТ даже путем усложнения технологической схемы и перехода к непрерывной регенерации катализатора. При этом резко повышается селективность основных реакций ароматизации, а затраты окупаются значительным увеличением содержания ароматических углеводородов в катализате. В последние годы развивается безводородный риформинг бензинов в присутствии цеолитных катализаторов. Предельный случай проведения риформинга под атмосферным давлением в безводородной

среде может позволить повысить пожаро- и взрывобезопасность установок. Кроме того, приемлемый выход аренов можно было бы поддерживать при существенно более низких температурах риформинга бензиновых фракций. Наиболее значительное препятствие на этом пути – быстрая дезактивация катализатора вследствие накопления кокса.

Цикл исследований процесса ароматизации олефинсодержащих бензинов термических процессов на катализаторах, включающих СВК-цеолиты, при атмосферном давлении и без ввода водорода извне [48, 49] показал высокую перспективность такого типа риформинга. Так, при переработке фракции 35-180 °С термического крекинга с содержанием непредельных 41 % масс. и ароматических 12 % масс. при объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ ароматизация парафиновых углеводородов, как можно видеть из рис. 2.3, проходит уже при 573 К.

При этом отмечается линейный рост содержания ароматических углеводородов в катализате во всем интервале температур риформинга, достигая почти 90 % масс. при 773 К с одновременным резким снижением концентрации олефинов в риформате, выход которых при 673 К практически приближается к нулю. Судя по зависимости выхода парафино-нафтеновых углеводородов, это превращение идет по двум путям: гидрирование непредельных углеводородов за счет диспропорционирования их до парафинов и коксообразных продуктов и дегидрирование парафинов и циклизация олефинов до аренов. При повышении температуры атмосферного риформинга до 773 К выход жидкого катализата снижается с 90-92 % до 45-47 % масс. с одновременным возрастанием выхода углеводородного газа до 50-52 % масс. В углеводородных газах увеличивалось содержание олефинов C₂-C₄, метана и водорода в расчете на сырье. Концентрация изобутана и отношение парафинов к олефинам в углеводородном газе проходит через максимум при 648-698 К.

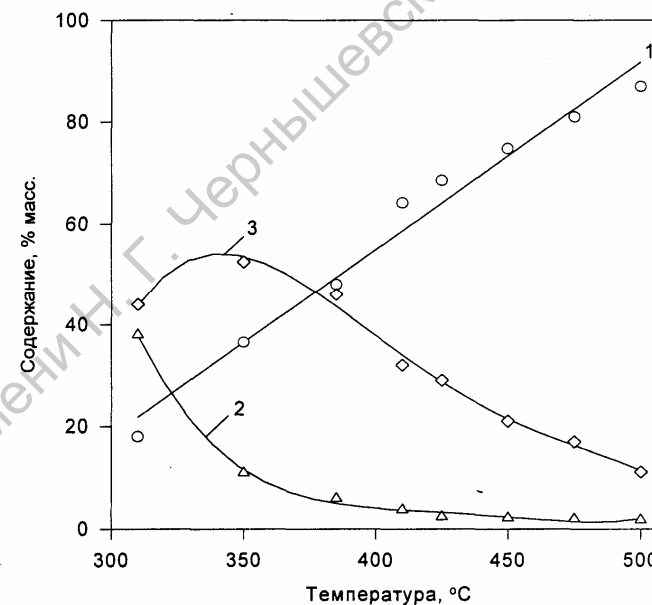


Рис. 2.3. Зависимость группового углеводородного состава бензина от температуры процесса: 1 — ароматические; 2 — непредельные; 3 — парафино-нафтеновые углеводороды [49]

Отметим, что при продолжительности опыта 60 мин отложение кокса на катализаторе практически не зависит от температуры и составляет 1,9-2,4 % масс. в расчете на сырье. Увеличение объемной скорости подачи сырья с 1 до 8 ч⁻¹ при 698 К приводит к возрастанию выхода жидкого катализата до 85 %. Выход кокса снижается до 0,5 % масс., а выход ароматических углеводородов линейно снижается. Если использовать СВК-цеолитсодержащий катализатор, модифицированный цинком, то при $T = 773$ К и объемной скорости $v = 1$ ч⁻¹ происходит полная ароматизация бензиновой фракции [51]. При риформинге бензиновой фракции прямой гонки на оксидном катализаторе эти результаты почти в два раза ниже. Такое отличие в

ароматизирующей активности катализаторов можно объяснить высокой скоростью ароматизации олефинов на СВК-цеолитах вследствие наличия ситового эффекта в цеолитах.

Процесс безводородного облагораживания бензиновых прямогонных и газоконденсатных, а также газообразных фракций при атмосферном [52] или повышенном (до 0,5 МПа) [53] давлении на СВК-цеолитсодержащих катализаторах разрабатывается А.А. Каменским с соавторами. Заметим, что термин «безводородный» означает всего лишь отсутствие внешнего ввода водорода. В ходе процесса риформинга в системе всегда присутствует водород, образующийся за счет реакций дегидрирования и ароматизации углеводородов.

В температурном интервале 573-698 К при атмосферном давлении выход жидкого катализата при риформинге пропана составляет 83,9-69,8 % при содержании в нем ароматических углеводородов 4,4-25,1 %. Повышение давления до 0,5 МПа и температуры до 793-823 К приводит к росту содержания в катализате аренов до 97 % масс., однако выход катализата при риформинге снижается до 52,5 % масс. В газе содержится 40-50 % масс. этана и до 2,5 % масс. бутанов. Как отмечалось выше, ароматизация пропана сопровождается реакциями крекинга и олигомеризации олефинов, что отражается на составе УВГ. С повышением объемной скорости подачи пропана с 570 до 1285 ч⁻¹ в процессе его ароматизации при 823 К глубина крекинга снижается, но увеличивается выход алканов C₅₊ и жидкого катализата. Облагораживание прямогонной бензиновой фракции, выкипающей в температурном интервале 70-170 °С, характеризуется особыми закономерностями. При возрастании температуры с 573 до 698 К содержание ароматических углеводородов в риформате растет с 9,2 до 15,2 % масс., содержание н-парафинов снижается, а изо-парафинов и нафтенов почти не изменяется. Авторы работы [53] полагают, что в этих условиях проходят такие реак-

ции, как дегидрирование нафтовых углеводородов с одновременной изомеризацией н-парафиновых и циклизацией изопарафиновых углеводородов в нафтены. Протекают также реакции глубокого обессеривания бензина за счет появления в ходе реакции водорода. После 100 ч работы такого катализатора содержание кокса на нем достигает 0,7-3,5 % масс.

Весьма эффективным оказался процесс ароматизации фракции газового конденсата, содержащей 40 % масс. пропана, 40 % масс. бутанов и 20 % масс. C_5 - C_6 , при температурах 773-853 К, давлении 0,5 МПа и объемной скорости подачи газообразного сырья 667 ч⁻¹. При этих условиях получен катализат, который содержит до 99 % масс. ароматических углеводородов, причем с повышением температуры в нем растет содержание бензола и снижается выход аренов C_{8+} . Выход толуола с изменением температуры практически не меняется. Вероятно, в этих условиях наряду с углублением реакций крекинга и образования олефинов C_2 - C_3 протекают реакции олигомеризации олефинов и их циклизации до бензола, а также нарастают процессы гидродеалкилирования высших алкиларенов при повышенных температурах.

В цикле работ [54-57] был предложен и исследован процесс переработки бензиновых фракций различного происхождения в высокооктановое топливо также без дополнительного ввода в реакционную смесь водорода, названный авторами цеоформингом. Катализаторы для этого процесса содержали СВК-цеолит без добавок к ним благородных металлов. Процесс риформинга на СВК-цеолитах использует сырье без предварительной его гидроочистки, не требует сложного компрессорного оборудования для обеспечения циркуляции ВСТ, не требует осушки сырья.

Риформинг газоконденсатного сырья в интервале давлений 0,1-2 МПа, при температурах 573-723 К и объемной скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹ показал, что независимо от температуры конца ки-

пения бензиновой фракции, температура конца кипения катализата равна 513-623 К, и ее величина зависит только от режима работы катализатора [54]. Остаток после отгона от катализата фракции н.к. 180 °С обычно составлял 2-10 % масс. С повышением температуры риформинга бензиновых фракций, полученных из сырья различных месторождений, в катализате уменьшается содержание н- и изо-парафинов, цикланов и возрастает содержание аренов. Помимо этого, в составе фракции н-парафинов возрастает доля алканов C_4 - C_6 , а C_{7+} – снижается. Для уренгойского газоконденсата снижение содержания C_{7+} -углеводородов в риформате при атмосферном давлении процесса составляет 1,3 раза, а при $p = 2,0$ МПа – в 1,9 раза. За счет такого перераспределения углеводородов дополнительно возрастает ОЧ катализата. Опыт показывает, что полученные при риформинге бензиновые фракции с содержанием в них ароматических углеводородов 30-35 % масс. соответствуют по антидетонационной стойкости бензину А-76, а при содержании А_рУ 55-60 % – бензину АИ-93. Выход целевого продукта с ОЧ 76 (ММ) из фракции 58-140 °С уренгойского газоконденсата в результате ее риформинга при температуре 653 К и давлении 2,0 МПа составляет 85,3 % масс. Для получения бензина с ОЧ 93 (ИМ) температура процесса должна быть повышена до 693-723 К [55]. В получаемом катализате преобладают изопарафиновые и ароматические углеводороды.

Повышение рабочего давления процесса от 0,5 до 2,0 МПа в основном влияет на состав фракции парафинов. В зависимости от температуры риформинга бензиновой фракции содержание н-пентана в риформате повышается или проходит через максимум, а затем снижается, а содержание н- C_6 - C_7 – падает или проходит через минимум. При температурах выше 653 К н-парафины C_{8+} практически отсутствуют [56]. В отличие от данных работы [53], в работе [56] показано, что распределение углеводородов в ароматической фракции при повышении температуры от 572 до 733 К меняется

иным образом. Значительно возрастает выход толуола, в меньшей степени – бензола и о-ксилола, содержание м-, п-ксилолов и этилбензола в риформате слабо снижается, этилтолуола – падает сильно, а выход высших ароматических проходит через максимум при $T = 623-673$ К. Это объясняется, вероятно, преобладанием в газоконденсатном сырье [65] изо-парафинов C_6-C_8 и нафтен C_6-C_7 , а также более низкой температурой процесса.

На исследованных катализаторах проходит также расщепление сернистых соединений с образованием углеводородов и сероводорода без заметного падения активности.

Цеоформинг прямогонных бензиновых фракций также имеет ряд своих особенностей. В работе [57] исследовали превращение фракций, выкипающих в температурном интервале н.к. 175 °С и $85-180$ °С, при температурах опытов $593-713$ К, давлениях $0,2-4,0$ МПа и объемной скорости подачи сырья $2,0$ ч⁻¹. Для процесса риформинга использовался тот же СВК-цеолитсодержащий катализатор. Повышение температуры процесса увеличивает в катализате содержание тяжелых ароматических углеводородов, однако выход целевой фракции н.к. 195 °С при этом снижается, а выход газа и кокса – возрастает. Содержание пропана в газе медленно возрастает, а суммы бутанов – резко уменьшается. Выше $T = 633$ К происходит рост концентрации метана и этана в газе, что связано, по-видимому, с нарастанием скоростей реакций крекинга парафиновых углеводородов, являющихся промежуточным звеном в процессе ароматизации углеводородов на СВК-цеолитах. Доля олефинов C_2-C_4 в газе незначительна и практически не меняется с повышением температуры. Состав ароматической фракции изменяется в довольно значительном интервале при повышении температуры процесса, но иначе, чем это имело место при цеоформинге газоконденсатов, и определяется типом перерабатываемого сырья. Авторы полагают, что выходы различных ароматических углеводородов зависят от состава

исходной углеводородной фракции и сложных кинетических соотношений между скоростями реакций ароматизации и последующего (или параллельного) алкилирования и деалкилирования аренов.

Зависимости выходов и составов продуктов процесса от рабочего давления носят экстремальный характер, причем наиболее резкие изменения выхода ароматических углеводородов имеют место при повышении давления до 1 МПа. Отмечается также, что с увеличением молекулярной массы сырья и концентрации в нем нафтен и аренов выход бензинов с повышенным содержанием Ару (и, следовательно, ОЧ) возрастает, или при заданном выходе катализата повышается в нем содержание ароматических углеводородов. Такая зависимость не противоречит отмеченным ранее закономерностям обычного риформинга бензиновых фракций.

В зависимости от режима работы установки межрегенерационный пробег катализатора составляет 150-300 ч. При таком режиме риформинга он выдерживает не менее 18 циклов регенерации в потоке воздуха, так что прогнозируемый срок его службы – не менее 1 года. Стабильность катализатора снижается при ужесточении параметров процесса, однако, варьируя температуру, давление и объемную скорость, можно добиваться наивысшей производительности за межрегенерационный период по бензину заданного качества.

Дальнейшее усовершенствование этого процесса происходило по двум направлениям [58-65]. Усложнялась формула катализатора, который, наряду с СВК-цеолитом типа ZSM-5 или ZSM-11, содержал такие модификаторы, как элементы I, II, III, V, VI или VIII групп периодической системы. Подвергли изменению также технологическую схему процесса. Перерабатываемое сырье предлагается предварительно фракционировать, с выделением легкой бензиновой фракции (в случае прямогонного сырья) или остаточной фракции с н.к. выше 240 °С (в случае газоконденсата), которые направляют на пиролиз. Широкую бензиновую фракцию (выделенную из газокон-

денсата) или ее тяжелый остаток (выделенный из нефтяного сырья) в смеси с газами пиролиза подвергают каталитическому облагораживанию. Газообразные продукты облагораживания также направляют на пиролиз. Жидкий катализат смешивают с пироконденсатом и ректифицируют с выделением целевого продукта. В усложненном варианте, предложенном в работе [61], процесс проводится в нескольких реакционных зонах, после каждой из которых выделяются газообразная, легкая и тяжелая бензиновые фракции. Газы подвергаются пиролизу, а легкая бензиновая фракция в смеси с пирогазом является сырьем последующей реакционной зоны. Тяжелые фракции всех реакционных зон после риформинга смешивают для получения товарного бензина. Контактное сырье с катализатором проходит при температуре 573-753 К и давлении 0,2-4,0 МПа.

Легко видеть, что в данном варианте облагораживание бензиновых фракций фактически проходит в среде водородосодержащего газа, поскольку газы пиролиза обогащены водородом. Это позволяет добиться более высоких выходов высокооктанового продукта. По сведениям указанных авторов, наиболее активными являются катализаторы, цеолитная часть которых содержит ионы Ga^{3+} и Fe^{3+} , и дополнительно модифицированные ионами La^{3+} , Pd^0 или Pt^0 .

2.4. Процесс «КАТРИФАТ»

В отраслевой лаборатории «Промышленная кинетика и катализ» кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина с 1989 г. проводятся исследования по разработке процесса атмосферного каталитического риформинга на оксидных катализаторах, активированных металлоорганосилоксанами [66]. Этому процессу присвоено наименование «КАТРИФАТ» – каталитический риформинг атмосферный [67]. Процесс риформинга низ-

кооктановых фракций изучали на синтетических цеолиталюмосиликатных катализаторах с модифицированием их поверхности алюмо- и цинкфенилсилоксанами [68-70].

При этом авторы предлагали для оптимизации работы малогабаритных заводов по переработке нефти и газа включать в их состав малогабаритную установку «КАТРИФАТ» [71, 72] и установку по ароматизации предельных и непредельных углеводородных газов в ароматический концентрат.

Для интенсификации процесса атмосферного каталитического риформинга низкооктановых бензиновых фракций предлагалось вводить в реакционную смесь до 5 % масс. воздуха [73, 74].

Для управления работой малогабаритных установок переработки нефти и газа авторы работы [72] предложили кинетические модели процессов атмосферной разгонки нефтей, крекинга и атмосферного риформинга на оксидных катализаторах.

Превращение низкооктановых бензинов в высокооктановые компоненты товарных бензинов было запатентовано в патентах [75, 76].

2.5. Техничко-экономические показатели процесса риформинга

Эксплуатационные расходы в процессе каталитического риформинга складываются в основном из расходов на сырье, пар, воду и электроэнергию, на замену катализатора, рабочую силу, из расходов по уходу за оборудованием и на его ремонт и, наконец, на амортизацию. Основные эксплуатационные расходы при выпуске бензина с октановым числом 93 по исследовательскому методу распределяются примерно следующим образом: исходное сырье 80-85 %, энергетические расходы 8-11 % и замена (расход) катализатора около

8 %. Распределение капиталовложений следующее: около 68 % на оборудование и до 32 % на загруженный в систему катализатор.

Анализ в условиях США основных факторов при выборе схемы каталитического риформинга для выпуска бензина с октановым числом 93 по исследовательскому методу показал, что минимальные капиталовложения требуются для процесса без регенерации катализатора; минимальные эксплуатационные расходы получены при проведении регенерации в резервном реакторе в процессе ульт-раформинга.

По другим данным, при выпуске бензина с октановым числом 95-100 по исследовательскому методу в процессе без регенерации стоимость катализатора, вследствие необходимости его замены, резко увеличивается по мере повышения октанового числа выпускаемого риформинг-бензина. Особенно сильно это сказывается в случае переработки сырья с высоким содержанием парафиновых углеводородов. Применение регенерируемого катализатора непосредственно в установках каталитического риформинга позволило значительно снизить затраты при получении высокооктановых бензинов.

Экономическая эффективность повышения октанового числа автомобильных бензинов характеризуется данными табл. 2.4.

Применение высокооктановых бензинов способствует не только повышению топливной экономичности, но и снижению металлоемкости двигателя, увеличению его мощности и длительности межремонтного пробега автомобиля. Поэтому экономически целесообразно развивать производство автомобильных бензинов в направлении повышения их качества путем внедрения высокоэффективных вторичных процессов, в том числе и процесса каталитического риформинга. Это позволит более эффективно использовать нефтяные ресурсы.

Таблица 2.4

Технико-экономические показатели автомобильных бензинов

Показатели при цене нефти 100 \$/т	Автомобильный бензин		
	А-72	А-76	АИ-93
Приведенные затраты (\$) на: получение 1 т бензина 100 тыс. км работы авто- транспорта	154,96 0,646	157,38 0,609	164,77 0,537
Экономический эффект на 1 т нефти, \$	—	6,28 (по сравне- нию с А-72)	13,93 (по сравне- нию с А-76)

Глава 3. КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА

Промышленный процесс риформинга, несмотря на полувековое существование, непрерывно совершенствуется. Это сопровождается столь же непрерывным совершенствованием катализаторов риформинга.

3.1. Особенности действия катализаторов риформинга

Ряд важнейших реакций каталитического риформинга протекает по бифункциональному механизму, в соответствии с которым отдельные стадии одной и той же реакции идут на металлических или кислотных центрах. Металл катализирует реакции дегидрирования парафинов в олефины, циклопарафинов – в циклоолефины и шестичленных нафтен – в ароматические углеводороды. Непредельные углеводороды (продукты изомеризации и гидрокрекинга), мигрирующие с кислотных центров на металлические, подвергаются на них гидрированию.

Кислотная функция, осуществляемая носителем, заключается в изомеризации олефинов, их циклизации и гидрокрекинге, а также превращении пятичленных циклоолефинов в шестичленные. Все эти реакции протекают по карбокатионному механизму. Таким образом, олефины и циклоолефины являются важнейшими промежуточными продуктами реакции.

Согласно схеме реакций риформинга, реакции, представленные параллельно оси абсцисс, протекают на кислотных центрах, а изо-браженные параллельно оси ординат – на металлических центрах.



Схема достаточно хорошо выражает ход бифункциональных реакций риформинга, однако она не учитывает в полной мере независимость действия металлической и кислотной функций катализатора и, следовательно, возможность протекания всех стадий одной и той же реакции на металлических или кислотных центрах. Такое исключение делается только для реакции дегидрирования шестичленных нафтен, которая полностью протекает на металлических центрах. Однако реакции дегидроциклизации парафинов проходят не только по бифункциональному механизму, но и монофункционально – на металле. Гидрогенолиз парафинов также протекает на металлических центрах. С другой стороны, кислотная функция катализирует размыкание кольца пятичленных нафтен. Должны быть приняты во внимание также реакции изомеризации и гидродеалкилирования ароматических углеводородов, имеющие немало важное значение.

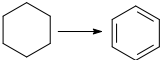
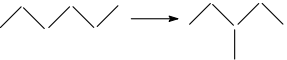
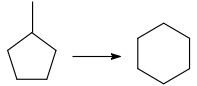
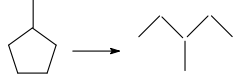
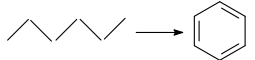
С наибольшей скоростью протекают реакции дегидрирования шестичленных нафтен в ароматические углеводороды, что приводит к быстрому установлению равновесия. Реакции изомеризации

пятичленных нафтенов в шестичленные, а также парафинов проходят тоже с достаточно большими скоростями. К числу наиболее медленно протекающих реакций относятся реакции дегидроциклизации парафинов. Основной путь повышения как скорости, так и селективности реакций дегидроциклизации заключается в снижении давления.

Данные об относительных скоростях и тепловых эффектах реакций риформинга приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Относительные скорости и тепловые эффекты
реакций каталитического риформинга**

Тип реакции	Отн. скорость		ΔH , кДж/моль
	C ₆	C ₇	
1) 	100	120	+221
2) 	10	13	-4,6
3) 	10	13	-15,6
4) 	5	3	-43,9
5) 	3	4	-56,4 (на моль H ₂)
6) 	1	4	+260

Первым катализатором риформинга, нашедшим промышленное применение, был алюмомолибденовый катализатор (MoO₃/Al₂O₃). Попытки использования других оксидных катализаторов (Cr₂O₃/Al₂O₃, CoO-MoO₃/Al₂O₃) к успеху не привели.

Алюмомолибденовый катализатор, как и современные катализаторы риформинга, катализирует реакции ароматизации, изомеризации и гидрокрекинга углеводородов. Однако селективность его в реакциях ароматизации, особенно парафинов, значительно ниже, а скорость закоксовывания намного больше. Тем не менее, это не явилось препятствием для промышленного использования во время второй мировой войны риформинга на алюмомолибденовом катализаторе, так как процесс служил для производства толуола и компонентов авиационных бензинов.

В конце 40-х годов XX в., когда возникла потребность в экономичном процессе каталитического риформинга для улучшения качества автомобильных бензинов, стали впервые применять более эффективный катализатор – платиновый. На протяжении последующих десяти лет платиновые катализаторы вытеснили оксидные, а широкие исследования привели к созданию разных их модификаций для процесса каталитического риформинга.

Существенным фактором процесса риформинга является парциальное давление водорода. В обратимой реакции дегидрогенизации нафтеное равновесие сдвигается вправо с повышением температуры и снижением давления. В то же время повышение парциального давления водорода способствует подавлению побочных реакций уплотнения образующихся непредельных углеводородов, приводящих в итоге к отложениям кокса на катализаторе и падению активности последнего. Исходя из этих соображений, для всех модификаций промышленных установок риформинга предусматривалось повышенное давление, которое определялось в первую очередь активностью катализатора.

С переходом на платиновый катализатор изменились технологический режим и схема процесса риформинга. Более высокая активность платинового катализатора позволила повысить давление в системе и снизить температуру. В то же время возросла объемная

скорость подачи сырья. Более низкая температура и повышенная селективность катализатора позволили увеличить продолжительность его безрегенерационной работы.

Дороговизна платины предопределила малое ее содержание в промышленных катализаторах риформинга, а следовательно, необходимость весьма эффективного ее использования. Этому способствовало также применение в качестве носителя оксида алюминия, который давно был известен как лучший носитель для катализаторов ароматизации. Важно было превратить алюмоплатиновый катализатор ароматизации в бифункциональный катализатор риформинга, на котором протекал бы весь комплекс реакций. Для этого следовало придать носителю необходимые кислотные свойства, что было достигнуто путем промотирования оксида алюминия галогенами (фтором, хлором).

На первом этапе промышленного осуществления процесса предпочитали работать на фторированном алюмоплатиновом катализаторе.

При применявшейся технологии концентрация водяных паров в зоне катализа была велика, а потому для снижения потерь галогена (в результате отщепления от катализатора) целесообразнее было применять фторированный катализатор, поскольку фтор прочно связан с катализатором.

Дальнейшее совершенствование технологии каталитического риформинга, в частности удаление из сырья каталитических ядов и его обезвреживание, позволили перейти к использованию более эффективных алюмоплатиновых катализаторов, промотированных хлором. Преимущество хлорированных катализаторов – возможность регулирования содержания хлора в катализаторах, а следовательно и уровня их кислотности, непосредственно в условиях эксплуатации.

Последнее поколение катализаторов риформинга отличается тем, что наряду с платиной содержат один или несколько других металлов. Для таких катализаторов характерна высокая стабильность в условиях реакционного периода, что, в конечном счете, обеспечивает возможность получения более высоких выходов как высокооктановых бензинов риформинга, так и ароматических углеводородов.

3.2. Полиметаллические катализаторы

Одним из важнейших достижений последних лет является переход от платиновых монометаллических к би- [77] и полиметаллическим катализаторам [78-81]. Усовершенствование контакта заключается во введении в состав алюмоплатинового катализатора добавок, приводящих к повышению выхода бензина и водорода. Для промотирования алюмоплатинового катализатора можно использовать многие металлы I-VIII групп периодической системы элементов, исключая щелочные и щелочноземельные металлы. Наиболее изученными из них являются рений, германий, олово, иридий [82-86].

Если на катализаторе одновременно протекает несколько реакций, селективность каталитического действия зависит от расположения атомов поверхности контакта. Увеличение каталитической активности достигается путем изменения дисперсности металла, введением модифицирующих добавок, которые могут повлиять на соотношение активных для одной и неактивных для другой реакции атомов металла в кластере, или изменением кислотных свойств носителя [30].

Механизм реакции существенно меняется при изменении дисперсности, и это часто связано с различным характером промежуточных адсорбированных частиц на мелких и крупных кристаллах. Активность катализатора повышается с увеличением дисперсности металлического компонента [87-93].

Анализ причин влияния размера частиц металла на его каталитические свойства позволил авторам [88] выделить три основных фактора, вызывающих изменение удельной каталитической активности при уменьшении размера частиц металла:

1) Изменение структурных характеристик металла, приводящих к изменению числа специфических активных центров. Эти изменения наиболее вероятны для частиц размером менее 40 Å и рассматриваются Бударом [89] в качестве основной причины вариации удельной каталитической активности;

2) Изменение электронных свойств металла, на возможность которого указывают экспериментальные данные [90] и квантово-химические расчеты мелких кластеров металла [91], приводит к изменению энергии связи реагент-металл, величина которой может непосредственно влиять на удельную каталитическую активность.;

3) Взаимодействие металла с носителем, обусловленное тем, что с уменьшением размера частиц увеличивается доля атомов металла, непосредственно контактирующих с поверхностью носителя. При описании зависимости каталитической активности от размера частиц Бударом [89] введены термины «структурно-чувствительные» и «структурно-нечувствительные» реакции.

Интересным развитием идей Будара явилась работа [94], в которой было изучено превращение н-гексана на нанесенных кристаллах платины различной дисперсности. Предлагается новая классификация каталитических реакций. В реакциях типа I любой поверхностный атом катализатора является активным, и ни скорость, ни селективность не зависят от дисперсности. Для реакций типа II

число реакционных центров больше числа слабо адсорбированных молекул, и в этом случае только селективность зависит от дисперсности. Если число реакционных центров меньше числа слабо адсорбированных молекул (тип III) или поверхностная диффузия очень медленна (тип IV), то и селективность, и удельная скорость зависят от дисперсности.

В последние два десятилетия развитие риформинга идет в направлении расширения его сырьевой базы (использование низших алканов) [95-99] и в области модифицирования алюмоплатинового катализатора [100-104].

Особенности каталитического действия «биметаллических» систем в общем случае могут быть объяснены с учетом возможного вклада «электронного» и «геометрического» факторов [105, 106]. Влияние «электронного» фактора на активность проявляется в изменении электронного состояния атома металла в присутствии модифицирующего элемента, что приводит к изменению энергии связи реагент-металл. Сущность «геометрического» фактора сводится к изменению концентрации специфических активных центров.

По эффективности действия на платиновые катализаторы катионы различных металлов Re, Cd, Sn, V, Mn, Li, Be, Ca, Cr, Ti, Zr, Sc, Ga, Pb делятся на группы: способствующие кристаллизации платины (элементы с сильно незаполненной d -оболочкой), слабо снижающие дисперсность платины (элементы I и II групп) и влияющие на дисперсность платины (элементы с заполненной d -оболочкой) [91, 107].

Исследование [108] восстановленных алюмоплатиновых катализаторов доказывает, что в каталитической системе Pt/ γ -Al₂O₃ поверхностные атомы платины находятся в двух различных состояниях: Pt^σ-высокодисперсные частицы платины и Pt⁰-стабилизированные взаимодействием с носителем комплексы Pt (II), содержащие в ближайшем окружении ионы хлора и кислорода. Существенные

различия адсорбционных и каталитических свойств, связанных с дисперсностью платины и устойчивостью к спеканию, определяется соотношением Pt^0/Pt^σ .

Установленная Белым А.С. [109] линейная зависимость между константой скорости ароматизации парафинов и числом поверхностных атомов в состоянии Pt^σ логично объясняет повышенную ароматизирующую активность и селективность биметаллических систем, в которых доля Pt^σ выше, чем в монометаллических. На основании этого предложен механизм модифицирующего действия второго компонента на молекулярном уровне, который состоит во вхождении атомов добавки в окружение платины, что генерирует образование и повышение устойчивости состояния Pt^σ .

Катализаторы, содержащие дисперсные частицы нанесенного металла, могут быть получены термическим разложением поверхностных металлоорганических комплексов [110, 111]. Для достижения дисперсного распределения восстановленного металла на носителе необходимо наличие взаимодействия наносимого вещества и подложки с образованием поверхностных соединений.

Авторами [112] изучено влияние способа приготовления и состава катализатора на активность и селективность алюмородиевых катализаторов. Катализаторы, полученные разложением комплекса родия, отличаются от традиционного Rh/Al_2O_3 , полученного пропиткой носителя $RhCl_3$, по каталитической активности в реакциях алканов и по физико-химическим свойствам [113].

Катализаторы, полученные взаимодействием комплексных соединений платины с оксидом кремния, имеют дисперсность, близкую к «предельной», даже при значительной (4,0 % масс.) концентрации нанесенного металла [114].

Механизм сохранения дисперсного состояния под влиянием модифицирующих добавок может быть объяснен кластерным влиянием. В работе [101] дана динамическая модель образования биметал-

лических кластеров в нанесенных катализаторах. Формирование кластеров может происходить на стадии восстановления катализатора при 300-400 °С, т.к. в этих условиях значительно увеличивается диффузионная подвижность ионов модификатора и платины.

Авторы [113] считают, что после введения модифицирующей добавки состояние металла меняется. Они предлагают две основные модели формирования активных компонентов в биметаллических катализаторах: образование частиц сплава металла с модифицирующим элементом («биметаллических кластеров») и образование кластера металла, связанного с низкозарядным ионом модифицирующего элемента, закрепленным на поверхности носителя. Третья модель предполагает возможность образования «биметаллических кластеров», стабилизированных взаимодействием с низкозарядными ионами модифицирующего элемента.

Предполагается [106, 116], что реакции дегидрирования и дегидроциклизации могут протекать на ансамблях малого и среднего размера, а реакции гидрогенолиза и полимеризации только на больших ансамблях активных центров.

Очевидно, что биметаллический эффект действителен лишь в определенном порядке соотношения Me/Pt, т.к. при больших значениях этого отношения электронный эффект будет преобладать над геометрическим, что приводит к отравляющему действию добавляемого металла [117].

Изменение каталитических свойств алюмоплатинового катализатора при модифицировании редкоземельными элементами связывают с изменением кислотности и увеличением термостабильности. Окислы редкоземельных элементов обладают дегидроциклизирующей активностью в реакциях с н-гептаном, н-гексаном, н-октаном [117-119].

В работах [120, 121] отмечалось, что окислы РЗЭ носят основной характер. При нанесении их на оксид алюминия следует ожидать снижения кислотных свойств носителя.

Изучено [122] влияние церия, неодима, иттрия и гадолиния на активность алюмоплатинового катализатора в реакциях изомеризации, циклизации и крекинга н-гексана. Введение редкоземельного элемента повышает изомеризующие и снижает крекирующие свойства алюмоплатинового катализатора. Конверсия н-гексана на катализаторах с элементами иттриевой подгруппы выше, чем на катализаторах цериевой подгруппы, крекирующие свойства уменьшаются в ряду $\text{Ce} \rightarrow \text{Nd}$. Катализаторы с РЗЭ иттриевой подгруппы снижают крекирующие свойства в зависимости от природы РЗЭ в последовательности $\text{Y} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Yb}$. Алюмоплатиновые катализаторы с элементами иттриевой подгруппы обладают большими циклизующими свойствами, чем катализаторы с РЗЭ цериевой подгруппы. Изомеризующие свойства – наоборот.

Особую группу [96, 97, 99, 123-128] катализаторов ароматизации нафтеновых и парафиновых углеводородов, в том числе сжиженных газов, составляют цеолитные катализаторы, содержащие Pt, Pd, W, Mo, Zn, Cr, Cu, которые наряду с высокой активностью обладают термостабильностью.

Из анализа приведенного литературного материала следует: модифицирование алюмоплатинового катализатора различными металлами приводит к изменению свойств платины и носителя, что сопровождается изменением каталитических свойств алюмоплатиновых контактов. Увеличения удельной активности и избирательности каталитического действия металла можно достичь вариацией дисперсности, т.е. введением добавок металлов, способствующих формированию и сохранению высокодисперсного состояния платины и образованию кластерных структур платины с модифицирующей добавкой. Увеличение дисперсности может быть достигнуто

применением комплексных соединений металлов, гетерогенизованных на носителе. Кроме того, дегидроциклизирующая активность возрастет в присутствии добавок, подавляющих кислотную функцию носителя.

В связи с этим разработка дешевых высокоактивных и селективных катализаторов с малым содержанием платины возможна путем модифицирования алюмоплатиновых катализаторов добавками металлов или их оксидов, увеличивающих дисперсность платины и способствующих формированию металлических кластеров на поверхности носителя, а также уменьшению числа кислотных центров последнего.

3.3. Модифицирование катализаторов риформинга

Алюмоплатиновые и алюмородиевые катализаторы, долгие годы являющиеся основными катализаторами ароматизации углеводородов, уступают место каталитическим системам с малым содержанием платины, в которые для модифицирования ее свойств вводят соединения других металлов (би- и полиметаллические катализаторы) [101, 129].

Введение модифицирующих добавок в состав платиновых и родиевых катализаторов может оказывать влияние как на свойства самого активного металла, так и на свойства носителя. С учетом бифункциональности алюмоплатинового катализатора, платина которого катализирует реакции гидрирования и дегидрирования, а оксид алюминия – изомеризацию и гидрокрекинг парафиновых углеводородов, выбор остановлен на редкоземельных элементах, отличающихся дегидрогенизационными и дегидроциклизирующими свойствами [120-122]. При этом представляло интерес исследование влияния природы исходного соединения РЗЭ, используемого для модифицирования катализатора, на его каталитическую активность.

3.3.1. Модифицирование алюмоплатиновых катализаторов превращения *n*-гексана редкоземельными элементами

С целью изучения влияния РЗЭ на свойства алюмоплатинового катализатора и разработки высокоактивного катализатора с малым содержанием платины исследована серия катализаторов с содержанием платины 0,25 % масс., включающих самарий, европий, гадолиний, иттербий или иттрий в количестве 0,1-0,4 % масс. Активность изученных катализаторов оценивали по содержанию бензола в катализате (реакция ароматизации) и углеводородов C_1 - C_5 (реакция гидрокрекинга).

Сравнение каталитических свойств алюмоплатиновых катализаторов с добавками гадолиния и иттрия показало, что катализатор, модифицированный гадолинием, в интервале температур 500-540 °C обладает большей активностью и селективностью по ароматизации, чем катализатор, модифицированный иттрием. По C_5 -дегидроциклизирующей активности модифицирующие элементы располагаются в ряд $Yb > Eu > Sm > Y > Gd$. Наиболее активные в реакции ароматизации катализаторы отличаются и большей селективностью [281, 282]. Так как гадолиний занимает первое место в установленном ряду каталитической активности РЗЭ, представляло интерес глубже изучить влияние гадолиния на свойства алюмоплатинового катализатора в процессе превращения *n*-гексана.

Установлено, что в присутствии катализаторов с добавками гадолиния (0,1-0,25 % масс.) бензола образуется больше, чем в присутствии алюмоплатинового катализатора (рис. 3.1 и 3.2). Несмотря на то, что алюмоплатиногадолиниевые катализаторы обладают и повышенной гидрокрекирующей активностью, отношение концентрации бензола к суммарной концентрации углеводородов C_1 - C_5 на алюмоплатиногадолиниевых катализаторах выше, чем на алюмоплатиновом катализаторе, что свидетельствует о более высокой селективности в реакции ароматизации Pt, Gd/ Al_2O_3 -катализаторов.

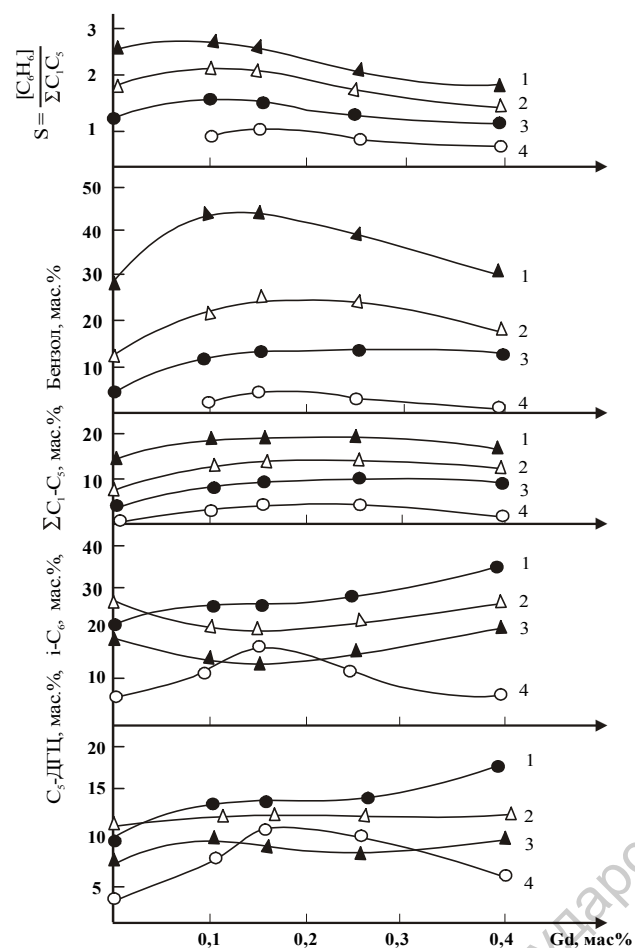


Рис. 3.1. Влияние содержания гадолиния на распределение продуктов конверсии н-гексана на модифицированных алюмоплатиновых катализаторах с содержанием платины 0,25 % масс.: 1 – 500; 2 – 520; 3 – 540; 4 – 460 °C

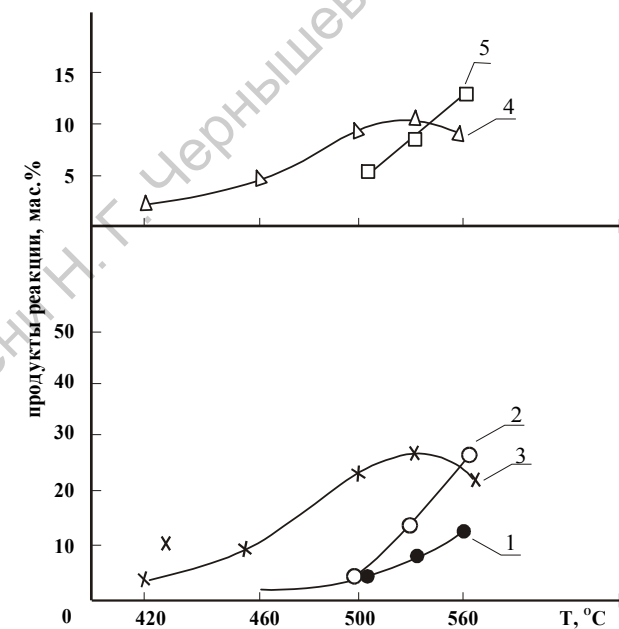


Рис. 3.2. Зависимость содержания продуктов конверсии н-гексана от температуры на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (содержание платины 0,25 % масс.): 1 – $\text{C}_1\text{-C}_5$; 2 – бензол; 3 – изогексаны; 4 – продукты $\text{C}_5\text{-ДГЦ}$; 5 – $[\text{C}_6\text{H}_6]/\Sigma\text{C}_1\text{-C}_5$

Следует отметить, что увеличение количества модифицирующей добавки гадолиния до 0,5 % масс. приводит к росту ароматизирующей активности. Дальнейшее увеличение содержания гадолиния сопровождается снижением выхода бензола (рис. 3.1). Влияние температуры на распределение продуктов превращения н-гексана на модифицированных катализаторах приведено на рис. 3.3. Введение гадолиния в алюмоплатиновый катализатор не влияет на характер зависимости концентрации продуктов от температуры. С ростом температуры содержание бензола и углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_5$ растет,

причем в области $T = 520-540\text{ }^{\circ}\text{C}$ степень ароматизации значительно превышает степень гидрокрекинга. Кривая зависимости содержания изогексанов и продуктов C_5 -дегидроциклизации от температуры проходит через максимум в области $500-520\text{ }^{\circ}\text{C}$. Селективность катализаторов по реакции ароматизации возрастает с ростом температуры (рис. 3.3).

Влияние соединения, из которого наносился гадолиний [130], на активность алюмоплатинового катализатора исследовано при нанесении гадолиния из раствора метанилата гадолиния. Гадолиний, нанесенный из комплексного соединения, оказывает промотирующее действие на алюмоплатиновый катализатор, повышая его активность и селективность в реакции ароматизации n -гексана. Для изучения влияния содержания платины и соотношения $\text{Pt}:\text{Gd}$ на свойства модифицированных алюмоплатиновых катализаторов приготовлена и испытана серия катализаторов с содержанием платины 0,1-0,4 % масс. соотношением $\text{Pt}:\text{Gd}$ от 1:4 до 4:1.

На рис. 3.4 приведены данные по влиянию соотношения $\text{Pt}:\text{Gd}$ на активность катализаторов по различным направлениям конверсии n -гексана (содержание Pt 0,25-0,4 % масс.). Наибольшую активность и селективность по реакции ароматизации проявил катализатор, содержащий 0,25 % масс. Pt и 0,25 % масс. Gd . Выход целевого продукта на данном катализаторе при $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени контакта 0,6 с достигает 72,5 % масс. Селективность по реакции ароматизации при $T = 500-540\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 3,2. С увеличением соотношения $\text{Pt}:\text{Gd}$ до 1:1 растет выход бензола при незначительном возрастании продуктов C_1-C_5 (рис. 3.4, кривые 1, 2). Однако при соотношении $\text{Pt}:\text{Gd} > 1$ выход продуктов гидрокрекинга превалирует над бензолом. Падение селективности по реакции ароматизации при увеличении соотношения $\text{Pt}:\text{Gd}$ и максимум на кривой выхода бензола при $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ указывает на то, что соотношение $\text{Pt}:\text{Gd} = 1:1$ является оптимальным для модифицирования катализаторов в реакции превращения n -гексана.

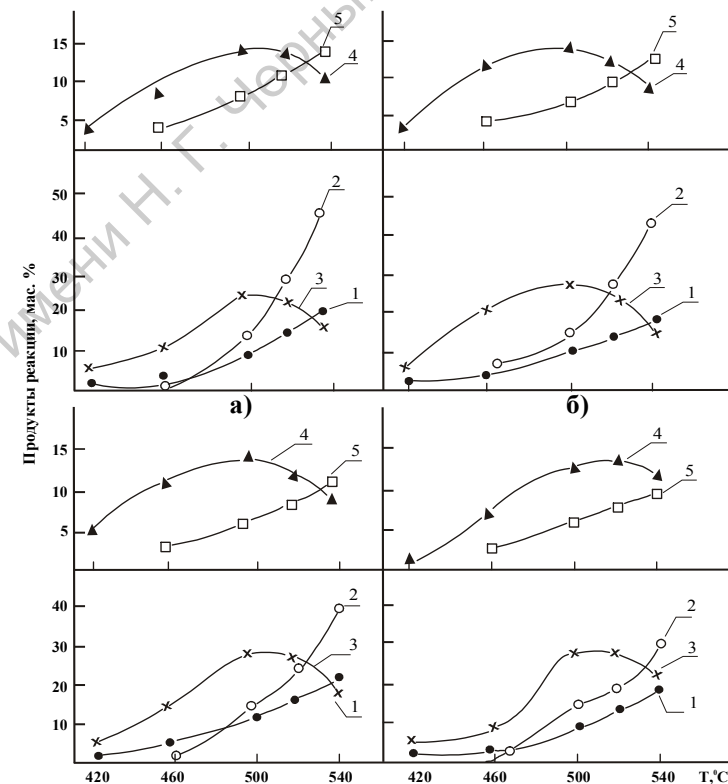


Рис. 3.3. Зависимость содержания продуктов конверсии н-гексана от температуры на модифицированных гадолинием алюмоплатиновых катализаторах: содержание платины 0,25 % масс.; содержание гадолиния, % масс.: а) 0,1; б) 0,15; в) 0,25; г) 0,4 (1 – $\text{C}_1\text{-C}_5$; 2 – бензол; 3 – изогексаны; 4 – продукты $\text{C}_5\text{-ДГЦ}$; 5 – $[\text{C}_6\text{H}_6]/\Sigma\text{C}_1\text{-C}_5$)

На активность катализаторов при одинаковом соотношении Pt:Gd оказывает влияние содержание платины в катализаторе (рис. 3.5). При соотношении Pt:Gd = 1:1 с увеличением содержания платины и гадолиния наблюдается рост ароматизирующей активности катализатора и максимум в случае Pt и Gd – 0,25 % масс. Дальнейшее увеличение Pt и Gd сопровождается снижением активности катализатора. Таким образом, оптимальным из всех исследованных катализаторов является образец, содержащий по 0,25 % масс. Pt и Gd (табл. 3.2).

Таблица 3.2

**Результаты превращения н-гексана
на алюмоплатиногадолиниевых катализаторах**

Катализатор	$T_{\text{опыта}}, ^\circ\text{C}$	Состав продуктов, % масс..				
		C ₁ -C ₄	i-C ₆ H ₁₄	МЦП	Бензол	Толуол
1Pt+1Gd	520	17,6	22,2	9,2	29,8	–
1Pt+4Gd	520	26,4	13,8	1,3	41,8	–
1Pt+1Gd	500	20,2	5,0	2,7	61,0	4,4
1Pt+1Gd	520	23,5	–	–	72,5	4,0
1Pt+1Gd	540	21,4	–	–	72,6	6,0
2,5Pt+1Gd	520	32,4	4,3	0,6	62,5	–
1Pt+2Gd	520	18,6	27,8	10,2	21,5	–
5Pt+1Gd	520	7,3	15,8	10,5	17,1	–

Обработка экспериментальных данных проводилась по уравнению Бассета-Хабгуда для гетерогенно-каталитических реакций I порядка, протекающих в импульсном режиме в отсутствии торможения продуктами реакции [131]:

$$kK = \frac{F_0}{273Rm} \cdot \ln \frac{1}{1-x}, \quad (3.1)$$

где k – константа скорости реакции, с^{-1} ; K – константа адсорбционного равновесия; F_0 – скорость газа-носителя, приведенная к нормальным условиям, $\text{мл} \cdot \text{с}^{-1}$; x – степень превращения; m – количество катализатора, г.

По аррениусовской зависимости величины $\lg \frac{1}{m} \cdot \ln \frac{1}{1-x}$ рассчитана величина $E_{\text{набл}}$ ароматизации н-гексана. Ароматизация н-гексана на промышленном алюмоплатиновом катализаторе протекает в основном через C_5 -ДГЦ с последующей дегидроизомеризацией метилциклопентана. Величина наблюдаемой энергии ароматизации н-гексана составляет при этом 134 кДж/моль. На «защелоченном» промышленном алюмоплатиновом катализаторе, когда подавляется дегидроизомеризация метилциклопентана, вследствие блокировки кислотных центров ароматизация н-гексана протекает через C_6 -ДГЦ. Наблюдаемая энергия ароматизации н-гексана в этом случае равна 164 кДж/моль [118].

Величина наблюдаемой энергии ароматизации н-гексана на алюмоплатиногадолиниевом катализаторе составляет 163 кДж/моль, т.е. совпадает с величиной $E_{\text{набл}}$ ароматизации н-гексана на «щелочном» алюмоплатиновом катализаторе (рис. 3.6). Следовательно, модифицирование оксида алюминия соединениями гадолиния приводит к блокировке активных центров, ответственных за изомеризацию на стадии дегидроизомеризации метилциклопентана, что и приводит к протеканию ароматизации через C_6 -ДГЦ.

Известно, что сернистые соединения селективно отравляют алюмоплатиновые катализаторы, выводя из строя активные центры металла [133, 134].

Для выяснения устойчивости разработанного алюмоплатиногадолиниевого катализатора с использованием метанилата гадолиния к действию каталитических ядов методом импульсного отравления диметилсульфоксидом изучена активность Pt-Gd/Al₂O₃-катализаторов при $T = 500$ и 540°C и дозе яда 3,8-11,6 мкмоль/г. Активность катализатора рассчитывалась по формуле:

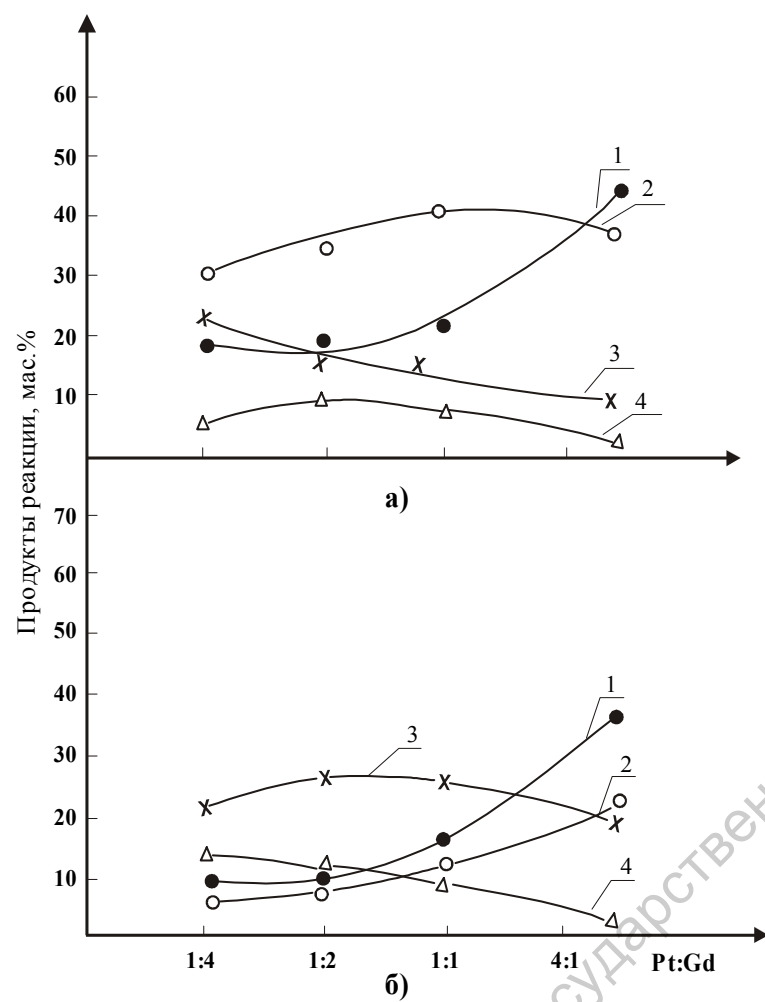


Рис. 3.4. Влияние соотношения Pt:Gd на состав продуктов превращения н-гексана, % масс. (время контакта 0,24 с): 1 – C₁-C₅; 2 – бензол; 3 – i-C₆; 4 – C₅-ДГЦ; а – 540; б – 500 °C

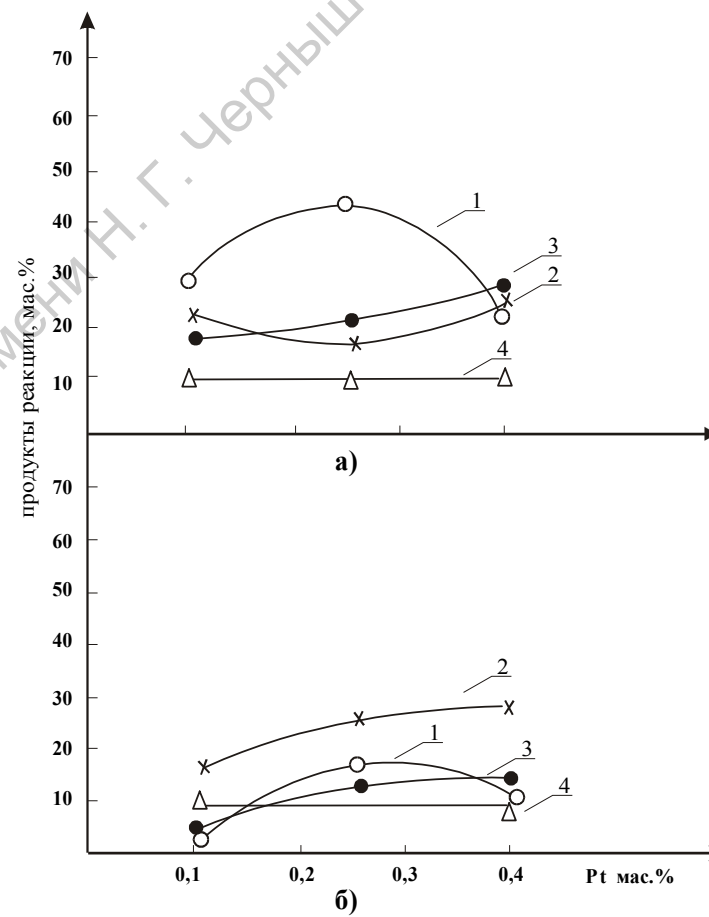


Рис. 3.5. Влияние содержания платины в Pt-Gd/Al₂O₃ на состав продуктов превращения н-гексана: содержание гадолиния 0,25 % масс.: 1 – бензол; 2 – i-C₆; 3 – C₁-C₅; 4 – C₅-ДГЦ; а – 540; б – 500 °C

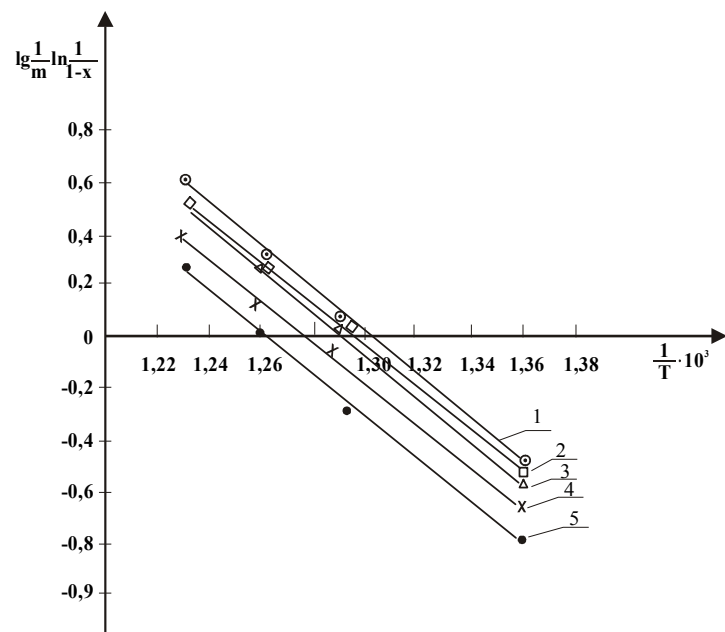


Рис. 3.6. Зависимость $\lg (1/m) \cdot \ln [1/(1-x)]$ от $(1/T) \cdot 10^3$ для ароматизации н-гексана на алюмоплатиногадолиниевых (1-4) и алюмоплатиновом (5) катализаторах. Содержание платины 0,25 % масс.; содержание гадолиния, % масс.: 1 – 0,1; 2 – 0,15; 3 – 0,25; 4 – 0,4

$$A = \frac{1}{m} \cdot \ln \frac{1}{1-x}, \quad (3.2)$$

где m – количество катализатора; x – степень превращения.

Полное подавление ароматизирующей активности достигается при дозе яда 11,6 мкмоль/г. При дозе яда 3,8 мкмоль/г наблюдается восстановление первоначальной активности, в то время как гидрокре-

кирующая активность алюмоплатиногадолиниевого катализатора уменьшается на 60 % и полностью не восстанавливается. Увеличение изомеризирующей активности после введения яда обусловлено снижением гидрокрекирующей, ароматизирующей и C_5 -дегидроциклизирующей активности катализатора (рис. 3.7-3.9). Pt-Gd/ Al_2O_3 -катализатор по отношению к каталитическим ядам подобен алюмоплатиновому катализатору: отравление серой при высоких температурах в отношении реакций ароматизации, изомеризации и C_5 -ДГЦ носит обратимый характер. Учитывая необратимость подавления реакции гидрокрекинга, это обстоятельство может быть использовано для улучшения каталитических свойств модифицированных РЗЭ алюмоплатиновых катализаторов путем дозированной обработки сернистыми соединениями. Для изучения механизма каталитического отравления проведено сравнение отношения к действию ядов Pt,Gd/ Al_2O_3 -катализатора и промышленного Pt,Re/ Al_2O_3 -катализатора в идентичных условиях [135]. Известно [15], что алюмоплатинорениевый катализатор обладает большей устойчивостью к действию сернистых соединений, чем алюмоплатиновый катализатор. Экстраполяцией линейного участка изотермы отравления Pt,Re- и Pt,Gd-катализаторов при $T = 500$ и 540 °C найдена величина максимального количества яда, необходимого для монослойного покрытия катализатора. При $T = 500$ °C эти величины одинаковы. При $T = 540$ °C для Pt,Gd-катализатора максимальная доза яда значительно выше, чем для Pt,Re-катализатора (рис. 3.10).

Данное различие объясняется механизмом отравления катализаторов, которое происходит в результате прочной хемосорбции яда на поверхности металла или образования устойчивых соединений. Устойчивость образующихся сульфидов влияет на способность катализаторов восстанавливать первоначальную активность.

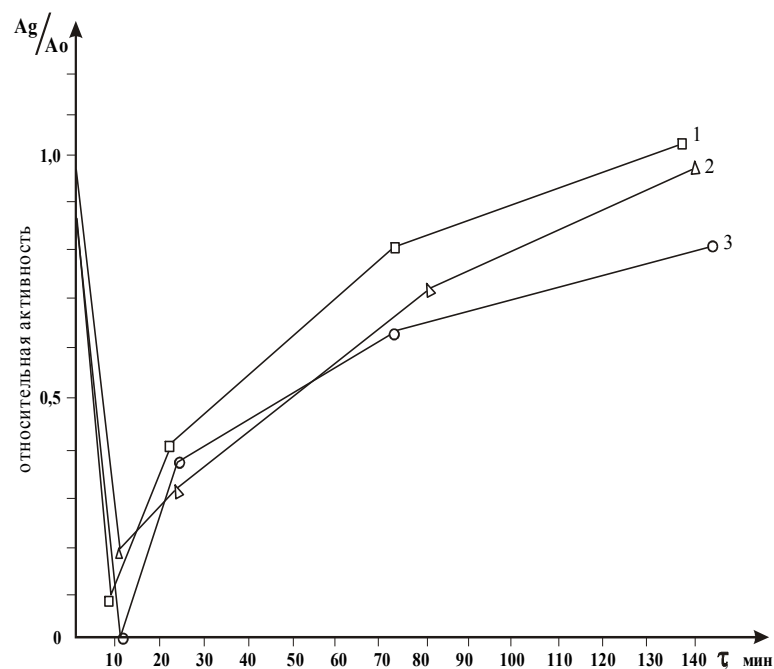


Рис. 3.7. Зависимость относительной активности Pt,Gd-катализатора по реакции ароматизации от времени после введения яда. Температура 500 °С; доза яда, мкмоль/г: 1 – 3,8; 2 – 4,7; 3 – 11,6

Таким образом, модифицирование алюмоплатинового катализатора превращения н-гексана РЗЭ (самарием, европием, гадолинием, иттербием и иттрием) приводит к повышению его ароматизирующих свойств. Среди изученных элементов гадолиний проявил высшую каталитическую активность.

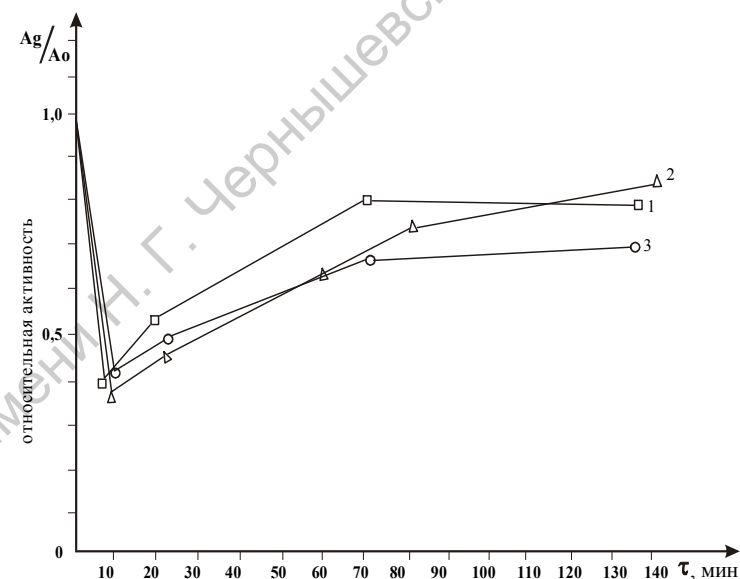


Рис. 3.8. Зависимость относительной активности Pt,Gd-катализатора по реакции гидрокрекинга н-гексана от времени после введения яда. Температура 500 °С; доза яда, мкмоль/г: 1 – 3,8; 2 – 7,7; 3 – 11,6

Известно [136], что гадолиний в ряду лантаноидов отличается наиболее устойчивой конфигурацией наполовину заполненного 4f-уровня, электроны которого легко переходят с 4f- на 5d-уровень (имеющий d-электрон) и могут принимать участие в формировании поверхности, активной в катализе. Вероятно, этим и объясняется его особое положение в ряду каталитической активности РЗЭ. Влияние модифицирующей добавки сказывается как на адсорбционных свойствах самой платины, так и на свойствах носителя. Изменение адсорбционных свойств платины должно отразиться на прочности связи углеводород-металл [137].

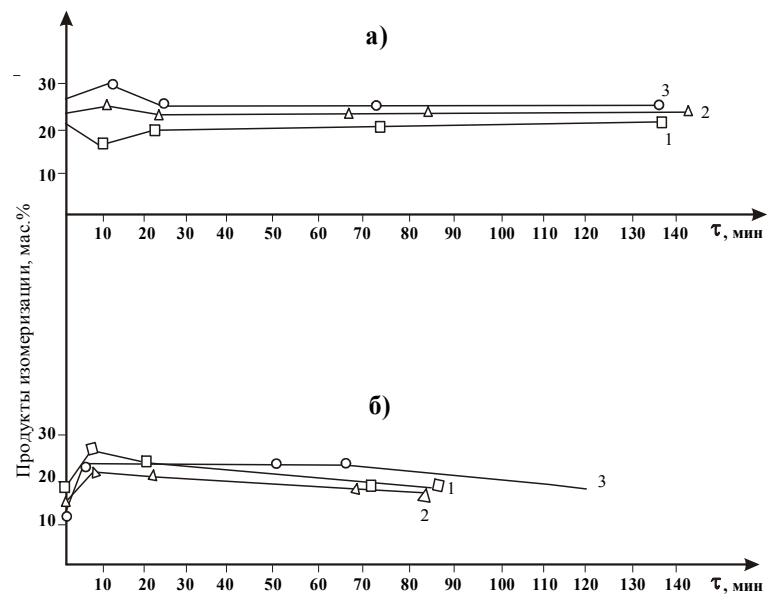


Рис. 3.9. Изменение активности Pt,Gd-катализатора по реакции изомеризации н-гексана от времени после введения яда. Температура, °C: а) 500; б) 540; доза яда, мкмоль/г: 1 – 2,8; 2 – 7,7; 3 – 11,6

В качестве относительной характеристики изменения прочности связи адсорбированного н-гексана использована величина «глубина гидрогенолиза» молекулы н-гексана. Применение этого критерия основано на представлении о том, что глубокая диссоциативная адсорбция углеводорода, которая сопровождается образованием нескольких связей углеводород-металл, способствует интенсивной фрагментации исходного углеводорода с образованием легких продуктов гидрогенолиза. Таким образом, относительное содержание метана и этана в продуктах гидрогенолиза н-гексана может служить мерой глубины взаимодействия углеводород-металл на разных ка-

тализаторах при осуществлении реакции в аналогичных условиях. На алюмоплатиновых катализаторах и катализаторах, модифицированных РЗЭ, «глубина гидрогенолиза» н-гексана практически одинакова. Следовательно, влияние модифицирующего компонента сказывается на свойствах носителя. Модифицирование алюмоплатинового катализатора РЗЭ приводит к подавлению кислотной функции носителя, что сопровождается снижением роли реакции гидрокрекинга и C_5 -дегидроциклизации и отражается на перераспределении направлений ароматизации н-гексана в пользу образования бензола в результате последовательного дегидрирования. В ряду РЗЭ с увеличением атомного номера уменьшаются размеры атома и иона [136]. Уменьшение атомного радиуса влечет за собой понижение основности оксидов РЗЭ. И хотя химические свойства всех лантанидов в состоянии окисления 3^+ почти одинаковы, имеются все же количественные различия, которые носят систематический характер при переходе от лантана к лютецию. Иттрий занимает место между диспрозием и гольмием, а радиус Y^{3+} на 0,057 Å меньше, чем радиус Gd, атомный радиус которого на 0,08 Å больше радиуса иттербия. Основность оксида гадолиния больше, чем оксида иттербия, что проявляется в различном влиянии этих оксидов на кислотные свойства носителя. Для подтверждения данного предположения методом ИК-спектроскопии изучены активные центры катализаторов, модифицированных гадолинием и иттербием, занимающих соответственно первое и последнее место в установленном ряду активности модифицированных алюмоплатиновых катализаторов ароматизации н-гексана. После взаимодействия с молекулами пиридина в ИК-спектрах оксида алюминия появился ряд полос с частотами 1630, 1580, 1490 и 1440 cm^{-1} (рис. 3.11). Полосы 1630 cm^{-1} и 1490 cm^{-1} , в соответствии с литературными данными [139], отнесены к молекулам пиридина, координированным льюисовским кислотным центром поверхности оксида алюминия. Поло-

сы 1580 и 1440 см^{-1} соответствуют колебаниям физически адсорбированных молекул пиридина. При использовании в качестве модифицирующей добавки иттербия существенно изменяется относительная сила поверхностных активных центров. Хотя после адсорбции пиридина в ИК-спектрах каталитической системы и наблюдаются полосы 1630 см^{-1} (льюисовские кислотные центры), 1440 см^{-1} (физически адсорбированные молекулы пиридина), но интенсивность данных полос значительно меньше, чем в исходном оксиде алюминия, что указывает на существенное уменьшение кислотности поверхности в результате модифицирования носителя иттербием. Почти полное отсутствие кислотных центров происходит на поверхности оксида алюминия, модифицированного гадолинием. Этот вывод следует из анализа ИК-спектров пиридина, адсорбированного на данной системе. После легкого вакуумирования наблюдается полное удаление полос, характерных для избыточных паров пиридина и физически адсорбированных его форм. В ИК-спектре также не наблюдается полос, характеризующих образование иона пиридиния на бренстедовских центрах, а полоса поглощения 1630 см^{-1} , которую следует отнести к координированным на льюисовских кислотных центрах молекулам пиридина, очень слабая. Полученные данные свидетельствуют о различном влиянии РЗЭ на кислотную функцию носителя, что проявляется в различии каталитических свойств модифицированных алюмоплатиновых катализаторов.

Подтверждением влияния РЗЭ на кислотные свойства носителя является также установленная величина наблюдаемой энергии активации н-гексана на алюмоплатиногадолиниевом катализаторе, совпадающая с $E_{\text{набл}}$ на «защелоченном» алюмоплатиновом катализаторе, для которого характерен консеквативный механизм ароматизации н-парафинов.

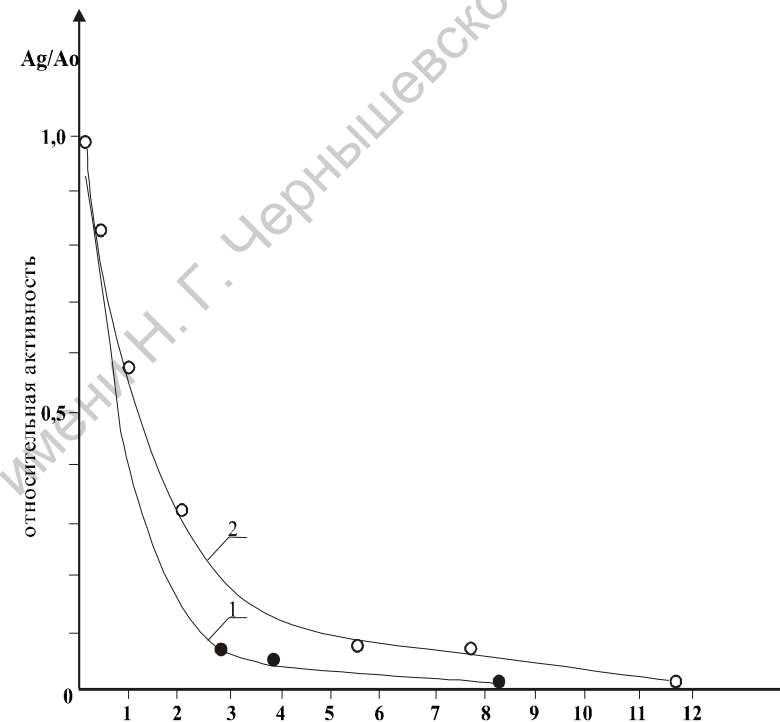


Рис. 3.10. Изотермы отравления катализаторов по реакции ароматизации н-гексана (температура 500 °С): 1 – Pt,Re-катализатор; 2 – Pt,Gd-катализатор

Изучение устойчивости разработанного Pt,Gd/Al₂O₃-катализатора к действию каталитических ядов указывает на возможность усиления ароматизирующей активности катализатора дозированной обработкой соединениями серы за счет необратимого подавления гидрокрекирующей способности катализатора. Высокая активность алюмоплатинового катализатора, модифицированного комплексным соединением гадолиния, в состав которого входит сера, является подтверждением данного факта.

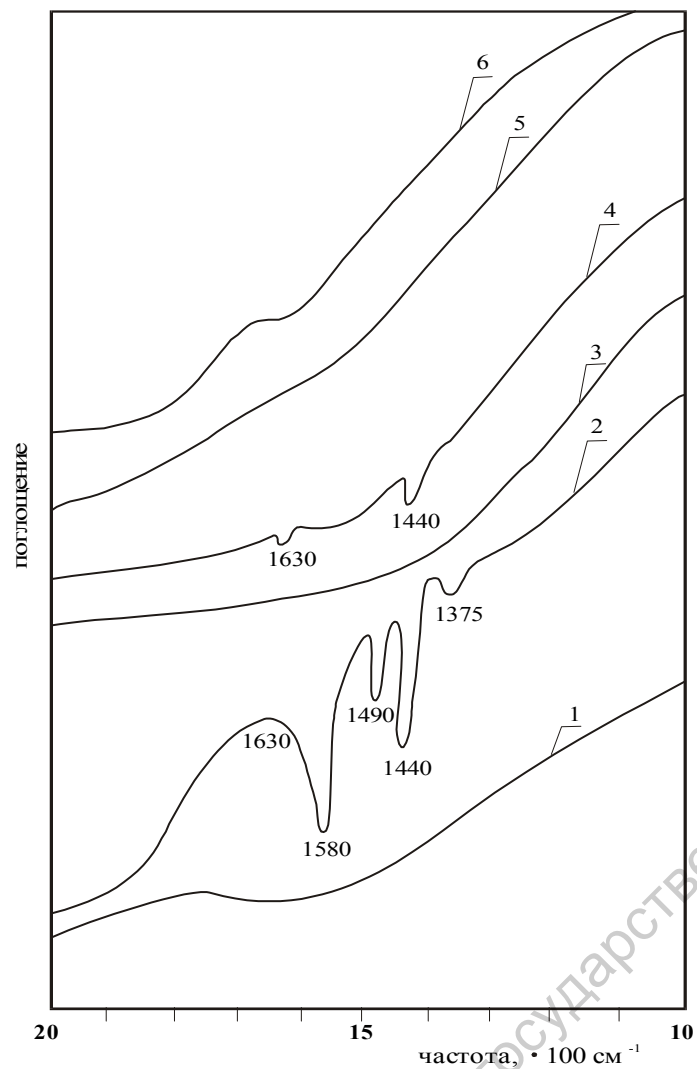


Рис. 3.11. Инфракрасные спектры Al_2O_3 (1, 2), $\text{Yb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3, 4) и $\text{Gd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5, 6): 1, 3, 5 – исходные образцы; 2, 4, 6 – после адсорбции пиридина

3.3.2. Алюмородиевые катализаторы ароматизации C₆, модифицированные РЗЭ

Известно [140], что алюмородиевые катализаторы проявляют высокую активность в реакциях гидрогенолиза. Как показано выше, модифицирование алюмоплатинового катализатора РЗЭ приводит к снижению гидрокрекирующей активности последнего и повышению его ароматизирующих свойств. В связи с этим представляло интерес изучение каталитических свойств алюмородиевых катализаторов, модифицированных РЗЭ.

Так как ранее показано преимущество использования на стадии приготовления алюмоплатинового катализатора комплексных соединений РЗЭ [130], то следовало изучить возможность изменения каталитических свойств родиевых контактов за счет нанесения РЗЭ и родия из их комплексных соединений.

Влияние модифицирующих добавок РЗЭ на каталитические свойства алюмородиевого катализатора дегидрирования циклогексана изучали в условиях импульсного режима в интервале температур 300-400 °С.

С целью выяснения природы РЗЭ исследованы образцы, содержащие лантан, церий, неодим, самарий и празеодим [141, 142]. Модифицирующий компонент наносился из соответствующих солей или комплексных соединений РЗЭ. Содержание родия составляло 0,5 % масс. (табл. 3.3).

Циклогексан в присутствии алюмородиевых катализаторов, модифицированных данными металлами, подвергается гидрокрекингу с образованием C₁-C₅, в незначительной степени изомеризации с образованием метилциклопентана и ароматизации с образованием бензола [143].

Сравнение активности немодифицированных и модифицированных лантаном алюмордиевых катализаторов показало, что введение лантана не улучшает каталитических свойств алюмордиевого катализатора.

Однако следует отметить, что использование на стадии приготовления комплексного соединения лантана влияет на каталитическую активность алюмордиевого катализатора: увеличивает выход целевого продукта в расчете на грамм РЗЭ, но приводит к значительному снижению селективности по реакции ароматизации циклогексана.

Таблица 3.3

Состав и характеристика алюмордиевых катализаторов, модифицированных РЗЭ

Катализатор	Модификатор	Содержание РЗЭ,		Исходное соединение РЗЭ
		% масс.	г атом 10^{-5}	
1	La	0,35	2,52	LaCl_3
2	La	0,80	5,76	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$
3	La	0,17	1,24	$\text{La-м-(C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$
4	Ce	0,22	1,56	$\text{Ce-м-(C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$
5	Ce	0,17	1,16	этилмалонат
6	Ce	0,34	2,4	диметилмалонат
7	Nd	0,17	1,16	этилмалонат
8	Sm	0,18	1,20	этилмалонат
9	Pr	0,18	1,20	диметилмалонат

Алюмордиевые катализаторы с добавками церия при 300 °С мало отличаются от алюмордиевого. В случае применения диметилмалоната церия в качестве исходного соединения наблюдается даже снижение общей глубины превращения циклогексана. Но при повышении температуры до $T = 340^\circ\text{C}$ гидрокрекирующая актив-

ность $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора возрастает сильнее, чем $\text{Rh,Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, вследствие чего увеличивается селективность последнего по реакции ароматизации.

В ряду Pr , Ce , Nd , Sm увеличивается гидрокрекирующая активность катализаторов при конверсии циклогексана. Наибольшую ароматизирующую активность проявил алюмородиевый катализатор с добавками празеодима (рис. 3.12).

Таким образом, конверсия циклогексана на алюмородиевых катализаторах, модифицированных комплексными соединениями РЗЭ, зависит как от лиганда в этих соединениях, так и от положения металла в периодической системе элементов, оказывающего значительное влияние на гидрокрекирующую и ароматизирующую активность модифицированных катализаторов.

Влияние модифицирующего металла и лиганда особенно сильно сказалось на активности катализаторов при превращении n -гексана (табл. 3.4). Сравнение активности данных катализаторов по реакциям дегидрирования и дегидроциклизации показывает, что реакция дегидроциклизации более чувствительна к изменению адсорбционных и каталитических свойств катализатора соединениями РЗЭ. Существенное влияние оказывает как сам редкоземельный металл, так и лиганд. Причина различного отношения катализаторов к циклогексану и n -гексану связана с тем, что дегидрирование циклогексана и реакции гидрогенолиза и дегидроциклизации относятся к реакциям различных типов, соответственно I и II [144].

Для реакций типа I характерно образование или разрыв связей C-H , а для реакций типа II – связей C-C . По имеющимся данным, реакции типа I протекают на одноатомном центре, а реакции типа II – на центре из нескольких атомов, или многоатомных кластеров. Если применить введенную Бударом классификацию реакций на структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные, то,

очевидно, что реакции, требующие для своего протекания больших кластеров, являются структурно-чувствительными. Для их протекания необходимы активные центры определенной структуры [89].

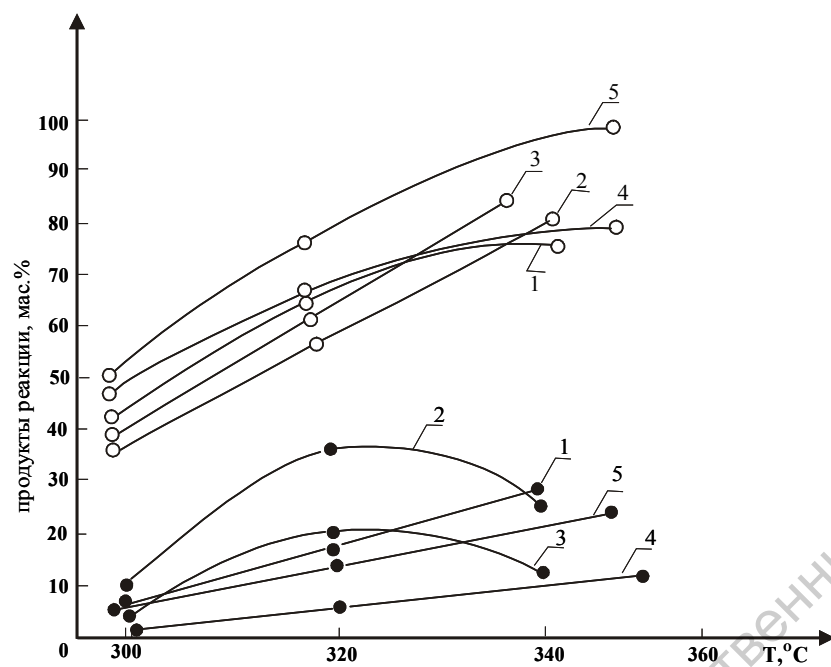


Рис. 3.12. Зависимость содержания углеводородов C_1 - C_5 и бензола от температуры на алюмородиевых катализаторах, модифицированных РЗЭ: 1 – Nd; 2 – Sm; 3 – Ce; 4 – Pr; 5 – Rh/Al₂O₃-катализатор; ● – углеводороды C_1 - C_5 ; ○ – бензол

Очевидно, формирование таких структур в сильной степени зависит от природы модифицирующего соединения РЗЭ – природы металла и лиганда. Влияние структуры катализатора на его актив-

ность наблюдается при дегидроциклизации н-гексана. Кроме того, что особенно важно, при конверсии н-гексана, вследствие промотирования алюмородиевого катализатора диметилмалонатом празеодима, может изменяться в значительной степени прочность адсорбции радикалов C_6H_x , образующихся в результате диссоциативной адсорбции парафина на катализаторе, что способствует образованию ароматических углеводородов [145].

Таблица 3.4

**Конверсия н-гексана на модифицированных
алюмородиевых катализаторах**

Катализатор	T, °C	Продукты реакции, масс. %						$\Sigma Ar / \Sigma C_1-C_5$
		ΣC_1-C_5	<i>i</i> -C ₆ H ₁₄	МЦП	Бен-зол	Толу-ол	ΣAr	
Rh,Ce* / Al ₂ O ₃	420	0,3	5,2	5,3	—	—	—	—
	460	3,8	12,7	6,5	1,3	—	1,3	0,3
	480	68,3	4,8	—	8,3	3,3	11,6	0,2
Rh,Pr** / Al ₂ O ₃	420	28,8	1,7	0,9	13,6	5,9	19,5	0,7
	460	34,2	1,3	0,4	31,0	9,9	40,9	1,2
	500	16,6	1,7	0,7	32,4	16,7	49,1	2,9
Rh,Ce*** / Al ₂ O ₃	500	91,8	—	—	8,8	—	8,8	0,1

* – церий наносился из Ce-m(C₈H₇O₃)₃;

** – празеодим наносился из диметилмалоната Pr;

*** – Ce наносился из диметилмалоната Ce.

Снижение гидрокрекирующей активности модифицированных алюмородиевых катализаторов при конверсии циклогексана, вероятно, связано с изменением кислотности носителя вследствие взаимодействия оксида алюминия и оксидов РЗЭ, образующихся при разложении комплексных соединений. Кроме того, формирование активной поверхности протекает в атмосфере водорода, что может привести к частичному восстановлению ионов РЗЭ. Низковалентные

ионы РЗЭ при взаимодействии с родием изменяют его адсорбционные свойства, а следовательно, и активность в отношении реакций гидрокрекинга.

Изменения активности и избирательности каталитического действия металла можно достичь не только путем модифицирования различными элементами, но и вариацией дисперсности. Изменение степени дисперсности должно приводить к изменению каталитических свойств. Ожидалось, что увеличение степени дисперсности позволит усилить ароматизирующие свойства алюмородиевых катализаторов.

Катализаторы, содержащие высокодисперсные частицы нанесенного металла, можно получить гетерогенизацией комплексного соединения металла на поверхности носителя.

Для нанесения родия на оксид алюминия использовались серосодержащие комплексные соединения Rh (III) (табл. 3.5).

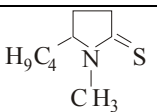
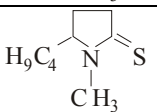
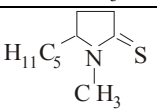
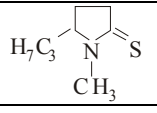
Активность приготовленных катализаторов испытана при конверсии циклогексана и н-гексана. Превращение циклогексана изучено в интервале 300-400 °С и времени контакта 0,2 с. В избранных условиях циклогексан в присутствии алюмородиевого катализатора, полученного пропиткой оксида алюминия хлоридом родия, претерпевает превращение в углеводороды C₁-C₅, н-гексан и бензол. На алюмородиевых катализаторах, полученных разложением гетерогенизированных комплексных соединений, циклогексан селективно дегидрируется в бензол при 380 °С. При этом наибольшую активность проявил образец, при приготовлении которого использовался трихлоротрис(5-бутил-1-метил-тиопирролидон-2) родий (III) [146].

Изучение влияния времени контакта, изменение которого достигалось варьированием количества катализатора, на каталитическую активность алюмородиевых образцов показало, что с увеличением времени контакта возрастает степень дегидрирования циклогексана (рис. 3.13, кривые 1, 2).

Величина кажущейся энергии активации дегидрирования циклогексана равна 92 кДж/моль (рис. 3.14). На алюмоплатиновом катализаторе эта величина составляет 96 кДж/моль [147].

Таблица 3.5

Характеристика Rh(L)/Al₂O₃- и Pt(L)/Al₂O₃-катализаторов

Состав катализатора	Исходное соединение металла	Лиганд	Растворитель	Обозначение образца
1. 0, 25 % масс. Rh/Al ₂ O ₃	RhCl ₃	—	вода	Rh/Al ₂ O ₃
2. 0, 25 % масс. Pt/Al ₂ O ₃	PtL ₂ Cl ₂		ацетон	Pt(L)/Al ₂ O ₃
3. 0, 25 % масс. Rh/Al ₂ O ₃	RhL ₃ Cl ₃		ацетон	Rh(L)/Al ₂ O ₃
4. 0, 25 % масс. Rh/Al ₂ O ₃	RhL ₃ Cl ₃		ацетон	Rh(L)/Al ₂ O ₃
5. 0, 25 % масс. Rh/Al ₂ O ₃	RhL ₃ Cl ₃		ацетон	Rh(L)/Al ₂ O ₃
6. 0,25 % масс. Rh/Al ₂ O ₃	RhL ₃ Cl ₃	(C ₆ H ₅) ₃ P	ацетон	Rh(L)/Al ₂ O ₃

Сравнение каталитической активности Rh(L)/Al₂O₃ и Pt(L)/Al₂O₃-катализаторов, приготовленных разложением комплексных соединений родия, показало, что Rh(L)/Al₂O₃ превосходит по дегидрирующей активности Pt(L)/Al₂O₃-катализатор (рис. 3.14, кривые 1, 3). Из приведенных данных следует, что нанесение родия из комплексного соединения Rh сопровождается полным подавлением реакции гидро-

крекинга циклогексана в условиях его ароматизации, что приводит к 100 %-ой селективности процесса по реакции дегидрирования циклогексана.

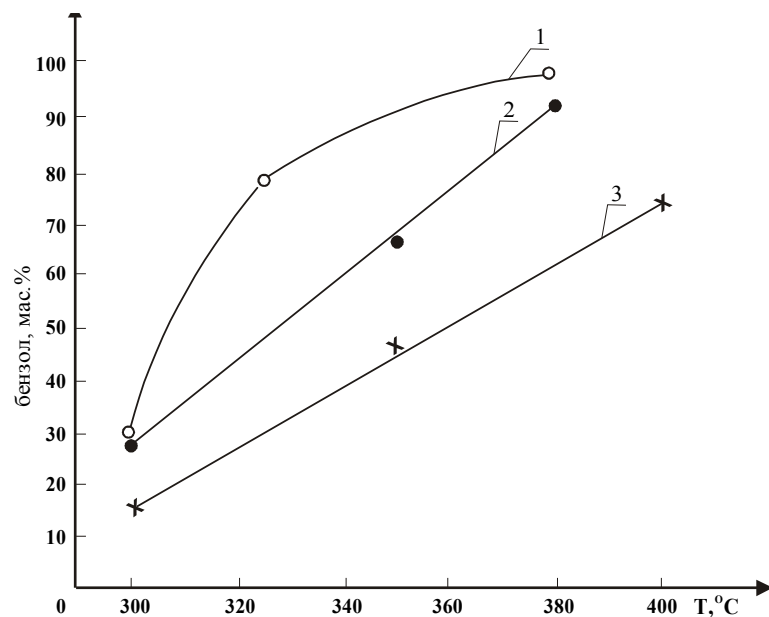


Рис. 3.13. Зависимость содержания бензола от температуры дегидрирования циклогексана на Rh(L)Al₂O₃- (1, 2) и Pt(L)Al₂O₃-катализаторах (3)

Конверсия н-гексана на алюмородиевых катализаторах, полученных разложением гетерогенизированных комплексов родия на оксиде алюминия, изучена в интервале $T = 420-540$ °C и времени контакта 0,1-0,2 с. В изученных условиях н-гексан подвергается реакциям гидрокрекинга, изомеризации, дегидрирования и ароматизации (табл. 3.6).

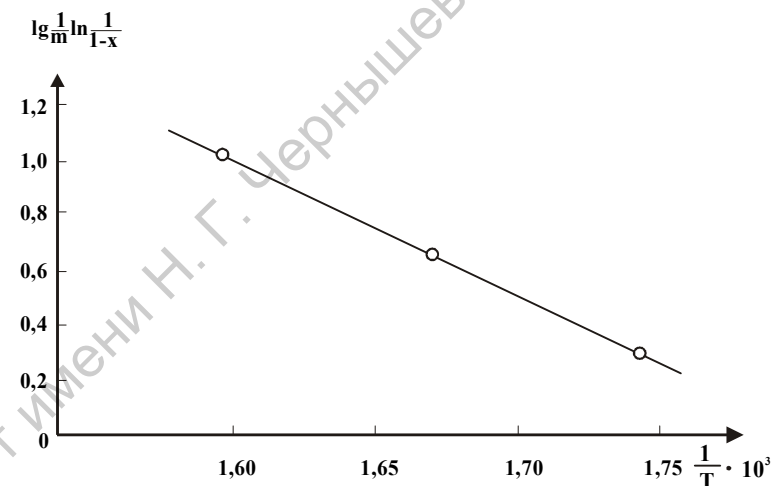


Рис. 3.14. Зависимость $\lg (1/m) \cdot \ln [1/(1 - x)]$ для ароматизации циклогексана от обратной температуры на $\text{Rh(L)/Al}_2\text{O}_3$ (содержание родия-0,25 % масс.)

В отличие от $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, на котором н-гексан полностью превращается в метан, на $\text{Rh(L)/Al}_2\text{O}_3$ продукты гидрокрекинга представлены углеводородами $\text{C}_1\text{-C}_5$, и их содержание не превышает 34 % масс. при $T = 540^\circ\text{C}$. Как видно из данных табл. 3.5, катализаторы, отличающиеся лишь алкильной группой лиганда комплексного соединения родия, близки по общей глубине превращения н-гексана, в интервале $T = 500\text{-}520^\circ\text{C}$ обладают примерно одинаковой активностью по реакции изомеризации и гидрокрекинга, но отличаются по активности в реакциях C_5 -дегидроциклизации и ароматизации. Селективность по реакции ароматизации в интервале $T = 500\text{-}540^\circ\text{C}$ возрастает (рис. 3.15).

Результаты превращения н-гексана в присутствии Rh(L)/Al₂O₃-катализатора показывают, что степень конверсии в направлении образования бензола растет несколько быстрее, чем в направлении распада н-гексана. Снижение содержания изогексанов происходит вследствие вовлечения их в реакции гидрокрекинга и ароматизации.

Таблица 3.6

Конверсия н-гексана в присутствии Rh(L)/Al₂O₃-катализаторов

Катализатор*	T, °C	Состав продуктов превращения, % масс.				Общая глубина превращения, % масс.	Селективность по реакции ароматизации
		ΣC ₁ -C ₅	i-C ₆ H ₁₄	МЦП	Бензол		
3	500	14,2	24,2	9,2	10,8	69,1	0,76
	520	27,2	26,4	6,3	24,7	87,2	0,91
	540	33,8	15,5	4,7	37,4	93,8	1,11
4	500	8,5	2,5	3,4	2,9	17,3	0,34
	520	11,7	4,0	3,3	5,1	25,6	0,44
	540	17,3	2,6	3,1	9,2	32,8	0,53
5	500	6,7	2,1	3,4	2,9	19,0	0,43
	520	9,9	3,4	3,5	5,1	27,9	0,52
	540	14,2	2,9	2,9	9,2	34,8	0,64

* Характеристика катализаторов 3-5 в табл. 3.5.

Величина кажущейся энергии активации н-гексана на Rh(L)/Al₂O₃-катализаторе составляет 155 кДж/моль. Она близка к величине энергии активации н-гексана на «защелоченном» алюмоплатиновом катализаторе (163 кДж/моль). Это свидетельствует об одинаковом механизме ароматизации н-гексана на Rh(L)/Al₂O₃ и «защелоченном» алюмоплатиновом катализаторе в результате последовательного дегидрирования.

С целью изучения влияния структуры модифицирующего соединения на активность алюмоплатиновых катализаторов его каталитическая активность была сравнена с $\text{Pt(L)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатором, полученным из аналогичного соединения платины (табл. 3.7). Алюмородиевый катализатор по всем направлениям конверсии н-гексана превосходит алюмоплатиновый катализатор (рис. 3.16, табл. 3.6). Различие в каталитической активности $\text{Rh(L)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{Pt(L)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов объясняется различной конфигурацией исходных комплексных соединений Rh(III) и Pt(II) . Известно, что комплексные соединения Rh(III) имеют октаэдрическую конфигурацию, а соединения платины (II) – конфигурацию плоского квадрата [148].

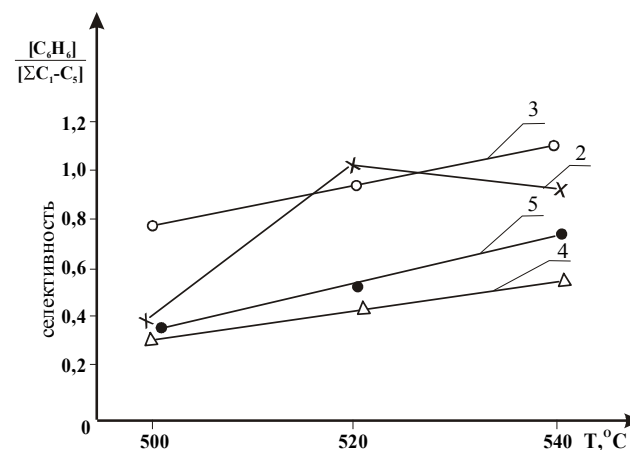


Рис. 3.15. Зависимость селективности по реакции ароматизации н-гексана $\text{Rh(L)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3-5) и $\text{Pt(L)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) от температуры

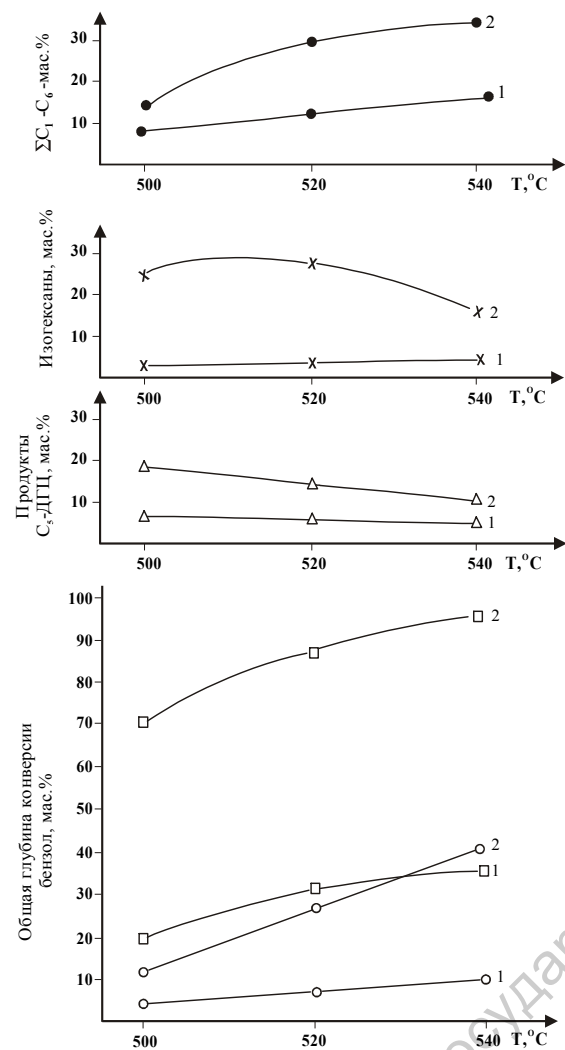


Рис. 3.16. Распределение продуктов превращения н-гексана в зависимости от температуры на $\text{Rh(L)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{Rh(L)Al}_2\text{O}_3$ (2): о – бензол; □ – общая глубина конверсии

В подтверждение влияния конфигурации исходного комплексного соединения на активность алюмородиевых катализаторов исследован алюмородиевый катализатор, полученный при нанесении родия из $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$, имеющего конфигурацию плоского квадрата. Этот катализатор проявил невысокую каталитическую активность. Выход целевого продукта составляет при $500\text{ }^\circ\text{C}$ – 9,0; при $540\text{ }^\circ\text{C}$ – 19 % масс.

Разложение комплексного соединения родия (III), имеющего октаэдрическую конфигурацию, способствует формированию высокой дисперсности нанесенного родия, в результате чего повышается способность родия в ведении таких реакций, как изомеризация и циклизация.

Формирование высокой дисперсности нанесенного родия сопровождается изменением прочности связи углеводород-металл. Величина «глубины гидрогенолиза» $(\Sigma(\text{C}_1\text{-C}_2)/(\Sigma\text{C}_1\text{-C}_5))$ на $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ равна 100, на $\text{Rh}(\text{L})/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе она значительно ниже. Следовательно, на $\text{Rh}(\text{L})/\text{Al}_2\text{O}_3$ уменьшается доля прочно адсорбированных форм *n*-гексана, реакций, протекающих через эти промежуточные соединения (гидрогенолиз C–C-связей), и возрастает вклад реакций, которые идут через образование более лабильно адсорбированных форм (реакции изомеризации и циклизации).

Исследование каталитических свойств и разработка высокоактивных систем, использующихся в процессах нефтепереработки, должно идти параллельно с физико-химическими исследованиями разрабатываемых катализаторов, т.к. лишь таким образом можно установить зависимость каталитических свойств от методов приготовления катализаторов, фазового состава и состояния активного компонента.

Адсорбция и активация водорода являются одной из обязательных стадий катализа. В связи с этим большой интерес представляет изучение форм десорбированного водорода. В данной работе иссле-

довано взаимодействие водорода с алюмородиевыми и алюмоплатиновым катализаторами, полученными на основе комплексных соединений (катализаторы 1-3, 6 в табл. 3.5), и определено состояние адсорбированного водорода.

Таблица 3.7

**Конверсия н-гексана в присутствии Rh(L)/Al₂O₃-, Rh(L')/Al₂O₃-
и Pt (L)/Al₂O₃-катализаторов**

Температура, °C	500			520			540		
	Катализатор*								
	3	2	6	3	2	6	3	2	6
ΣC ₁ -C ₅	14,2	11,4	26,6	27,2	27,5	35,9	33,8	21,6	36,8
Σi-C ₆	24,2	26,8	18,4	26,4	20,3	22,5	15,5	24,8	220,3
МЦП	9,2	5,8	8,7	6,3	4,7	2,5	4,7	5,7	2,7
Бензол	10,8	4,0	—	24,7	26,9	9,4	37,4	19,8	19,1
Общая гл бина пре- вращения	69,1	50,1	53,7	87,2	82,4	70,3	93,8	74,6	78,9
ΣAg	0,76	0,35	—	0,91	0,98	0,28	1,11	0,92	0,51

* Характеристика катализаторов в табл. 3.5.

На рис. 3.17, 3.18 и в табл. 3.8 представлена термодесорбция адсорбированного катализатором водорода в потоке инертного газа в условиях линейного повышения температуры (10°/мин). Программированное повышение температуры катализатора (до 540 °C) начиналось после удаления растворенного водорода в изотермических условиях при 25 °C. Исследование показало, что после десорбции растворенного водорода адсорбированный на поверхности катализаторов водород выделяется в двух температурных областях $T = 160-360$ и $425-540$ °C с максимальной скоростью десорбции при $T = 200$ °C. При линейном повышении температуры катализатора выделяется, в отличие от энергетически однородного слабосвязан-

ного растворенного водорода, более прочносвязанный водород, адсорбированный в двух формах на поверхности катализатора. Проведенное исследование показало, что десорбция водорода протекает только при непрерывном линейном нагреве.

Полученные данные свидетельствуют о том, что десорбция водорода в широком интервале температур является следствием энергетической неоднородности поверхности катализатора по отношению к адсорбированному водороду.

Термодесорбционные кривые (рис. 3.17) указывают на зависимость прочно адсорбированного водорода как от природы металла, так и от структуры исходного комплексного соединения. Нанесение родия из комплексного соединения трихлоротрис(5-бутил-1-метилтиопирролидон-2) родий приводит, по сравнению с использованием хлорида родия, к исчезновению прочно адсорбированного водорода, десорбция которого происходит при температуре выше $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Доля слабосвязанного водорода, десорбирующегося при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, резко возрастает.

Влияние структуры исходного комплексного соединения на адсорбционные свойства катализаторов изучено на примере гетерогенизованных на оксиде алюминия комплексных соединений родия и платины. Термодесорбция водорода из алюмоплатинового и алюмородиевого катализаторов, приготовленных на основе комплексных соединений, имеющих структуру плоского квадрата, указывает на наличие прочно адсорбированного водорода, десорбция которого протекает лишь после $T = 535\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, методом температурно программированной десорбции водорода выявлены, кроме растворенного водорода, две формы адсорбированного водорода, соответствующие двум типам активных центров на поверхности катализатора. Полученные данные, а также результаты исследований каталитической активности

алюмородиевых катализаторов позволяют предположить, что использование комплексных соединений родия типа трихлоротрис(5-алкил-1-метил-тиопирролидон-2) родий приводит к созданию на поверхности катализатора активных центров, способствующих слабо адсорбированной форме водорода. Наличие прочно адсорбированного водорода, т.е. прочность связи водород-металл, может определять долю свободной поверхности металла, доступной для адсорбции углеводорода при температуре реакции. В тех случаях, когда катализатор содержит только прочносвязанный водород, препятствующий активации молекул углеводорода ($\text{Pt(L)/Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{Rh(L)/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы), активность в реакциях превращения углеводородов может быть подавлена вплоть до высоких температур.

Установленное различие адсорбционных свойств алюмоплатинового и алюмородиевых катализаторов, отличающихся строением исходных комплексных соединений, проявляется в различной общей глубине конверсии н-гексана на этих катализаторах. Общая глубина конверсии н-гексана на $\text{Rh(L)Al}_2\text{O}_3$ превосходит глубину превращения на $\text{Pt(L)/Al}_2\text{O}_3$ в 2,5 раза [149, 150].

Определение дисперсности родия и платины на поверхности носителя показало, что способ приготовления катализатора существенно сказывается не только на адсорбционных свойствах катализатора, но и на дисперсности нанесенного металла (табл. 3.9).

Таким образом, приготовление алюмородиевого катализатора методом гетерогенизации на оксиде алюминия комплексного соединения, имеющего октаэдрическую конфигурацию, увеличивает дисперсность родия с 29 Å (при использовании хлорида родия) до 10 Å.

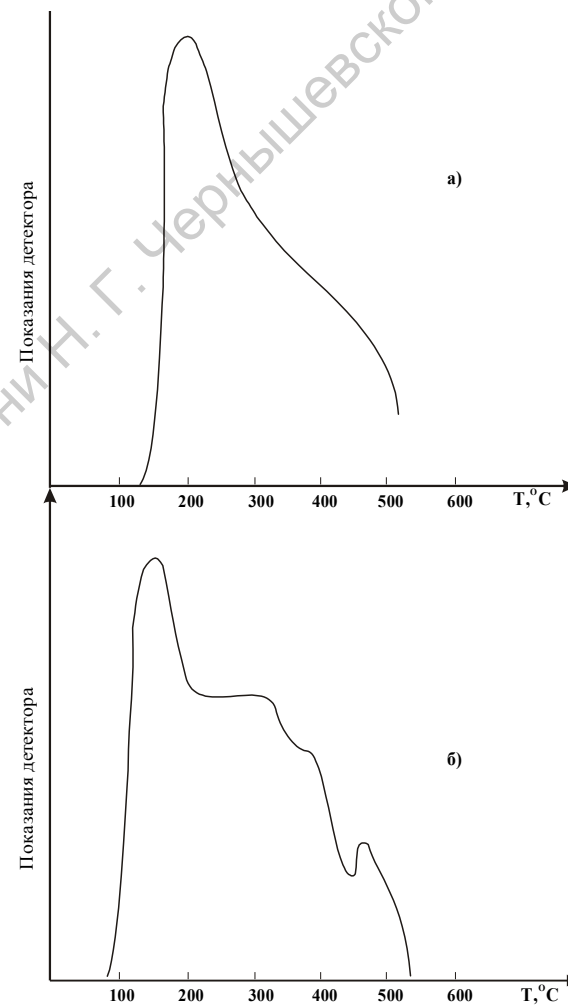
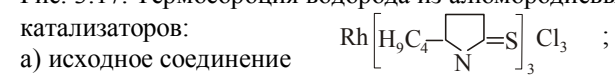


Рис. 3.17. Термосорбция водорода из алюмородиевых катализаторов:



а) исходное соединение

б) исходное соединение RhCl_3

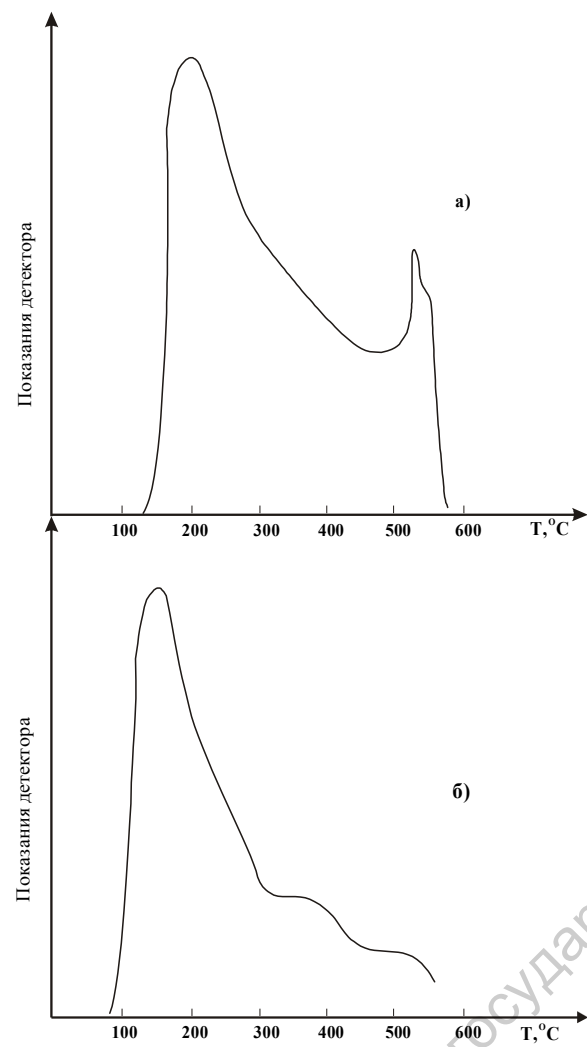


Рис. 3.18. Термосорбция водорода из алюмоплатинового (а) и алюмородиевого катализаторов (б)

Таблица 3.8

**Результаты термодесорбции водорода с алюмоплатинового
и алюмородиевых катализаторов**

Катализатор*	Температура десорбции водорода, °С	Количество водорода, % масс.
Rh/Al ₂ O ₃	210	62,7
	360	20,1
	480	17,2
Rh(L)/Al ₂ O ₃	200	100
Rh(L')/Al ₂ O ₃	160	64,9
	360	35,1
Pt(L)/Al ₂ O ₃	200	69,5
	535	30,5

* Характеристика катализаторов в табл. 3.5.

Таблица 3.9

**Влияние способа приготовления катализатора на его физико-
химические и каталитические свойства**

Катализатор	Дисперсность, Å	Выход бензола, % масс.
Rh/Al ₂ O ₃	29	—
Rh(L)/Al ₂ O ₃	10	40,2
Rh(L')/Al ₂ O ₃	24	9,3
Pt(L)/Al ₂ O ₃	20	18,6
Pt/Al ₂ O ₃	9	11,5

Удельная поверхность катализатора, определенная методом тепловой десорбции аргона, увеличивается с 178 до 227 м²/г. Установленные изменения адсорбционных свойств металла и его дисперсного состояния при использовании комплексного соединения приводят к изменению каталитических свойств катализаторов в реакциях превращения углеводородов. Сопоставление состава продуктов превращения н-гексана в присутствии изученных катализаторов позволяет предположить следующий набор реакций, которые протекают в избранных условиях:



Адсорбционные свойства изученных катализаторов (десорбция водорода и «глубина гидрогенолиза»), величина наблюдаемой энергии активации (155 кДж/моль, близкая к таковой на «защелоченном» алюмоплатиновом катализаторе) и высокодисперсное состояние нанесенного металла свидетельствуют о снижении прочности связи углеводород-металл на $Rh(L)/Al_2O_3$ -катализаторе и, следовательно, о снижении реакций разрыва C–C-связи в адсорбированном интермедиате (реакции гидрогенолиза). Вследствие этого возрастает вклад реакций изомеризации, дегидроциклизации и дегидрирования, не требующих глубокой диссоциативной адсорбции углеводорода, т. к. при протекании этих реакций образующиеся продукты должны легко десорбироваться с поверхности катализатора, не подвергаясь дальнейшим превращениям.

3.3.3. Исследование алюмоплатинородных катализаторов превращения *n*-гексана и *n*-гептана

Кроме РЗЭ и переходных металлов, алюмоплатиновые катализаторы конверсии *n*-парафинов могут быть модифицированы также медью.

В настоящей работе проведено исследование алюмоплатиновых катализаторов, модифицированных медью, в ароматизации н-гексана и н-гептана [151-155].

Медь отличается от переходных металлов VIII группы [138]. Электронное строение атома меди имеет один *s*-электрон сверх заполненной *d*-оболочки, что роднит ее с элементами I группы, хотя другими, общими со щелочными металлами свойствами, кроме формального состояния окисления (+1), медь не обладает. Несмотря на то, что внешняя оболочка атома меди заполнена (как у Ag и Au), энергия *ds*-перехода электрона сравнительно невелика, что сближает ее по свойствам с переходными металлами VIII группы.

Для изучения влияния меди на каталитические свойства алюмоплатинового катализатора исследована серия образцов с содержанием платины 0,01-0,25 % масс. и меди от 0,5 до 5,0 % масс. в реакции дегидроциклизации н-гексана.

Как видно из результатов, приведенных на рис. 3.19, 3.20, введение в катализатор 2,5 % масс. меди, при содержании платины 0,1 масс. %, заметно увеличивает ароматизующую активность алюмоплатинового катализатора, при этом гидрокрекирующая активность остается на уровне алюмоплатинового катализатора [152]. Вследствие этого повышается селективность по реакции ароматизации. Влияние температуры на состав продуктов превращения на алюмоплатиномедных катализаторах изучалось в интервале $T = 420-540$ °C. Характер зависимости выхода продуктов превращения н-гексана от температуры на всех катализаторах одинаков. С ростом температуры возрастает общая глубина превращения, выход бензола и продуктов гидрокрекинга. Кривые зависимости выхода продуктов изомеризации и C_5 -дегидроциклизации н-гексана проходят через максимум в области $T = 460$ °C (рис. 3.21). Влияние времени контакта показано на рис. 3.22. Время контакта варьировали изменением загрузки катализатора от 0,05 до 0,25 г. С увеличением

количества катализатора увеличивается выход бензола и продуктов гидрогенолиза. Кривая зависимости выхода продуктов изомеризации имеет незначительный максимум при загрузке катализатора 0,15 г.

С целью изучения природы модифицирующего металла были приготовлены алюмородиймедный и алюмопалладиймедный катализаторы. Алюмоплатиномедный катализатор превосходит по ароматизирующей активности $\text{Rh,Cu/Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{Pd,Cu/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы (рис. 3.23). Для сравнения каталитической активности разработанного $\text{Rh,Cu/Al}_2\text{O}_3$ -катализатора с промышленным катализатором проведены опыты на АП-56 (рис. 3.23). АП-56 проявляет высокую изомеризирующую активность, но уступает алюмоплатиномедному катализатору по ароматизирующей активности. При этом АП-56 содержит в 5 раз больше платины, чем $\text{Pt,Cu/Al}_2\text{O}_3$ -катализатор.

Кинетическая обработка экспериментальных данных по ароматизации н-гексана показала, что величина наблюдаемой энергии ароматизации н-гексана на алюмоплатиномедном катализаторе, содержащем 2,5 % масс. меди, равна 61 кДж/моль, что в два раза ниже, чем на алюмоплатиновом катализаторе (рис. 3.24, табл. 3.11). На алюмоплатиновом катализаторе, модифицированном 1,5 % масс. меди, $E_{\text{набл.}}$ составляет 95 кДж/моль [151].

Ранее было показано, что алюмоплатиновые катализаторы чувствительны к действию сернистых соединений. Представляло интерес изучить отношение разработанных алюмоплатиномедных катализаторов к действию каталитических ядов. В качестве яда использованы метилтиофен, диметилтиофен и диметилсульфоксид в количестве 0,0086-20,8 мкмоль/г. Результаты опытов по превращению н-гексана в условиях импульсного отравления алюмоплатиномедного катализатора представлены на рис. 3.25, 3.26.

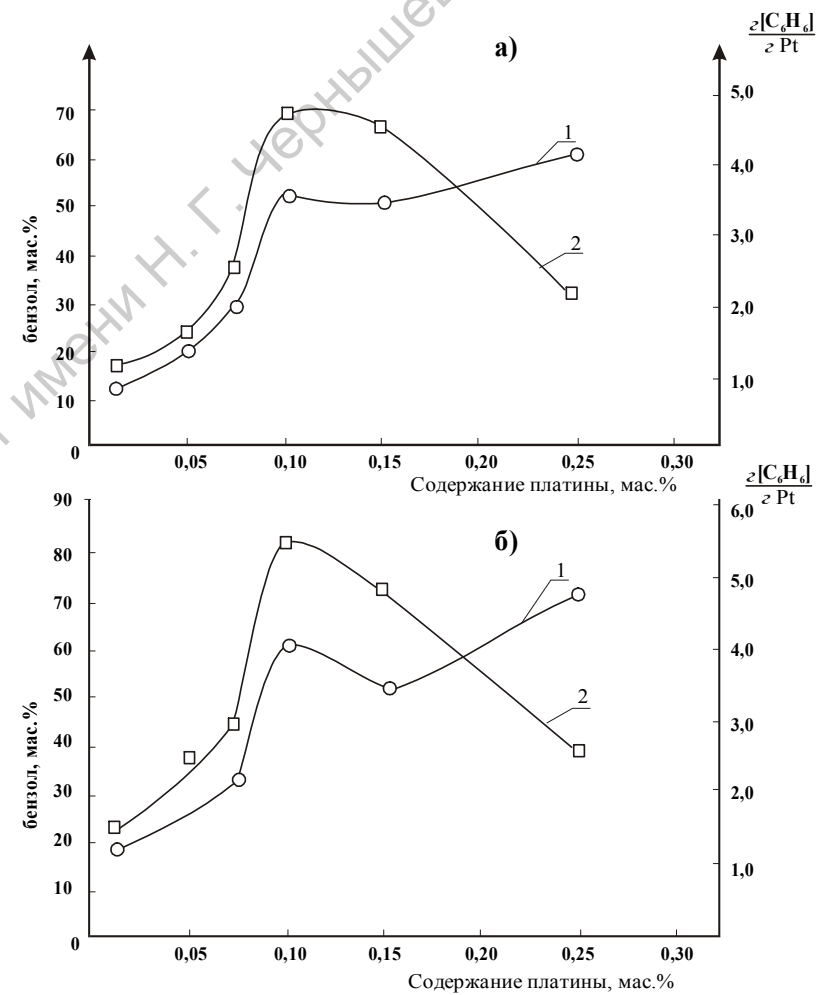


Рис. 3.19. Влияние содержания платины на конверсию н-гексана на алюмоплатиновом катализаторе (содержание меди 2,5 % масс.): 1 – бензол; 2 – г бензола/г Pt

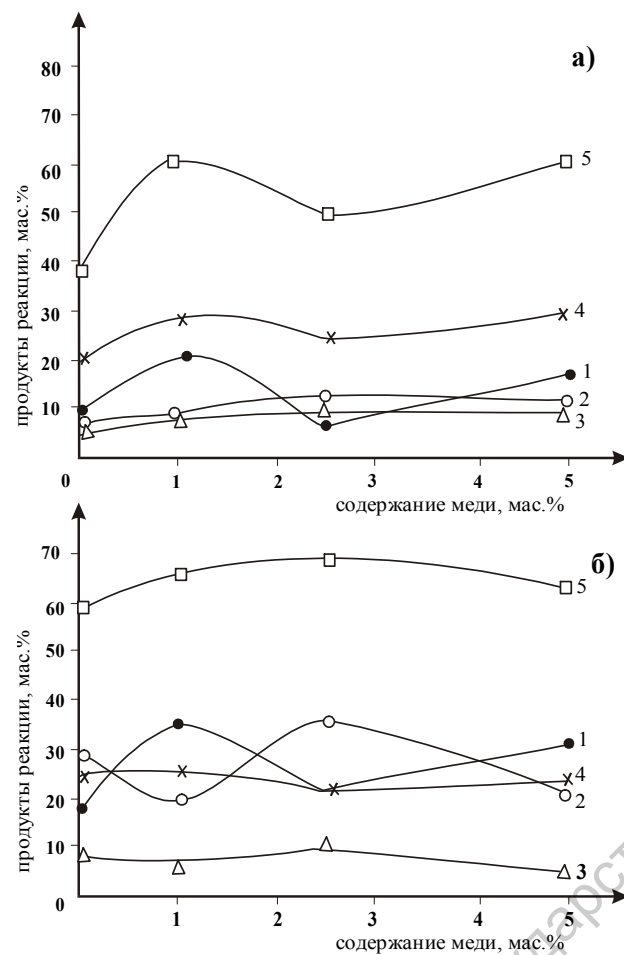


Рис. 3.20. Влияние содержания меди в алюмоплатино-медном катализаторе на распределение продуктов превращения н-гексана: а) 460 °C; б) 500 °C; 1 – C₁-C₅; 2 – бензол; 3 – метилциклопентан; 4 – изогексаны; 5 – глубина превращения

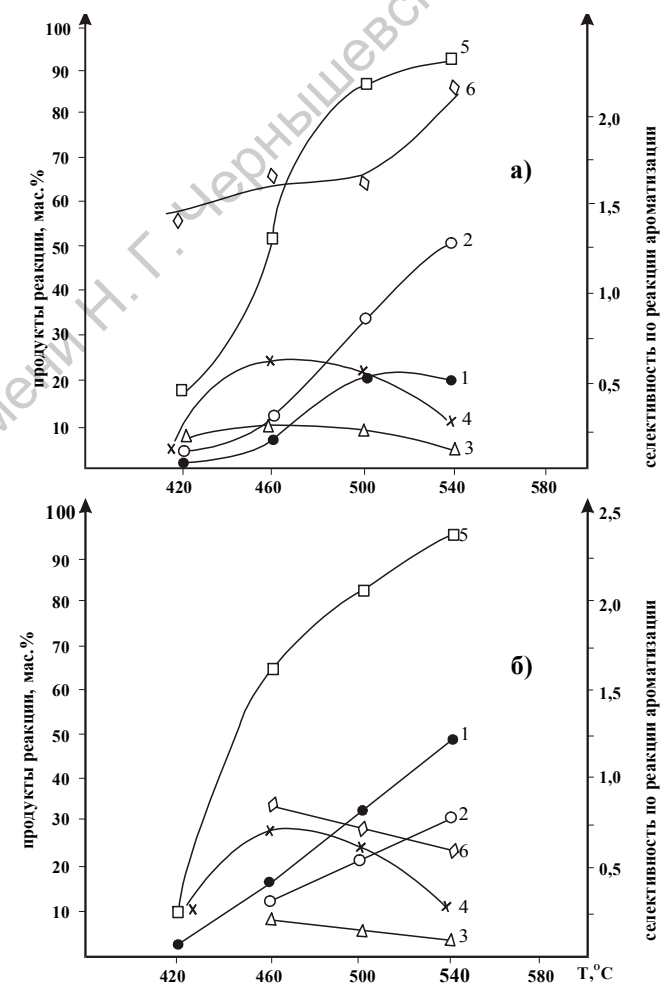


Рис. 3.21. Зависимость степени превращения н-гексана по отдельным направлениям от температуры: а) 0,1 Pt, 2,5 Cu/Al₂O₃-катализатор, б) 0,1 Pt, 5,0 Cu/Al₂O₃-катализатор; 1 – C₁-C₅; 2 – бензол; 3 – метилциклопентан; 4 – изогексаны; 5 – глубина превращения; 6 – селективность

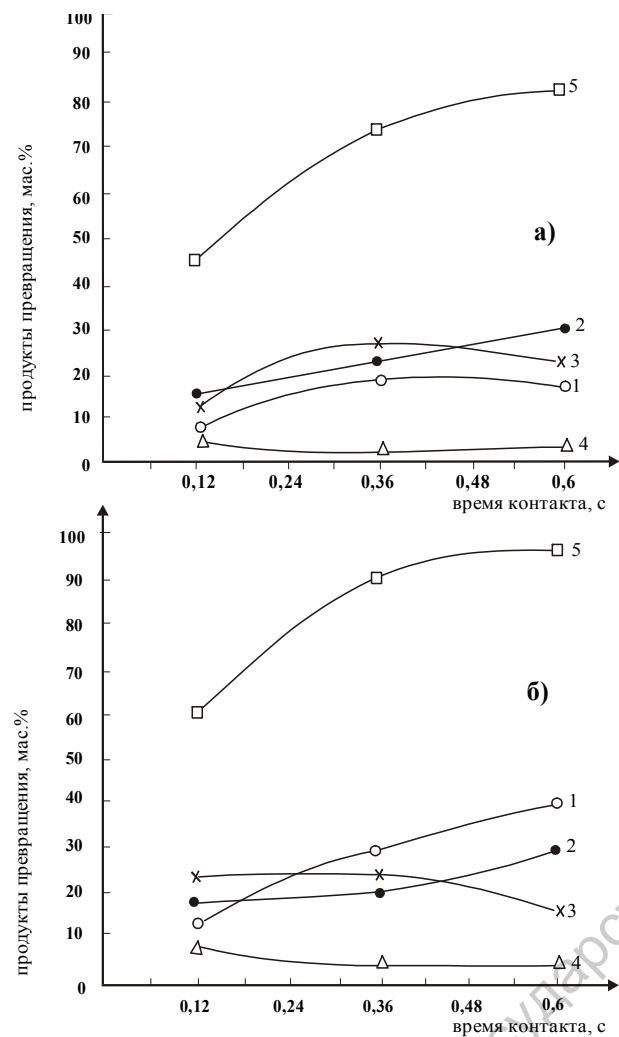


Рис. 3.22. Распределение продуктов превращения н-гексана на Pt,Cu/Al₂O₃-катализаторе в зависимости от температуры и времени контакта: а) 470 °С; б) 520 °С; 1 – бензол; 2 – C₁-C₅; 3 – i-C₆; 4 – C₅-ДГЦ; 5 – глубина превращения

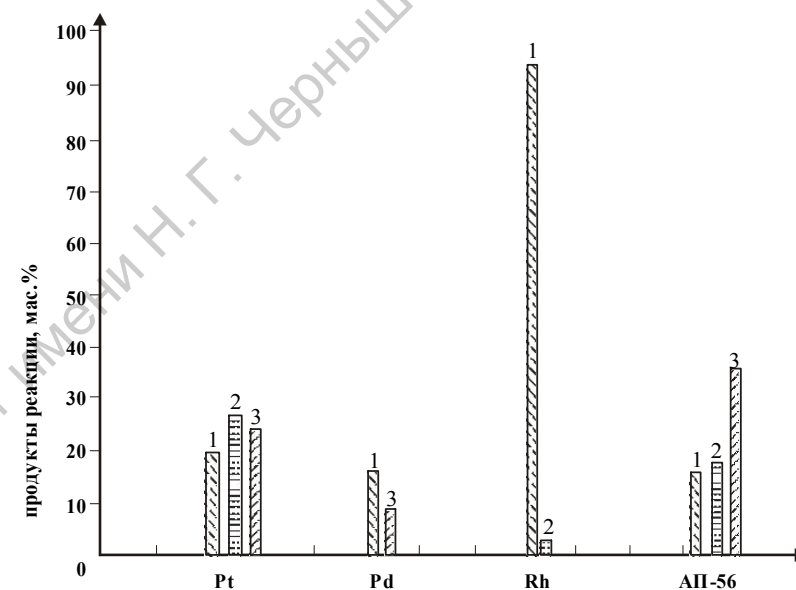


Рис. 3.23. Активность Pt-Cu/Al₂O₃-, Pd-Cu/Al₂O₃- и Rh-Cu/Al₂O₃-катализаторов в превращении н-гексана при 500 °C: 1 – C₁-C₅; 2 – бензол; 3 – изогексаны

В случае отравления катализатора диметилсульфоксидом полное подавление ароматизирующей активности достигается при дозах яда 0,017 мкмоль/г, а полное подавление гидрокрекирующей активности – при дозе ДМСО, равной 0,035 мкмоль/г.

При малых дозах яда гидрокрекирующая активность восстанавливается при $T = 500$ °C в токе водорода. Отравление по ароматизирующей активности носит необратимый характер (рис. 3.25).

Отравление алюмоплатиномедного катализатора метилтиофеном при $T = 500$ °C и дозе 20,8 мкмоль/г приводит через 20 мин после введения яда к подавлению ароматизирующей и гидрокрекирующей

щей активности на 37 % масс. На протяжении 1,5 ч первоначальная активность не восстанавливается. При $T = 540$ °С активность катализатора по реакции ароматизации снижается на 55 % масс., а активность по реакции гидрокрекинга через 2 часа после введения яда восстанавливается с 35 до 68 % масс. (рис. 3.26). Следует отметить, что при дозах яда более 0,02 мкмоль/г первоначальные каталитические свойства Pt,Cu/Al₂O₃-катализатора не восстанавливаются, независимо от природы каталитического яда.

Таблица 3.11

**Расчет кинетических параметров реакции дегидроциклизации
н-гексана на алюмоплатиномедных катализаторах**

Количество катализатора, г	T, K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	x	$1 - x$	$\ln \frac{1}{1 - x}$	$\frac{1}{m} \times \ln \frac{1}{1 - x}$	$\lg \frac{1}{m} \times \ln \frac{1}{1 - x}$	$E, \text{кДж/моль}$
Pt – 0,1 % масс., Cu – 2,5 % масс.								
0,25	733	1,36	0,170	0,830	0,186	0,745	–0,128	59,0
	773	1,29	0,264	0,736	0,307	1,226	0,089	59,0
	813	1,23	0,390	0,610	0,494	1,977	0,296	62,3
0,15	733	1,36	0,128	0,878	0,130	0,867	–0,062	63,6
	773	1,29	0,200	0,800	0,223	1,488	0,172	59,5
	813	1,23	0,297	0,703	0,352	2,349	0,371	59,5
0,05	748	1,34	0,095	0,905	0,100	1,996	0,300	57,6
	773	1,29	0,126	0,874	0,135	2,693	0,430	65,9
	793	1,26	0,160	0,840	0,174	3,487	0,542	65,9
Pt 0,1 % масс., Cu – 1,5 % масс.								
0,25	733	1,36	0,077	0,923	0,080	0,321	–0,494	106,0
	773	1,29	0,179	0,821	0,197	0,789	–0,103	106,0
	813	1,23	0,326	0,674	0,395	1,579	0,198	90,4

Таким образом, алюмоплатиномедный катализатор отличается большей чувствительностью к сернистым соединениям и уступает в этом отношении алюмоплатиновому катализатору [134].

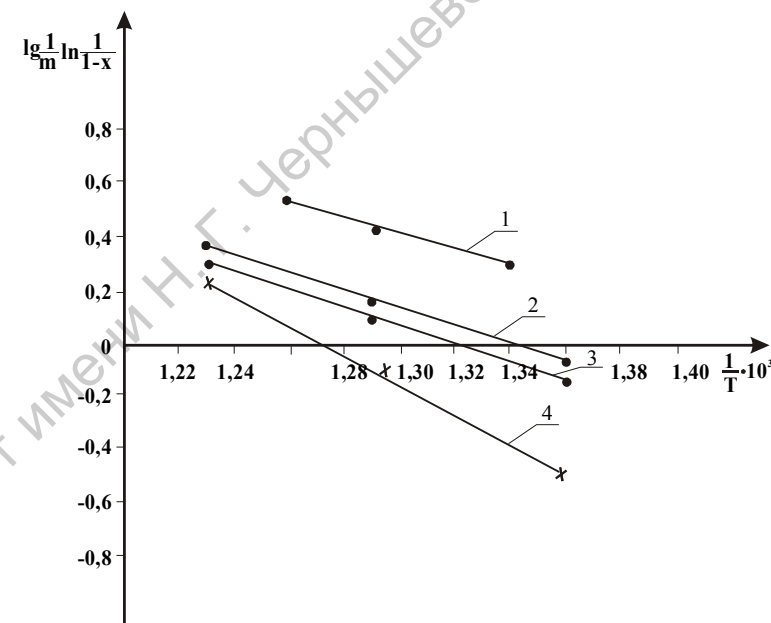


Рис. 3.24. Зависимость $\lg \frac{1}{m} \cdot \ln \frac{1}{1-x}$ от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ для ароматизации н-гексана на алюмоплатиномедных катализаторах: 1-3 – содержание Pt – 0,1 % масс., Cu – 2,5 % масс.; 4 – Pt 0,1 % масс., Cu – 1,5 % масс. Загрузка катализатора, г: 1 – 0,05; 2 – 0,15; 3, 4 – 0,25

Влияние меди может сказаться как на свойствах самой платины, так и на свойствах носителя. Из полученных данных видно, что «глубина гидрогенолиза» одинакова и на алюмоплатиновом, и на алюмоплатиномедном катализаторах. Следовательно, введение меди не влияет на адсорбционные свойства платины [154]. Введение меди проявляется в уменьшении $E_{\text{набл}}$, т.е. приводит к образованию новых, более активных в реакции ароматизации центров. Алюмоплатиномедный катализатор, содержащий 0,1 % масс. платины и

2,5 % масс. меди, исследован методом электронной микроскопии. На рис. 3.27 представлено действительное изображение поверхности катализатора.

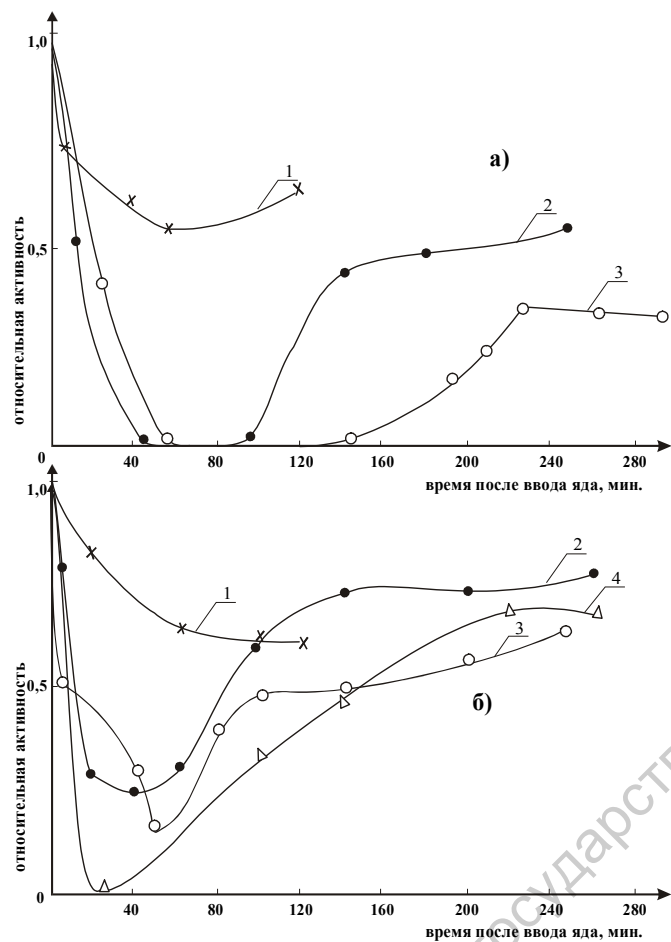


Рис. 3.25. Зависимость относительной активности алюмоплатиномедного катализатора от времени после введения яда (ДМСО): а) по реакции ароматизации; б) по реакции гидрокрекинга; доза яда, мкмоль/г: 1 – 0,0086; 2 – 0,017; 3 – 0,026; 4 – 0,035

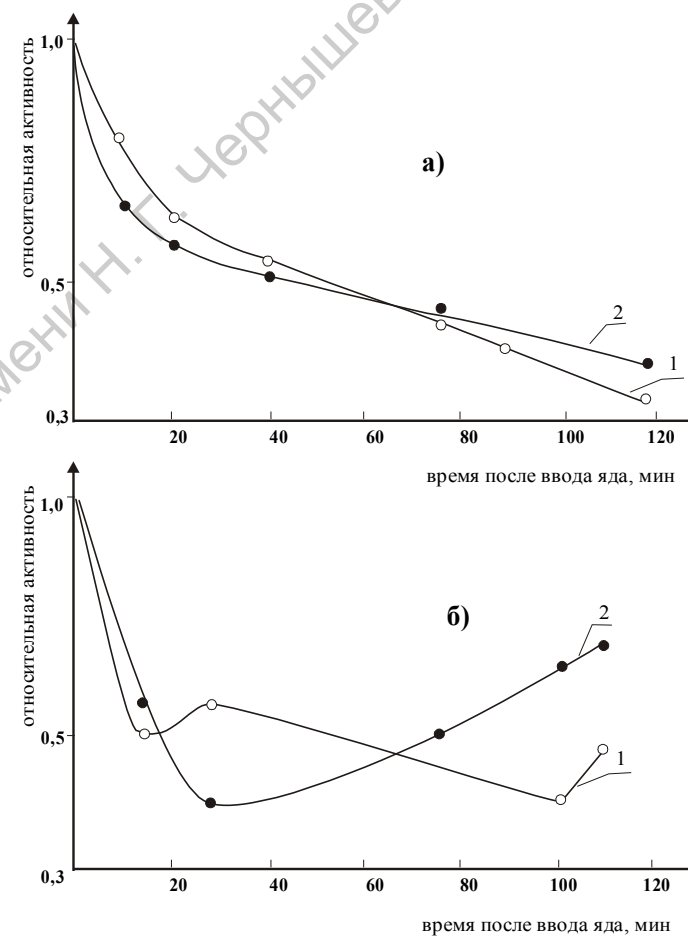
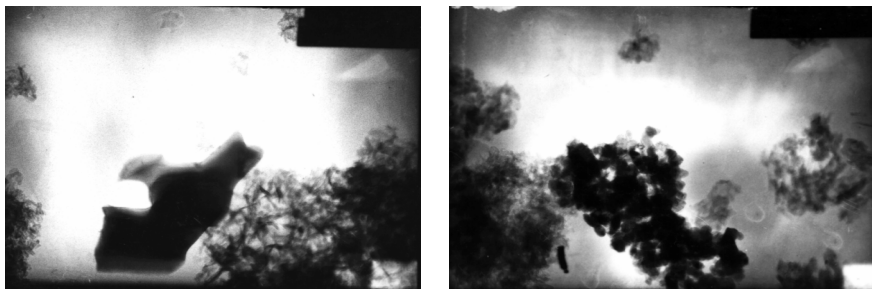


Рис. 3.26. Зависимость относительной активности алюмоплатиномедного катализатора по реакции ароматизации (а) и гидрокрекинга (б) н-гексана от времени после введения яда (доза метилтиофена – 20,8 мкмоль/г): а) 500 °C; б) 540 °C; 1 – бензол; 2 – C₁-C₅



a

б

Рис. 3.27. Фотографические снимки поверхности алюмоплатинородного катализатора: *a*) частица Cu° ; *б*) частица CuAl_2O_4

Расчет межплоскостных расстояний полученных дифракционных картин исследуемых частиц и идентификация фазы показали наличие на поверхности образца металлической фазы (Cu°) и структур медной шпинели (CuAl_2O_4). Формирование шпинельной структуры может происходить за счет миграции Cu^{2+} в тетраэдрические пустоты оксида алюминия при восстановлении катализатора при $T = 500^\circ\text{C}$ в токе водорода [155].

С целью сравнения превращения *n*-парафинов импульсным микрокаталитическим методом и в проточных условиях с непрерывной подачей сырья, а также исследования стабильности катализатора проведены испытания алюмоплатинородных катализаторов в проточной установке в интервале $T = 460\text{--}540^\circ\text{C}$. Время контакта варьировалось изменением объемной скорости подачи исходного сырья. В изученных условиях *n*-гексан и *n*-гептан подвергаются реакциям крекинга и гидрокрекинга до углеводородов $\text{C}_1\text{--}\text{C}_5$ (из гептана также образуется и гексан), реакциям изомеризации (в основном до монометилзамещенных изомеров), реакциям дегидрирования (в катализатах обнаружены олефины) и реакциям ароматизации до бензола и толуола. Кроме того, протекают реакции, носящие вторичный характер, – деалкилирование толуола и алкилирование гексана.

Результаты сравнения импульсного и проточного режимов конверсии н-гексана на алюмоплатинородном катализаторе представлены в табл. 3.12.

Таблица 3.12

Сравнение каталитических свойств АПК, модифицированного медью, исследованного в импульсном и проточном режимах

Режим	$T, ^\circ\text{C}$	Состав продуктов превращения, % масс.					$\frac{\text{Ar}}{\Sigma C_1 - C_2}$	$\frac{\text{Ar}}{i - C_6}$
		$\Sigma C_1 - C_5$	$i - C_6H_{14}$	$C_5\text{-ДГЦ}$	$i - C_7$	Ar		
Импульс ный	460	8,8	14,4	7,5	—	8,9	1,0	0,6
Проточ- ный	500	2,8	1,4	-	3,8	8,2	2,9	5,9

В условиях импульсного микрокаталитического режима в основном протекают на алюмоплатинородном катализаторе реакции изомеризации и гидрокрекинга; при непрерывной подаче сырья ведущую роль играет процесс ароматизации - отношение содержания ароматических углеводородов к суммарному содержанию углеводородов $C_1 - C_5$ и изомеров C_6 составляет 5,9 и 2,9, соответственно против 0,6 и 1,0 в импульсном режиме.

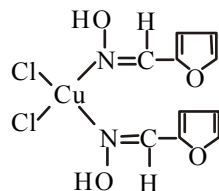
В условиях импульсного микрокаталитического режима в основном протекают на алюмоплатинородном катализаторе реакции изомеризации и гидрокрекинга; при непрерывной подаче сырья ведущую роль играет процесс ароматизации - отношение содержания ароматических углеводородов к суммарному содержанию углеводородов $C_1 - C_5$ и изомеров C_6 составляет 5,9 и 2,9, соответственно против 0,6 и 1,0 в импульсном режиме.

Повышение температуры реакции сопровождается ростом глубины превращения и селективности по реакции ароматизации одновременно с падением селективности по реакциям крекинга и

изомеризации. Наблюдаемая зависимость селективности от температуры подтверждает вывод о первичности реакции изомеризации, гидрокрекинга и ароматизации (рис. 3.28).

Стабильность алюмоплатинородных катализаторов исследована при превращении *n*-гептана при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и различном времени контакта. Активность катализаторов от опыта к опыту падает, однако после регенерации первоначальная активность восстанавливается.

Влияние исходного соединения, используемого для нанесения меди на Al_2O_3 , рассмотрено на примере нитрата меди, ацетата меди и дихлоробис(фурфуральдоксима) меди следующего строения:



Результаты опытов приведены в табл. 3.13.

Влияние длины цепи на реакционную способность парафина рассмотрено на примере *n*-гексана и *n*-гептана. *n*-Гептан претерпевает более глубокие превращения (40 % масс. против 28 % масс. для *n*-гексана), при этом селективность по реакции ароматизации для *n*-гептана также выше в 2,5 раза.

Таким образом, модифицирование алюмоплатинового катализатора 2,5 % масс. меди значительно увеличивает ароматизирующую активность катализатора, но не изменяет его гидрокрекирующую и изомеризирующую активность. Данный факт указывает на отсутствие влияния модифицирующей добавки на кислотные свойства оксида алюминия, т.к. именно кислотные центры носителя ответственны за изомеризацию и гидрокрекинг углеводородов.

Сохранение постоянной величины «глубины гидрогенолиза», являющейся мерой адсорбции углеводорода при модифицировании алюмоплатинового катализатора медью, свидетельствует также об отсутствии влияния модификатора на адсорбционные свойства платины.

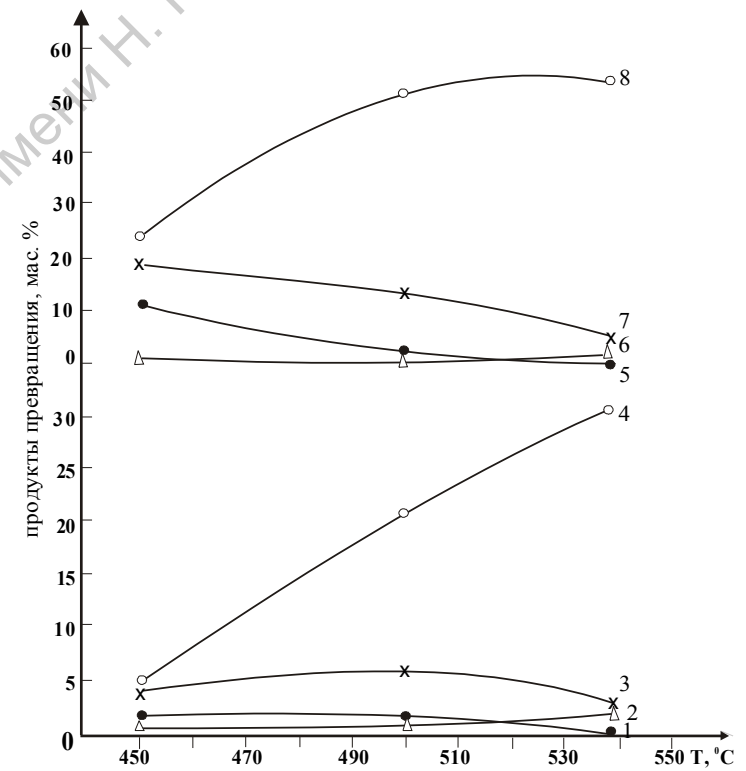


Рис. 3.28. Влияние температуры на распределение продуктов превращения н-гептана на Pt,Cu/Al₂O₃-катализаторе: 1 – C₁-C₅; 2 – C₆; 3 – i-C₇; 4 – Ar; 5 – ΣC₁-C₅; 6 – ΣC₆; 7 – Σi-C₇; 8 – ΣAr

Таблица 3.13

Превращение н-гексана на Pt,Cu/Al₂O₃-катализаторах

Катализатор	T, °C	V _{об.} , ч ⁻¹	Выход жидких продуктов, % масс.	Выход газообр. продуктов, % масс.	Кокс, % масс.	Выход продуктов на 1 г катализатора, % масс.			
						ΣC ₁ -C ₅	C ₆	C ₇	Ar
0,1 Pt, 2,5 Cu [Cu(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O]	500	3,8	89,7	5,8	4,5	0,6	0,2	2,3	8,1
0,1 Pt, 2,5 Cu [CuL ₂ Cl ₂]	500	1,2	91,6	3,9	4,5	0,3	0,7	1,6	7,9

3.3.4. Формирование катализатора под воздействием электрогидравлического удара

С целью повышения каталитической активности в процессе приготовления катализаторов используют различные методы изменения структуры поверхности и ее состава: механохимическую активацию [156, 157], облучение поверхности и ультразвуковое воздействие [158], обработку в низкотемпературной плазме [159], в зоне тлеющего разряда [160] и под действием СВЧ-излучения [161].

Практически все указанные выше физические воздействия сосредоточены в электрогидравлическом эффекте, открытом Юткиным [162]. Суть эффекта заключается в воздействии в замкнутом объеме на материалы коротким (длительностью 1-2 мкс) высоковольтным (до 100 кВ) специально сформированным электрическим импульсом. Нами установлено воздействие этого эффекта или, как его называют в прикладном плане, электрогидравлического удара (ЭГУ) на формирование медьсодержащих гетерогенных каталитических систем, отличающихся высокой активностью в процессе риформинга н-гексана.

Влияние гидравлического эффекта на активность алюмоплатиномедного катализатора (2,5 % Cu + 0,1 % Pt/Al₂O₃) исследовано при нанесении платины методом пропитки из раствора платинохлористоводородной кислоты. Электрогидравлическому удару подвергалась гетерогенная система, включающая 2,5 % Cu/Al₂O₃ и водный раствор H₂PtCl₆.

Обработка системы осуществлялась при варьировании межэлектродных промежутков от 1 до 30 мм при рабочем напряжении 25-30 кВ. Эффективное время воздействия – 1-2 мкс. Как было сказано выше, в процессе обработки раствор подвергался комплексному воздействию целого ряда факторов, сопровождающих ЭГУ: ультразвука, кавитационных и ударных волн, магнитному и электрическому воздействию.

Результаты превращения н-гексана в присутствии Cu,Pt/Al₂O₃ (ЭГУ) представлены в табл. 3.14. Установлено, что предварительная обработка исходной каталитической системы ЭГУ на стадии пропитки Cu/Al₂O₃ платинохлористоводородной кислотой приводит, в отличие от 2,5 % Cu 0,1 % Pt/Al₂O₃-катализатора, полученного традиционным методом пропитки, к возрастанию выхода целевого продукта – бензола с 30,8 до 64,1 масс. % при $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Следует отметить изменение механизма образования бензола из н-гексана в присутствии алюмоплатиномедного катализатора, полученного под действием ЭГУ. В катализате практически отсутствуют продукты C₅-дегидроциклизации, в то время как на катализаторе традиционного изготовления в аналогичных условиях ($T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) их выход составляет 20 масс. % и выше. Этот факт указывает на образование ароматических углеводородов из н-парафинов в присутствии разработанного катализатора путем прямой C₆-дегидроциклизации, минуя промежуточные стадии C₅-ДГЦ и изомеризации.

Особенностью полученного катализатора является снижение реакции гидрокрекинга, что также увеличивает селективность процесса риформинга н-гексана по реакции ароматизации.

С целью выяснения влияния ЭГУ на процесс формирования катализатора проведены дополнительные опыты по превращению платинохлористоводородной кислоты. Воздействие ЭГУ на водный раствор H_2PtCl_6 приводит к образованию металлической платины, зарегистрированной методом масс-спектропии.

Таблица 3.14

Результаты превращения н-гексана на исходном 2,5 Cu, 0,1 Pt/Al₂O₃-катализаторе и обработанном ЭГУ*

T, °C	V _{об.} , ч ⁻¹	Состав продуктов превращения, % масс.					
		ΣC ₁ -C ₂	ΣC ₁ -C ₅	i-C ₇	C ₅ -ДГЦ	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₄
450	2,1	1,4/0,1	6,8/0,2	9,9/–	23,9/0,3	22,4/36,3	35,6/63,1
500	2,4	3,3/0,2	10,7/0,4	9,5/–	22,8/0,5	23,9/50,1	29,8/48,8
550	2,2	6,0/1,2	18,1/4,0	4,7/–	13,4/0,9	30,8/64,1	27,0/29,8

* В числителе – данные по исходному катализатору, в знаменателе – после ЭГУ-обработки.

Таким образом, в результате изучения каталитической активности и физико-химических свойств алюмоплатиновых и алюмородиевых катализаторов реакции ароматизации установлены возможные пути перераспределения направлений превращения н-парафинов в условиях риформинга.

Одним из путей повышения ароматизирующей активности алюмоплатиновых катализаторов является модифицирование его РЗЭ, проявляющееся в снижении кислотной функции носителя. Показано преимущество использования серосодержащего комплексного соединения РЗЭ.

Введение добавок меди в алюмоплатиновый катализатор свидетельствует о возможности влияния на соотношение центров поверхности, активных в одной и неактивных в другой реакциях. Установленное возникновение на поверхности алюмоплатинового катализатора при его модифицировании медью новых активных центров (Pt^0, Cu^0 -кластеров и структур медной шпинели) сопровождается подавлением структурночувствительной реакции н-гексана (реакция гидрогенолиза), в результате чего возрастает вклад реакций дегидрирования и дегидроциклизации. Очевидно, что кластерный эффект действует лишь при определенном соотношении Pt:Cu. Оптимальным является катализатор, содержащий 0,1 масс. % Pt и 2,5 % масс. Cu.

Третий путь повышения активности нанесенных металлических катализаторов возможен за счет варьирования дисперсности нанесенного металла. Высокодисперсное состояние нанесенного родия ($10 \text{ \AA}$) может быть достигнуто гетерогенизацией на носителе комплексных соединений родия (III). Формирование высокой дисперсности нанесенного родия сопровождается уменьшением прочности связи углеводород-металл и, следовательно, снижением вклада реакций, протекающих через прочно адсорбированные формы н-гексана (гидрогенолиз C–C-связей). Приоритетным становится протекание реакций через образование более лабильно адсорбированных форм углеводорода (реакции изомеризации и циклизации).

Под воздействием ультразвука, кавитационных и ударных волн, а также жесткого УФ-излучения, сопровождающих электрогидравлический удар, происходит восстановление H_2PtCl_6 до платины уже на стадии пропитки носителя катализатора и формирование центров поверхности катализатора, активных в проведении реакции дегидроциклизации н-гексана, что и приводит к значительному выходу ароматического углеводорода.

Таким образом, впервые разработан высокоактивный катализатор, содержащий гадолиний, нанесенный из комплексного соединения, метанилата гадолиния.

Установлено, что каталитические свойства алюмородиевого контакта, полученного гетерогенизацией металлокомплексного соединения, определяются конфигурацией исходного соединения родия.

Предложен механизм действия модифицирующей добавки меди, основанный на образовании на поверхности катализатора новых центров, увеличивающих вклад реакции дегидроциклизации в процессе ароматизации н-гексана.

Впервые изучено воздействие электрогидравлического удара на свойства алюмоплатинородиевого катализатора ароматизации н-гексана. Установлено, что в условиях ЭГУ происходит восстановление платинохлористоводородной кислоты с образованием центров поверхности, активных в C_6 -ДГЦ н-гексана.

3.4. Цеолитсодержащие катализаторы

Системы на основе модифицированных высококремнеземных ($SiO_2:Al_2O_3 > 10$) цеолитов и элементосиликатов обладают уникальными свойствами – вовлекать в процесс ароматизации низшие парафины ($< C_6$). Уже одни из первых исследований показали [163], что процесс ароматизации нафтенных и парафиновых на высококремнеземистых цеолитах (ЦВК) протекает, по-видимому, через стадию крекинга с образованием низкомолекулярных олефинов и их последующей, без выхода в газовую фазу, олигомеризацией и циклизацией. Этому способствует разветвленная структура 8-, 10- и 12-гранных широких пор в ячейках цеолита (морденита, типа L, ZSM-5 и др.) [164]. В дальнейшем было выявлено, что введение в состав

этих цеолитов модификаторов (особенно Zn и Ga) повышает их активность и селективность в ароматизации низших алканов C_2-C_4 [165-167]. Однако свойства этих систем зависят от способа модифицирования.

В работе Миначева с сотр. [54] были получены четыре образца катализаторов с пентасилом, модифицированных галлием различным образом:

(I) – механическая смесь Ga_2O_3 с H-формой пентасила;

(II) – цеолит, пропитанный раствором нитрата галлия;

(III) – галлированный цеолит – декатионированная форма цеолита с $Si/Al > 100$ или силикалит со структурой пентасила, обработанные раствором галлата натрия;

(IV) – цеолит, синтезированный гидротермально в слабощелочной среде в присутствии галлия.

Активность и селективность в реакции ароматизации n- или изо-бутана на этих цеолитах меняются в их ряду следующим образом: (IV) > (III) > (II) > (I). Показано, что методы (III) и (IV) дают структуру цеолита, в которой атомы алюминия изоморфно замещены на галлий. Среди этих образцов наименее активны в реакции ароматизации пропана галлий-силикаты, не содержащие алюминия. Наибольшую активность в процессах ароматизации проявляют катализаторы, содержащие 2,5 % Ga_2O_3 и 1,5 % Al_2O_3 . Для Ga-содержащих пентасилов [165], в отличие от Zn-содержащих цеолитов [166], характерен так называемый эффект разработки, когда максимальная активность проявляется после нескольких циклов работы катализатора типа реакция-регенерация или после обработки цеолитов водяным паром или водородом. Этот эффект связывают с выходом атомов Ga из каркаса цеолита и образованием активных центров с повышенной ароматизирующей активностью на внешних узлах решетки цеолитов.

В большинстве упомянутых работ модифицирование решетки цеолита связывают с образованием в ней сильных апротонных кислотных центров, обладающих способностью к отрыву гидрид-ионов от молекул низкомолекулярных парафинов. При модифицировании цинком эти центры локализуются преимущественно в каналах, а расположение галлиевых центров зависит от способа модифицирования цеолита. Способ (IV) дает возможность получать внекаркасные галлиевые центры в непосредственной близости от протонных кислотных центров Al-OH , что обеспечивает, по мнению авторов работы, наиболее благоприятные условия для селективной ароматизации низкомолекулярных парафинов.

При нанесении Pt на высококремнеземистые цеолиты и их модифицированные аналоги [165, 166] основной эффект заключается в значительном увеличении активности и селективности в реакции ароматизации и снижении на 80-100 °C температуры начала реакции. Сравнение галлийсиликатов (ГС) и системы Pt/ГС при близких значениях конверсии н-бутана показало следующее:

- 1) на Pt/ГС в меньшей степени протекают крекинг и изомеризация н-бутана;
- 2) селективность образования бутенов на Pt/ГС примерно в 2 раза выше, чем на ГС;
- 3) основными ароматическими углеводородами, образующимися на Pt/ГС, являются толуол и ксилолы, а на ГС – бензол и толуол.

Платина на н-пентасиле находится в виде мелкодисперсных частиц (<1 нм), несущих положительный заряд (Pt^{8+}). В системах Pt/ГС она в основном локализована на внешней поверхности в виде полусфер диаметром 2-3 нм. При восстановлении систем Pt/ГС водородом образуется гораздо больше ионов Ga^{1+} , чем в ГС. Подобное же явление наблюдается в катализаторах Pt/Н-пентасил, промотированных Cr^{6+} в форме CrO_3 . Предварительно нанесенная на цеолит платина катализирует процесс восстановления ионов Cr^{3+} до

металлического хрома в атмосфере H_2 или CH_4 . Такой эффект объясняется образованием активных частиц при диссоциативной адсорбции водорода или метана и их последующим спilloвером на ионы галлия или хрома.

Как и в системах $Pt/\gamma-Al_2O_3$, добавка хрома к цеолиту ионным обменом выполняет две функции [168]. Ионы хрома стабилизируют мелкие кластеры $Pt^{\sigma+}$ путем образования связей $Pt-Cr$, и уменьшают активность Pt в реакции гидрогенолиза. При этом активность и стабильность систем $Pt-Cr/H$ -пентасил в ароматизации этана и метана существенно повышаются.

Новые цеолитные катализаторы проявляют высокую ароматизующую активность и селективность с образованием вплоть до 100 % ароматики в жидкой фазе, полученной риформингом бензина при 773 К [51], а также проявляют повышенную активность в реакции изомеризации *n*-парафиновых углеводородов [104], что позволяет вести риформинг в менее жестком режиме (температура 723 К, объемная скорость подачи сырья 5-6 ч⁻¹ подача УВСТ 900-1100 нм³/м³ сырья при выходе высокооктанового (94-98 ИМ) бензина в количестве 78-83 % масс. на сырье [37]).

Сравнительные испытания моно- и полиметаллических, а также цеолитного (K-1089) катализаторов в реакции превращения *n*-гексана при низких температурах (643 и 693 К) показали [36], что цеолитный катализатор, помимо высокой активности (конверсия достигает 92 % масс. при 693 К) и селективности в процессе изомеризации (выход изо-гексанов > 48,5 % масс. при 693 К) обладают еще одним интересным свойством. В продуктах реакции содержатся в значительных количествах (14,3 % масс. при 693 К) циклопарафины, что очень важно при использовании этого катализатора на первой ступени риформинга.

В работе [169] исследовался ряд цеолитсодержащих катализаторов (типа ЦВК) в процессах изомеризации и гидрокрекинга прямой бензиновой фракции, выкипающей в температурных пределах н.к. 62 °С (ОЧ 68-70 ММ) и катализата риформинга (ОЧ 72-75 ММ). Катализаторы, содержащие ЦВК, показали очень хорошие результаты в изомеризации фракции н.к. 62 °С. При температуре риформинга 633 К, давлении 3 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹ и кратности циркуляции УВСГ 1000 нм³/м³ сырья ОЧ изомеризата достигает 90 пунктов (ММ) при выходе 75-85 % масс. на сырье.

Облагораживание катализата риформинга в температурном интервале 573-623 К при сходстве конечных результатов (повышение ОЧ до 86-90 (ММ) при выходе 82-97 % масс. и снижении бромного числа более чем на порядок) происходило по различным механизмам. На фожазитсодержащем катализаторе (ГКБ-30 МО) при риформинге бензиновой фракции преобладали процессы изомеризации н-парафинов с некоторым снижением содержания аренов в катализате. Катализаторы риформинга, содержащие ЦБК, особенно с добавками благородных металлов (К-1089А, ГНХ-75Б), показали более высокую ароматизирующую способность в мягких условиях, чем обычные Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализаторы. Авторы указанных работ рекомендуют использовать металлцеолитные катализаторы в реакторе дегидрирования с целью одновременного повышения ОЧ и снижения содержания в катализате непредельных углеводородов.

Глава 4. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

4.1. Получение сырья риформинга широкой бензиновой фракции в колоннах атмосферной перегонки нефти без стабилизации

Комбинированные установки атмосферной перегонки нефти ЛК-6У не имеют специальных блоков вторичной перегонки бензиновых фракций. На этих установках сырье каталитического риформинга бензина получается в качестве остатка стабилизатора прямогонного бензина [170]. Дистиллят стабилизатора – головка стабилизации – поступает на газофракционирующую установку с получением газовых компонентов и газового бензина. При этом температура начала кипения сырья каталитического риформинга должна быть не ниже 80 °С [7, 171-175], что требует четкого разделения прямогонного бензина на фракции н. к. – 80 °С и 80-180 °С в стабилизаторе, или в дополнительной колонне [176]. В связи с облегчением фракционного состава нефтей колонны стабилизации бензина имеют высокую нагрузку по сырью и не обеспечивают требуемого качества продуктов разделения. Поэтому получение в данном случае хотя бы части сырья риформинга широкой бензиновой фракции в колоннах атмосферной перегонки нефти без использования колонны стабилизации прямогонного бензина позволяет экономить энергоресурсы [177-183] и является актуальной задачей.

Данная технология разработана для различных НПЗ по нескольким вариантам.

Так, для Павлодарского НПЗ разработана схема работы колонны частичного отбензинивания нефти К-1 и сложной атмосферной колонны К-2 с выводом из укрепляющей секции К-1 бензиновой фракции и подачей ее на верх верхней отпарной секции колонны К-2 [184]. С низа этой отпарной секции выводится фракция 80-180 °С, которая без стабилизации используется в качестве сырья установки риформинга (рис. 4.1). Проведено расчетное сравнение новой схемы с типовой промышленной.

Диаметр колонны К-1 – 5,0 м, К-2 – верхней части (верхние 23 тарелки) – 5 м, остальной части – 7 м, отпарных секций – 2,4 м. В колонне К-1 расположено в укрепляющей секции – 24 двухсливные клапанные тарелки, в отгонной – 5 каскадных тарелок. В сложной атмосферной колонне установлена 51 двухсливная клапанная тарелка, из них 5 тарелок в отгонной секции. В отпарных секциях расположено по 10 двухсливных клапанных тарелок. Массо- и теплообменный коэффициент полезного действия тарелок укрепляющей секции колонны К-1 принят равным 0,65, отгонной – 0,20, что соответствует КПД относительно теоретической тарелки 0,50 и 0,10 соответственно.

Перепад давления на тарелках принят равным 0,0007 МПа, в паровых трубопроводах – 0,02 МПа. С 39-й тарелки (счет с низа) К-2 выводится верхний боковой погон и подается в верхнюю отпарную секцию, с верха которой пары возвращаются под 42-ю тарелку колонны К-2. С 37-й тарелки К-2 выводится верхнее циркуляционное орошение, охлаждается и с температурой 60 °С возвращается на 38-ю тарелку колонны. С 26-й тарелки К-2 выводится средний боковой погон и подается на верх средней отпарной секции, откуда пары возвращаются под 29-ю тарелку колонны. С 23-й тарелки К-2 выводится нижнее циркуляционное орошение и с тем-

пературой 120 °С возвращается на 24-ю тарелку колонны. С 16-й тарелки колонны К-2 выводится нижний боковой погон и подается наверх нижней боковой отпарной секции, откуда пары возвращаются под 17-ю тарелку колонны.

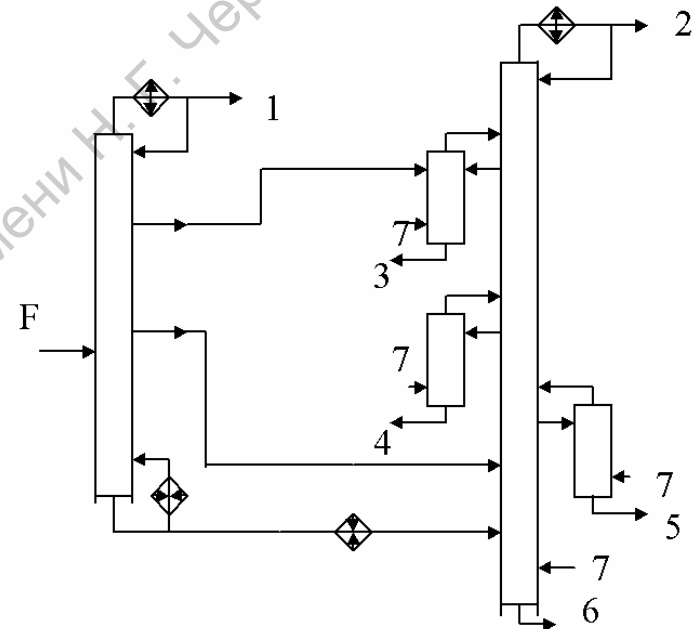


Рис. 4.1. Схема фракционирования нефти: F – нефть; 1 и 2 – бензины с верха колонн; 3 – тяжелый бензин; 4 – керосин; 5 – дизельное топливо; 6 – мазут; 7 – испаряющий агент

С низа верхней, средней и нижней боковых отпарных секций и с низа колонны К-2 выводятся соответственно фракции 80-180 °С, керосин, дизельное топливо и мазут. В низ боковых отпарных секций и колонны предусмотрена подача водяного пара. Температура его принята равной 350 °С. Массо- и теплообменный коэффициент полезного действия тарелок укрепляющей секции К-2 принят рав-

ным 0,55-0,65, отгонной и отпарных секций – 0,45, что соответствует КПД относительно теоретической тарелки 0,40-0,50 и 0,30 соответственно. На верхнюю тарелку колонны подается орошение с температурой 60 °С. Давление верха колонны 0,21 МПа, перепад давления на тарелках принят равным 0,0007 МПа, в паровых трубопроводах 0,01-0,02 МПа. Расход сырья – 1000 т/ч. Часть остатка колонны К-1 нагревается в печи и с температурой 320 °С возвращается на верхнюю каскадную тарелку колонны. Расход горячей струи составил 26,5 % масс., острого орошения – 10,1 %, газа – 0,4 %, остатка К-1 – 82,1 % на нефть. Температура ввода сырья в колонну К-1 – 185 °С, низа колонны – 210 °С. Давление верха К-1 – 0,47 МПа. Тепловая нагрузка конденсаторов-холодильников 135,9 МДж, печи – 98,0 МДж на 1 т нефти. Содержание в отбензиненной нефти фракции н. к. – 180 °С – 17,3 % масс. Линейная скорость пара в укрепляющей секции К-1 – 0,37-0,42 м/с. Расход бензина с верха колонны К-2 – 5,4, керосина – 12,5, дизельного топлива – 21,5, мазута – 39,3 %; верхнего циркуляционного орошения – 40, нижнего – 65, острого орошения – 4,6, бокового погона бензина К-2 в отпарную секцию – 4,1, водяного пара в низ К-2 – 0,94, в низ верхней отпарной секции – 0,05 % на нефть. Температура ввода сырья в К-2 – 335 °С, верха колонны – 105 °С, вывода верхнего бокового погона – 127 °С, низа колонны – 325 °С. Тепловая нагрузка печи для нагрева сырья К-2 – 405,5; конденсаторов-холодильников – 80,1; теплообменников верхнего циркуляционного орошения – 65,4; нижнего – 144,9 на 1 т нефти. Линейная скорость пара в укрепляющей секции К-2 – 0,38-0,84 м/с, в отгонной – 0,1-0,15 м/с, в верхней отпарной секции – 0,04-0,09 м/с. Высота подпора слива в укрепляющей секции К-2 – 6-45 мм, в отгонной секции – 41-45 мм, в верхней отпарной секции – 22-24 мм. Содержание фракции н. к. – 120 °С в керосине – 3,9; 240 °С – к. к. в керосине – 7,29; н. к. –

210 °С в дизельном топливе – 5,44; 360 °С – к. к. в дизельном топливе – 7,53; н. к. – 360 °С в мазуте – 20,29; 180 °С – к. к. в смеси бензинов – 2,17 % масс.

В новой схеме с 18-й тарелки (счет от зоны питания) колонны К-1 выводится 1,5 % на нефть бокового погона и подается на смешение с боковым погонном, выводимым из колонны К-2, а затем на верх верхней отпарной секции, с низа которой получается фракция 80-180 °С, используемая без стабилизации в качестве сырья риформинга. Основные расчетные показатели для сравнения новой (рис. 4.1.) и обычной схемы работы колонн К-1 и К-2 приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Основные показатели работы колонн К-1 и К-2

Показатели		Обычн. схема	Новая схема
Колонна К-1			
Расход, % на нефть	Бензина	17,5	16,0
	Бокового погона	–	1,50
Содержа- ние, % масс.	В бензине фракции 180 °С – к. к.	3,50	0,6
	В боковом погоне газов фр. н.к. – C ₄	–	0,54
	В боковом погоне газов фр. н.к. – 80°С	–	5,60
	В боковом погоне газов фр. 180°С – к.к.	–	2,58
	В смеси бензина и бокового погона фр. 180 °С – к.к.	–	3,50
Колонна К-2			
Расход фр. 80-180 °С, % на нефть		3,4	4,9
Содержа- ние, % масс.	н.к. – 80 °С во фр. 80-180 °С	2,71	3,43
	фр. 180 °С – к.к. во фр. 80-180 °С	0,19	8,88

Из данных, представленных в табл. 4.1, следует, что новая схема по сравнению с обычной позволяет увеличить отбор фракции 80-180 °С в К-2 с 3,4 до 4,9 % масс. на нефть. Таким образом, загрузка стабилизатора бензина по сырью снижается на 1,5 % на нефть.

Следует отметить, что содержание фракции н. к. – 80 °С во фракции 80-180 °С в новой схеме немного возрастает с 2,71 до 3,43 % масс. Хотя это значение существенно ниже, чем содержание этой же фракции в сырье риформинга по обычной промышленной схеме (более 20 % масс. по ИТК), тем не менее, для снижения содержания фракции н. к. – 80 °С во фракции 80-180 °С с 3,43 до 2,71 % масс. необходимо увеличить расход водяного пара в низ верхней отпарной секции колонны К-2, что связано с дополнительными энергозатратами. Использование водяного пара отрицательно влияет на процесс ректификации [185] и приводит к обводнению продуктов разделения [176].

Для сокращения подачи водяного пара в отпарные секции предлагаются схемы, в которых паровой поток отгонной секции основной колонны подается в нижнюю секцию совмещенных отпарных колонн, перемещается в вышерасположенные секции и отводится из верхней секции в верхнюю часть основной колонны [177], или пары с верха отпарных секций возвращаются в основную колонну на несколько тарелок выше отбора жидкости в соответствующие отпарные секции [186]. Нами была разработана схема фракционирования нефти, предусматривающую подачу в отпарную секцию вместо водяного пара стабильного бензина [187, 188]. Она отличается от схемы, приведенной на рис. 4.1, подачей в низ верхней отпарной секции колонны К-2 вместо водяного пара части остатка или горячей струи стабилизатора прямогонного бензина К-4 (рис. 4.2).

Проводилось расчетное сравнение схем, представленных на рис. 4.1 (схема 1) и 4.2 (схема 2), при тех же условиях работы установки фракционирования нефти. Показатели работы колонн К-1 и К-4 в схемах 1 и 2 не отличались.

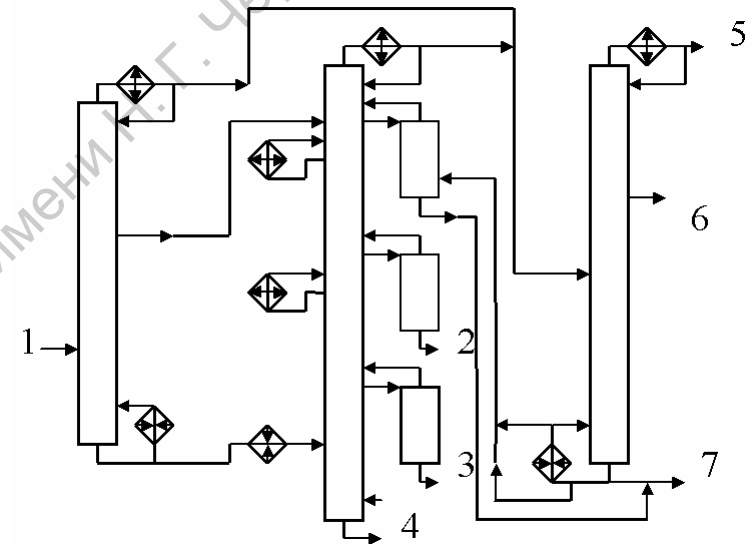


Рис. 4.2. Схема перегонки нефти и стабилизации бензина:
1 – нефть; 2 – керосин; 3 – дизельное топливо; 4 – мазут;
5 – головка стабилизации; 6 – фракция н. к. – 80 °С; 7 – фракция 80-180 °С на риформинг

Основные показатели работы колонны К-2 сравниваемых схем приведены в табл. 4.2.

Сравнение табл. 4.1 и 4.2 и данных, представленных ранее, показывает, что в новой схеме (схема 1) для уменьшения содержания фракции н.к. – 80 °С во фракции 80-180 °С с 3,43 до 2,01 % масс. потребовалось увеличить расход водяного пара в низ верхней отпарной секции с 0,05 до 0,11 % на нефть, то есть более, чем в 2

раза. Из представленных в табл. 4.2 данных следует, что схема 2 по сравнению со схемой 1 позволяет исключить подачу водяного пара в низ верхней отпарной секции колонны К-2. При этом экономится 0,11 % на нефть водяного пара, а общий расход водяного пара в К-2 снижается на 10,5 %. Несмотря на это, расход острого орошения возрастает с 4,91 до 5,29 % на нефть. Тепловая нагрузка конденсаторов-холодильников снижается с 83,7 до 81,2 МДж на 1 т нефти, примерно на 3 %, в связи с исключением необходимости конденсации 0,11 % на нефть водяного пара, имеющего гораздо более высокую, чем у углеводородных фракций, теплоту конденсации. Кроме того, улучшается четкость разделения по грани бензин фракции 80-180 °С. Содержание в бензине, выводимом с верха колонны К-2, фракции 140 °С – к. к. снижается с 0,85 до 0,60 % масс., а содержание во фракции 80-180 °С фракции н. к. – 80 °С снижается с 2,01 до 0,33, то есть в 6 раз.

Таблица 4.2

Основные показатели работы колонны К-2

Показатели		Схема 1	Схема 2
Расход, % на нефть	водяного пара	1,1	0,9
	в том числе в низ верхней отпарной секции	0,1	–
	горячей струи К-4 в низ верхней отпарной секции	–	1,7
	острого орошения	4,9	5,3
Тепловая нагрузка, МДж на 1 т нефти конденсаторов-холодильников		83,7	81,2
Содержание фракций, % масс.	140 °С – к. к. в бензине с верха К-2	0,85	0,6
	Н. к. – 80 °С во фр. 80-180 °С	2,01	0,33

В связи с тем, что температура остатка стабилизатора (213°C) значительно выше температуры низа верхней отпарной секции колонны К-2 (120°C), были выполнены расчеты колонн при подаче в низ верхней отпарной секции вместо водяного пара не нагретого в печи остатка стабилизатора бензина в количестве 3,3; 6,7 и 10,7 % масс. на нефть. Основные показатели работы колонны К-2 представлены на рис. 4.3.

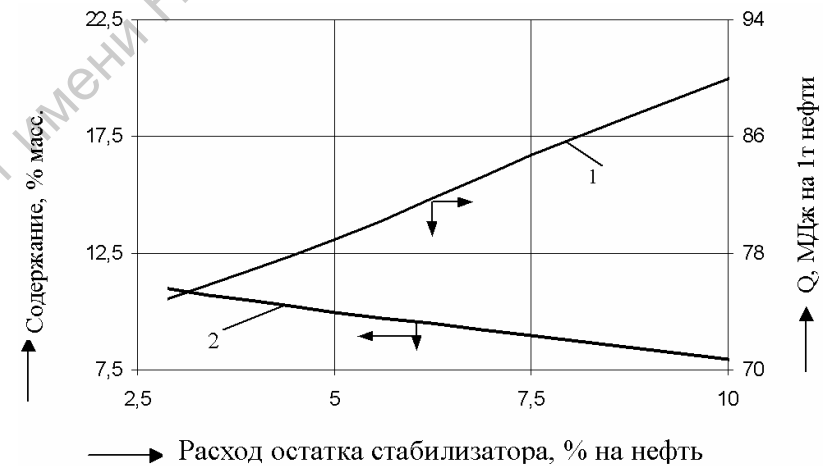


Рис. 4.3. Кривые изменения тепловой нагрузки конденсаторов колонны К-2 и содержания фракции н. к. – 80°C в сырье реформинга в зависимости от расхода остатка стабилизатора, подаваемого в низ верхней отпарной секции К-2: 1 – тепловая нагрузка конденсаторов колонны К-2; 2 – содержание фракции н. к. – 80°C в сырье реформинга

Из рис. 4.3 следует, что увеличение расхода ненагретого остатка стабилизатора, подаваемого в низ верхней отпарной секции колонны К-2, ведет к существенному росту тепловой нагрузки конденсаторов колонны К-2. При этом довольно заметно снижается содержание фракции н. к. – 80°C в сырье реформинга, в качестве кото-

рого используют смесь остатков верхней отпарной секции колонны К-2 и стабилизатора прямогонного бензина.

Следует отметить, что в схеме 1 из колонны К-1 выводится очень небольшое количество бокового погона всего 1,5 % на нефть при выводе с верха К-1 16 % на нефть легкой нестабильной фракции бензина, которую необходимо стабилизировать в стабилизаторе К-4. Увеличив расход выводимого из К-1 бокового погона, пропорционально уменьшая расход бензина с верха колонны, можно более существенно разгрузить колонну стабилизации бензина по сырью. Однако с увеличением расхода бокового погона в нем будет возрастать содержание легких фракций н. к. – 80 °С и для отпарки их в отпарной секции колонны К-2 по схеме 1 необходимо значительно увеличить расход водяного пара в низ этой секции. Как раз схема 2 и решает эту проблему, так как в ней исключается подача водяного пара в низ отпарной секции К-2 при существенном снижении содержания фракции н. к. – 80 °С во фракции 80-180 °С.

В некоторых случаях возникает необходимость увеличения отбора более ценных бензиновых фракций за счет снижения менее ценных керосиновых и дизельных фракций, особенно когда не требуется получать керосин и зимнее дизельное топливо, а получают только бензин и летнее дизельное топливо. При подаче бокового погона колонны К-1 в верхнюю отпарную секцию колонны К-2, с низа которой выводится фракция 80-180 °С, не наблюдается улучшения четкости разделения по грани бензиновые фракции – керосиновая фракция. В связи с этим была предложена схема 3, в которой боковой погон колонны К-1 подается на верх средней отпарной секции, в данном случае на верх отпарной секции керосина (рис. 4.4, схема 3) [189, 190].

При этом появляется возможность увеличивать отбор бокового погона не только за счет легких бензиновых фракций, уменьшая

отбор бензина с верха колонны, но и за счет вовлечения керосиновых фракций, уменьшая отбор частично отбензиненной нефти. Это позволит разгрузить сложную атмосферную колонну К-2 по сырью и, как следствие, снизить энергозатраты или увеличить отбор дистиллятных фракций.

Основные расчетные показатели схем 1 и 3 приведены в табл. 4.3.

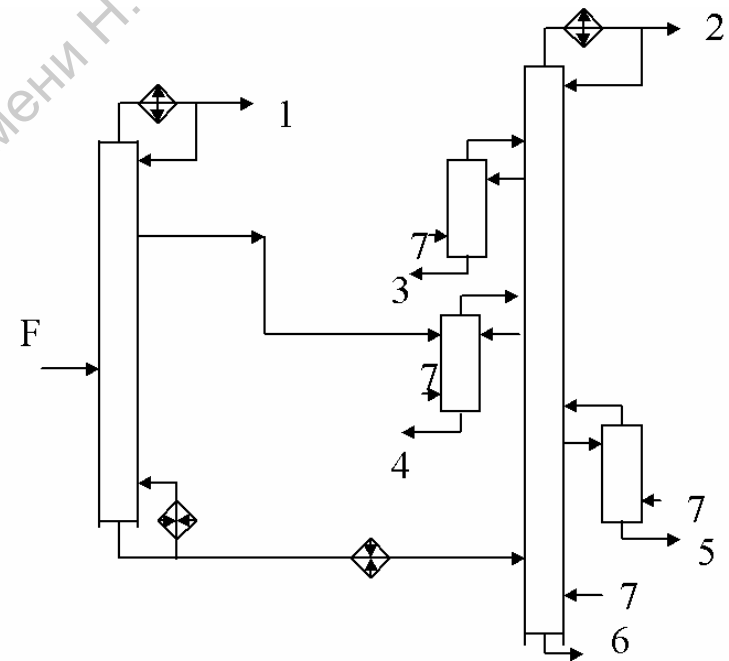


Рис. 4.4. Схема фракционирования нефти: F – нефть; 1, 2 – бензины с верха колонн; 3 – тяжелый бензин; 4 – керосин; 5 – дизельное топливо; 6 – мазут; 7 – испаряющий агент

Таблица 4.3

Основные показатели работы колонн К-1 и К-2

Показатели		Схема 1	Схема 3
Колонна К-1			
Расход, % на нефть	бокового погона	1,5	3,0
	остатка	2,1	80,6
Содержание, % масс.	в боковом погоне фр. н.к. – 80 °С	5,60	4,98
	в боковом погоне фр. 180 °С – к.к.	28,58	47,55
	в отбензиненной нефти фр. н.к. –180°С	17,33	17,12
Колонна К-2			
Расход, % на нефть	фр. 80-180 °С	4,9	6,3
	керосина	12,5	11,4
	мазута	39,2	39,1
	бокового погона бензина из К-2 в отпарную секцию	41,0	67
	водяного пара	9,9	10,2
	в том числе в низ отпарной секции керосина	–	0,3
Температура, °С	ввода сырья	335	339
	низа колонны	325	329
Содержание фракций, % масс.	н.к. – 80 °С во фр. 80-180 °С	3,43	3,07
	фр. 180 °С – к.к. во фр. 80-180 °С	3,88	3,81
	н.к. – 210 °С в дизельном топливе	5,44	5,05
	360 °С – к.к. в дизельном топливе	7,53	7,05
	н.к. – 360 °С в мазуте	20,29	19,65

Расчетные данные показывают, что схема 3 по сравнению со схемой 1 позволяет увеличить отбор бокового погона в К-1 на 1,5 % на нефть. На столько же снижается отбор частично отбензиненной нефти. В связи с этим содержание в боковом погоне фракции н. к. – 80 °С снижается с 5,60 до 4,98 % масс., фракции 180 °С – н. к. – возрастает с 28,58 до 47,55 % масс.

При одинаковой тепловой нагрузке печи для нагрева частично отбензиненной нефти 405,5 МДж на 1 т перерабатываемой нефти новая схема (3) по сравнению со схемой 1 позволяет повысить тем-

пературу ввода частично отбензиненной нефти в К-2 с 335 до 339 °С. При этом температура низа К-2 также возрастает с 325 до 329 °С, что позволит увеличить температуру ввода нефти в К-1 за счет использования в концевых теплообменниках мазута с более высокой температурой и снизить расход горячей струи и энергозатраты на ее нагрев. В схеме 3 отбор фракции 80-180 °С по сравнению со схемой 2 увеличивается с 4,9 до 6,3 % масс. на нефть за счет снижения отбора керосина с 12,5 до 11,4 и мазута с 39,3 до 39,1 % масс. на нефть. Соответственно на 1,4 % масс. на нефть увеличивается отбор более ценных бензиновых фракций за счет уменьшения на 1,1 % на нефть менее ценных керосиновых фракций и на 0,2 % на нефть мазута. При этом улучшается качество фракции 80-180 °С и дизельного топлива. Содержание фракции н. к. – 80 °С во фракции 80-180 °С снижается с 3,43 до 3,07 %, фракции 180 °С – к. к. – с 3,88 до 3,81 %, н. к. – 210 °С в дизельном топливе – с 5,44 до 5,05 %, 360 °С – к. к. – с 7,53 до 7,05 % масс. Содержание фракции н. к. – 360 °С в мазуте снижается с 20,29 до 19,65 % масс.

Как было отмечено ранее, в схеме 1 отбор бокового погона в К-1 является недостаточным, что не позволяет существенно разгрузить стабилизатор бензина по сырью, поэтому проводилось исследование работы колонн установки ЛК-6У с целью нахождения оптимального отбора бокового погона бензина из К-1.

Основные показатели работы колонн при различных отборах бокового погона из К-1 приведены в табл. 4.4.

Из табл. 4.4 следует, что оптимальным отбором бокового погона из К-1 является 6-8 % масс. на нефть. Ниже 6 % не обеспечивается достаточно высокое снижение нагрузки стабилизатора бензина по сырью. Оно составляет 4,9 % на нефть или 18,6 % на сырье стабилизатора. При оптимальном отборе бокового погона из К-1 снижение нагрузки стабилизатора бензина по сырью составляет 8,5-9,6 % на нефть или 32,2-36,6 % на сырье стабилизатора. Дальнейшее повышение отбора бокового погона из К-1 ведет уже к су-

существенным потерям ценных газовых и легких бензиновых фракций с газом, выводимым из емкости орошения колонны К-1, и достигает 2 % на нефть. Кроме того, при увеличении расхода водяного пара в низ верхней отпарной секции колонны К-2 в 2 раза существенно возрастает содержание фракции н. к. – 80 °С во фракции 80-180 °С и составляет 9,15 % масс.

Следует отметить, что и при оптимальном расходе бокового погона из К-1 содержание фракции н. к. – 80 °С во фракции 80-180 °С возрастает с увеличением расхода бокового погона. В этом случае надо использовать схему 2 (рис. 4.2), которая позволяет не только снизить содержание фракции н. к. – 80 °С во фракции 80-180 °С, но и исключить подачу водяного пара в низ верхней отпарной секции К-2.

Существенным недостатком работы колонны К-2 следует считать высокий расход водяного пара в низ колонны. Он составляет 0,94 % на нефть. Однако несмотря на это в мазуте остается около 20 % масс. по ИТК светлых фракций н. к. – 360 °С, в том числе 0,14 % бензиновых фракций, что составляет 0,5 т/ч и является ощутимой потерей бензиновых фракций. Это говорит о низкой эффективности работы контактных устройств отгонной секции колонны. Из-за большого диаметра колонны скорость пара на этих тарелках низка 0,1-0,15 м/с, то есть практически в 10 раз меньше максимально допустимой. Повысить эффективность работы отгонной секции колонны можно улучшением конструкции контактных устройств [191-200] или организацией более рационального способа контактирования пара и жидкости [201]. В связи с этим была разработана новая схема организации потоков в отгонной секции колонны и в соответствии с ней новые контактные устройства [202]. По этой схеме контакт жидкости и пара осуществляется на перекрестноточных насадочных блоках, установленных в местах слива жидкости с тарелок (рис. 4.5).

Таблица 4.4

Основные показатели работы колонн

Показатели		Расход бокового погона К-1, % масс. на нефть			
		1,5	6,0	8,0	9,8
Колонна К-1					
Расход, % на нефть	острого орошения	10,0	15,1	17,4	19,8
	газа	0,4	1,0	1,5	2,2
	бензина	16,0	10,9	8,5	6,0
Температура, °С	верха колонны	149	123	112	103
	вывода бокового погона	188	167	159	150
Тепловая нагрузка, конденсаторов – холодильников, МДж на 1 т нефти		135,9	123,2	118,1	113,4
Содержание, % масс.	в бензине фр. 180 °С – к.к.	0,86	0,04	0,02	0,01
	в боковом погоне фр. н.к. – 80°С	5,60	9,91	13,85	20,63
	в боковом погоне фр. 180 °С – к.к.	25,58	9,41	7,60	6,21
	смеси бензина и боко- вого погона фр. 180 °С – к.к.	3,50	3,37	3,70	3,6
Колонна К-2					
Расход, % на нефть	бензина с верха К-2	5,4	6,32	7,18	7,66
	фр. 80-180 °С	4,9	8,46	9,63	10,99
	водяного пара	1,0	1,0	1,0	1,0
	в том числе в низ от- парной секции	0,05	0,05	0,1	0,1
Тепловая нагрузка, конденсаторов – холодильников, МДж на 1 т нефти		80,04	84,60	90,32	92,08
Содержание, % масс.	н.к. – 80 °С во фр. 80-180 °С	3,43	4,55	5,59	9,15
	180 °С – к.к. во фр. 80-180 °С	8,88	6,77	6,41	5,46
	180 °С – к.к. в смеси бензиновых фракций	2,17	2,16	2,30	2,30

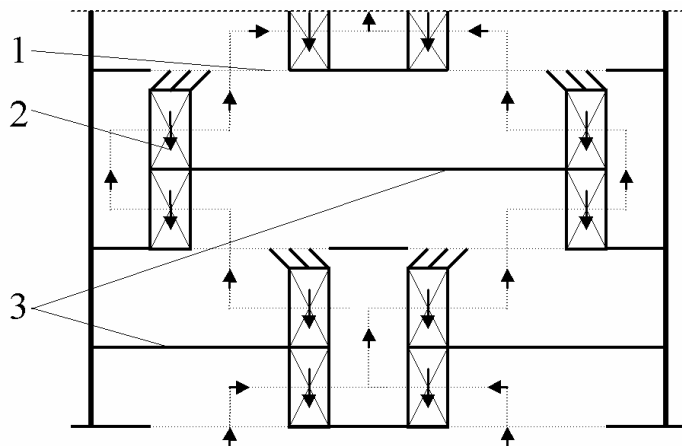


Рис. 4.5. Расположение перекрестноточных контактных устройств в местах слива жидкости: 1 – существующие контактные устройства; 2 – перекрестноточные насадки; 3 – газонепроницаемые перегородки

Новая схема и контактные устройства были внедрены в колонне К-2 установки ЛК-6У Павлодарского НПЗ. Это позволило снизить расход водяного пара в низ колонны, содержание фракции н. к. – 360 °С в мазуте и обеспечить устойчивость работы колонны при низкой загрузке установки по сырью.

Все три разработанные схемы (рис. 4.1-4.3) защищены патентами РФ и Республики Казахстан [184, 187-190, 203] и внедрены на установке ЛК-6У Павлодарского НПЗ. Внедрение позволило разгрузить стабилизатор бензина по сырью, улучшить качество сырья риформинга и за счет этого увеличить выпуск высокооктановых бензинов, исключить обводнение керосина и обеспечить температуру выкипания 10 % фракций керосина не выше 165 °С.

Схема 1 рис. 4.1 была предложена также для изменения работы подобной установки ЛК-6УС Ачинского НПЗ. При этом также находился оптимальный расход бокового погона, выводимого из К-1.

Для этой установки он оказался равным около 6,3 % масс. на нефть и позволил уменьшить нагрузку стабилизатора бензина по сырью на 6,3 % масс. на нефть или на 32,5 % масс. на сырье стабилизатора, что мало отличается от показателей, полученных для установки ЛК-6У Павлодарского НПЗ.

Для установки АВТ-2 АО «Узнефтепереработка» (ПО «Фергананефтеоргсинтез») было предложено подать в печь для нагрева горячей струи часть нефти после электродегидраторов, смешать с остальной частью нефти, нагреваемой в теплообменниках, и ввести в низ колонны по линии ввода горячей струи. Это позволит вывести из К-1 боковой погон, который было предложено подать на верхнюю тарелку колонны К-2. Из колонны К-2 предложено вывести боковым погоном фракцию 80-180 °С и направить ее в отпарную секцию, остаток отпарной секции подать в кипятильник. При отсутствии кипятильника паровое орошение в отпарной секции можно создать за счет ввода в низ ее части паров из кипятильника стабилизатора бензина (рис. 4.6).

Проводилось расчетное сравнение обычной и новой схем фракционирования нефти. Сырьем является смесь западносибирских и среднеазиатских нефтей. Диаметр колонны К-1 – 3,0 м. В ней расположено 15 односливных желобчатых тарелок. В обычной схеме сырье в количестве 185 т/ч подается на 9-ю (счет с низа) тарелку колонны К-1. Массо- и теплообменный КПД тарелок укрепляющей секции принят равным 0,55, отгонной – 0,40, что соответствует КПД относительно теоретической тарелки 0,40 и 0,25 соответственно. Давление верха колонны 0,32 МПа, перепад давления на тарелках принят равным 0,0005 МПа, в паровых трубопроводах 0,02 МПа. Расход горячей струи, нагреваемой в конвекционной секции печи, в низ колонны К-1 равен 16,22 % масс. на нефть.

Тепловая нагрузка конденсаторов – холодильников колонны К-1 составила около 94,7 МДж на 1 т нефти, конвекционной секции печи для нагрева горячей струи – 47,7 МДж на 1 т нефти.

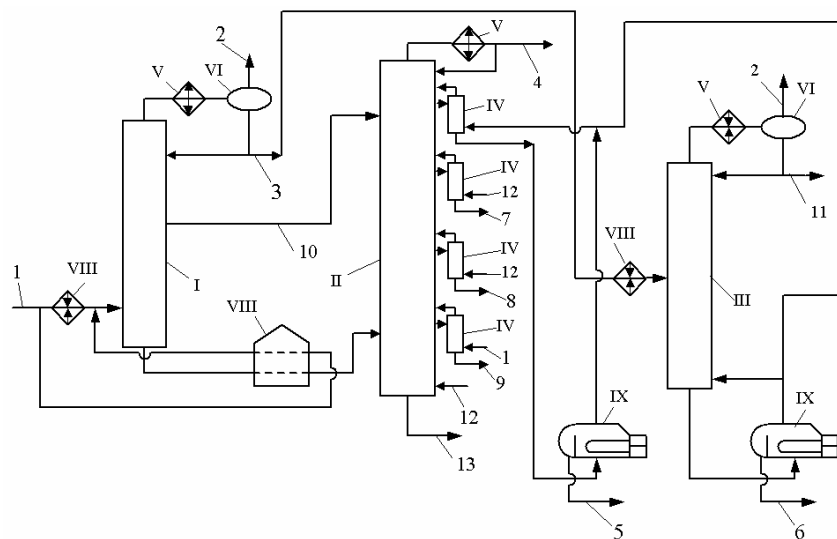


Рис. 4.6. Схема фракционирования нефти: I, II, III – колонны К-1, К-2, К-4; IV – отпарные секции К-3; V – конденсаторы-холодильники; VI – емкости орошения; VII – печь; VIII – теплообменники; IX – кипятильники; 1 – нефть; 2 – газ; 3 – легкий бензин; 4 – тяжелый бензин; 5 – фракция 80-180 °С; 6 – стабильный бензин; 7 – керосин; 8 – легкое дизтопливо; 9 – тяжелое дизтопливо; 10 – боковой погон К-1; 11 – рефлюкс; 12 – водяной пар; 13 – мазут

Диаметр колонны К-2 – 3,8 м. В ней расположено 43 двухсливные желобчатые тарелки. Диаметр отпарных секций – 1,2 м, в них расположено по 6, а в нижней – 4 односливные желобчатые тарелки. Сырье подается на 6-ю (счет с низа) тарелку колонны К-2. Боковые погоны выводятся в отпарные секции керосина с 31-й, легкого дизельного топлива – с 25-й, тяжелого – с 15-й тарелки (счет с низа) колонны. Пары из отпарных секций возвращаются соответственно под 37-ю, 27-ю и 17-ю тарелки колонны. В новой схеме вывод бокового погона фракции 80-180 °С осуществляется с 3-й (счет с верха) тарелки колонны К-2, а возврат паров с верха отпарной

секции под 2-ю (счет с верха) тарелку колонны К-2. Верхнее промежуточное циркуляционное орошение выводится с 33-й (счет с низа) и возвращается после охлаждения на 34-ю тарелку колонны, среднее циркуляционное орошение выводится с 23-й и возвращается на 24-ю тарелку колонны, нижнее циркуляционное орошение выводится с 13-й и возвращается на 14-ю тарелку колонны. Водяной пар в низ отпарных секций не подают. В низ К-2 подают 1,28 т/ч водяного пара. Массо- и теплообменный коэффициент полезного действия тарелок укрепляющей секции принят равным 0,5-0,55, отгонной и отпарных секций – 0,40, что соответствует КПД относительно теоретической тарелки 0,35-0,4 и 0,25 соответственно. На верхнюю тарелку колонны подается орошение с температурой 40 °С. Температура ввода верхнего циркуляционного орошения 110 °С, среднего – 200 °С, нижнего – 250 °С, водяного пара – 400 °С. Давление верха колонны К-2 0,2 МПа. В расчетах перепад давления на тарелках принят равным 0,0007 МПа, в паровых трубопроводах 0,01-0,02 МПа. Расход керосина – 11,35, тяжелого дизельного топлива – 3,78, верхнего и среднего циркуляционных орошений – по 27, нижнего – 24,32, водяного пара в низ К-2 – 0,69 % масс. на нефть. Температура вывода из К-2 керосина – 185 °С, легкого дизельного топлива – 242 °С. Тепловая нагрузка печи для нагрева сырья К-2 – 465,9 МДж, теплообменников верхнего циркуляционного орошения – 37,4 МДж, среднего – 45,9 МДж, нижнего – 35,7 МДж, кипятильника отпарной секции фракции 80-180 °С – 25,8 МДж на 1 т нефти. Содержание фракции н. к. – 120 °С в керосине около 3,9 %, 240 °С – к. к. – 7,66 % масс., 360 °С – к. к. в легком дизельном топливе – 0,5 % масс.

Для колонны К-1 находилось оптимальное количество бокового погона, выводимого с 10 (счет с низа) тарелки колонны (рис. 4.7).

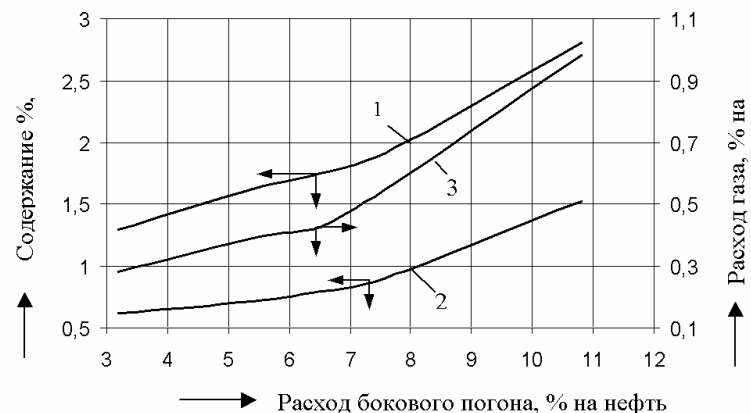


Рис. 4.7. Кривые изменения расхода газа и содержания газов (фракция н. к. – С₄) в боковом погоне и фракции 180 °С – к. к. в смеси бокового погона и бензина К-1: 1 – содержание фракции 180 °С – к. к. в смеси бокового погона и бензина К-1; 2 – содержание газов (фракция н. к. – С₄) в боковом погоне; 3 – расход газа

Из рис. 4.7 следует, что при расходе бокового погона ниже 5,4 % масс. на нефть не обеспечивается достаточно существенное снижение нагрузки стабилизатора бензина по сырью, а выше 6,5 % уже более интенсивно начинают расти содержание фракции 180 °С – к. к. в смеси бокового погона и бензина колонны К-1, газов (фракция н. к. – С₄) в боковом погоне и расход газа. При этом ухудшается качество или уменьшается отбор фракции 80-180 °С и увеличиваются потери ценных газовых компонентов и легких бензиновых фракций с газом, выводимым из емкости орошения К-1.

Таким образом, для схемы, представленной на рис. 4.6 и принятого состава сырья и условий работы установки АВТ-2 оптимальным расходом бокового погона из колонны К-1 следует считать 5,4-6,5 % масс. на нефть.

Основные показатели работы колонн по обычной и новой, представленной на рис. 4.6, схемам приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Основные показатели работы колонн

Показатели		Обычная схема	Новая схема
Колонна К-1			
Расход, % на нефть	острого орошения	4,4	12,1
	газа	0,3	0,4
	бензина	11,9	7,6
	бокового погона	–	6,5
	остатка	87,8	5,5
Температура, °С	ввода сырья	195	210
	ввода горячей струи	225	215
	верха колонны	143	111
	низа колонны	199	209
Содержание, % масс.	в бензине фр.180°С-к.к.	2,37	0,07
	в боковом погоне газов (фр. н. к. – С ₄)	–	0,81
	в боковом погоне фр. 180 °С – к.к.	–	3,74
	смеси бензина и бокового погона фр. 180 °С – к.к.	–	1,76
	в остатке фр. н.к. – 180 °С	15,83	13,56
Колонна К-2			
Расход, % на нефть	бензина	6,5	1,6
	фр. 80-180°С	–	9,0
	диз. топлива	21,1	21,9
	мазута	48,8	48,1
	острого орошения	19,8	29,7
Температура, °С	ввода сырья	340	352
	низа колонны	333	344
	вывода тяжелого дизтоплива	298	304

Окончание табл. 4.5

Показатели		Обычная схема	Новая схема
Колонна К-2			
Содержание, % масс.	160 °С – к.к. в бензине	0,82	0,40
	бутанов во фр. 80-180 °С	–	0,02
	н.к. – 80 °С во фр. 80-180 °С	–	8,17
	180 °С – к.к. во фр. 80-180 °С	–	1,38
	180 °С – к.к. в смеси бензиновых фракций К-1 и К-2	1,57	0,72
	н.к. – 180 °С в легком дизтопливе	8,69	7,98
	н.к. – 240 °С в тяжелом дизтопливе	7,39	6,81
	380 °С – к.к. в тяжелом дизтопливе	8,26	6,48
	н.к. – 360 °С в мазуте	14,73	13,27

Из табл. 4.5 следует, что новая схема позволяет увеличить отбор дизтоплива на 0,8 % на нефть. Содержание фракции 180 °С – к. к. в смеси бензиновых фракций К-1 и К-2 уменьшается с 1,57 до 0,72 %, н. к. – 180 °С в легком дизтопливе – с 8,69 до 7,98 % масс., н. к. – 240 °С в тяжелом дизтопливе – с 7,39 до 6,81 %, 380 °С – к.к. – с 8,26 до 6,48 % масс. При этом содержание в мазуте фракции н. к. – 360 °С снижается с 14,73 до 13,27 %. Кроме того, появляется возможность вывести около 9 % на нефть стабильной фракции 80-180 °С и почти в 2 раза разгрузить стабилизатор бензина по сырью.

Таким образом, разработан ряд новых технологических схем получения фракции 80-180 °С, используемой в качестве сырья риформинга, в колоннах К-1 и К-2 установок фракционирования нефти, позволяющих обеспечить максимальный отбор этой фракции без увеличения энергозатрат и основанных на выводе фракции

80-180 °С в составе боковых погонов К-1 и К-2 при отпарке легких фракций из них в самих колоннах и в отпарной секции за счет контакта со стабильным бензином или легкой его частью, вводимой в низ отпарной секции в паровой фазе.

4.2. Совершенствование процесса риформинга

Процесс каталитического риформинга занимает ведущее место в получении высокооктановых неэтилированных бензинов [1]. Для производства товарного неэтилированного бензина АИ-95 октановое число riformата должно увеличиться с 93-94 до 98-100. Однако возможности риформинга, используемые для увеличения октанового числа суммарного бензинового фонда, не безграничны. При ужесточении режима риформинга значительно снижается выход riformата (0,80-0,85 % об. на единицу повышения октанового числа (ИМ)), а содержание ароматических углеводородов в riformате достигает 70-75 %, в том числе 10 % бензола. Поскольку содержание бензола в товарных бензинах стран ЕЭС не должно превышать 5 %, доля riformата в суммарном бензиновом фонде не может превышать 50-60 % [171, 204, 205]. Поэтому для выработки необходимого количества фракций riformата заданного качества и получения экологически чистых высокооктановых бензинов необходимо гибко изменять ассортимент выпускаемых товарных бензинов в соответствии с постоянно растущими требованиями, совершенствовать процесс каталитического риформинга.

Задачу совершенствования процесса риформинга на конкретном предприятии можно решать использованием более стабильных и селективных катализаторов, совершенствованием технологии процесса [206-211].

Для углубления процесса риформинга и получения более высокооктанового риформата на многих отечественных установках риформинга вместо катализатора АП-64 используют наиболее стабильный и опробованный в промышленных условиях полиметаллический катализатор марки КР-108. Однако стоимость одной загрузки катализатора очень велика. Эти затраты можно значительно снизить, если осуществить комбинированную загрузку катализаторов: в первую и вторую ступень – катализатор АП-64 из третьей ступени, а в третью ступень – свежий катализатор марки КР-108. Такая загрузка целесообразна также по той причине, что на типовой установке риформинга без серьезной реконструкции блока стабилизации риформата невозможно снизить давление в зоне реакции до 1,0-2,0 МПа, при котором в наибольшей степени проявляются преимущества полиметаллических катализаторов. Комбинированная же загрузка при давлении 2,5 МПа позволяет гарантированно получать риформат с октановым числом 83-84 (ММ) и обеспечивать производство высокооктановых неэтилированных автомобильных бензинов.

В связи с этим была поставлена задача по определению физико-химических и каталитических свойств катализатора АП-64, используемого на промышленной установке риформинга, возможности дальнейшего его использования в конце нормативного срока службы в реакторах первой и второй ступени, эффективности комбинированной загрузки катализаторов.

Для исследований на лабораторной и пилотной установках был отобран специальный образец катализатора АП-64 из реактора третьей ступени риформинга Павлодарского НПЗ в период нормальной работы установки. Образец катализатора был подвергнут стандартному физико-химическому анализу, результаты которого приведены в табл. 4.6.

Данные табл. 4.6 свидетельствуют о некотором «старении» катализатора, что выражается в снижении удельной поверхности с 200 до 175 м²/г и объема пор окиси алюминия с 0,65 до 0,52 м³/г, но имеется возможность дальнейшей эксплуатации достаточно продолжительное время.

Таблица 4.6

Физико-химические характеристики катализатора АП-64

Показатели	Из реактора	Свежий
1. Содержание, % масс.:		
платины	0,63	0,62
хлора	0,42	0,70
железа	0,034	не более 0,015
серы	0,06	—
2. Удельная поверхность, м ² /г	170	не менее 200
3. Объем пор, м ³ /г	0,52	не менее 0,65
4. Дериватографический анализ:		
содержание кокса в катализаторе, % масс.:	3,8	
в т.ч.	1,7	
на платине	2,1	
на носителе		
температурный интервал выгорания, °С	300-530	
температура максимума, °С	480	

Для исследования каталитических свойств катализатора была разработана методика его испытаний на лабораторной и пилотной установках. Испытания на лабораторной установке предназначены для определения активности и селективности катализатора. При этом в качестве модельного сырья риформинга использовали нормальный гептан, по его конверсии оценивали активность катализатора, а по выходу толуола – селективность в целевой реакции аро-

матизации. Испытания проводились при температуре 500 °С, давлении 1,0 МПа, мольном отношении водород/сырье 4:1, расходе сырья 10 мл/ч, загрузке катализатора 0,5 г.

Оценку стабильности катализатора проводили на пилотной установке. Загрузка катализатора при этом составляла 40 см³ (25 г), риформинг проводили на реальном сырье, качество которого приведено в табл. 4.7 и 4.8.

Разработана также методика для оценки стабильности катализатора, которая заключается в определении его активности в стандартных условиях в течение 8 часов, затем ужесточении условий за счет существенного снижения кратности циркуляции ВСГ (с 1200 до 300 м³/м³) и проведение риформинга в этих условиях длительное время. При этом происходит ускоренная дезактивация катализатора за счет интенсивного коксования, т.е. катализатор искусственно «стареет». После выдержки в «жестких» условиях в течение 18 часов восстанавливаются первоначальные параметры риформирования, снимаются показатели в течение 8 часов. Катализатор выгружается и анализируется. Стабильность катализатора оценивается по скорости дезактивации в «жестких» условиях. Косвенными показателями стабильности служат также содержание кокса в катализаторе после испытаний и отношение активности катализатора в конце испытаний к первоначальной. Кроме того, отобранный из реактора третьей ступени образец катализатора был отрегенерирован в стандартных условиях, включающих «мягкое» удаление кокса из катализатора, прокалку на воздухе при 500 °С и хлорирование с доведением содержания хлора в катализаторе до 0,7 % масс. Перед загрузкой проводится контрольный анализ хлора в катализаторе.

Результаты испытаний на лабораторной установке отобранного образца, регенерированного в лабораторных условиях, и свежего АП-64 приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.7

Характеристика сырья

Показатели	Значения
1. Плотность, кг/м ³	
до сульфирования	741
после сульфирования	736
2. Фракционный состав, °C:	
н. к.	86
10 %	101
20 %	105
30 %	109
40 %	112
50 %	117
60 %	120
70 %	127
80 %	139
90 %	153
95 %	165
к. к.	175
3. Содержание сульфидующихся, % мол.	5,4
4. Бромное число, г Br ₂ /100 г	0,3
5. Октановое число (ММ)	46,6
6. Содержание, % масс. *10:	
серы	4,0
азота	1,4
хлора	2,0

Полученные результаты лабораторных исследований подтверждают удовлетворительные каталитические свойства эксплуатируемого катализатора в третьей ступени риформинга на момент отбора пробы. При накоплении кокса до 3,8 % масс. активность катализатора снижается примерно на треть, но в промышленных условиях снижение активности катализатора за счет коксования компенсируется подъемом температуры. После квалифицированной регенерации катализатор восстанавливает активность до уровня

свежего АП-64, т.е. этот катализатор сохранил высокую регенерируемость. Косвенно в пользу этого вывода свидетельствуют физико-химические анализы удельной поверхности и объема пор носителя (табл. 4.6). Несмотря на снижение активности катализатора, его селективность в реакции ароматизации парафинов не изменилась.

Таблица 4.8

Групповой химический состав сырья

Показатели	Значения
Ароматические, в т.ч.:	5,7
C ₆	0,1
C ₇	1,2
C ₈	1,4
C ₉	1,3
C ₁₀₊	1,7
Нафтеновые, в т.ч.:	40,8
C ₆	4,4
C ₇	13,7
C ₈	12,6
C ₉	6,3
C ₁₀₊	3,8
Парафиновые, в т.ч.:	53,3
C ₆	5,0
C ₇	10,5
C ₈	14,6
C ₉	12,5
C ₁₀₊	10,7
Олефиновые, в т.ч.:	0,2
C ₆	0,1
C ₇	0,1

Были также проведены исследования катализатора на пилотной установке. Риформинг проводили при температуре 490 °С по всему слою катализатора, давлении 2,5 МПа, объемной скорости по сы-

рию $1,6 \text{ ч}^{-1}$ и кратности циркуляции ВСГ $1200 \text{ м}^3/\text{м}^3$. В период искусственного «старения» катализатора кратность циркуляции снижали до $300 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Основные результаты испытаний приведены в табл. 4.10.

Таблица 4.9

Активность и селективность катализатора АП-64 по результатам испытаний на лабораторной установке

Показатели	Катализатор АП-64		
	Свежий	Из реактора (закоксованный)	После регенерации
1. Активность (глубина превращения н-гептана), % масс.	44,4	29,9	47,9
2. Селективность, % отн. ароматизации крекинга	14,7 26,2	15,0 10,0	15,1 23,8

Приведенные данные пилотных исследований также подтверждают удовлетворительную активность отобранного образца катализатора, который после проведения качественной регенерации обеспечивает получение риформата с октановым числом лишь на 2-3 пункта ниже, чем свежий АП-64. Подобное снижение активности легко компенсируется подъемом температуры на $5-8 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Как и ожидалось, более существенно изменилась стабильность эксплуатируемого катализатора, которая составляла от 50 до 70 % отн. от стабильности свежего катализатора АП-64. Поскольку для свежего АП-64 срок службы составляет 5,5 лет, то для испытанного образца катализатора сверхнормативный срок составит еще около 2,5-3,5 лет.

Следует учитывать то обстоятельство, что катализатор АП-64 из третьей ступени рекомендуется в дальнейшем использовать в первых двух ступенях, где режим процесса более мягкий, а следова-

тельно, возможен и более длительный срок его службы. В последний реактор рекомендуется загрузить катализатор КР-108 и эксплуатировать риформинг на комбинированной загрузке.

Таблица 4.10

Результаты испытаний свежего и отобранного образца катализатора на пилотной установке

Показатели	Свежий АП-64	АП-64 из реактора
Содержание кокса в катализаторе после испытаний, % масс.	3,1	5,4
Относительная устойчивость к коксоотложению, % отн.	100	57
Отношение активности в конце и начале цикла (стабильность катализатора)	0,885	0,605
Относительная стабильность, % отн.	100	69
Скорость дезактивации в «жестких» условиях (время снижения содержания ароматики на 1 % масс.), час	4,1	2,0
Относительная стабильность, % отн.	100	49
Октановое число риформата (ММ/ИМ) в начале цикла	84,6/94,5	82,2/91,0
в конце цикла	82,2/91,0	74,3/77,3
Содержание ароматических углеводородов, % масс. (нач./кон. цикла)	61,1/54,0	64,8/39,2
Выход стабильного риформата, % масс. (нач./кон. цикла)	87,8/87,4	83,5/90,3
Выход водорода на сырье, % масс. (нач./кон. цикла)	2,34/2,21	2,37/1,22
Концентрация водорода в циркулирующем ВСГ, % мол. (нач./кон. цикла)	87,9/86,8	82,6/86,5

Были проведены испытания на пилотной установке комбинированной загрузкой катализаторов. Результаты испытания приведены в табл. 4.11. Испытания проводили заведомо в более жестких условиях, чем на промышленной установке при давлении 1,5 МПа.

Таблица 4.11

Показатели риформирования реального сырья с использованием комбинированной загрузки катализаторов АП-64 и КР-108

Показатели риформата	Катализатор		
	АП-64	КР-108	АП-64, КР-108
Октановое число:			
ММ	84,1	88,6	86,1
ИМ	96,0	99,5	96,4
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	65,8	66,3	66,1
Бромное число, г Br ₂ /100 г	1,4	1,2	2,9
Выход, % масс.	88,1	81,8	85,8
Фракционный состав, °С:			
н. к.	55	58	65
10 %	85	82	92
50 %	119	117	121
90 %	165	162	163
к.к.	197	194	193

Данные исследования свидетельствуют об эффективности комбинирования указанных катализаторов. Так, при замене части катализатора АП-64 на КР-108 октановое число риформата повысилось с 84,1 до 86,1, что связано с некоторым увеличением в риформате концентрации ароматических углеводородов. В то же время достижение октанового числа 88-89 (ММ) с использованием целиком загрузки катализатора КР-108 связано с резким снижением выхода риформата, который при этом составил 81,8 % масс.

Таким образом, с учетом реальной возможности снижения давления на установке риформинга достигаемые результаты будут близки к показателям при загрузке всех реакторов полиметаллическим катализатором КР-108. Однако при этом значительно снижаются затраты на приобретение катализатора. Достигаемый уровень риформирования позволит в течение длительного времени получать риформат с октановым числом 84-86 (ММ) и успешно решать вопросы производства высокооктановых неэтилированных автомобильных бензинов.

Как уже было отмечено выше, интенсификация процесса риформинга возможна также совершенствованием технологии. Для этого предлагается дооборудовать блок риформинга дополнительным реактором для предварительной конверсии части нефтяных углеводородов, содержащихся в сырье риформинга. Это позволяет повысить производительность установки при той же глубине процесса, либо увеличить октановую характеристику риформата при неизменной производительности. Положительным моментом предлагаемого способа совершенствования технологии следует считать установку дополнительной ступени процесса без реконструкции печи риформинга. Целесообразность установки форконтатора определяется химическим составом сырья – высоким содержанием в нем нефтяных углеводородов.

Для обоснования включения в схему риформинга форконтатора-конвертора циклогексанов была отобрана проба гидрогенизата установки риформинга Павлодарского НПЗ и подробно проанализирована. Основные результаты анализа представлены в табл. 4.12 и 4.13.

Из приводимых данных следует, что в целом сырье по фракционному и химическому составу, а также по содержанию примесей соответствует требованиям стандартов. Особенностью фракционного состава сырья является значительное количество углеводоро-

дов C_7-C_8 , доля которых составляет более 50 % масс. По этой причине фракция, выкипающая от 100 до 125 °С, составляет более 60 % об. Подобный характер распределения углеводородов в гидрогенизате связан как с составом нефти, так и с хорошей подготовкой сырья риформинга – внедрением разработанной схемы получения сырья в колоннах атмосферной перегонки нефти, описанной в предыдущем параграфе, и вывода легкой бензиновой фракции боковым погоном стабилизатора [203, 212].

Таблица 4.12

Характеристика гидрогенизата

Показатели	Значения
1. Плотность, кг/м ³	740,5
2. Фракционный состав, °С:	
н. к.	86
10 %	101
20 %	105
30 %	109
40 %	112
50 %	117
60 %	120
70 %	127
80 %	139
90 %	153
95 %	165
97,5 %	173
к. к.	175
выход	98,0
остаток	1,0
потери	1,0
3. Октановое число (ММ)	46,6
4. Содержание сульфидующих, % мол.	5,4
5. Плотность после сульфирования, кг/м ³	736,2
6. Бромное число, г Br ₂ /100 мл	0,3
7. Содержание олефиновых углеводородов, % масс.	0,2
8. Содержание серы, % масс $\times 10^4$	0,6

Принципиальное значение имеет химический состав гидрогенизата, в котором более 40 % масс. составляют нафтеновые углеводороды. Это объясняет неполное их превращение в режиме получения риформата с октановым числом 80-82 (ММ), а также пути совершенствования процесса. Следует отметить, что более половины нафтеноев составляет циклогексан и его гомологи C₇-C₈. Углеводороды этого класса легко превращаются в целевые продукты риформинга в «мягких» условиях: при более низкой температуре и повышенной объемной скорости.

Таблица 4.13

Групповой углеводородный состав гидрогенизата

Класс углеводородов	Углеводороды, % масс.						
	Всего	в том числе					
		C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
Ароматические	5,7	0,1	1,2	1,4	1,3	1,3	0,4
Нафтеновые, в т.ч.:	40,8	4,4	13,7	12,6	6,3	2,9	0,9
циклопентановые	17,6	2,0	5,4	5,0	3,1	1,5	0,6
циклогексановые	23,2	2,4	8,3	7,6	3,2	1,4	0,3
Парафиновые, в т.ч.:	53,3	5,0	10,5	14,6	12,5	8,6	2,1
нормальные	24,7	2,9	5,4	5,2	6,9	4,0	0,3
изопарафины	28,6	2,1	5,1	9,4	5,6	4,6	1,8
Олефиновые	0,2	0,1	0,1	—	—	—	—
Итого:	100,0	9,6	25,5	28,6	20,1	12,8	3,4

Для определения целесообразности использования предварительного дегидрирования части нафтеных углеводородов проведены испытания на лабораторной и пилотной установках.

Экспресс испытания на лабораторной установке проведены при давлении 1,0 МПа, мольном отношении H₂:СН равном 1, объемной скорости подачи сырья 10-40 ч⁻¹ и в интервале температуры 350-410 °С. Катализатором служит фракция 1-2 мм промышленных образцов катализаторов риформинга АП-56 и АП-64.

Лабораторные испытания показали, что в исследуемом интервале параметров действительно происходит дегидрирование нафтеных углеводородов с увеличением в катализате содержания ароматических углеводородов. Было также выявлено, что превращаются только циклогексановые углеводороды, причем практически полностью уже при температуре около 400 °С. Метилциклопентан и его гомологи в указанных условиях не ароматизируются. Прирост ароматических углеводородов практически одинаков как на катализаторе АП-56, так и на АП-64, не увеличивается при снижении объемной скорости ниже 20 ч⁻¹. Увеличение же объемной скорости до 40 ч⁻¹ приводит к снижению ароматизации нафтеных.

Таким образом, на основании данных, полученных на лабораторной установке, могут быть рекомендованы следующие условия для практически полного превращения циклогексанов в дополнительном реакторе-форконтаторе: температура – не менее 400 °С; объемная скорость – не более 20 ч⁻¹; катализатор – алюмоплатиновый.

Более длительные испытания проведены на пилотной установке с загрузкой 50 см³ катализатора АП-64. Дегидрированию подвергали широкую бензиновую фракцию при следующих условиях: давление – 2,5 МПа; температура – 420, 440 и 460 °С; объемная скорость подачи сырья – 10 ч⁻¹; объемное отношение водород/сырье – 1400.

Изменение температуры в слое катализатора в условиях испытания не превышало 3-5 °С, поэтому температурный режим можно считать близким к изотермическому. Полученные при испытаниях результаты представлены в табл. 4.14. По приведенному углеводородному составу рассчитаны глубина и селективность конверсии нафтеных углеводородов в ароматические. Результаты этих расчетов представлены в табл. 4.15.

Таблица 4.14

**Состав сырья и продуктов его превращения
в режиме конвертора нафтенов**

Компоненты	Сырье	Продукты			Теплоемкость, кал/моль·град	
		420 °С	440 °С	460 °С	25 °С	427 °С
н-С ₄	—	—	—	0,10	23,79	44,55
ЦП	0,23	0,10	0,09	0,17	19,84	48,01
изо-С ₅	0,09	0,03	0,04	0,12	28,39	55,19
н-С ₅	0,07	0,10	0,15	0,26	28,73	54,83
нафт. С ₆	6,15	4,71	3,91	3,24	25,40	60,87
изо-С ₆	3,97	3,88	3,49	4,54	34,46	65,70
н-С ₆	4,65	4,55	4,58	4,68	34,20	65,10
нафт. С ₇	15,23	11,99	10,92	8,24	32,27	72,23
изо-С ₇	6,96	6,21	7,79	7,56	39,67	75,38
н-С ₇	7,67	7,68	7,66	7,66	39,67	75,38
нафт. С ₈	15,67	10,37	8,37	6,28	36,90	83,20
изо-С ₈	7,89	9,01	9,86	10,23	45,14	85,66
н-С ₈	6,80	6,82	6,76	6,43	45,14	85,66
нафт. С ₉	6,44	4,62	3,20	2,09	44,03	100,27
изо-С ₉	4,35	5,08	4,69	5,43	50,80	96,36
н-С ₉	2,87	2,86	2,69	2,43	50,60	95,93
нафт. С ₁₀	1,06	0,82	0,52	0,42	49,50	103,60
изо-С ₁₀	1,19	1,22	0,83	1,20	56,28	106,80
н-С ₁₀	0,74	0,77	0,77	0,77	56,06	106,21
Ароматика:						
С ₆	0,78	1,92	2,25	2,30	19,52	41,75
С ₇	2,50	5,56	7,12	8,64	24,77	52,33
С ₈	3,39	8,03	9,84	11,28	31,85	61,76
С ₉	1,08	2,95	3,48	4,56	36,76	72,90
С ₁₀₊	0,28	0,72	0,99	1,27	41,85	82,91

Представленные в табл. 4.15 данные свидетельствуют о снижении селективности дегидрирования нафтенных углеводородов с повышением температуры процесса выше 420 °С. Селективность снижается за счет протекания реакций гидродециклизации нафтенных с образованием парафиновых углеводородов.

**Селективность ароматизации нафтенов в температурном
интервале 420-460 °С**

Показатели	Температура, °С		
	420	440	460
Содержание нафтенов, % масс.:			
в сырье	44,8	44,8	44,8
в продукте	32,6	27,0	20,4
Степень превращения нафтенов, %	26,9	39,3	54,2
Содержание ароматических углеводородов в продукте, % масс.:			
расчетное	11,4	16,6	22,4
фактическое	11,2	15,7	20,0
Селективность превращения нафтенов, %	98,2	94,2	89,5

Выполненные расчеты показывают, что конверсия нафтенов в адиабатическом реакторе должна вызвать снижение температуры по слою катализатора на 59, 51 и 39 °С при средней температуре в слое катализатора 460, 440 и 420 °С соответственно. При этом для средней температуры в слое 420 °С температура на входе в адиабатический реактор составит 440, а на выходе – 401 °С.

Таким образом, приведенные исследования на пилотной установке и расчеты на их основании показывают, что повышение температуры в конвертере циклогексанов свыше 420 °С приводит к снижению селективности ароматизации и поэтому нецелесообразно, расчетный перепад температуры в конвертере составит около 40 °С.

С учетом температурного поля рекомендуется конвертор циклогексанов в схеме установки поместить между теплообменниками и входом в конвекцию печи риформата. При этом как форконтактор перед основными реакторами риформинга он защищает катализа-

тор в случае ухудшения качества сырья. Кроме того, следует учитывать, что предварительное дегидрирование части нафтеновых углеводородов перераспределит тепловую нагрузку ступеней печи риформинга и, как следствие, профиль температуры на входе в реакторы. При этом несколько возрастает тепловая нагрузка для подогрева газосырьевой смеси первой ступени риформинга и снизится для подогрева сырья второй ступени.

Более детальное исследование предлагаемого способа в условиях, максимально приближенных к промышленным, выполнена на пилотной установке при переработке гидрогенизата в две ступени с моделированием конвертора на первой ступени и риформированием полученных продуктов при температуре процесса 490 °С. При этом в конверторе используется катализатор АП-64, в ступени риформинга – КР-108. Испытания проводили при давлении 2,5 МПа, объемной скорости 20 ч⁻¹ в конверторе нафтенов и 1,5 ч⁻¹ в риформинге, кратность циркуляции водород/сырье – 1000. Основные результаты представлены в табл. 4.16 и 4.17.

Таблица 4.16

Групповой углеводородный состав сырья и продуктов после реактора-форконтатора и последующего риформирования

Углеводороды, % масс.	Гидрогенизат	После дегидрирования при 420 °С	После риформирования при 490 °С	Конверсия нафтенов, % отн.	
				420 °С	490 °С
Ароматические	5,7	24,7	65,2		
Нафтеновые, в т.ч.	40,8	24,2	2,4	40,7	94,1
циклогексановые	23,2	5,2	0,1	77,6	99,6
циклопентановые	17,6	19,0	2,3	–	86,9
Парафиновые, в т.ч.:	53,3	51,4	31,1		
нормальные	24,7	23,5	8,7		
изопарафины	28,6	27,9	22,4		
Олефиновые	0,2	0,4	1,3		

Как и ожидалось, около 80 % нафтен циклогексанового строения конвертируются уже в дополнительной ступени, при этом содержание ароматических углеводородов увеличивается до 25 % масс. Далее риформированию подвергали частично превращенное сырье, что позволило процесс риформинга провести с большей глубиной. Так, остаточное содержание нафтен составило лишь 2,4 % масс., а октановое число риформата составило 87,7 (ММ).

Таблица 4.17

Характеристика продуктов превращения после конвертора циклогексановых углеводородов и после риформинга, полученного дегидрогенизата

Показатели	Продукты дегидрирования	Продукты риформинга
Плотность, кг /м ³	723	804
Фракционный состав, °С:		
н. к.	88	66
10 %	97	83
20 %	103	93
30 %	107	102
40 %	112	111
50 %	117	120
60 %	126	127
70 %	132	135
80 %	143	146
90 %	148	161
95 %	157	162
к. к.	178	189
Содержание сульфид., % мол.	22,2	68,4
Бромное число, г Br ₂ /100 г	0,5	1,8
Октановое число (ММ)		87,7

Были изучены зависимости материального баланса и качества продуктов процесса от режимов риформирования реального сырья Павлодарского НПЗ. Риформирование гидрогенизата проводили на типовой пилотной установке под давлением. Исследования проводились с учетом перевода риформинга на полиметаллический катализатор с одновременным снижением давления и увеличения октанового числа риформата.

Данные исследования в интервале получения катализата с октановым числом 80-87 (ММ) приведены в табл. 4.18.

Таблица 4.18

Зависимость материального баланса и качества продуктов риформинга от «жесткости» процесса при давлении 2,5 МПа

Показатели	1	2	3
Октановое число риформата:			
ММ	80,0	83,2	87,2
ИМ	90,4	94,0	96,2
Выход, % масс.:			
водород	2,00	2,09	2,37
метан	1,29	1,38	2,20
этан	2,25	2,54	2,63
пропан	3,96	4,38	4,47
изобутан	1,94	2,18	2,20
бутан	2,89	3,25	3,88
изопентан и вышекипящие	85,67	84,18	82,25
Содержание сульфидирующихся, % масс.	50,8	59,2	63,6
Бромное число, г Вг ₂ /100 г	0,5	0,7	1,3
Фракционный состав, °С:			
н. к.	60	60	62
10 %	82	83	88
50 %	112	115	121
90 %	156	155	156
к. к.	190	190	195

Изменение жесткости процесса в исследованном интервале (без изменения давления) приводит к увеличению выхода водорода с 2,0 до 2,4 % масс., существенному увеличению выхода жирных газов, с 8,8 до 10,6 % масс. Следует отметить, что при увеличении жесткости снижается выход стабильного риформата с 85,7 до 82,3 % масс., однако выработка «октано-тонн» при этом возрастает. Более чем в 2 раза возрастает бромное число риформата, но при этом абсолютное содержание олефинов незначительно и не ухудшает стабильность автомобильного бензина, полученного на основе риформата.

Существенное повышение выхода риформата может быть достигнуто при снижении давления. Так, выход риформата, полученного из сырья Павлодарского НПЗ, увеличивается примерно на 2 % масс. при снижении давления процесса с 2,5 до 1,5 МПа (табл. 4.19). Снижение давления приводит к росту октанового числа, выхода водорода и катализата, но при этом повышается содержание олефиновых углеводородов (бромное число риформата увеличивается с 0,7 до 2,9 г Br₂/100 г), что способствует снижению стабильности катализата.

Эксперименты, проведенные в широком интервале октановых чисел риформата, полученного из сырья Павлодарского НПЗ, позволили установить зависимость между октановыми числами по моторному и исследовательскому методам.

В очень мягком режиме (при октановом числе 60-70 (ММ)) превышение октановых чисел по исследовательскому методу составляет 7-8 пунктов, однако в области 82 пункта и выше разница повышается и составляет 10-11 пунктов.

На основе разработанных рекомендаций схема риформинга Павлодарского НПЗ была дооборудована дополнительным реактором-форконтатором, работающим в режиме предварительного дегидрирования циклогексановых углеводородов.

Таблица 4.19

**Изменение выхода продуктов риформинга и качества риформата
при снижении давления процесса**

Показатели	2,5 МПа	1,5 МПа
Выход. % масс.:		
водород	2,09	2,89
метан	1,38	1,39
этан	2,54	2,50
пропан	4,38	3,56
изобутан	2,18	1,62
бутан	3,25	2,24
изопентан и вышекипящие	84,18	85,80
Октановое число ММ	83,2	86,1
ИМ	94,0	96,4
Содержание сульфидирующих- ся, % масс.	59,2	58,0
Бромное число, г Br ₂ /100 г	0,7	2,9
Фракционный состав, °С:		
н. к.	60	65
10 %	83	92
50 %	115	121
90 %	155	163
к. к.	190	193

Анализовалась работа форконтатора на второй день после принятия сырья. При этом на установке получали катализат с октановым числом 75,3 (ММ). В табл. 4.20 приведены основные показатели работы установки, в табл. 4.21 – составы сырья и продуктов превращения.

Данные, приведенные в табл. 4.20, 4.21, показывают, что даже в «мягком» температурном режиме в форконтаторе за счет частичного дегидрирования циклогексановых углеводородов (5,1 % масс.) происходит прирост ароматических углеводородов на 6,9 % масс., следовательно, увеличивается октановое число на 2,5 пункта. Дальнейшие исследования в промышленных условиях показали, что в

первой половине цикла температура на входе в конвертор повышается незначительно и составляет 384-388 °С, а к концу цикла достигает 410-420 °С. С ростом температуры на входе в форконтатор конверсия нафтенов в нем увеличивается. Об этом, в первую очередь, свидетельствует перепад температуры, который к концу цикла возрастает с 6- 8 до 20 °С и более.

Таблица 4.20

Основные режимные параметры риформинга

Показатели	Значения
Загрузка сырья, м ³ /ч	168
Фракционный состав сырья, °С:	
н. к.	72
10 %	92
50 %	109
90 %	155
к. к.	172
Температура на входе в реакторы Р-1, Р-2, Р-3, °С	490
Перепад температуры, °С:	
Р-1	58
Р-2	25
Р-3	10
Концентрация водорода в ВСГ, % мол.	87

Таким образом, полученные результаты исследований на лабораторной и пилотной установках, а также промышленное использование форконтатора подтверждают эффективность предварительного дегидрирования гидрогенизата. Использование реактора-форконтатора с алюмоплатиновым катализатором марки АП-64 для предварительного дегидрирования циклогексанов позволяет также защитить катализатор КР-108 от проскоков серосодержащих соединений в случае попадания в сырье бензинов ловушечного или вторичного происхождения.

Таблица 4.21

**Анализ продуктов, отобранных на установке риформинга
Павлодарского НПЗ**

Показатели	Сырье	Дегидро- генизат	Катализат
Содержание углеводородов, % масс.:			
нафтеновые	44,4	39,3	13,1
ароматические	6,4	13,3	44,0
парафиновые	49,1	47,2	42,3
олефиновые	0,1	0,2	0,6
Конверсия нафтен в форкон- такторе, % отн.		23,1	100,0
Доля прироста ароматики в форконтаторе, % отн.		18,4	100,0
Октановое число (ММ)	49,5	52,0	75,3

**4.3. Получение высокооктанового компонента бензина
фракционированием катализата риформинга**

Жесткие экологические требования, предъявляемые к автомобильным бензинам, обусловили переход на производство неэтилированных бензинов с пониженным содержанием бензола [204-215]. Одним из основных процессов получения базовой основы для производства высокооктановых бензинов является каталитический риформинг бензиновых фракций. Поэтому содержание бензола в товарном бензине определяется в основном содержанием его в катализате риформинга, зависящим от состава сырья и условий проведения риформинга [1, 216, 217]. В катализате риформинга октановые числа по фракциям распределяются неравномерно. Высококипящие ароматизированные фракции имеют высокое октановое число, а легкие фракции риформата характеризуются невысоким окта-

новым числом и значительным содержанием бензола [171, 218]. В связи с этим актуальной является задача разработка экономичной технологии получения высокооктановой фракции бензина разделением катализата риформинга. Выделенные из катализата риформинга легкая и тяжелая фракции используются в качестве высокооктанового компонента для неэтилированных бензинов, а средняя низкооктановая фракция – для производства низкооктановых бензинов или ароматических углеводородов [172, 218-225]. По известным схемам для разделения риформата предлагается использовать две или три ректификационные колонны, следовательно, требуется довольно сложное оборудование и существенные энергозатраты.

Обычно установки риформинга включают только одну колонну стабилизации риформата, поэтому представляет интерес разработка технологии разделения риформата непосредственно в колонне стабилизации на две части – среднеоктановую и высокооктановую, содержащую меньше бензола. Это позволит обеспечить выпуск на основе высокооктановой части более качественного высокооктанового неэтилированного бензина даже на базе катализата риформинга мягкого режима, не используя дефицитные дорогостоящие компоненты без существенных капитальных и энергетических затрат.

Для разных условий работы НПЗ разработаны и исследованы несколько схем разделения риформата на высокооктановую и среднеоктановую части непосредственно в колонне стабилизации риформата. Это позволяет снизить капитальные затраты на монтаж дополнительной колонны и другого оборудования, а также энергозатраты на фракционирование. Для условий Павлодарского НПЗ по одной из схем (рис. 4.8) было предложено вывести низкооктановые легкие компоненты риформата боковым погонном из укрепляющей секции колонны стабилизации в кипятильник с паровым пространством, с возвратом паров из кипятильника в зону вывода бокового погона из колонны. При этом в качестве остатка с низа колонны

получается компонент для приготовления высокооктанового неэтилированного бензина с низким содержанием бензола, а с низа кипятильника при смешении с частью остатка колонны – компонент для приготовления среднеоктанового бензина.

Проводилось расчетное сравнение обычной (без вывода бокового погона) и новой (схема 1, рис. 4.8) схем ректификации риформата при следующих условиях. Сырье – нестабильный риформат в количестве 125 т/ч с температурой 80 °С подается на 17-ю (счет с низа) тарелку колонны стабилизации риформата К-202. Расход дистиллята колонны (газ и рефлюкс) при температуре в емкости орошения 30 °С равен 5,4 % на сырье. Часть остатка в количестве 18,4 % нагревается в печи и с температурой 214 °С возвращается в низ колонны в качестве горячей струи. В колонне установлено 40 двухсливных клапанных тарелок. Диаметр верхней части колонны (20 тарелок) – 2,2 м, а нижней – 3,2 м. Давление верха колонны – 1,0 МПа, низа – 1,03 МПа. Перепад давления в паровых трубопроводах – 0,02 МПа. Массо- и теплообменный КПД тарелок колонны принят равным 0,65, что соответствует КПД относительно теоретической тарелки 0,50.

В схеме 1 боковой погон выводится из укрепляющей секции с 21-й тарелки (счет с низа) колонны К-202 в кипятильник с паровым пространством с отпаркой в нем 6,4 % на сырье легких фракций и возвратом их под 21-ю тарелку колонны.

Расчетное сравнение (табл. 4.22) показало, что схема 1 позволяет получить 46,6 % масс. на сырье остатка с октановым числом 85,8 (ММ) вместо 78,8 по обычной схеме. Это дает возможность получать из него неэтилированный бензин АИ-91, а боковой погон, имеющий октановое число 72,2 (ММ), использовать в смеси с остатком для приготовления неэтилированного бензина А-76. При этом расход орошения снижается с 50,42 до 47,28 % на сырье. Несмотря на то, что в схеме 1 температура ввода сырья приня-

та ниже ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению с обычной схемой ($145\text{ }^{\circ}\text{C}$), температура низа в схеме 1 возрастает с 225 до $327\text{ }^{\circ}\text{C}$, что дает возможность нагреть сырье до более высокой температуры и за счет этого снизить тепловую нагрузку печи для нагрева горячей струи, которая в схеме 1 равна $486,9\text{ МДж/т сырь}$. Тепловая нагрузка конденсаторов-холодильников в схеме 1 по сравнению с обычной схемой снижается с 235 до $206,8\text{ МДж/т сырь}$, то есть на 12% , общий теплоподвод – с $697,8$ до $693,0\text{ МДж/т нефти}$, то есть на $0,7\%$. При этом содержание в дистилляте фракции $\text{C}_5 - \text{к. к.}$ увеличивается с $0,01$ до $0,17\%$ масс., но в дальнейшем дистиллят поступает вместе с головкой стабилизации прямогонного бензина на газофракционирующую установку, на которой выделяется газовый бензин. Тем более содержание его в дистилляте остается очень небольшим – $0,17\%$ масс., что значительно меньше, чем в головке стабилизации прямогонного бензина.

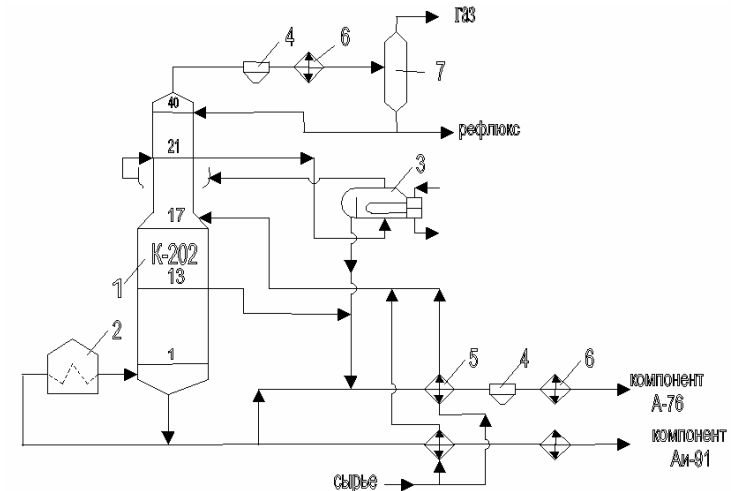


Рис. 4.8. Схема 1 разделения реформата: 1 – колонна; 2 – печь; 3 – кипятильник; 4 – воздушный холодильник; 5 – теплообменник; 6 – водяной холодильник; 7 – емкость орошения

Таблица 4.22

Основные показатели работы колонн

Показатели		Обыч. схема	Схема 1	Схема 2		Схема 3
				Вар.1	Вар.2	
Колонна К-1						
Расход, % на нефть	острого орошения	50,4	47,3	28,5	9,9	28,2
	боковых погоннов	—	48,0	64,0	72,0	64,0
	из укрепл. секции	—	48,0	—	—	24,0
	из отгон. секции	—	—	64,0	72,0	40,0
	остатка	94,8	46,6	30,6	22,6	30,6
Темпера- тура, °С	ввода сырья	145	80	80	80	80
	верха колонны	66	65	62	55	63
	вывода бокового погона	—	167	189	192	151* /202**
	низа колонны	225	237	238	242	241
Тепловая нагрузка, МДж/ 1 т сырья	теплообменников для нагрева сырья	329,9	173,6	173,6	173,6	173,6
	печи	367,9	486,1	428,5	341,2	406,6
	конденсаторов- холодильников	235,0	206,0	129,2	44,9	12,0
	кипятильника	—	33,4	—	—	22,7
	общий теплопод- вод	697,8	693,0	602,1	514,8	602,9
Содержа- ние фрак- ций, % масс.	изо-С ₅ — к.к. в дис- тиляте	0,01	0,17	0,01	0,11	0,24
	н.к.-С ₄ в боковом погоне	—	0,83	0,48	0,47	1,41* /0,22**
	параксилол — к.к. в боковом погоне	—	4,31	12,54	14,15	3,2*/ 15,13**
	н.к. — С ₄ в остатке	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00
	н.к. — 2,5-диметил- гексан в остатке	48,36	9,58	9,42	6,45	6,87
	бензола в остатке	5,90	0,60	0,81	0,49	0,47
Октановое число (ММ)	бокового погона	—	72,2	75,3	76,1	70,4*/ 76,0**
	остатка	78,8	85,8	85,3	86,4	86,2

* — в боковом погоне из укрепляющей секции;

** — в боковом погоне из отгонной секции.

В схеме 1 по сравнению с промышленной схемой содержание в остатке фракции н. к. – C_4 снижается с 0,64 до 0,001 % масс., бензола – с 5,9 до 0,6 % масс. То есть получаемый из остатка высокооктановый бензин будет более экологически чистым.

Для определения наиболее чувствительной тарелки с целью использования ее для регулировки качества бокового погона по содержанию легких компонентов был рассчитан вариант работы схемы 1 с повышением температуры в емкости орошения с 30 до 31 °С. При этом расход дистиллята увеличится с 5,39 до 5,47 % масс. на сырье. Соответственно расход бокового погона был снижен с 48 до 47,92 % масс. на сырье.

По итогам расчетного анализа построен график изменения разности температур потоков пара, уходящих с тарелок колонны, при расходах дистиллята 5,4 и 5,5 % и соответственно бокового погона – 48,0 и 47,9 % масс. на сырье колонны, который приведен на рис. 4.9 (кривая 1).

Из графика следует, что наиболее чувствительными оказались 30-32-е тарелки. Для более четкой регулировки содержания легких компонентов в боковом погоне и соответственно тяжелых компонентов в дистилляте на 31-й тарелке колонны необходимо установить термопару и поддерживать постоянную температуру за счет изменения расхода теплоносителя в кипятильник при постоянном расходе острого орошения.

Для определения наиболее чувствительной тарелки с целью использования ее для регулировки качества бокового погона по содержанию тяжелых компонентов был рассчитан вариант схемы 1 при расходе дистиллята 5,4 % на сырье и увеличении отбора бокового погона с 48,0 до 49,7 % на сырье. На основе расчета построен график изменения разности температур потоков пара, уходящих с тарелок колонны, который приведен на рис. 4.9 (кривая 2). Из графика следует, что наиболее чувствительными оказались 20-я и 21-я

тарелки (счет с низа). Для более четкой регулировки содержания тяжелых компонентов в боковом погоне и соответственно легких компонентов в остатке на 20-й или 21-й тарелке необходимо установить термопару и поддерживать постоянную температуру за счет изменения отбора бокового погона в кипятильнике при постоянном расходе и температуре нагрева и, соответственно, ввода в низ колонны горячей струи.

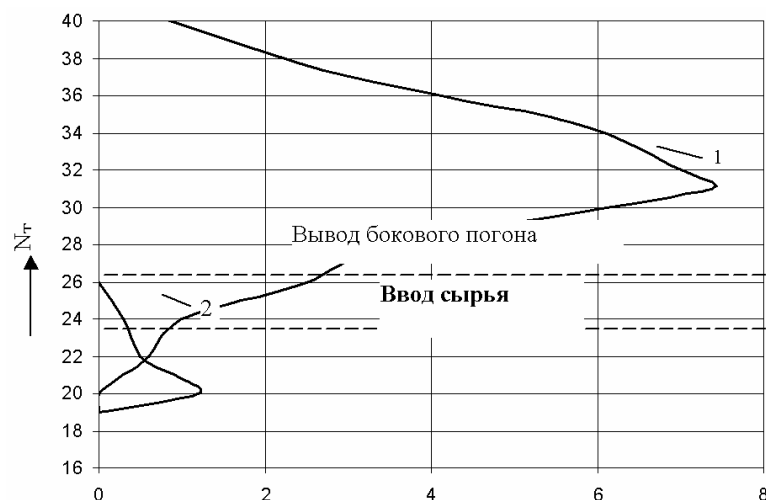


Рис. 4.9. Изменение разности температур потоков пара (ΔT), уходящих с тарелок (N_T) колонны. Расход: 1 – дистиллята 5,39 и 5,47; бокового погона – 48 и 47,2; 2 – дистиллята 5,39, бокового погона – 48 и 49,76 % масс. на сырье.

Находилась также оптимальная тарелка вывода бокового погона из колонны (рис. 4.10). Из рис. 4.10 следует, что оптимальной тарелкой вывода бокового погона из колонны является 21-я тарелка (счет с низа колонны). При выводе бокового погона с 18-й тарелки при не очень существенном уменьшении содержания фракции изо- C_5 – к. к. в дистилляте и н. к. C_4 в боковом погоне более сущест-

венно возрастает содержание фракции толуол – к. к. в боковом погоне, бензола – в остатке и фракции н. к. – 2,5-диметилгексан в остатке. При выводе бокового погона с 25-й или 29-й тарелок практически при неизменном содержании фракции толуол – к. к. в боковом погоне, н. к. – 2,5-диметилгексан в остатке и бензола в остатке уже более существенно возрастает содержание фракции изо- C_5 – к. к. в дистилляте и н. к. – C_4 в боковом погоне.

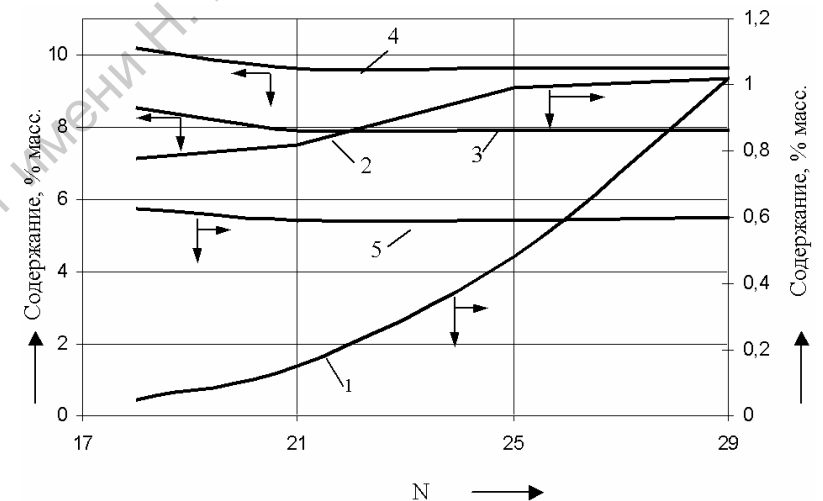


Рис. 4.10. Изменение содержания примесей в продуктах разделения в зависимости от тарелки вывода бокового погона из колонны (N). Содержание: 1 – изо- C_5 – к. к. в дистилляте; 2 – н. к. – C_4 в боковом погоне; 3 – толуол – к. к. в боковом погоне; 4 – н. к. – 2,5-диметилгексан в остатке; 5 – бензола в остатке

Для схемы 1 находился оптимальный расход паров, отпариваемых в кипятильнике (рис. 4.11).

Из рис. 4.11 следует, что оптимальным расходом паров из кипятильника следует считать около 6,4 % масс. на сырье колонны. Так, увеличение расхода паров с 3,2 до 6,4 % на сырье дает существен-

ное улучшение качества продуктов разделения. Дальнейшее увеличение с 6,4 до 9,6 % на сырье дает незначительное улучшение качества продуктов разделения.

В связи с тем, что вывод бокового погона из укрепляющей секции связан с необходимостью создания достаточного количества жидкостного потока в укрепляющей секции для обеспечения вывода необходимого, довольно большого количества, бокового погона и соответствующим увеличением энергозатрат, предполагается также другая схема вывода бокового погона [226, 227], а именно – из отгонной секции в жидкой фазе (схема 2, рис. 4.12). В этом случае даже без увеличения энергозатрат обеспечивается достаточное количество жидкости для вывода бокового погона за счет жидкой фазы сырья. Качество продуктов разделения, конечно, будет зависеть от теплоподвода и теплоотвода в колонне, а также от расхода и места вывода бокового погона из колонны.

Проводилось исследование изменения содержания примесей в продуктах разделения и октанового числа остатка в зависимости от теплоподвода в низ колонны при расходе бокового погона 64 % масс. на сырье и выводе его из отгонной секции с 11-й (рис. 4.13), 13-й (рис. 4.14) и 18-й (рис. 4.15) тарелок (счет с низа колонны).

Из рисунков следует, что во всех случаях во всем рассмотренном интервале изменения теплоподвода с горячей струей, с увеличением последнего, качество продуктов разделения и особенно октановое число остатка существенно повышаются.

Проводилось также исследование изменения содержания примесей в продуктах разделения и октанового числа остатка в зависимости от тарелки вывода бокового погона из отгонной секции колонны при расходе его 64 % масс. на сырье и теплоподвода с горячей струей 305,0 МДж, 347,8 МДж и 421,6 МДж/1 т сырья.

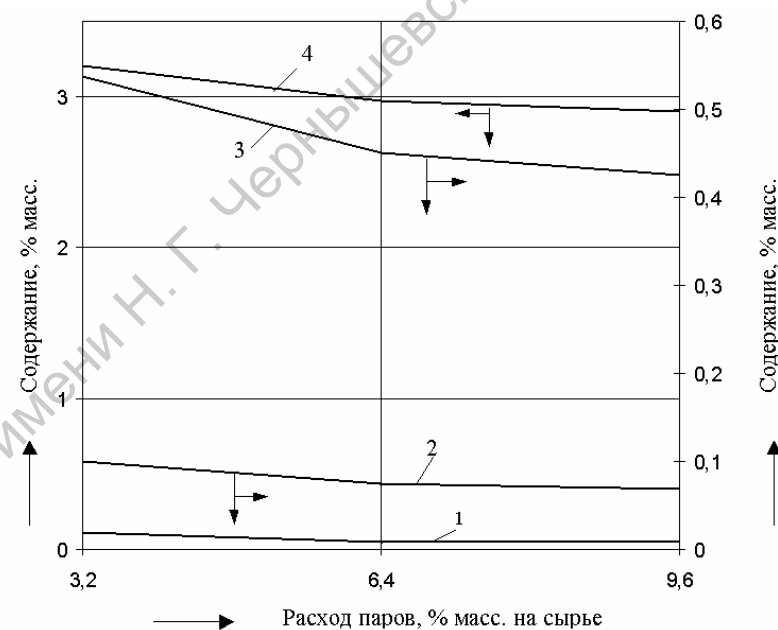


Рис. 4.11. Изменение содержания легких компонентов в боковом погоне и бензиновых фракций в дистилляте в зависимости от расхода паров, отпариваемых в кипятильнике из бокового погона. Содержание: 1 – C_2 в боковом погоне; 2 – C_3 в боковом погоне; 3 – ΣC_4 в боковом погоне; 4 – изо- C_5 и вышекипящие в дистилляте

Исследования показали, что при переходе от 11-й к 13-й тарелке качество дистиллята по содержанию тяжелых компонентов и бокового погона по содержанию легких компонентов ухудшается очень несущественно. В то же время существенно повышается октановое число остатка и качество его по содержанию легких компонентов и бензола. При переходе от 13-й к 18-й тарелке продолжает, но менее существенно, повышаться октановое число остатка и качество его по содержанию легких компонентов и бензола. Но зато очень суще-

ственно начинает ухудшаться качество дистиллята по содержанию тяжелых компонентов и бокового погона по содержанию легких компонентов. В связи с этим оптимальной тарелкой вывода бокового погона следует считать 13-ю тарелку (счет с низа колонны).

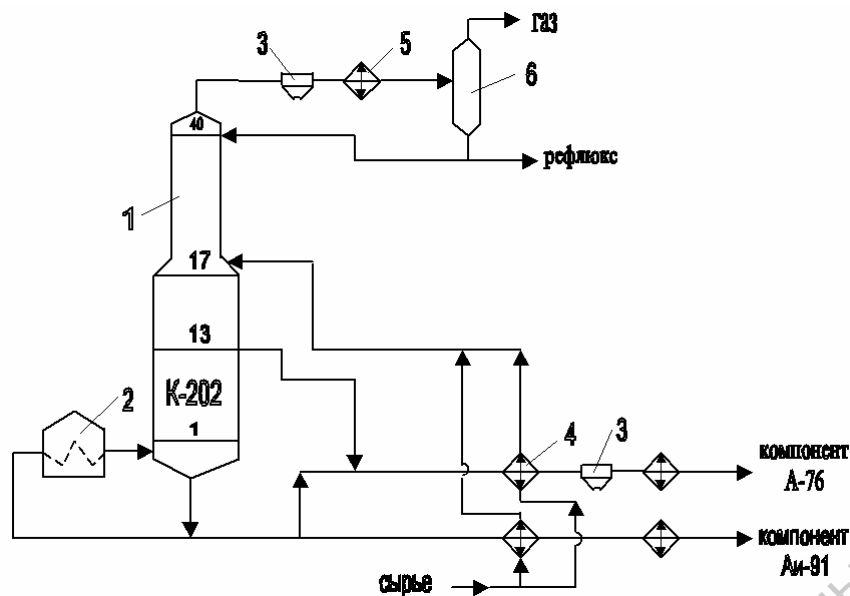


Рис. 4.12. Схема 2 разделения риформата: 1 – колонна; 2 – печь; 3 – воздушный холодильник; 4 – теплообменник; 5 – водяной холодильник; 6 – емкость орошения

Основные показатели одного из вариантов работы колонны К-202 с выводом 64 % масс. на сырье бокового погона с 13-й тарелки отгонной секции колонны (вариант 1 схемы 2) приведены в табл. 4.22. Из этих данных следует, что вариант 1 схемы 2 по сравнению со схемой 1 позволяет снизить тепловую нагрузку печи для нагрева горячей струи с 486,1 до 428,5 МДж /1 т сырья, то есть на 11,9 %, конденсаторов-холодильников – с 206,8 до 129,2 МДж, то

есть на 37,5 %. При этом даже без использования кипятильника содержание в дистилляте фракции изо-С₅ – к. к. снижается с 0,17 до 0,01 % масс., в боковом погоне фракции н. к. – С₃ – с 0,12 до 0,01 % масс., н. к. – С₄ – с 0,83 до 0,48 % масс. Однако расход высокооктанового компонента (остатка) снижается с 46,6 до 30,6 % масс. на сырье, то есть в 1,5 раза. Октановое число его немного уменьшается – с 85,8 до 85,3 (ММ), а содержание бензола в остатке увеличивается с 0,60 до 0,81 % масс.

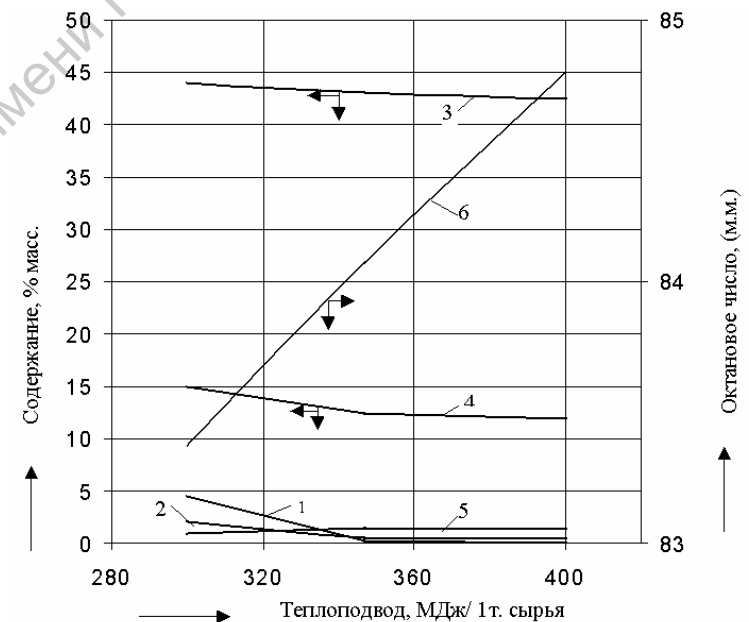


Рис. 4.13. Изменение содержания примесей в продуктах разделения и октанового числа остатка в зависимости от теплоподвода в низ колонны при выводе 64 % на сырье бокового погона с 11-й тарелки отгонной секции колонны. Содержание: 1 – изо-С₅ – к. к. в дистилляте; 2 – н. к. – С₄ в боковом погоне; 3 – толуол – к. к. в боковом погоне; 4 – н. к. – 2,5-диметилгексан в остатке; 5 – бензола в остатке

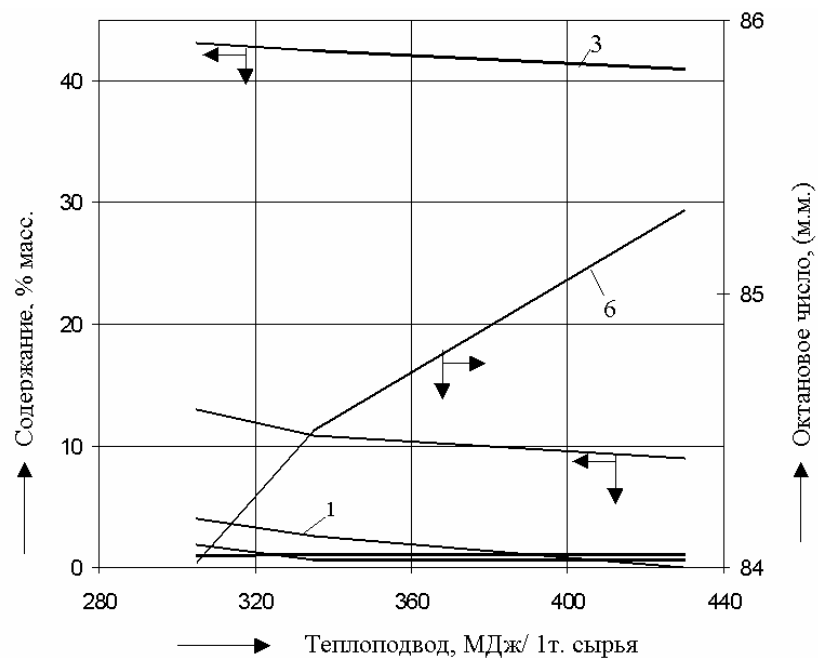


Рис. 4.14. Изменение содержания примесей в продуктах разделения и октанового числа остатка в зависимости от теплоподвода в низ колонны при выводе 64 % на сырье бокового погона с 13-й тарелки отгонной секции колонны. Содержание: 1 – изо- C_5 – к. к. в дистилляте; 2 – н. к. – C_4 в боковом погоне; 3 – толуол – к. к. в боковом погоне; 4 – н. к. – 2,5-диметилгексан в остатке; 5 – бензола в остатке; 6 – октановое число

Было исследовано также изменение содержания примесей в продуктах разделения, октанового числа и расхода остатка в зависимости от расхода бокового погона при выводе его из отгонной секции с 13-й тарелки колонны при теплоподводе 348 МДж/1 т сырья.

Расчеты показывают, что увеличение отбора бокового погона приводит практически к линейному уменьшению содержания примесей в боковом погоне и остатке и расхода последнего. Однако

при увеличении расхода бокового погона с 64 до 72 % масс. на сырье очень резко уменьшается содержание фракции изо-C_5 – к. к. в дистилляте, а при дальнейшем увеличении расхода бокового погона практически не меняется. В связи с этим оптимальным расходом бокового погона, выводимого из отгонной секции, следует считать 72 % масс. на сырье.

Основные режимные параметры такого варианта работы колонны (вариант 2 схемы 2) приведены в табл. 4.22.

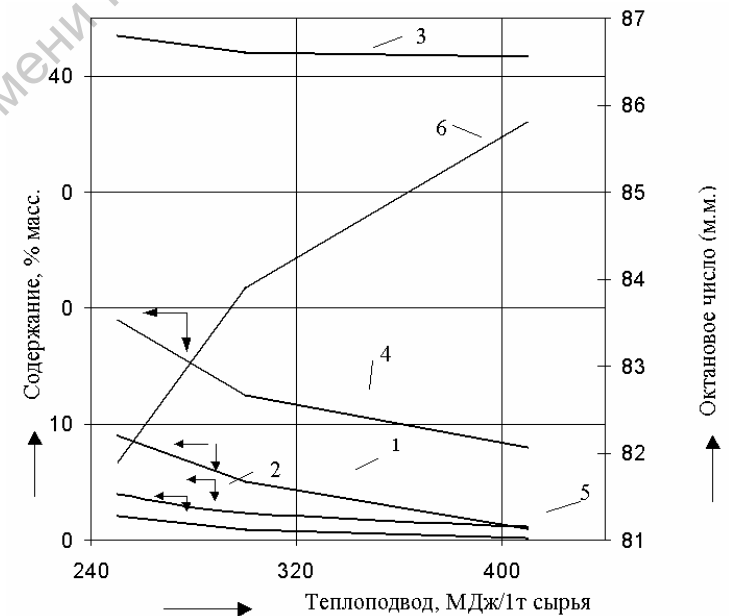


Рис. 4.15. Изменение содержания примесей в продуктах разделения и октанового числа остатка в зависимости от теплоснабжения в низ колонны при выводе 64 % на сырье бокового погона с 18-й тарелки отгонной секции колонны. Содержание: 1 – изо-C_5 – к. к. в дистилляте; 2 – н. к. – C_4 в боковом погоне; 3 – толуол – к. к. в боковом погоне; 4 – н. к. – 2,5-диметилгексан в остатке; 5 – бензола в остатке

Как видно из представленных данных, вариант 2 схемы 2 с выводом бокового погона из отгонной секции по сравнению со схемой 1 с выводом бокового погона из укрепляющей секции позволяет снизить тепловую нагрузку печи для нагрева горячей струи с 486,1 до 341,2 МДж/1 т сырья, то есть в 1,4 раза, а по сравнению с обычной схемой – с 367,9 до 341,2 МДж/1 т сырья, то есть на 7,3 %. Общий теплоподвод по сравнению со схемой 1 снижается с 693,0 до 514,8 МДж/1 т сырья, то есть в 1,35 раза, с обычной схемой – с 697,8 до 514,8 МДж/1 т сырья, то есть в 1,36 раза. Тепловая нагрузка конденсаторов-холодильников в варианте 2 схемы 2 по сравнению со схемой 1 снижается с 206,8 до 44,9 МДж/1 т сырья, то есть в 4,6 раза, по сравнению с обычной схемой – с 235 до 44,9 МДж/1 т сырья, то есть в 5,2 раза. При этом по сравнению со схемой 1 содержание в дистилляте фракции изо-С₅ – к. к. снижается с 0,17 до 0,11 % масс., в боковом погоне фракции н. к. – С₃ – с 0,12 до 0,02 % масс., фракции н. к. – С₄ – с 0,83 до 0,47 % масс., в остатке фракции н. к. – 2,5-диметилгексан – с 9,58 до 6,45 % масс., бензола – с 0,60 до 0,49 % масс. Октановое число остатка по моторному методу повышается с 85,8 до 86,4. Однако расход его снижается с 46,6 до 22,6 % масс. на сырье. В то же время октановое число бокового погона повышается с 72,2 до 76,1 (ММ). Это говорит о том, что в схеме 1 невозможно использовать все 46,6 % масс. на сырье остатка в качестве компонента высокооктанового неэтилированного бензина, так как при этом из бокового погона не получается автобензин А-76. Поэтому в схеме 1, как и в варианте 2 схемы 2, можно получать только около 22,6 % масс. на сырье колонны высокооктанового компонента, а 24 % масс. на сырье остатка смешивать с боковым погонном для увеличения его октанового числа с 72,2 до 76 (ММ). Итак, в случае, когда нет запаса по октановому числу компонентов бензинов, более экономичным является вывод бокового погона из отгонной секции по сравнению с выводом его из укрепляющей сек-

ции, так как это позволяет существенно снизить энергозатраты (тепловую нагрузку печи для нагрева горячей струи и конденсаторов-холодильников) и отказаться от использования кипятильника для отпарки легких фракций из бокового погона.

Для схемы 1 было исследовано влияние увеличения количества контактных устройств, используемых для разделения, на эффективность работы блока стабилизации. При этом КПД тарелок был увеличен в 2 раза, что равносильно увеличению числа клапанных тарелок в колонне с 40 до 80 за счет добавления к ней новой колонны с 40 клапанными тарелками. Нами предполагалось использование существующей колонны с 40 тарелками с добавлением между тарелками в местах слива жидкости с тарелок перекрестноточных насадочных контактных устройств [227]. При этом боковой погон выводится из укрепляющей секции с 30-й тарелки (счет с низа) колонны.

Расчетный анализ показал, что существенное увеличение числа контактных устройств (в 2 раза) не приводит к столь же существенному улучшению четкости разделения. Содержание в дистилляте фракции изо-C_5 – к. к. снижается с 0,17 до 0,05 % масс., однако при этом содержание фракции н. к. – C_3 в боковом погоне увеличивается с 0,12 до 0,15 % масс., н. к. – C_4 – с 0,83 до 0,85 % масс. Содержание фракции n -ксилол – к. к. в боковом погоне снижается с 4,31 до 3,83 % масс. Октановое число остатка увеличивается с 85,8 до 86,5 (ММ), в то же время октановое число бокового погона уменьшается с 72,2 до 70,7 (ММ), что потребует вовлечения больше остатка для доведения октанового числа до 76 (ММ). Единственно сильно снижается содержание бензола в остатке – с 0,6 до 0,03 % масс.

Преимуществом вывода бокового погона из укрепляющей секции является возможность получения большего количества высокооктанового компонента (остатка колонны) с заданным октановым

числом, если боковой погон годится для вовлечения его в среднеоктановый бензин А-76. Преимуществом вывода бокового погона из отгонной секции является возможность значительного снижения энергозатрат. Однако при этом получается существенно меньше высокооктанового компонента (остатка колонны) с заданным октановым числом. В то же время и при выводе бокового погона из отгонной секции имеется некоторое количество жидкости на тарелках укрепляющей секции, часть которой можно было бы вывести в качестве бокового погона из укрепляющей секции и тем самым увеличить расход высокооктанового компонента без увеличения энергозатрат. В связи с этим рекомендуется выводить часть бокового погона из укрепляющей секции (с 21-й тарелки, счет с низа колонны), а остальное количество – из отгонной секции (с 13-й тарелки). При этом сырье подается на 17-ю тарелку (счет с низа) колонны (схема 3).

Для такой схемы было исследовано изменение содержания примесей в продуктах разделения и октанового числа остатка в зависимости от теплоподвода в низ колонны при суммарном выводе 64 % масс. на сырье боковых погонных из укрепляющей и отгонной секций.

Установлено, что увеличение теплоподвода приводит к довольно существенному снижению содержания легких фракций в остатке и повышению его октанового числа во всем рассмотренном интервале увеличения теплоподвода. Качество остальных продуктов разделения более существенно улучшается при увеличении теплоподвода с 336 до 372 МДж/1 т сырья. Дальнейшее увеличение теплоподвода ведет не к столь существенному улучшению качества продуктов разделения.

Основные показатели одного из вариантов работы колонны по схеме 3 приведены в табл. 4.23.

Итоги расчета показывают, что схема 3 по сравнению со схемой 2 (вариант 1) с отбором бокового погона только из отгонной секции практически при одинаковом расходе высокооктанового компонента (остатка колонны) позволяет снизить тепловую нагрузку печи для нагрева горячей струи с 428,5 до 406,6 МДж/1 т сырья, то есть на 5,1 %, и увеличить октановое число остатка с 85,3 до 86,2 (ММ). При этом получается два среднеоктановых компонента: более легкий, выводимый из укрепляющей секции в количестве 24 % на сырье, с октановым числом 70,4 (ММ) и более тяжелый, выводимый из отгонной секции в количестве 40 % на сырье, с октановым числом 76,0, что может облегчить процесс приготовления товарных бензинов. По другому варианту работы колонны по схеме 3 с увеличением теплоподвода с горячей струей до 485,2 МДж/1 т сырья и суммарного отбора боковых погон до 72 % на сырье удалось получить 48 % на сырье легкого бокового погона с октановым числом 72,7 и 24 % тяжелого бокового погона с октановым числом 81,5 (ММ). При этом получается 22,6 % на сырье остатка с октановым числом 87,8 (ММ).

Таким образом, наиболее гибкой является схема 3 с отбором бокового погона одновременно из укрепляющей и отгонной секций. При работе по этой схеме можно вывести боковой погон только из укрепляющей или из отгонной секции, или одновременно из укрепляющей и отгонной секций. Последний вариант является наиболее экономичным.

Далее исследования проводились для других условий работы установки риформинга. Эта установка характеризуется более высокой эффективностью работы блока риформинга. При этом октановое число катализата составляет 91,2 против 78,8 (ММ) для установки риформинга Павлодарского НПЗ.

Проводилось расчетное сравнение схемы 1 с выводом бокового погона из укрепляющей секции колонны, схемы 2 разделения риформата, в которой в качестве дистиллята первой колонны получается головка стабилизации, в качестве дистиллята второй колонны легкая среднеоктановая часть риформата, а в качестве остатка – тяжелая высокооктановая часть риформата и схемы 3 с частично связанными потоками (рис. 4.16).

Сырье – нестабильный риформат – в количестве 115 т/ч с температурой 110 °С подается на 17-ю (счет с низа колонны) тарелку колонны стабилизации. Пары с верха колонны поступают в конденсаторы-холодильники, конденсируются, конденсат охлаждается до 40 °С и направляется в емкость орошения. С верха емкости выводится газ. Конденсат с низа емкости орошения возвращается наверх колонны в качестве острого орошения, часть его выводится в виде головки стабилизации. В качестве остатка колонны выводится риформат. Часть остатка нагревается в печи и возвращается в низ колонны в качестве горячей струи.

В варианте 1 схемы 1 в колонне установлено 40 двухсливных клапанных тарелок. Диаметр верхней части колонны (20 тарелок) – 2,2 м, нижней – 3,2 м. Давление верха колонны – 1,2 МПа, низа – 1,28 МПа. Перепад давления в паровых трубопроводах – 0,02 МПа. Массо- и теплообменный КПД тарелок колонны принят равным 0,65, что соответствует КПД относительно теоретической тарелки 0,5. Расход газа из емкости орошения колонны составил 3,2; головки стабилизации – 4,8; среднеоктановой фракции – 27,8; высокооктановой фракции риформата – 64,2 % масс. на сырье колонны. Температура в емкости орошения – 40 °С.

В варианте 2 (схема 1) в колонне принято 100 двухсливных клапанных тарелок. Сырье подается на 42-ю тарелку (счет с низа) колонны, боковой погон выводится с 85-й тарелки (счет с низа) колонны.

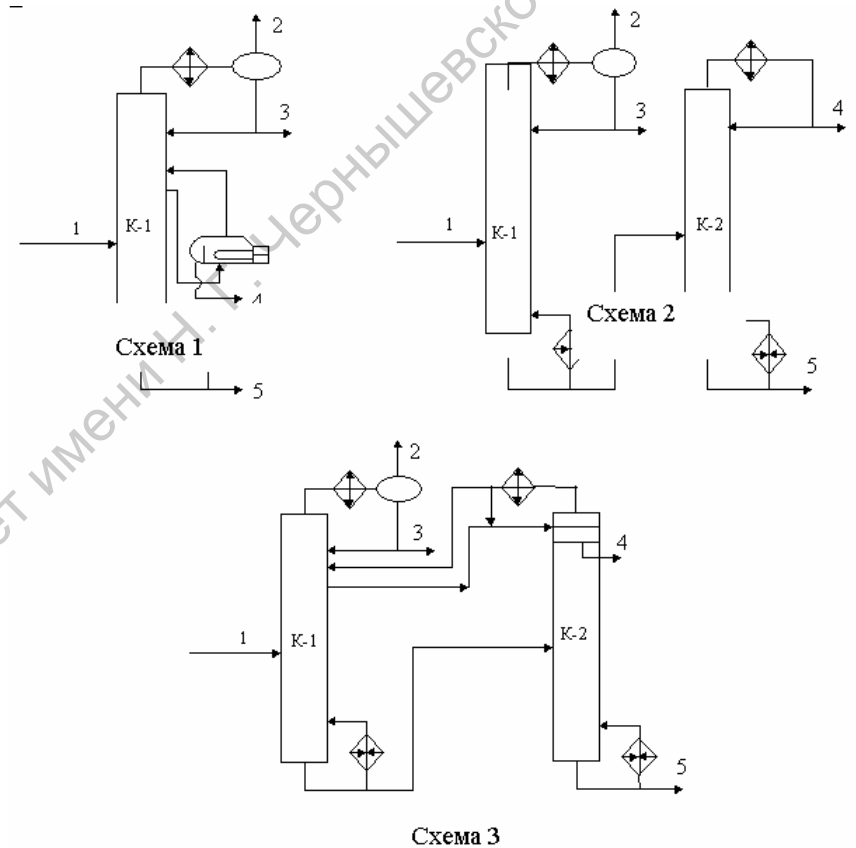


Рис. 4.16. Схемы разделения риформата: 1 – сырье; 2 – газ; 3 – головка стабилизации; 4 – среднеоктановая фракция; 5 – высокооктановая фракция

В первой колонне схемы 2 принято 40, во второй – 60 тарелок. Остаток с низа колонны подается на 42-ю тарелку (счет с низа) второй колонны.

Схема 3 отличается от схемы 2 выводом с 25-й (счет с низа) тарелки первой колонны бокового погона, с подачей его наверх второй колонны и возвратом дистиллята второй колонны на тарелку

вывода бокового погона из первой колонны, а также выводом среднеоктановой фракции со второй (счет с верха) тарелки второй колонны.

Для схемы 1 (вариант 1) находилась оптимальная тарелка вывода бокового погона из колонны (рис. 4.17). Из рис. 4.17 следует, что оптимальной тарелкой вывода бокового погона является 25-я тарелка (счет с низа) колонны. При выводе бокового погона с выше-расположенных тарелок наблюдается резкий рост содержания бензиновых фракций в головке стабилизации и газов в боковом погоне при небольшом уменьшении содержания в последнем тяжелых фракций (толуол и вышекипящих) и в остатке легких фракций. При выводе бокового погона с нижерасположенных тарелок наблюдается уже более существенный рост содержания легких фракций в остатке и тяжелых фракций в боковом погоне.

Находится также оптимальный расход паров легких фракций, отпариваемых в кипятильнике из бокового погона (рис. 4.18).

Из рис. 4.18 следует, что увеличение расхода паров, отпариваемых из бокового погона в кипятильнике, выше 17,4 % масс. приводит к небольшому улучшению качества продуктов разделения. Поэтому оптимальным расходом паров из кипятильника следует считать 8,7-17,4 % масс. на сырье.

Для схемы 1 (вариант 1) также было исследовано влияние величины отбора бокового погона на качество продуктов разделения (рис. 4.19).

Из рис. 4.19 следует, что с увеличением отбора бокового погона с 19,1 до 32,2 % масс. на сырье содержание в остатке бензола снижается с 3,41 до 0,5 % масс., углеводородов н.к. – 1,1,3-триметилциклопентан – с 13,45 до 4,87 % масс. Однако содержание в боковом погоне углеводородов толуол – к. к. увеличивается с 2,83 до 20,81 % масс. Поэтому расход бокового погона может быть выбран в зависимости от необходимого качества бокового погона и остатка.

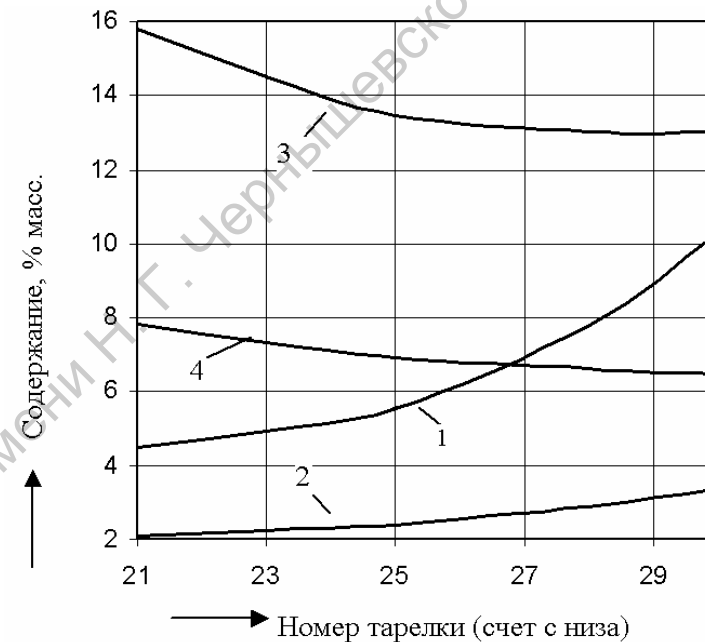


Рис. 4.17. Зависимость содержания различных углеводородов в продуктах разделения от места вывода бокового погона из колонны при постоянной величине его отбора, равной 27,83 % на сырье. Содержание: 1 – изо-С₅ и вышекип. в головке стабилизации; 2 – до n-С₄ (вкл.) в боковом погоне; 3 – толуол и вышекип. в боковом погоне; 4 – до 1,1,3-триметилциклопентана (вкл.) в остатке

Для определения положения наиболее чувствительной тарелки в схеме 1 (вариант 1) с целью использования ее для регулировки качества бокового погона по содержанию тяжелых компонентов и остатка по содержанию легких компонентов были использованы данные расчета работы колонны при отборах бокового погона 23,5 и 27,8 % масс. на сырье. На основе этих данных построен график изменения разности температур ΔT потоков пара, уходящих с тарел-

лок колонны (рис. 4.20). Из графика следует, что наиболее чувствительными оказались 23-25-е тарелки (счет с низа колонны). Для более четкой регулировки режима работы колонны по содержанию тяжелых компонентов в боковом погоне и соответственно легких компонентов в остатке на одной из этих тарелок необходимо установить термопару и поддерживать постоянную температуру за счет изменения отбора бокового погона при постоянном расходе и температуре нагрева и, соответственно, ввода в низ колонны горячей струи.

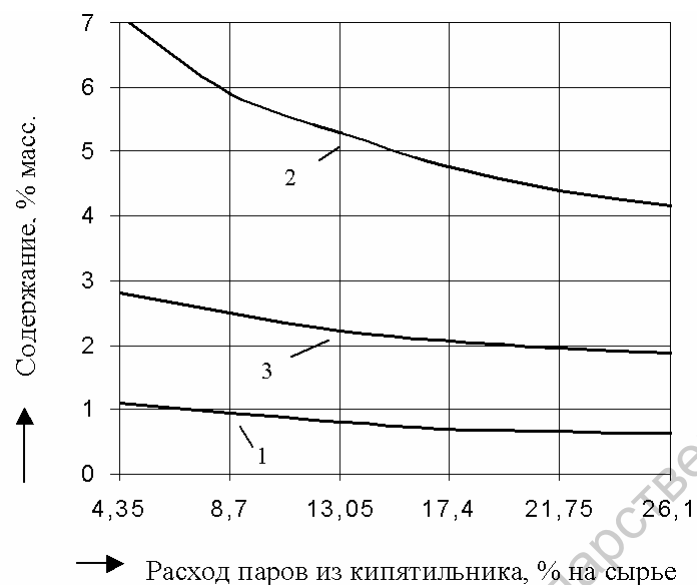


Рис. 4.18. Влияние отпарки низкокипящих углеводородов из бокового погона колонны на содержание различных углеводородов в продуктах разделения (при постоянном отборе бокового погона 27,83 % на сырье). Содержание углеводородов: 1 – изо- C_5 и вышекип. в газе; 2 – изо- C_5 и вышекип. в рефлюксе; 3 – до $n-C_4$ (вкл.) в боковом погоне

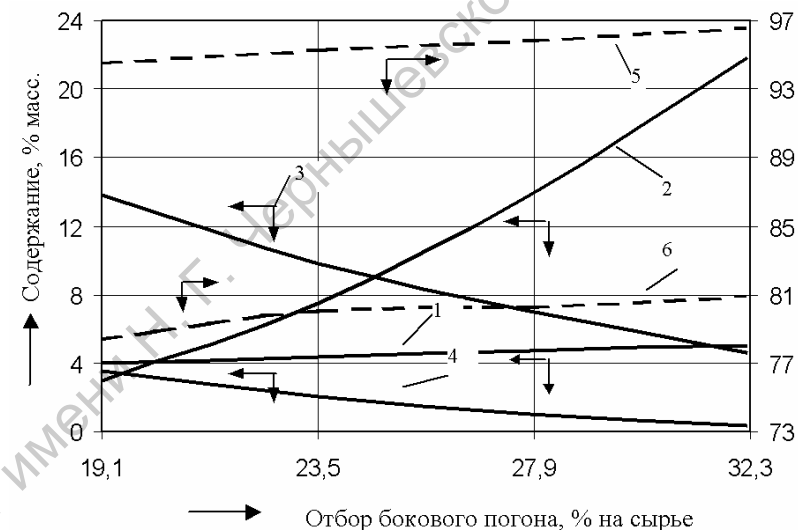


Рис. 4.19. Влияние отбора бокового погона на качество продуктов разделения. Содержание углеводородов: 1 – изо-C₅ и вышекип. в рефлюксе; 2 – толуол и вышекип. в боковом погонае; 3 – до 1,1,3-триметилциклопентана (вкл.) в остатке; 4 – бензола в остатке. Октановое число: 5 – бокового погона; 6 – остатка

Вариант 1 схемы 1 был рассчитан при числе тарелок в системе разделения 40, что соответствует числу тарелок в промышленной колонне. Вариант 2 схемы 1 и схемы 2 и 3 были рассчитаны при числе тарелок в системе разделения в 2,5 раза больше (100). В схемах 2 и 3 во второй колонне принято 60 тарелок.

Для схемы 2 было исследовано влияние тепловой нагрузки печи для нагрева горячей струи второй колонны на качество продуктов разделения (рис. 4.21). Из рис. 4.21 следует, что увеличение тепловой нагрузки печи до 277,6 МДж /1 т сырья приводит к существенному снижению содержания примесей в продуктах разделения. Дальнейшее увеличение тепловой нагрузки печи ведет к небольшому снижению содержания примесей в продуктах разделения.

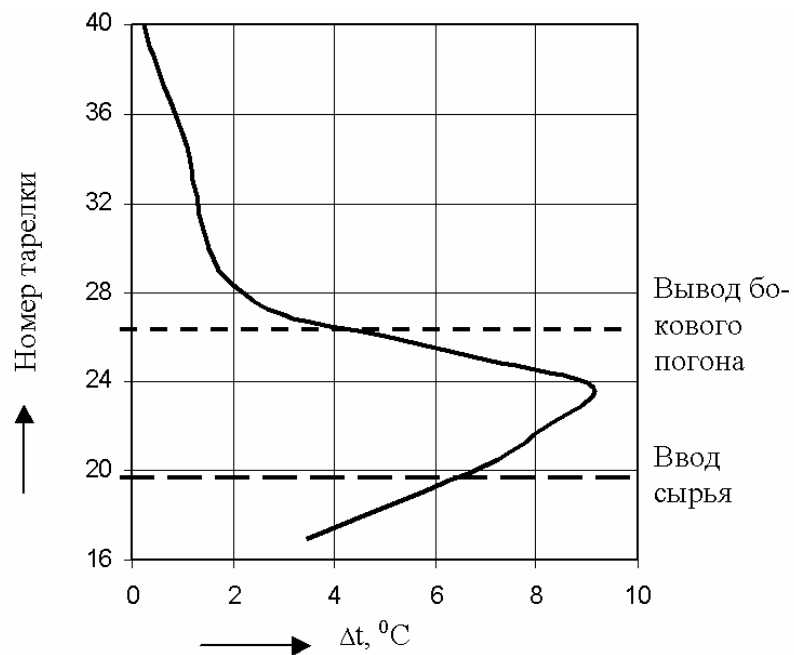


Рис. 4.20. Изменение градиента температуры на тарелках укрепляющей секции колонны при изменении отбора бокового погона (23,5 и 27,8 % на сырье)

Следует отметить, что схемы 1 (вариант 1), 2 и 3 были рассчитаны при одинаковой температуре ввода сырья 110 °С. Однако температура остатка (высокооктановой фракции), которым в основном греется сырье в схеме 1 (вариант 1) составляет 255, а в схемах 2 и 3 – только 180 °С. Поэтому в схеме 1 (вариант 2), в которой температура остатка повысилась до 263 °С, температура ввода сырья увеличена до 162 °С (табл. 4.23).

Из табл. 4.23 следует, что в схемах 1 увеличение числа тарелок в 2,5 раза, переход от варианта 1 к варианту 2, не дает пропорционального улучшения качества продуктов разделения, особенно по

основному показателю – октановому числу остатка. Оно увеличилось с 95,6 до 97,8 (ММ). При этом теплоотвод в конденсаторах-холодильниках увеличился с 269,6 до 415,4 МДж /1 т сырья, то есть в 1,54 раза, а теплоподвод на 2,3 %. Если в варианте 1 схемы 1 принять температуру ввода сырья 162 °С, как в варианте 2, вместо 110 °С, что приведет к увеличению суммарного теплоотвода, то показатели качества еще более сблизятся. Аналогичные выводы можно сделать и при сравнении схемы 1 (вариант 1) со схемой 2, в которой не только увеличено число тарелок в 2,5 раза, но и используются 2 колонны вместо одной, как в варианте 1 схемы 1. В ней тепловая нагрузка печи для нагрева горячей струи колонны увеличивается с 463,5 до 537,1 МДж/1 т сырья, то есть на 15,9 %, суммарный теплоотвод с 269,6 до 479,1 МДж/1 т сырья, то есть в 1,78 раза, температура остатка снижается с 255 до 180 °С. Сравнение схемы 1 (вариант 1) с выводом бокового погона и разделением риформата в одной колонне с 40 тарелками со схемой 3 (рис. 4.16) с частично связанными потоками и разделением риформата в двух колоннах с общим числом тарелок 100 (табл. 4.23) показывает, что схема 3 по качеству продуктов разделения и энергозатратам в основном уступает схеме 1 (вариант 1). Тепловая нагрузка печи для нагрева горячей струи колонн возрастает с 463,5 до 537,4 МДж /1 т сырья, то есть на 16 %, суммарный теплоотвод – с 269,6 до 449,6 МДж/1 т сырья, то есть в 1,67 раза. Температура остатка, используемого для нагрева сырья, снижается с 255 до 180 °С. Это говорит о том, что в варианте 1 схемы 1 сырье можно нагреть до более высокой температуры и за счет этого либо снизить энергозатраты, либо повысить качество продуктов разделения. При этом в схеме 3 по сравнению со схемой 1 (вариант 1) содержание фракции изо-С₅ – к. к. в головке стабилизации возрастает с 4,69 до 4,97 % масс., н. к. – С₄ в среднеоктановой фракции снижается с 2,06 до 2,32 % масс. Ухудшается также основной показатель. Октановое

число высокооктановой фракции снижается с 95,6 до 94,4 (ММ). Однако содержание фракции толуол – к. к. в среднеоктановой фракции снижается с 13,75 до 3,52 % масс., н. к. – 1,1,3-триметилциклопентан в высокооктановой фракции – с 6,87 до 2,43 % масс., но эти показатели не играют роли при разделении риформата. Другой основной показатель – содержание бензола в высокооктановой фракции – снижается с 0,9 до 0,04 % масс.

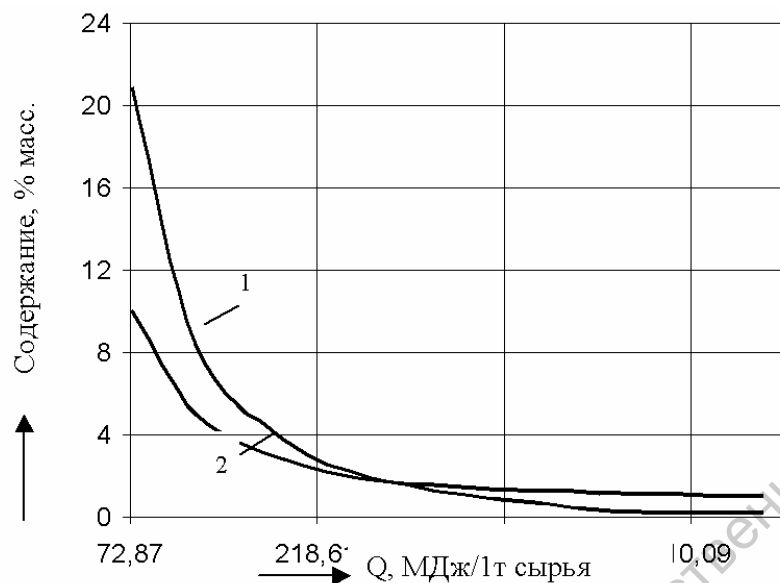


Рис. 4.21. Влияние тепловой нагрузки печи для нагрева горячей струи колонны разделения риформата на качество продуктов разделения. Содержание углеводородов: 1 – толуол и вышекип. в дистилляте; 2 – 1,1,3-триметилциклопентан (вкл.) в остатке

При одинаковом числе тарелок в системе разделения 100 (вариант 2 схемы 1, схемы 2 и 3), приблизительно при одинаковых энергозатратах на разделения схема 1 по сравнению со схемами 2 и 3

позволяет улучшить качество продуктов разделения. В схемах 2 и 3 по сравнению со схемой 1 содержание фракции изо- C_5 – к. к. в головке стабилизации возрастает с 2,76 до 11,85 и 4,97 %, н. к. – C_4 в среднеоктановой фракции – с 1,57 до 3,54 и 2,32 %, толуол – к. к. в среднеоктановой фракции – с 1,75 до 1,78 и 3,52 %, н. к. – 1,1,3-триметилциклопентан в высокооктановой фракции – с 1,74 до 1,75 и 2,43 %, бензола в этой же фракции – с 0,001 до 0,01 и 0,04 % масс., октановое число высокооктановой фракции снижается с 97,8 до 97,7 и 94,4 (ММ) соответственно. Наихудшей оказалась схема 3 со связанными материальными и тепловыми потоками. Это обусловлено малым теплоподводом в первую колонну, в связи с небольшим отбором дистиллята в этой колонне. Приблизительно при одинаковом качестве продуктов разделения в схеме 3 по сравнению со схемой 1 необходимо увеличить теплоподвод в систему разделения в 1,5 раза, теплоотвод из системы разделения – в 1,8 раза. Кроме того, схема 1 по сравнению со схемами 2 и 3 позволяет уменьшить диаметр колонны или части колонны с 60 тарелками в 1,4 раза, правда, в схеме 1 она будет работать при давлении 1,3 МПа по сравнению с 0,3 МПа в схемах 2 и 3.

Таким образом, осуществлена оптимизация схем разделения риформата с октановым числом около 80 (ММ) с выводом боковыми погонями среднеоктановых фракций из укрепляющей и отгонной секций. Показано, что наиболее экономичной и гибкой является схема с выводом боковыми погонями среднеоктановых фракций одновременно из укрепляющей и отгонной секций. Схема с выводом боковым погонем среднеоктановой фракции из укрепляющей секции оказалась менее экономичной, чем из отгонной секции.

На примере разделения риформата с октановым числом около 90 показано, что схема с выводом боковым погонем среднеоктановых фракций из укрепляющей секции оказалась более экономичной, чем схема разделения в двух колоннах с последовательным

отбором в качестве дистиллята первой колонны головки стабилизации, второй колонны – среднеоктановых фракций, а последняя оказалась более экономичной, чем система с частично связанными потоками. Установлено, что увеличение числа тарелок в системе разделения с 40 до 100, или с 20 до 50 теоретических тарелок, не дает существенного пропорционального улучшения качества продуктов разделения.

Таблица 4.23

Основные показатели работы колонн

Показатели		Схема 1		Схема 2	Схема 3
		Вар.1	Вар.2		
Расход, % на сы- рье	бокового погона пер- вой колонны во вторую	–	–	–	13,0
	дистиллята второй ко- лонны в первую	–	–	–	4,4
	горячей струи первой колонны	247,8	260,9	200,0	204,4
	горячей струи второй колонны	–	–	87,0	173,9
	суммарный расход го- рячей струи	247,8	260,9	287,0	378,3
	орошения первой ко- лонны	56,9	90,4	5,4	13,0
	орошения второй ко- лонны	–	–	62,8	93,9
	суммарный расход орошения	56,9	90,4	68,2	106,9
Темпера- тура, °C	ввода сырья	110	162	110	110
	верха первой колонны	71	70	68	68
	верха второй колонны	–	–	109	63
	низа первой колонны	255	263	206	229
	низа второй колонны	–	–	180	180

Продолжение табл. 4.23

Тепловая нагрузка, МДж на 1 т сырья	конденсаторов-холодильников первой колонны	269,6	415,4	45,5	78,0
	конденсаторов-холодильников второй колонны	—	—	433,6	371,6
	печи для нагрева горячей струи первой колонны	463,5	475,47	259,42	331,56
	горячей струи первой колонны	263	269	225	244
	горячей струи второй колонны	—	—	200	185
	печи для нагрева горячей струи второй колонны	—	—	277,63	205,85
	кипятильника	69,23	69,23	—	—
	суммарный теплоотвод	269,62	415,36	479,11	449,61
	суммарный теплоподвод	532,6	544,70	537,05	537,41
Содержание фракций, % масс.	изо-С ₅ – к. к. в головке стабилизации	4,69	2,76	11,5	4,97
	н. к. – С ₄ в среднеоктановой фракции	2,06	1,57	3,54	2,32
	толуол – к. к. в среднеоктановой фракции	13,75	1,75	1,78	3,52
	н. к. – 1,1,3-триметилциклопентан в высокооктановой фракции	6,87	1,74	1,75	2,43
	бензол в высокооктановой фракции	0,90	0,00	0,01	0,04
Давление верха колонны, МПа	первой	1,2	1,2	1,2	1,2
	второй	—	—	0,3	0,3
Октановое число (ММ)	среднеоктан. фракции	80,2	75,4	75,8	76,6
	высокооктан. фракции	95,6	97,8	97,7	94,4

Глава 5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА

Неуклонный рост выбросов токсичных веществ с отработанными газами автотранспорта привел к необходимости разработки бензинов с улучшенными экологическими свойствами.

В мире предприняты активные шаги по снижению токсичности выбросов автомобильного транспорта. Существенно снижена доля производства этилированных бензинов, увеличены темпы дизелизации автомобильного парка, начато широкое применение каталитических нейтрализаторов отработанных газов на автомобилях.

Для дальнейшего снижения загрязнения окружающей среды приняты к рассмотрению новые спецификации на моторные топлива, в частности на автомобильные бензины, ужесточающие требования к их качеству. Предусмотрено снижение летучести летних сортов с 700 до 560 г/м³ и содержание ароматических углеводородов до 20-30 %, в том числе бензола до 1 % об., а также ограничение содержания олефинов.

ВНИИ НП совместно с заинтересованными организациями разработаны технические требования к автомобильным неэтилированным бензинам с улучшенными экологическими свойствами, применение которых позволит снизить выбросы вредных веществ и токсичность отработанных газов.

Вот некоторые из них:

октановое число:

по моторному методу – не менее 85,0;

по исследовательскому методу – не менее 95,0;

массовая концентрация свинца – не более 0,013 г/дм³ бензина;

содержание бензола – не более 5,0 % об.;

давление насыщенных паров бензина – 44,0-69,3 кПа (330-520 мм рт. ст.);

кислотность – не более 3,0 мг КОН/100 см³;

массовая доля серы – не более 0,05 %.

Содержание бензола в бензинах, получаемых в России, составляет 2-7 % об. [1].

Возможны следующие пути его снижения:

удаление из риформата фракции 60-85 °С, содержащей около 20 % об. бензола; в результате содержание последнего в товарных бензинах снижается в 3 раза, октановая характеристика риформата повышается на 1-1,5 ед.;

увеличение в товарных бензинах доли высокооктановых, не содержащих бензола компонентов (алкилата, изомеризатов, оксигенатов), а также применение нетоксичных антидетонаторов.

Ожидается ограничение содержания в бензинах и легких олефинов, характеризующихся большой реакционной способностью в атмосфере.

В экологически чистых автомобильных бензинах нового поколения содержание серы не должно превышать 0,05; ароматических углеводородов – 25; олефиновых углеводородов – 5; бензола – 3 % масс.

Отечественная нормативно-техническая документация (ТУ 38.401932-92) регламентирует содержание в бензинах и меркаптановой серы: не более 0,001 %. Намечены дальнейшее снижение испаряемости бензинов и обязательное добавление в них ки-

слородсодержащих компонентов для улучшения октановых характеристик и предотвращение выбросов оксида углерода [2]. Содержание оксида углерода в отработанных газах при добавление в бензины оксигенатов (12 % МТБЭ – метил-трет-бутилового эфира и 17% ДИПЭ – диизопропилового эфира) снижается соответственно на 30 и более чем на 50 %.

Для нового поколения автотранспортных средств предполагается применять наряду с бензинами альтернативные топлива: сжиженный нефтяной газ, сжатый природный газ, метанол, бензино-спиртовые смеси. С каждым годом растет парк автомобилей, работающих на пропане. Такие автомобили по сравнению с автомобилями, работающими на бензине, выбрасывают вместе с выхлопными газами меньше вредных веществ: углеводородов – на 50, оксида углерода (II) – на 93, оксидов азота – на 39, реактивных веществ – на 73 %.

Одним из предпочтительных кислородсодержащих компонентов является МТБЭ – самая популярная во всем мире до 1990 г. альтернатива этиловой жидкости. В США с принятием дополнения к «Закону о чистом воздухе», обязывающего применять кислородсодержащие органические соединения в качестве компонентов реформулированного (модифицированного) бензина, его потребление резко увеличилось.

Мировое потребление МТБЭ и других эфиров в 1990 г. составило примерно 2,7 тыс. м³/сут., к 1993 г. оно возросло до 48, а в 1995 г. превысило 70 тыс. м³/сут. В Европе объем потребления МТБЭ в 1993 г. составил 16 тыс. м³/сут. Содержание МТБЭ в товарном бензине увеличилось с 0,3 в 1985 г. до 1,5-2 % в 1994 г. Это свидетельствует о предпочтительном применении данного компонента европейскими производителями бензина в качестве альтернативы тетраэтилсвинцу и ароматическим углеводородам.

Другим высокооктановым кислородсодержащим компонентом экологически чистых автомобильных бензинов является МТАЭ – метил-трет-амиловый эфир [3].

Учитывая сложную экологическую обстановку в центральном промышленном регионе России, ОАО «Ярославнефтеоргсинтез» за 1993-1996 гг. перешло на производство неэтилированных бензинов (табл. 5.1), в том числе с улучшенными экологическими свойствами [2]. Для выпуска таких бензинов рекомендуют не только ограничивать указанные выше показатели, но и вовлекать кислородосодержащие соединения (1,5-2 % кислорода на бензин): метил-трет-бутиловый эфир, метанол, трет-бутиловый спирт и др.

Таблица 5.1

**Соотношение объемов выпуска этилированных
и неэтилированных бензинов в России**

Год	Объем выпуска бензинов, %	
	этилированных	неэтилированных
1993	70	30
1994	54	46
1995	11	89
1996	0	100

Первая партия (20 тыс. т) автомобильного бензина АИ-93 с кислородосодержащими добавками была выпущена на предприятии в 1991-1992 гг. Однако в следствие высокой стоимости МТБЭ, получаемого на Нижнекамском НХК, производство этого бензина оказалось нерентабельным и было прекращено. Поиск приемлемого по цене альтернативного кислородосодержащего компонента привел к широкому применению с 1994 г. смеси МТБЭ с трет-бутиловым спиртом – фэтерола.

Этот компонент обеспечивает довольно высокое октановое число бензина: 100 – по моторному методу, 110 – по исследовательскому методу. Применение его в небольших количествах (5-7 % масс.) положительно сказалось на экономике производства бензинов АИ-91 и А-92 благодаря возможности более широкого вовлечения низкооктановых компонентов вместо дорогостоящего алкилата.

На ОАО «Ярославнефтеоргсинтез» в состав автомобильных бензинов вовлекают алкилбензил, бензиновую фракцию каталитического крекинга, изопентан, бензины риформинга. Эти компоненты характеризуются высокими октановыми числами, низким содержанием ароматических и непредельных соединений. Кислородсодержащая добавка – фэтерол способствует снижению выбросов оксида углерода (II) и оксидов азота, уменьшению нагарообразования и удельного расхода топлива. Бензины такого состава рекомендуются и для автомобилей, оснащенных системой впрыска топлива в двигатель.

Предприятием освоено производство неэтилированных автомобильных бензинов следующих марок:

АИ-91 – по ТУ 38.1011225-89, изм. 1-2;

А-92 – по ТУ 38.001165-87, изм. 1-16;

АИ-95 – по ГОСТ 2084;

А-76 – по ГОСТ 2084;

ЯрЕвроСупер-95, или ЯРЕС-95, – по ТУ 38.301-25-19-94;

ЯрМаркаСуперПлюс-98, или ЯрМарка СП-98, – по ТУ 38.301-25-25-95.

Бензины двух последних марок соответствуют по качеству мировому уровню.

Бензин ЕвроСупер-95 разработан совместно с ВНИИ НП на основе выпускаемых предприятием компонентов. Он предназначен для отечественных автомобилей высшего класса и зарубежных,

оборудованных современными системами управления рабочим процессом двигателя, а также нейтрализаторами отработанных газов.

По данным АвтоВАЗа, при его использовании вместо бензина АИ-91 расход топлива снижается на 10-12 %, ресурс двигателя увеличивается до 160 тыс. км. Результаты испытаний опытных партий этого бензина показали, что давление его насыщенных паров составляет 43,9-65,2 кПа, содержание суммы ароматических углеводородов не превышает 35 %, бензола – 1,5 %.

Бензин ЯрМаркаСуперПлюс-98 предназначен для автомобилей высшего класса, оснащенных двигателем со степенью сжатия 11-12. Он содержит 12 % фэтерола и по уровню качества отвечает требованиям европейского стандарта EN 228. По результатам испытаний в объеме норм квалификационной оценки бензины ЯрЕвроСупер-95 и ЯрМаркаСуперПлюс-98 допущены к применению и могут поставляться на экспорт и в народное хозяйство без дополнительных испытаний.

В 1996 г. на ОАО «Славнефть» установка каталитического риформинга ЛГ-35/11-300 после реконструкции была переведена на катализатор R-56, а установка риформинга Л-35/11-300 после частичной модернизации – на смесь катализаторов КР-108 и КР-110. Показатели качества получаемых на этих установках бензиновых компонентов приведены в табл. 5.2.

Реконструкция установок риформинга позволила приступить к производству автомобильных бензинов АИ-95 и ЕвроСупер-95. Состав и показатели качества промышленных образцов бензинов представлены соответственно в табл. 5.3 и 5.4. Как видно, образец 2, несмотря на наличие алкилата и бензинового компонента с октановыми числами 85 (по ММ) и 95 (по ИМ), по октановым характеристикам не соответствует марке АИ-95. С введением кислородсодержащего компонента чувствительность и октановое число по ИМ бензина значительно возрастают.

Таблица 5.2

**Показатели качества бензинов, получаемых на установках
ЛГ-35/11-300 и Л-35/1-300 после реконструкции**

Показатели	Компонент бензина с установки	
	ЛГ-35/11-300	Л-35/1-300
Октановое число		
по ММ	85	79
по ИМ	95	88
Плотность при 20 °С, кг/м ³	735	730
Фракционный состав, °С		
н. к.	40	42
10 %	66	84
50 %	117	118
90 %	162	161
к. к.	196 (96,5 %)	193 (96 %)
Углеводородный состав, % масс.		
ароматические	60	48
бензол	3,9	2,7
толуол	12	12,5
олефиновые	0,6	0,5
ΣC_1-C_6	12,1	8,4
ΣC_1-C_4	4,4	3,1

По результатам исследований данные рекомендации по оптимальному смешению компонентов, обеспечивающему получение топлива не только заданного количества, но и минимальной себестоимости. Экономический анализ вариантов выработки высокооктановых бензинов показал высокую окупаемость производства неэтилированных бензинов А-76, А-92 и А-95 в соотношении 2:1:0,2.

Состав и показатели качества бензина АИ-95

Компонент	Октановое число	Содержание (%)		
		1	2	3
Изопентан	87	10	–	9
Бензиновая фракция катали- тического крекинга	78	20	12	17
Алкилат	89	10	12	27
Риформат легкого газойля	85	50	76	35
Фэтерол	105	10	–	12

Чтобы исключить убыточность выпуска экологически чистого бензина ЕвроСупер-95, необходимо увеличить его отпускную цену примерно на 6 % по сравнению с ценой бензина АИ-95. Важнейшим стимулом производства такого бензина должно стать освобождение предприятия от налога, например на 100 долларов, за каждую реализованную тонну продукта.

На АО «Ново-Уфимский НПЗ» организовано промышленное производство автомобильных неэтилированных бензинов АИ-91, АИ-93 и АИ-95 с улучшенными экологическими характеристиками. Содержание бензола составляет не более 3,5 % об., общей серы – не более 0,03 %; давление насыщенных паров – не более 79,9 кПа.

Повышение требований к качеству бензина – увеличение октанового числа, уменьшение дымности выхлопных газов, уменьшение содержания в них окислов азота, углерода, а также предотвращение самовоспламенения и обеспечение более четкой и эффективной работы двигателей – обуславливает необходимость более широкого использования для компаундирования бензинов соединений, содержащих кислород, например алкиловых эфиров, спиртов.

Таблица 5.4

**Сравнение состава и показателей качества бензинов
АИ-95 и ЕвроСупер-95**

Показатели	Бензин				
	АИ-95 по ГОСТ 2084-77	ЕвроСу- пер-95 по ТУ 38.301- 25-19-94	Промышленный образец		
			1	2	3
Октановое число					
по ММ	85	85	85,3	84,5	86
по ИМ	95	95	95,5	94,2	95,8
Фракции н.к. – 100°C	–	85	–	–	94,5
Фракционный со- став, °C					
н. к.	≥ 30	≥ 30	35	42	36
10 %	≤ 75	≤ 70	55	66	60
50 %	≤ 120	≤ 120	108	119	107
90 %	≤ 180	≤ 190	160	157	156
к. к..	205	215	184	183	181
Давление насы- щенных паров, кПа	66,5	43,9-69,2	54,8	46,6	50,5
Содержание					
серы, % масс.	0,1	0,1	0,07	0,05	0,05
свинца, г/дм ³	≤ 0,013	≤ 0,013	–	–	–
ароматических	≤ 45	≤ 35	43,5	49,6	31,8
углеводородов, %					
масс.					
бензол, % масс.	не норм.	≤ 5	1,4	2	1,1

В принятых стандартах стран Западной Европы есть несколько важных ограничений: содержание кислорода в бензине – не менее 2 % масс., суммарное содержание ароматики – до 35-40 % об., со-

держание бензола – до 1-2 % об. Кроме законодательной, существует еще и экономическая поддержка производителей реформулированных бензинов.

В России, к сожалению, дело обстоит не столь благополучно. С технической стороны больших препятствий нет. Главным препятствием, как и на Западе, являются вопросы экономики. Даже используя дорогую импортную этиловую жидкость, НПЗ получают бензин более дешевый, чем с кислородосодержащей добавкой. Это обусловлено значительно большим добавлением последней (10-12 % масс.) в состав базового бензина для достижения требуемых октановых характеристик товарного автомобильного бензина.

Другим путем улучшения экологической ситуации в регионах страны с насыщенным автотранспортом является применение моющих присадок к бензину. Присадки предотвращают образование отложений на деталях системы питания в процессе эксплуатации автомобиля и таким образом препятствуют нарушению регулировок топливной аппаратуры, увеличению расхода топлива и выбросов вредных веществ с отработанными газами.

За последние 2-3 года на АО «Ново-Уфимский НПЗ» проведены исследовательские работы по оценке эффективности кислородосодержащих добавок, выпускаемых отечественной нефтехимической промышленностью: МТАЭ, МТБЭ, ДИПЭ и фэтерола.

В 1995 г. на АО «Ново-Уфимский НПЗ» был разработан состав автомобильного бензина ЕвроСупер-95 по вновь разработанному ТУ 38.401-58-99-94. Свойства опытной партии, отправленной для оценки его эксплуатационных свойств и эффективности действия многофункциональной присадки SAP-9500 фирмы Shell, представлены ниже:

октановое число:

по моторному методу – не менее 85,6;

по исследовательскому методу – не менее 96,0;

массовая концентрация свинца – не более 0,0007 г/дм³ бензина;
содержание бензола – не более 4,6 % об.;
давление насыщенных паров бензина – 50,5 кПа (380 мм рт.ст.);
кислотность – не более 0,071 мг КОН/100 см³;
массовая доля серы – не более 0,045 %.

Присадка SAP-9500 представляет собой смесь полимерных материалов в высокоочищенном минеральном масле, ксилоле и ароматическом углеводородном растворителе.

На основании положительных результатов испытаний присадка SAP-9500 фирмы Shell рекомендуется к применению в составе автомобильных бензинов, а бензин ЕвроСупер-95 с данной присадкой допущен к применению на автомобильной технике.

Производство неэтилированных бензинов в стране составляет примерно 47 % всего объема выпуска этого «топлива номер один»; по сравнению с предыдущим годом оно возросло только на 2 %.

Несмотря на то, что производство этилированных бензинов типа АИ-92, 93 практически прекращено, с использованием тетраэтилсвинца выпускается основная масса бензина А-76, используемого в большей части отечественных автомобилей. Выбросы свинца в атмосферу через выхлопную трубу составляют около 3 тыс. т/год.

Американские и европейские медики давно проводят тесты на содержание свинца в крови новорожденных детей и их матерей. Превышение содержания в крови ребенка этого тяжелого металла, как известно, не выводящегося из организма, служит первым признаком физического неблагополучия, с ним, по печальному опыту врачей, связано отставание умственного развития детей. В России же подобные тесты на содержание свинца в крови детей, да и взрослого населения, попросту запрещены. Почему? Возможно, действует старое правило: нет информации – нет проблемы.

В том, как связаны показатели неблагополучия здоровья населения с применением тетраэтилсвинца в бензинах, можно убедиться, сравнивая кривые уровня свинца в крови и применения ТЭС в бензинах. Они практически повторяют друг друга! Данные эти взяты из американских исследований 15-20-летней давности. Подобные показатели, характеризующие обстановку в России, известны лишь узкому кругу специалистов, но ситуация в технической сфере у нас во многом схожа с той, что была в США 15-20 лет назад.

Как известно, наиболее перспективным путем увеличения производства неэтилированного бензина в силу технологических факторов является замена ТЭС на кислородосодержащие соединения.

За 2000 г. в России выпущено примерно 1 млн. т кислородосодержащих присадок. Это лишь треть потенциальной потребности в них, чтобы полностью заменить в бензине ТЭС. Из-за высокой стоимости их выпуск весьма ограничен. И все же бросается в глаза то, что даже несмотря на реконструкцию, потребности в ТЭС будут снижаться крайне незначительно, а АО «Ангарская нефтехимическая компания» даже намечает увеличить его закупки. Такой расклад во многом объясняется перекосами конъюнктуры отечественного рынка: низкий платежеспособный спрос заставляет потребителя выбирать, что дешевле, а производители вынуждены на этот спрос реагировать.

Преградой на пути прекращения выпуска этилированного бензина являются экономические трудности. Возьмем, к примеру, налоговую систему. Сейчас немало говорится о необходимости ее реформы для нефтедобывающих предприятий, о том, как из-за ее перекосов раньше времени становится нерентабельной эксплуатация скважин. Такого же дифференцированного подхода требует и налогообложение в нефтепереработке. Можно, например, установить различные ставки акциза на бензин, содержащий и не содержащий ТЭС.

Экономисты считают целесообразными такие ставки налогов:

при выпуске неэтилированного бензина установить ставку акциза в 10 %;

увеличить ставку акциза на этилированные бензины с 20 до 35 %.

Более восприимчивым к экологическим проблемам оказываются в сегодняшней ситуации местные власти. Так, АО «НОРСИ» производит примерно половину бензина неэтилированным и намерено расширить его выпуск. Начато производство бензинов с моющей присадкой, обеспечивающей снижение токсичности отработанных газов. Во многом это стало не только инициативой предприятия, но и следствием ужесточения областной администрации требований к автомобильным выхлопам. Восемь заводов и объединений в России уже сегодня выпускают только неэтилированный бензин: Московский, Ачинский, Туапсинский и Ухтинский НПЗ, ПО «Салаватнефтеоргсинтез», АО «Киришинефтеоргсинтез», «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» и АО «Краснодарнефтеоргсинтез». Намерены отказаться уже в ближайшие год-два от производства этилированных бензинов Новокуйбышевский и Рязанский НПЗ, «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка».

И все же инициатива на местах не изменит ситуацию коренным образом, нужны решительные меры на федеральном уровне. Состоявшийся недавно во ВНИИ НП российско-американский симпозиум «Предотвращение свинцового загрязнения в России: полный переход на неэтилированный бензин» в своих обращениях к правительству и всем заинтересованным ведомствам предложил конкретные меры по стимулированию производства неэтилированных бензинов. Среди них – ограничения по содержанию свинца в бензинах и обязательное оснащение выпускаемых автомобилей нейтрализаторами отработанных газов, а также прекращение импорта машин без нейтрализаторов. Такие меры должны быть, по мнению нефтепереработчиков, предусмотрены в готовящемся законе «Об атмосферном воздухе».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Нефедов Б.К.* Перспективы развития процессов нефтепереработки в России на пороге XXI века // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39, № 5. – С. 343-353.
2. *Wisdom L.I., Peer E.D., Bonnifay P.* // Upgrading Heavy Ends with IFP / Ed. Institut français du pétrole, 1997. – P. 31.
3. *Morel D.* // Upgrading Heavy Ends with IFP / Ed. Institut français du pétrole, 1997. – P. 5.
4. *Duplyakin V.K.* // Chemical Engineering Science for Advanced Technologies. Kazan, Russia, May 26-30, 1997: Proceedings of the 3rd session. – Kazan, 1997. – P. 3.
5. *Акопов А.Д., Платонов А.Е., Едигарова В.С., Перегудова В.А.* Экологическая безопасность технологий: новый катализатор риформинга // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 2. – С. 37-39.
6. *Бровко В.Н., Бурсиан Н.Р., Варшавский О.М. и др.* Изоселектоформинг на установке Л-35-11 // Химия и технология топлив и масел. – 1991. – № 11. – С. 2-3.
7. *Оболенцев Р.Д., Усов Ю.Н.* Об ароматизации 2,2,4-триметилпентана (изооктана) над хромовым катализатором // Журнал общей химии. – 1946. – Т. 16, № 6. – С. 933-938.
8. *Оболенцев Р.Д., Усов Ю.Н.* Превращения углеводородов в присутствии окисных катализаторов. Роль отдельных превращений при ароматизации парафиновых и олефиновых углеводородов над хромовым катализатором // Журнал общей химии. – 1951. – Т. 21, № 8. – С. 1438-1444.
9. *Усов Ю.Н., Кувшинова Н.И., Иванова С.М.* Ароматизация двойных алкан-ареновых смесей на платиновом катализаторе // Нефтехимия. – 1962. – Т. 2, № 2. – С. 150-156.

10. Усов Ю.Н., Скворцова Е.В., Наследкова Г.Г. и др. Превращение циклических углеводородов в присутствии окисных катализаторов риформинга // Нефтехимия. – 1967. – Т. 7, № 2. – С. 173-180.

11. Усов Ю.Н., Скворцова Е.В., Кувшинова Н.И. и др. Превращение н-гептана и н-октана в присутствии алюмо-молибденового катализатора // Кинетика и катализ. – 1966. – Т. 7, № 5. – С. 809-815.

12. Усов Ю.Н., Скворцова Е.В., Еловатская Л.А. и др. Исследование химического состава газа и газового конденсата Степновского месторождения // Известия вузов. Нефть и газ. – 1964. – № 3. – С. 55-58.

13. Усов Ю.Н., Скворцова Е.В., Кувшинова Н.И. Определение адсорбционных коэффициентов при ароматизации алифатических и циклических углеводородов состава C_6 - C_7 на алюмо-хромовом и алюмо-молибденовом катализаторах // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1967. – № 7. – С. 816-820.

14. Усов Ю.Н., Зубанова Л.Г., Кувшинова Н.И. Превращение углеводородов состава C_6 в условиях отравления алюмоплатинового катализатора тиофеном и пиридином // Нефтехимия. – 1975. – Т. 15, № 6. – С. 842-847.

15. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.

16. Гензель В. Процессы ароматизации, гидроформинга и платформинга // Химия углеводородов нефти / Под ред. Б.Т. Брукса и др. – Л.: Гостоптехиздат, 1958. – С. 162-188.

17. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1968. – 376 с.

18. Сулимов А.Д. Каталитический риформинг бензинов. 2 изд. – М.: Химия, 1974. – 152 с.

19. Маслянский Г.Н., Жарков Б.Б., Федоров А.П., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензиновых фракций // Химия и технология топлив и масел. – 1979. – № 10. – С. 5-13.

20. Маслянский Г.Н., Бурсиан Н.Р., Камушер Г.Д. и др. О некоторых вопросах технологии процесса каталитического риформинга // Химия и технология топлив и масел. – 1961. – № 8. – С. 1-8.

21. *Владимиров А.И.* Установки каталитического риформинга. – М.: Нефть и газ, 1993. – 60 с.
22. *Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Сидович Е.В.* Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1981. – 219 с.
23. *Сулимов А.Д.* Каталитический риформинг бензинов. – М.: Химия, 1973. – 252 с.
24. *Исагулянц Г.В., Розенгарт М.И., Дубинский Ю.Г.* Каталитическая ароматизация алифатических углеводородов. – М.: Наука, 1983. – 160 с.
25. *Паал З., Чичери Ж.* Каталитические реакции циклизации углеводородов. – М.: Мир, 1988. – 264 с.
26. *Исагулянц Г.В., Грейш А.А., Коваленко Л.И. и др.* Исследование ароматизации н-гексана на алюмоплатиновом катализаторе методом меченых молекул // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1980. – № 4. – С. 864-870.
27. *Козлов Н.С., Пряхина Н.Я., Сеньков Г.М., Куликов В.И.* Дегидроциклизация н-октана на алюмоплатиновом катализаторе, модифицированном окислами Mg, Ca и Ba // Докл. АН БССР. – 1980. – Т. 24, № 11. – С. 1008-1010.
28. *de Jongste H.C., Ponc V.J., Gault F.G.* Influence of Alloying Pt with Cu on the Reaction Mechanism of Hydrocarbon Reforming Reactions // J. Catal. – 1980. – V. 60, N. 2. – P. 395-403.
29. *Исагулянц Г.В., Розенгарт М.И., Дубинский Ю.Г. и др.* Исследование механизма ароматизации н-гексана на алюмо-хромокалиевом катализаторе кинетическим изотопным методом // Нефтехимия. – 1975. – Т. 15, № 4. – С. 505-511.
30. *Сеньков Г.М., Козлов Н.С.* Промышленные катализаторы риформинга. – М.: Наука и техника, 1986. – 264 с.
31. *Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1981. – 552 с.
32. *Казанский Б.А., Либерман А.Л., Буланова Т.Ф. и др.* О каталитических превращениях н-гептана и н-октана в присутствии платинированного угля // Докл. АН СССР. – 1954. – Т. 95, № 1. – С. 77-80.
33. *Брагин О.В., Либерман А.Л.* Превращение углеводородов на металлсодержащих катализаторах. – М.: Химия, 1981. – 264 с.

34. Колесников И.М. Кинетика и катализ в гомогенных и гетерогенных углеводородсодержащих системах. – М.: МИНГ, 1990. – 198 с.

35. Можайко В.Н., Зверев С.М., Зиненков Т.Ю. Спектральный анализ бензинов в потоке – новое в технологии риформинга // Химия и технология топлив и масел. – 1993. – № 2. – С. 8-9.

36. Каменский А.А., Усманов Р.М., Ахметов А.Ф. и др. Гидрооблагораживание бензиновых фракций карачаганакского газоконденсата на металлцеолитных катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – № 7. – С. 7-9.

37. Каменский А.А., Вязков В.А., Ахметов А.Ф. и др. Опыт гидрооблагораживания бензиновых фракций карачаганакского газоконденсата // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992. – № 6. – С. 11-15.

38. Алиев Р.Р., Батырбаев Н.А., Заманов А.К. Гидрооблагораживание бензиновых фракций на цеолитсодержащем катализаторе ГКД-5Н // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – № 1. – С. 22-23.

39. Батырбаев Н.А., Шестаков В.В., Касьянов А.А. Гидроконверсия рафинатов на металлцеолитных катализаторах в присутствии ароматических углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: – ЦНИИТЭнефтехим. – С. 134-142.

40. Каменский А.А., Кузьмина В.А., Бочкарев М.Г. и др. Исследование, разработка и опытно-промышленное внедрение процесса получения высокооктанового неэтилированного автомобильного бензина // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992. – № 3. – С. 9-14.

41. Белый А.С., Коломыцев Ю.Н., Федоров А.П. и др. Каталитические свойства нового полиметаллического катализатора риформинга // Химия и технология топлив и масел. – 1991. – № 2. – С. 19-20.

42. Шатино Р.Н., Краев Ю.Л., Пицалов Ю.В. Каталитический риформинг бензиновой фракции газового конденсата при низком давлении // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – № 4. – С. 12-13.

43. Патент РФ № 2027506 // Бюлл. изобрет. – 1995. – № 3.

44. Федоров А.П., Маслянский Г.Н., Шкуратова Е.А., Жарков Б.Б. Каталитический риформинг фракции 85-180 °С под низким давлением // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – № 1. – С. 8-10.
45. Островский Н.М., Деманов Ю.К. Дезактивация катализаторов риформинга коксом // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – № 6. – С. 35-38.
46. Стыценко В.Д., Коваленко О.В. Кинетика дезактивации катализаторов дегидрирования и ароматизации углеводородов // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31, № 6. – С. 1494-1497.
47. Коломыцев Ю.Н., Белый А.С., Дуплякин В.К. и др. Новые полиметаллические катализаторы риформинга // Химия и технология топлив и масел. – 1991. – № 1. – С. 4-6.
48. Такаева М.И., Гайрбеков Т.М., Мановян А.К., Александрова И.Л. Ароматизация бензина термического крекинга мазута на модифицированных алюмосиликатах // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – № 1. – С. 11-13.
49. Такаева М.И., Гайрбеков Т.М., Мановян А.К. и др. Ароматизация олефинсодержащих бензинов на цеолитсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – № 5. – С. 8-11.
50. Такаева М.И., Гайрбеков Т.М., Мановян А.К. и др. Влияние способа модифицирования на ароматизирующую активность цинкцеолитсодержащих катализаторов // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. – № 4. – С. 5-6.
51. Такаева М.И., Гайрбеков Т.М., Мановян А.К., Александрова И.Л. Циклоформинг низкооктановых бензинов на алюмосиликатных катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. – № 6. – С. 3-5.
52. Каменский А.А., Козлова Е.Н., Иванова Н.Н. Безводородное обогащение бензиновых прямогонных и газоконденсатных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – № 9. – С. 7-9.

53. Каменский А.А., Шалимова Л.В., Козлова Е.Н. и др. Ароматизация углеводородных фракций на ультрасилсодержащем катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1993. – № 11. – С. 17-19.

54. Степанов В.Г., Ионе К.Г., Радченко М.Н., Замаев К.И. Каталитическая переработка бензиновых фракций газовых конденсатов // Газовая промышленность. – 1988. – № 1. – С. 49-51.

55. Агабян Л.Г., Хаджиев С.Н., Роговская Н.Х. и др. Каталитическая переработка прямогонных фракций газового конденсата в высокооктановое топливо // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 5. – С. 6-7.

56. Степанов В.Г., Гетингер А.Я., Снытникова Г.П. и др. Каталитическое облагораживание газового бензина Нижневарттовского ГПЗ на цеолитсодержащем катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. – № 12. – С. 3-6.

57. Степанов В.Г., Литвиненко Н.Г., Ионе К.Г. Цеоформинг прямогонных бензиновых фракций Херсонского НПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992. – № 10. – С. 14-22.

58. Патент РФ № 2008323 // Бюлл. изобрет. – 1994. – № 4.

59. Патент РФ № 2010836 // Бюлл. изобрет. – 1994. – № 7.

60. Патент РФ № 2024585 // Бюлл. изобрет. – 1994. – № 23.

61. Патент РФ № 2030446 // Бюлл. изобрет. – 1995. – № 7.

62. Патент РФ № 2034902 // Бюлл. изобрет. – 1995. – № 13.

63. Патент РФ № 2039790 // Бюлл. изобрет. – 1995. – № 20.

64. Патент РФ № 2050404 // Бюлл. изобрет. – 1995. – № 35.

65. Патент РФ № 2051167 // Бюлл. изобрет. – 1995. – № 36.

66. А.с. № 078877 от 21.03.91. Способ каталитической переработки низкооктановых бензинов / И.М. Колесников, С.И. Колесников и др..

67. Колесников И.М., Бычков В.И., Колесников С.И. Кильянов М.Ю. Экологически чистый процесс риформинга на малогабаритной установке для производства высокооктановых бензинов // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов. – Минск, 1993. – С. 23.

68. Kolesnikov S.I., Kilianov M.Yu., Kolesnikov I.M. New Process in the Petroleum Refining – Atmosphere Catalytic Reforming // CHISA-93. The 11th

Int. Congr. Chem. Eng., Chem. Equipm. Design and Automat. – Praha, 1993. – P. 143.

69. *Kolesnikov I.M.* New Catalysts and Process for Petroleum Refining and Petrochemical Synthesis as a Result Applying of Theory Catalysis by Polyhedres // CHISA-93. The 11th Int. Congr. Chem. Eng., Chem. Equipm. Design and Automat. – Praha, 1993. – P. 143.

70. *Колесников С.И., Колесников И.М., Кильянов М.Ю., Яблонский А.В.* Катализаторы для высоко- и низкотемпературной переработки нефти и газа // Науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России». – М., 1994. – С. 280.

71. *Колесников С.И., Кильянов М.Ю., Яблонский А.В., Колесников И.М.* Оптимизация структуры малогабаритных заводов по углубленной переработке нефти // Науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России». – М., 1994. – С. 278.

72. *Колесников С.И., Сугунгун М.М., Бак Ф.В. и др.* Кинетико-термодинамический метод описания установок малогабаритного завода // IV Межд. конф. «Наукоемкие химические технологии». – Волгоград, 1996. – С. 72.

73. *Колесников И.М., Звягин В.О., Кильянов М.Ю. и др.* Особенности каталитического крекинга и риформинга нефтяных фракций в присутствии кислорода // Всеросс. науч.-тех. конф. «Фундаментальные проблемы нефти и газа». – М., 1996.

74. *Kolesnikov I.M., Marbashev K.Kh., Kolesnikov S.I. et al.* Atmosphere Catalytic Reforming Applying the Equation of Kinetics for Simulation // CHISA-96. The 12th Int. Congr. Chem. Proc. Eng. – Praha, 1996. – P. 133.

75. Пат. России № 2109791 от 1998, Кл. 6C10G 35/06. Способ получения высокооктанового бензина / С.И. Колесников, И.М. Колесников, В.Д. Рябов и др.

76. Пат. России № 2054027 от 1996, Кл. 6C10G 36/06. Способ получения высокооктанового бензина / И.М. Колесников, С.И. Колесников, М.Ю. Кильянов, А.В. Яблонский.

77. Пат. 5930134 Япония. Катализатор процесса риформинга углеводородов / Оpubл. 25.07.84. Бюлл. № 2.

78. *Lipka M.* Rozvoj procesu reformingu katalitycznego w ostatnim pietnastolecu // *Nafta*. – 1984. – V. 40, N. 4. – P. 138-142.

79. А.с. 646491 СССР. Катализатор для ароматизации углеводородов / Н.К. Надиров, Л.С. Петросян, Л.Ф. Лыкова. Опувл. 30.06.85. Бюлл. № 24.

80. Пат. 4360454 США. Catalyst for Steam Dehydrocyclization / R.F. Love, T.G. Dorawala, E.R. Kerr. Опувл. 23.11.82. Бюлл. № 3.

81. Пат. 2520257 Франция. Nouveaux catalyseurs d'hydrocarbures / J.-P. Franck, J. Miguel. Опувл. 29.07.83. Бюлл. № 4.

82. Пат. 4701255 США. Reforming with pollymetallic catalysts / W.G. Baird. Опувл. 20.10.87. – № 2.

83. *Ряшенцева М.А., Миначев Х.М.* Рений и его соединения в гетерогенном катализе. – М.: Наука, 1983. – 247 с.

84. *Мостовая Л.Я.* Влияние молибдена на формирование активной фазы платины на оксиде алюминия // *Кинетика и катализ*. – 1986. – Т. 27, № 6. – С. 1409-1413.

85. *Мельникова Л.М.* Современное состояние и важнейшие направления научно-технического прогресса в производстве основных ароматических углеводородов // *Химическая промышленность за рубежом*. – М.: НИИТЭХИМ, 1988. – № 3. – С. 53-77.

86. *Ряшенцева М.А.* Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // *Успехи химии*. – 1998. – Т. 67, № 2. – С. 105-200.

87. *Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М.* Новые данные о состоянии и каталитических свойствах платины в катализаторах риформинга // *Докл. АН СССР*. – 1989. – Т. 305, № 83. – С. 648-651.

88. *Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н.* Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука, 1980. – 245 с.

89. *Будар М.* Двухстадийные каталитические реакции // *Успехи химии*. – 1974. – № 2. – С. 317-348.

90. *Носкова С.П., Борисова М.С., Дзисько В.А.* Исследование активности никелевых катализаторов // *Кинетика и катализ*. – 1975. – Т. 16, № 2. – С. 497-503.

91. Baetzold R.C. Some Comments on Gini's "Ionization Potentials and Electron Affinities of metal Clusters" // J. Catal. – 1975. – V. 39, N. 1. – P. 158-159.

92. Усов Ю.Н., Зубанова Л.Г., Кувшинова Н.И. Конверсия гексанов на алюмоплатиновом катализаторе в импульсном режиме // Нефтехимия. – 1974. – Т. 14, № 3. – С. 389-393.

93. Krishnasamy V., Mathur P. Dehydrogenation and Hydrogenation of Hydrocarbons over Platinum-Alumina Catalysts // J. Ind. Chem. Soc. – 1981. – N. 5. – P. 456-461.

94. Corolleur C., Gault F.G., Beranek L. Effect of the Partial Pressure of Reactants on the Selectivity of Methylcyclopentane Hydrogenolysis over a Platinum Catalyst // Reac. Kinet. and Catal. Lett. – 1976. – V. 5, N. 4. – P. 459-463.

95. Фурман Д.Б., Баркова А.П. Регулирование эффективности низкопроцентных катализаторов Pt-Cu/Al₂O₃ в активации связей C-H и C-C низших алканов // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36, № 6. – С. 878-882.

96. Коваль Л.М., Гайворонская Ю.И., Патрушев Ю.В. Пористая структура, кислотные и каталитические свойства в конверсии низших алканов высококремнеземных цеолитных катализаторов типа ZSM-5 и ZSM-11 // Ж. прикладн. химии. – 1996. – Т. 69, № 2. – С. 264-268.

97. Ваабель А.С., Дубенкова Л.Б., Целютина М.И. и др. Ароматизация смеси углеводородов C₂-C₄ на Zn-цеолитсодержащем катализаторе // Нефтехимия. – 1997. – Т. 37, № 3. – С. 216-223.

98. Пахомов Н.А., Буянов Р.А. Закономерности формирования нанесенных биметаллических платиновых катализаторов дегидрирования низших парафинов // Научные основы приготовления и технологии катализаторов. – Новосибирск: ИК СО РАН, 1996. – С. 241-268.

99. Ваабель А.С., Дубенкова Л.Б., Целютина М.И. и др. Превращение газов нефтепереработки в жидкие углеводороды – компоненты бензина на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе // Нефтехимия. – 1997. – Т. 37, № 3. – С. 208-215.

100. Дулякин В.К. Модельные и промышленные катализаторы: методы их синтеза и конструирования // Научные основы приготовления и технологии катализаторов. – Новосибирск: ИК СО РАН, 1996. – С. 7-34.

101. Зайдман Н.М., Савостин Ю.А., Кожевникова Н.Г. Методический подход к изучению влияния добавок на свойства алюмоплатиновых катализаторов // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. 21, № 6. – С. 1564-1569.
102. Жарков Б.Б., Георгиевский В.Ю. и др. Перспективные катализаторы процессов превращения углеводородов // Химия и технология топлив и масел. – 1991. – № 1. – С. 10-11.
103. Сорокин Ю.Б., Енгулатова В.П. Эффективность катализатора риформинга R-56 // Химия и технология топлив и масел. – 1996. – № 5. – С. 30-36.
104. Акопов О.Д., Платонов А.Е., Едигарова В.С., Перегудова В.А. Экологическая безопасность технологий: новый катализатор риформинга // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 2. – С. 37-43.
105. Poncet V. Selectivity in Catalysis by Alloys // Catal. Rev. Sci. Eng. – 1975. – V. 11, N. 1. – P. 41-70.
106. Sinfelt J.H. Catalysis by Alloys and Bimetallic Clusters // Accounts of Chem. Res. – 1974. – V. 10, N. 1. – P. 15-20.
107. Слинкин А.А. Структура и каталитические свойства нанесенных металлов // Итоги науки и техники. Сер. кинетика и катализ. – 1982. – Т. 10. – С. 5-114.
108. Белый А.С., Луговской А.И. Новые катализаторы риформинга // Химическая промышленность. – 1996. – № 3. – С. 179-184.
109. Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М. Новые данные о состоянии и каталитических свойствах платины в катализаторах риформинга // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 305, № 3. – С. 648-652.
110. Кузнецов Б.Н., Ермаков Ю.И., Кузнецов В.Л. и др. Нанесенные катализаторы, полученные взаимодействием металлоорганических соединений переходных элементов с окисными носителями // Кинетика и катализ. – 1975. – Т. 16, № 5. – С. 1356-1357.
111. Ермаков Ю.И., Кузнецов Б.Н. Нанесенные металлические катализаторы, полученные через металлоорганические соединения переходных элементов // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 18, № 5. – С. 1167-1178.
112. Брагин О.В., Фурман Д.Б., Волчков Н.В. и др. C₅-дегидроциклизация и изомеризация алканов в присутствии алюмородиевых катализаторов // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. 21, № 5. – С. 1351-1352.

113. Фурман Д.Б., Волчков Н.В., Рындин Ю.А. и др. Превращение гексанов на алюмордиевом катализаторе // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1982. – № 5. – С. 992-996.
114. Thoang H.S., Lanh H.D., Tiep L.H. Effect of Surface Reaction on Activity and Selectivity of Supported Catalysts // React. Kinet. and Catal. – 1987. – V. 35, N. 1-2. – P. 163-171.
115. Добротворский А.М., Жарков Б.Б., Рубинов Н.З. динамическая модель образования биметаллических кластеров при восстановлении нанесенных катализаторов // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т. 60, № 9. – С. 2023-2028.
116. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. – М.: Мир, 1978. – 482 с.
117. Хо Ши Тхоанг, Хоанг Данг Лань, Фельтер И. О селективности биметаллических катализаторов на основе платины и никеля // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28, № 1. – С. 137-151.
118. Купча Л.А., Скриган Е.А., Сеньков Г.М., Козлов Н.С. Влияние Pt, Re, Nd на состояние Cr в би- и полиметаллических катализаторах на основе Y-Al₂O₃ // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1987. – № 4. – С. 8-13.
119. Козлов Н.С., Сеньков Г.М., Скриган Е.А. и др. Каталитическая активность и состояние компонентов в полиметаллическом катализаторе (Pt+Cr+Nd)/Al₂O₃ // Кинетика и катализ. – 1960. – Т. 21, № 6. – С. 1610-1614.
120. Козлов Н.С., Сеньков Г.М., Поликарпов В.А., Давидовская А.М. Превращения н-октана на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном иттрием // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1971. – № 5. – С. 92-96.
121. Топчиева К.В., Зенькович И.А., Еуканаева Ф.М. О влиянии добавок окислов редкоземельных элементов на каталитические свойства некоторых окисных катализаторов в реакциях углеводородов // Вестник МТУ. Химия. – 1960. – № 5. – С. 3-6.
122. Козлов И.О., Поликарпов В.А., Сеньков Г.М. Влияние редкоземельных элементов на активность алюмоплатиновых катализаторов // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1971. – № 2. – С. 110-114.
123. Пат. 4490569 США. Способ превращения пропана до ароматики над цеолитом, содержащем цинк и галлий // Ш. Янг. Бюлл. – 1985. – № 17

124. Воробьев Б.Л., Кошелев Ю.Н., Харченко А.А. Ароматизация пропилена на Zn- и Ga-содержащих высокремнистых цеолитах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1990. – № 2. – С. 30-36.

125. Исаков Я.И. Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38, № 6. – С. 404-438.

126. Пахомова Н.А., Зайцева Н.А., Мороз Э.М. Влияние добавок меди на состояние и каталитические свойства нанесенных на цинкалюминиевую шпинель платиновых катализаторов дегидрирования низших парафинов // Кинетика и катализ. – 1992. – Т. 33, № 2. – С. 426-434.

127. Дергачев А.А. Синтез алифатических и ароматических углеводородов из низкомолекулярных олефинов и парафинов на цеолитных катализаторах // Химия твердого топлива. – 1998. – № 6. – С. 5-22.

128. Кустов Л.М., Казанский В.Б., Ратнасами П. Активные центры дегидрирования и ароматизации C₆-нафтоновых и парафиновых углеводородов на цеолитах, модифицированных цинком // Кинетика и катализ. – 1992. – Т. 33, № 2. – С. 355-362.

129. Слинкин А.А. Структура и каталитические свойства нанесенных металлов // Итоги науки и техники. Сер. кинетика и катализ. – 1982. – Т. 10. – С. 5-114.

130. А.с. 1149483 СССР. Катализатор для ароматизации н-гексана / Ю.Н. Усов, Л.Г. Зубанова, Р.И. Кузьмина, Т.А. Баранова. Заявл. 22.12.83 № 370969. Бюлл. – 2000. – № 6.

131. Зубанова Л.Г. Превращения углеводородов состава C₆ на алюмоплатиновом и биметаллических катализаторах: Дис. канд. хим. наук. Саратов, 1977. – 151 с.

132. Усов Ю.Н., Зубанова Л.Г., Кувшинова Н.И. Активность и селективность биметаллических катализаторов в реакции ароматизации н-гексана // Нефтехимия. – 1977. – Т. 17, № 1. – С. 69-75.

133. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б., Большаков Г.П. Влияние ряда элементов Периодической системы на каталитические и структурные свойства платины на силикагеле // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17, № 6. – С. 1548-1551.

134. Усов Ю.Н., Зубанова Л.Г., Кувшинова Н.И. Превращение углеводородов состава C_6 в условиях отравления алюмоплатинового катализатора тиофеном и пиридином // Нефтехимия. – 1975. – Т. 15, № 6. – С. 842-847.

135. Усов Ю.Н., Зубанова Л.Г., Кузьмина Р.И., Кувшинова Н.И. Влияние аренов на глубину ароматизации цикланов C_6 - C_7 на алюмоплатинорениевом катализаторе. – Саратов: СГУ, 1984. – 8 с.: Деп. в ВИНТИ, № 10-84 Деп.

136. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 3. – М.: Мир, 1969. – 592 с.

137. Кузнецов Б.Н., Ермаков Ю.И., Рындин Ю.А. и др. Особенности превращения углеводородов на нанесенных катализаторах, полученных разложением поверхностных комплексов // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. 22, № 5. – С. 1200-1206.

138. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.

139. Кузнецов Б.Н., Ермаков Ю.И., Рындин Ю.А. и др. Особенности превращения углеводородов на нанесенных катализаторах, полученных разложением поверхностных комплексов // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. 22, № 5. – С. 1200-1206.

140. Гостунская И.В., Горячев Н.С., Гладков В.С., Казанский Б.А. Де-гидроциклизация н-гексана в присутствии родия, нанесенного на оксид алюминия // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 203, № 1. – С. 103-105.

141. Зубанова Л.Г., Кузьмина Р.И., Усов Ю.Н. Модифицированные алюмородиевые катализаторы превращения н-гексана. – Саратов: СГУ, 1986. – 14 с.: Деп. в ВИНТИ, № 3-86 Деп.

142. Зубанова Л.Г., Усов Ю.Н., Кувшинова Н.И., Кузьмина Р.И. Об особенностях механизма превращения н-гексана на нанесенных алюмородиевых катализаторах // III Всесоюзн. конф. по механизму каталитических реакций. – Новосибирск, 1982. – С. 154-155.

143. Кузьмина Р.И. Механизм превращения циклогексана и н-гексана на нанесенных алюмородиевых катализаторах // II Всесоюзн. конф. молодых ученых по физической химии. – М., 1983. – С. 139.

144. Barron Y., Maire G., Muller J.M., Ganret E.G. Mechanisms of Isomerization of Hexaus on Platinum Catalysis // J. Catal. – 1965. – V. 5, N. 4. – P. 428-445.

145. Казанский Б.А., Исагулянц Г.Б., Гостунская И.В. и др. Исследование ароматизации н-гексана на алюмородиевых катализаторах методом меченых молекул // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 214, № 2. – С. 340-342.

146. Шебалдова А.Д., Быстренина В.И., Зубанова Л.Г., Кузьмина Р.И. Синтез и каталитические свойства комплексов Rh(III) с азот-, кислород-, серосодержащими гетероциклическими лигандами // V Всесоюзн. совещ. по химии неводных растворов. – Ростов-на-Дону, 1985. – Ч. 2. – С. 453.

147. Усов Ю.Н., Зубанова Л.Г., Кувшинова Н.И. Кинетика дегидрирования циклогексана на алюмоплатиновом катализаторе в импульсном режиме // Нефтехимия. – 1973. – Т. 13, № 4. – С. 504-508.

148. Быстренина В.И. Синтез и свойства комплексных соединений металлов VIII группы с 2-пирролидонами и их тиоаналогами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1985. – 19 с.

149. Зубанова Л.Г., Кузьмина Р.И., Волков А.А., Усов Ю.Н. Комплексные соединения родия в синтезе катализаторов конверсии н-гексана и гидрирования CO₂ // XVI Всесоюзн. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений. – Красноярск, 1987. – С. 584.

150. Chekurovskaya E.D., Zubanova L.G., Kuzmina R.I. et al. Metalcomplex-Supported Catalysts for the Conversion of Hydrocarbons and Their Derivatives // Russian-Korean Seminar on Catalysis. Catalysis on the Eve of the XXI Century. Scien. Engin. 2nd Int. Memorial G.K. Boreakov Conf. – Novosibirsk, 1995. – P. 91.

151. Кузьмина Р.И. Модифицирование алюмоплатиновых катализаторов ароматизации н-парафинов (обзор) // Катализ в нефтехимии и экологии / Под ред. В.П. Севостьянова. – Саратов: Изд-во СГАП, 1999. – С. 49-69.

152. Заявка № 4149693/04 (159876) СССР. Катализатор для ароматизации н-гексана / Л.Г. Зубанова, Р.И. Кузьмина. Заявл. 10.11.86. Положительное решение от 21.01.88. – Бюлл. изобрет. – 2000. – № 6. – С. 141.

153. Кузьмина Р.И., Зубанова Л.Г., Докаткина Л.И. Модифицированные катализаторы ароматизации парафиновых углеводородов с малым содержанием платины // Перспективы развития каталитических процессов на предприятиях химической и нефтехимической промышленности: Тез. докл. регион. науч.-технич. конф. – Волгоград, 1988. – С. 122-123.

154. Кузьмина Р.И. Влияние модифицирования алюмоплатиновых катализаторов на их ароматизирующую активность // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42, № 5. – С. 131-135.

155. Кузьмина Р.И. Физико-химические исследования катализатора ароматизации n-парафинов // Физические методы для исследования катализа на молекулярном уровне: Тез. докл. междунар. конф. – Новосибирск, 1999. – С. 178.

156. Буянов Р.А., Молчанов В.В. Применение метода механохимической активации в малоотходных энергосберегающих технологиях производства катализаторов и носителей // Химическая промышленность. – 1996. – № 3. – С. 152-159.

157. Молчанов В.В., Буянов Р.А., Гойдин В.В. Возможности использования методов механохимии для приготовления нанесенных катализаторов // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39, № 3. – С. 465-471.

158. Гарибян Т.А., Мурадян А.А., Григорян Р.Р. Ультразвуковое воздействие при активации катализаторов окислительных превращений метана, пропилена и метанола // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34, № 4. – С. 742-745.

159. Никифоров А.Ю., Костров В.В. Увеличение активности оксидных катализаторов при обработке в низкотемпературной плазме // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69, № 3. – С. 463-467.

160. Гриневич В.И., Колобова Н.В., Костров В.В. Влияние предварительной обработки катализатора на его активность в процессах окисления СО и SO₂ // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1997. – Т. 40, № 5. – С. 82-86.

161. Федосеев В.И., Аристов Ю.И., Танашев Ю.Ю., Пармон В.Н. Пиролиз метана под действием импульсного СВЧ-излучения в присутствии твердых катализаторов // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37, № 6. – С. 869-872.

162. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. – Л.: Машиностроение, 1986. – 253 с.

163. Брагин О.В., Нефедов Б.К., Васина Т.В. и др. Ароматизация алканов и циклоалканов на высококремнистых цеолитах // ДАН СССР. – 1980. – Т. 255, № 1. – С. 103-106.

164. Токарев Ю.И., Коваленко О.В., Стыценко В.Д. и др. Гидрооблагораживание бензина на модифицированном алюмопалладиевом катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – № 1. – С. 13-14.

165. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Ароматизация низкомолекулярных парафинов на галлийсодержащих пентасилах // Нефтехимия. – 1994. – Т. 34, № 5. – С. 387-406.

166. Васина Т.В., Маслобойщикова О.В., Четина О.В., Хелковская-Сергеева Е.Г. Влияние природы модификатора (Pt, Zn, Ga) на активность оксидных и цеолитных катализаторов в реакциях дегидрирования и ароматизации этана // Изв. АН. Сер. хим. – 1994. – № 4. – С. 606-608.

167. Ахметов А.Ф., Белоусова О.Ю., Кутепов Б.И. и др. Способ промотирования пентасилсодержащего катализатора ароматизации пропан-бутановой фракции оксидом цинка // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – № 6. – С. 21-27.

168. Широ Е.С., Джойнер Р.У., Тулева Г.Ж. и др. Локальная структура Pt-Sr кластеров в цеолитах и их реакционноспособность в ароматизации низших алканов // Кинетика и катализ. – 1992. – Т. 33, № 4. – С. 906-914.

169. Воронин А.И., Каменский А.А., Батырбаев Н.А. и др. Исследование процессов изомеризации и ароматизации легкой бензиновой фракции и катализата риформинга на металлических катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – № 8. – С. 22-23.

170. Сидоров Г.М. Фракционирование нефти в одной колонне // Концептуальные вопросы развития комплекса «Нефтедобыча, нефтепереработка, нефтехимия» в регионе в связи с увеличением доли тяжелых, высокосернистых нефтей: Тез. докл. семинара-дискуссии. – Казань: Изд-во АБАК, 1997. – С. 122.

171. *Абдульминев К.Г.* Разработка и внедрение новых топливно-нефтехимических схем переработки бензиновых фракций. Дисс. ... докт. техн. наук. Уфа, 1997. – С.344.
172. *Ахметов А.Ф.* Разработка комбинированной технологии производства высокооктановых неэтилированных бензинов и ароматических углеводородов. Дисс. ... докт. техн. наук. Уфа, 1986. – С. 335.
173. *Баланич А.А.* Разработка новой технологии получения неэтилированных высокооктановых бензинов на установках типа ЛК-6у. Дисс. ... канд. техн. наук. Уфа, 1994. – С. 236.
174. *Маслянский Г.Н. и др.* Влияние фракционного состава сырья на выход и октановое число бензина каталитического риформинга // Химия и технология топлив и масел. – 1981. – № 5. – С. 12-15.
175. *Сидоров Г.М.* Фракционирование нефти в одной колонне // Концептуальные вопросы развития комплекса «Нефтедобыча, нефтепереработка, нефтехимия» в регионе в связи с увеличением доли тяжелых, высокосернистых нефтей: Тез. докл. семинара-дискуссии. – Казань: Изд-во АБАК, 1997. – С. 122.
176. *Александров И.А.* Перегонка и ректификация в нефтепереработке. – М.: Химия, 1981. – С. 351.
177. *Гареев Р.Г.* Анализ и синтез схем фракционирования нефти // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – № 5. – С. 5-6.
178. *Вайнбендер В.Р., Сидоров Г.М., Деменков В.Н., Кондратьев А.А.* Улучшение качества сырья риформинга на установке АВТ // 6-я Междунар. научно-практ. конф. «Нефть и газ Украины-2000»: Тез. докл. – Ивано-Франковск, 2000. – С. 131-133.
179. *Вайнбендер В.Р., Сидоров Г.М., Кондратьев А.А., Деменков В.Н.* Усовершенствование блока стабилизации нефтяных гидроочищенных фракций // 6-я Междунар. научно-практ. конф. «Нефть и газ Украины-2000»: Тез. докл. – Ивано-Франковск, 2000. – С. 144-145.
180. *Деменков В.Н.* Новые технологические схемы фракционирования нефтяных смесей в сложных колоннах. Дисс. ... докт. техн. наук. Уфа, 1996. – 342 с.
181. *Деменков В.Н., Сидоров Г.М., Баланич А.А., Кондратьев А.А.* Отбор легкой и тяжелой фракции бензина на установке перегонки нефти //

Нефтедобыча, нефтепереработка, нефтехимия и катализ. Материалы I съезда химиков, нефтехимиков, нефтепереработчиков и работников промышленности стройматериалов Республики Башкортостан. – Уфа, 1992. – С. 49-52.

182. *Мощенко Г.Г., Вайнбендер В.Р., Ливенцев В.Т.* Фракционирование частично отбензиненной нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. Проблемы и перспективы. Материалы III Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2001. – С. 41-42.

183. *Сидоров Г.М., Баланич А.А.* Повышение технико-экономических показателей стабилизации бензина // Вклад молодежи Башкирии в решение комплексных проблем нефти и газа. 43-й Республ. конф. молодых ученых Башкирии: Тез. докл. – Уфа, 1992. – С. 19.

184. *Кондратьев Ю.А., Сидоров Г.М., Деменков В.Н. и др.* Стабилизация и разделение гидрогенизата // Нефтепереработка и нефтехимия. III конгресс нефтепрмышленников России: Тез. докл. – Уфа, 2001. – С. 45-48.

185. *Мановян А.К., Хачатуров Д.А.* Влияние водяного пара на четкость ректификации в укрепляющей и отгонной частях колонн АВТ // Всесоюзн. совещ. по теории и практике ректификации нефтяных смесей: Тез. докл. – Уфа, 1975. – С. 219-222.

186. Свидетельство РФ № 8357 на полезную модель. Блок фракционирования отбензиненной нефти / Г.Г. Мощенко, В.Т. Ливенцев, Е.Б. Окунев и др. Бюлл. изобр. – 1998. – № 11.

187. Патент № 2063997 РФ. Способ переработки нефти / А.А. Кондратьев, В.Н. Деменков, Г.М. Сидоров и др. Бюлл. изобр. – 1996. – № 20.

188. Предварительный патент № 4675 Республики Казахстан. Способ переработки нефти / А.А. Кондратьев, В.Н. Деменков, Г.М. Сидоров и др. Бюлл. изобр. – 1997. – № 2.

189. Предварительный патент № 4674 Республики Казахстан. Способ переработки нефти / А.Б. Глозман, А.А. Кондратьев, В.Н. Деменков и др. Бюлл. изобр. – 1997. – № 2.

190. Патент № 2056456 РФ. Способ переработки нефти / А.Б. Глозман, А.А. Кондратьев, В.Н. Деменков и др. Бюлл. изобр. – 1996. – № 8.

191. *Богатых К.Ф.* Углубление первичной переработки нефти на основе новых перекрестноточных насадочных ректификационных колонн. Автореферат дисс. ... докт. техн. наук. Уфа, 1989. – 48 с.

192. *Езунов И.С., Богатых К.Ф.* Реконструкция колонного оборудования установок АВТ АООТ «Орскнефтеоргсинтез» // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1995. – № 9. – С. 4-5.

193. *Лебедев Ю.Н., Пильч Л.М., Беляевский М.Ю.* Опыт модернизации вакуумных колонн установок АВТ, работающих по топливной схеме, на Московском НПЗ и Грозненском НПЗ им. В.И. Ленина // Опыт реконструкции вакуумных блоков на АВТ. Межзавод. школа по обмену передовым производственным опытом (г. Пермь): Тез. докл. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1988. – С. 15-16.

194. *Марушкин Б.К., Богатых К.Ф. и др.* Глубоковакуумная ректификация мазута // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1983. – № 12. – С. 11-13.

195. *Федоров А.П., Шкуратова Е.А., Ягджиянц С.И. и др.* Содержание бензола в автомобильных бензинах // ИС «Нефтепереработка». – 1990. – № 3. – С. 5-6.

196. *Lenane D.L.* / SAE Techn. Pap. Ser. – 1990. – № 90209.

197. Patent № 5525271 USA. Liquid Vapor Contact Device / R.W. Potthoff, A.C. Burton. The BOC Group, Inc. № 330289. 11.06.1996.

198. Patent № 5458817 USA. Folding Paking and Method of Manufacture / K.C. Lang; Lantec Products, Inc. № 229698. 17.10.1995.

199. Patent № 5480595 USA. Vapor-Liquid Contact Tray and Downcomer Assembly and Method Employing Same / N. Yeoman; Ghemical, Inc. № 234188. 02.01.1994.

200. Patent № 5213719 USA. Gas-Liquid Contacting Device / K. Chuang. № 952098. 25.05.1993.

201. *Вайнбендер В.Р., Сидоров Г.М., Деменков В.Н., Кондратьев А.А.* Технология получения высокооктанового компонента бензина с использованием колонн с боковыми отборами // Химия нефти и газа. Материалы IV междунар. конф. – Томск, 2000. – Т. 2. – С. 551-554.

202. Патент № 2074227 РФ. Способ разделения углеводородной смеси / Г.М. Сидоров, В.Н. Деменков, А.А. Кондратьев и др. Бюлл. изобр. – № 6. – 1997.

203. Патент № 1806168 СССР. Способ переработки нефти / А.Б. Глозман, А.А. Кондратьев, В.Н. Деменков и др. Бюлл. изобр. – № 12. – 1993.

204. *Ахметов А.Ф., Сайфуллин Н.Р., Абдульминев К.Г. и др.* Экологические аспекты производства автомобильных бензинов // Нефтехимия и нефтепереработка. – 1998. – № 7. – С. 42-47.

205. *Сидоров Г.М., Деменков В.Н., Кондратьев А.А.* Фракционирование нефти в колонне со связанными тепловыми потоками // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1991. – № 12. – С. 15-17.

206. А.с. № 1823484 СССР. Способ переработки бензиновых фракций / В.Б. Марышев, Ю.А. Скипин, В.Т. Ливенцев и др. Не публ. Зарегистрировано 12.10.92.

207. Предварительный патент № 2867 Республики Казахстан. Способ переработки бензиновых фракций / В.Б. Марышев, Ю.А. Скипин, В.Т. Ливенцев и др. – 1993.

208. Предварительный патент № 2482 Республики Казахстан. Способ пуска установки каталитического риформинга / В.Б. Марышев, В.Р. Вайнбендер, В.Т. Ливенцев и др. – 1994.

209. Патент № 2010602 РФ. Способ восстановления платиносодержащего катализатора риформинга / В.Б. Марышев, В.Р. Вайнбендер, В.Т. Ливенцев и др. Бюлл. изобр. – № 17. – 1994.

210. Патент № 2019556 РФ. Способ пуска установки каталитического риформинга / В.Б. Марышев, В.Р. Вайнбендер, В.Т. Ливенцев и др. Бюлл. изобр. – № 17. – 1994.

211. Предварительный патент № 2395 Республики Казахстан. Способ восстановления платиносодержащего катализатора риформинга / В.Б. Марышев, В.Р. Вайнбендер, В.Т. Ливенцев и др. – 1994.

212. Патент № 2005767 РФ. Способ переработки прямогонных бензиновых фракций / А.Б. Глозман, А.А. Кондратьев, В.Н. Деменков и др. Бюлл. изобр. – № 1. – 1994.

213. *Ахметов А.Ф., Танатаров М.А. и др.* Производство неэтилированных бензинов. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981. – С. 77.

214. *Самойлов Н.А., Сидоров Г.М., Деменков В.Н., Кондратьев А.А.* Моделирование теплообмена в каскаде теплообменников // 3-й Республ. конф. по интенсификации нефтехимических процессов: Тез. докл. – Нижнекамск, 1994. – С. 168.
215. *Емельянов В.Е.* Экологические требования к автомобильным бензинам // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997. – № 5. – С. 9-11.
216. *Тетерук В.Г., Зелинская М.И., Сушко Л.Г. и др.* Повышение эффективности работы атмосферных и вакуумных колонн установок АВТ // Химия и технология топлив и масел. – 1984. – № 2. – С. 10-14.
217. *Худайдатова Л.Б., Нестерев И.Д., Баймурзина А.С.* Совершенствование блока фракционирования продуктов каталитического крекинга установки ГК-3 // Теория и практика массообменных процессов химической технологии. Всеросс. научно-техн. конф.: Тез. докл. – Уфа, 1996. – С. 144-145.
218. *Ахметов А.Ф., Танатаров М.А., Абдульминев К.Г. и др.* Производство высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов фракционированием риформатов широких бензиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 2. – С. 3-5.
219. А.с. 811831 СССР. Способ получения компонента высокооктанового бензина / М.А. Танатаров и др. 1980. Не публ.
220. *Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Славинский Д.М.* Термодинамический оптимальный способ разделения многокомпонентных смесей // Химическая промышленность. – 1965. – № 3. – С. 46-51.
221. *Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А.* Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. – М.: Химия, 1983. – С. 303.
222. *Пикалов Г.П.* К вопросу глубины отбора целевых продуктов в зависимости от условий технологии и конструктивного оформления ректификационных колонн // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – 1981. – № 1. – С. 40-45.
223. *Платонов В.М., Жванецкий И.Б., Фролов А.В. и др.* Исследование ректификационных схем со связанными тепловыми потоками // III Всесоюзн. конф. по теории и практике ректификации. – Северодонецк, 1973. – Ч. 1. – С. 156-159.

224. Умергалин Т.Г. Анализ работы сложных колонн для ректификации многокомпонентных смесей. Дисс. ... канд. техн. наук. М., 1981. – 177 с.

225. Умергалин Т.Г., Кондратьев А.А., Комарова Т.В. Расчет на ЭВМ сложных ректификационных колонн со связанными материальными и тепловыми потоками // Химическая технология переработки нефти и газа. – Казань, 1982. – С. 5-7.

226. Вайнбендер В.Р., Сидоров Г.М., Деменков В.Н., Кондратьев А.А. Технология получения высокооктанового компонента бензина с использованием колонн с боковыми отборами // Химия нефти и газа. Материалы IV международн. конф. – Томск, 2000. – Т. 2. – С. 551-554.

227. Патент №2102432 РФ. Способ получения компонентов бензина / А.А. Кондратьев, Г.М. Сидоров, В.Н. Деменков и др. Бюлл. изобр. – № 2. – 1998.

228. Ахметов А.Ф., Сайфуллин Н.Р., Абдульминев К.Г. и др. Экологические аспекты производства автомобильных бензинов // Нефтехимия и нефтепереработка. – 1998. – № 7. – С. 42-47.

229. Ахметов А.Ф., Танатаров М.А., Абдульминев К.Г. и др. Производство высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов фракционированием риформатов широких бензиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 2. – С. 3-5.

230. Ахметов А.Ф., Танатаров М.А. и др. Производство неэтилированных бензинов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. – С. 77.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

Учебное издание

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ
УГЛЕВОДОРОДОВ

Под. ред. проф. Р.И. Кузьминой

Ответственный за выпуск *С.А. Ракитин*
Технический редактор *О.А. Панина*
Компьютерная верстка *С.А. Ракитина*

Изд. лиц. ЛР № 020610 от 12.08.97 г.

Подписано в печать 15.01.2002. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура «Times». Печать офсетная. Усл. печ. л. 10,1 (10,25). Уч.-изд. л. 12,75.

Тираж 100 экз. Заказ № 33

Организационно-научный и редакционно-издательский отдел
Саратовского юридического института МВД России
410034, Саратов, Соколова, 339.

Отпечатано в типографии ООО «Фиеста-2000»
410066, Саратов, 7-я Дачная, помещение Картпредприятия