

УДК 665.64

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ С НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА

Дорошенко М.А., магистр гр. ХОм-191, II курс

Научные руководители: Пучков С.В., к.х.н., зав. каф. ТОВН

Непомнящих Ю.В., к.х.н., доцент каф. ТОВН

Кузбасский государственный технический университет имени

Т.Ф. Горбачева

г. Кемерово

Большое значение имеют процессы вторичной переработки нефти, такие как каталитический риформинг, каталитический крекинг, гидроочистка, алкилирование, изомеризация и гидрокрекинг. Причиной развития и совершенствования этих процессов стало решение задач по разработке сернистых, высокосернистых и высокопарафинистых нефтей, доля переработки которых в последнее время значительно возросла, с целью увеличения объемов производства, расширения ассортимента и повышения качества получаемого продукта.

Каталитический риформинг-современный, широко используемый процесс получения высокооктановых бензинов, ароматических углеводородов и их низкооктанового сырья[1].

Сырьем для риформинга с получением высокооктанового компонента бензина является гидроочищенная тяжелая бензиновая фракция с началом кипения 108 °С и концом 186 °С. Это сырье содержит парафины C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>, нафтены и ароматические углеводороды. Цель процесса-получение ароматических углеводородов из нафтенов и парафинов для использования в качестве моторного топлива (из-за их очень высокого октанового числа). Эти реакции также производят водород для использования в других процессах. Это также играет экономическую роль, так как затраты на производство водорода для соседних секций установки, потребляющих его, минимизируются[2].

Каталитический риформинг проводят в присутствии бифункциональных катализаторов. Такие катализаторы могут сочетать кислотную, гидрирующую и дегидрирующую функции. Процессы гидрирования и дегидрирования

ния протекают на металлических центрах. Катализатор промотирован добавками других металлов, которые тонко распределены на носителе. Массовая доля Pt обычно находится в интервале 0,3-0,65 мас.%; при меньшем значении содержания платины снижается стойкость катализатора к отравлению. Но при увеличении концентрации платины усиливаются реакции деметилирования и расщепления нафтеновых углеводородов. Кроме того, содержание платины в катализаторе ограничивается ее высокой стоимостью.

В качестве носителя в промышленных катализаторах используется оксид алюминия, выполняющий кислотную функцию. Особенно значительное влияние кислотность оказывает на переработку сырья с высоким содержанием предельных углеводородов: инициирование кислотными катализаторами реакций гидрокрекинга алканов и изомеризация пятичленных нафтенов в шестичленные с последующим их дегидрированием и дегидроциклизацией (в результате дегидрирующей способности платины) приводит к образованию аренов [2,3].

Требования к катализаторам риформинга: высокая активность в реакциях ароматизации; достаточная активность в реакциях изомеризации предельных углеводородов; низкая активность в реакциях гидрокрекинга; высокая избирательность; высокая гидрирующей активностью продуктов полимеризации и поликонденсации; стабильность при воздействии высоких температур и способность восстанавливать активность при регенерации в реакторах; устойчивость к действию соединений S и N, кислорода, влаги, солей тяжелых металлов и других примесей; стабильность; низкая стоимость[4].

Блок непрерывной регенерации катализатора риформинга выполняет две принципиальные функции:

- регенерация катализатора;
- циркуляция катализатора.

Регенерация катализатора производится с целью удаления кокса образующийся на катализаторе во время процесса, диспергирования металлов, и регулирования содержания хлорида на катализаторе. Во время реакции риформинга на катализаторе происходит отложение кокса, в результате чего катализатор становится неактивным. Такой дезактивированный катализатор должен быть регенерирован и доведен до первоначального кондиционного качества, прежде чем его можно повторно применять в процессе риформинга. В процессе регенерации катализатора происходит выжиг кокса, оксихлорирование, осушка катализатора, восстановление металлов.

Циркуляция катализатора состоит в следующем:

- транспортировка отработанного катализатора из реакторов секции риформинга в секцию непрерывной регенерации катализатора;
- транспортировка восстановленного катализатора из секции непрерывной регенерации катализатора в реактора секции риформинга[5].

### **Выжиг кокса**

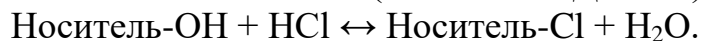
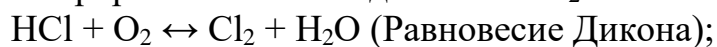
На первой стадии регенерации частицы катализатора контактируют в зоне горения с горячим потоком кислородсодержащего газа для удаления кокса посредством окисления. В результате протекают реакции с образованием двуокиси углерода и воды, а также выделяется тепло (из-за экзотермического характера реакции):



В результате этой реакции происходит повышение температуры на поверхности катализатора, что в свою очередь, значительно увеличивает риск необратимого повреждения катализатора. Для исключения повреждения катализатора процесс выжига должен быть контролируемым и управляемым. Управление процессом осуществляется путем регулирования содержания кислорода во время выжига. Высокое содержание кислорода повышает температуру горения, тогда как низкое приводит к чрезмерному замедлению выжига. При нормальной работе содержание кислорода поддерживается на уровне  $0,5 \div 1,0$  мол. %. Это оптимальный диапазон, позволяющий производить выжиг кокса с максимальной скоростью при минимальной температуре нагрева[2-4].

### **Оксихлорирование**

Во время второй стадии обеспечивается регулирование содержания хлорида, а также окисление и диспергирование металлов (например, платины) на катализаторе. Эти реакции с кислородом и хлорорганическим соединением носят комплексный характер и требуют присутствия как кислорода, так и хлорида. Реакции регулирования содержания хлорида могут быть представлены в следующем виде:



Хлорид на катализаторе необходим для поддержания необходимой активности его кислотной функции. Однако избыток или дефицит хлорида могут привести к нежелательным последствиям в реакторах риформинга. Поэтому количество хлорида на катализаторе должно регулироваться. С этой целью осуществляется регулируемая подача в процесс хлорорганических соединений (перхлорэтилен). При нормальной работе содержание хлорида в окисленном катализаторе поддерживается на уровне  $0,9-1,3$  % масс, в зависимости от типа катализатора. Этот диапазон является оптимальным для поддержания кислотной функции катализатора риформинга.

Реакции окисления и диспергирования могут быть представлены в общем виде следующим образом:

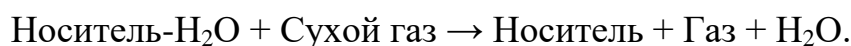


Чем более равномерно распределен металл на поверхности катализатора, тем лучше выполняется металлическая функция катализатора. К условиям, способствующим хорошему окислению и повторному диспергированию металла, относятся:

- высокая концентрация кислорода;
- низкое содержание влаги;
- достаточно продолжительное время пребывания в зоне реакции;
- надлежащая температура и правильно выбранная концентрация хлорида.

### **Осушка**

Третья стадия регенерации заключается в осушке с целью удаления избыточной влаги из катализатора. На стадии выжига кокса образуется влага. Осушка происходит в процессе прохождения через катализатор горячего сухого газа, при этом влага из носителя удаляется:



Чем лучше высушен катализатор перед его возвратом в реактора риформинга, тем выше будут его эксплуатационные качества, что хорошо влияет на транспортировку. Осушению способствуют высокая температура, достаточное время просушивания, а также достаточный расход осушающего газа.

### **Восстановление**

На четвертой стадии регенерации в зоне восстановления происходит превращение металлов из окисленного состояния в восстановленное. Этот процесс должен протекать после стадии оксихлорирования с целью возврата металла в оптимальное состояние, обеспечивающее его каталитическую активность в реакторах риформинга. Реакция восстановления при взаимодействии окисленного металла с водородом протекает следующим образом:



Протеканию реакции восстановления способствуют высокая чистота водорода, достаточно высокие температуры в зоне восстановления, расход восстановительного газа, достаточный для обеспечения его равномерного распределения. Процесс восстановления проходит в зоне, которая расположена над первым реактором риформинга. Зона восстановления состоит из

двух частей – верхней и нижней, температура в верхней части ниже, чем в нижней[2-5].

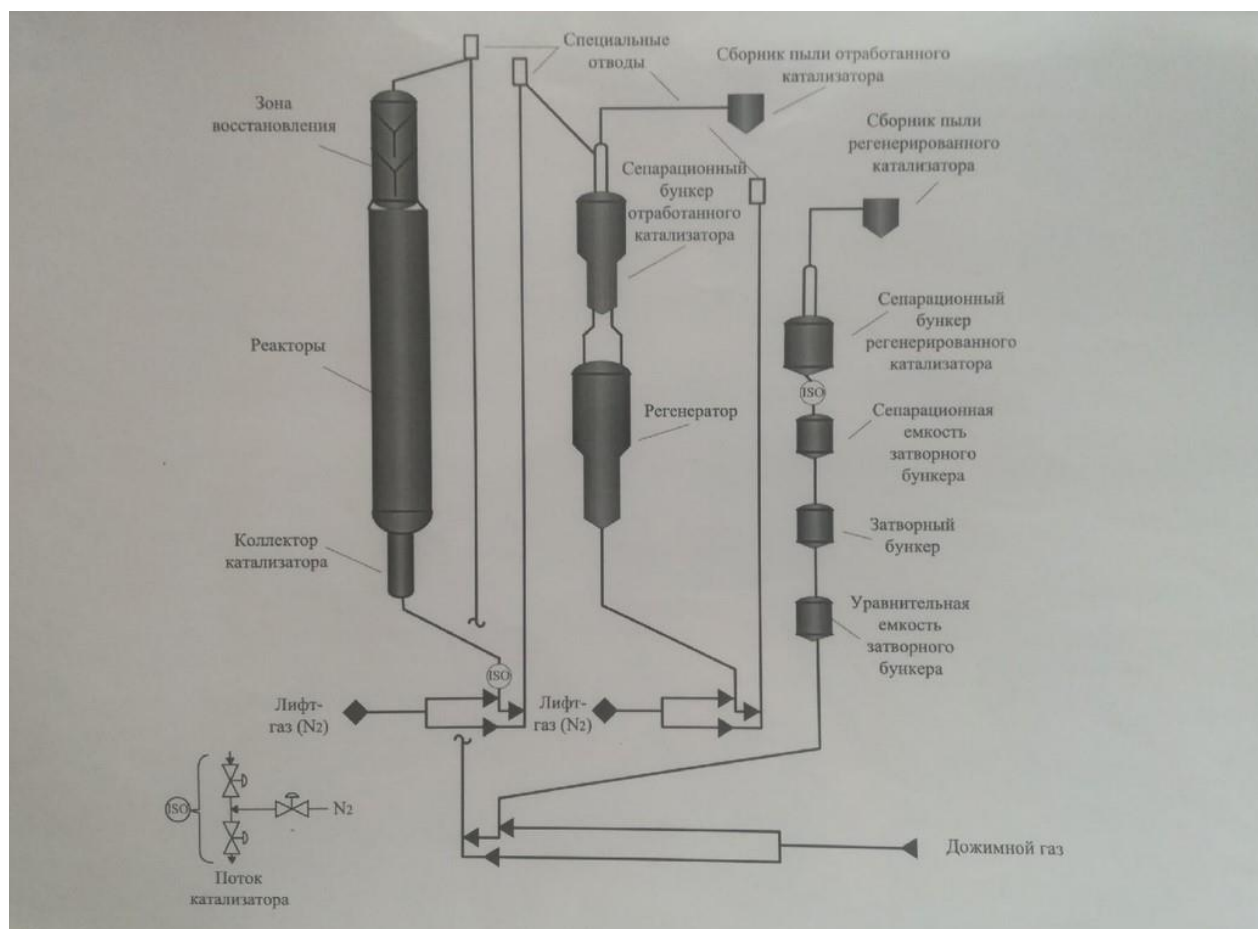


Рис. 1. Упрощенная технологическая схема секции риформинга с непрерывной регенерацией катализатора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев, В. А. Химия и технология органических веществ: учеб. пособие / В. А. Журавлев, Т. С. Котельникова ; Кузбас. гос. техн. ун-т. – Кемерово, 2011. – 215 с. ISBN 978-5-89070-797-0
2. Владимиров А.И. Установки каталитического риформинга - М.: Нефть и газ, 1993 г. - 60 с.
3. Промышленные установки каталитического риформинга. /Под ред. Ластовкина Г.А. – Л.: Химия, 1984 г.

4. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Часть вторая. М., «Химия», 1968 г.
5. 3. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М., «Химия», 1973 г.