Риформинг, Гейтс общее

Каталитический риформинг - один из основных процессов нефтепереработки. В процессе риформинга молекулы бензиновой фракции, включая и те, которые образуются при крекинге более крупных молекул углеводородов, подвергаются перестройке (реформируются) без изменения числа углеродных атомов в молекуле. Реакции, включающие изомеризацию, гидрогенизацию, дегидроциклизацию и дегидрогенизацию, приводят помимо прочего к заметному улучшению качества топлива, измеряемого октановым числом. Катализаторами риформинга являются небольшие кристаллы (кристаллиты) платины или платиновых сплавов, нанесенные на пористый промотированный оксид алюминия; эти катализаторы считаются бифункциональными, поскольку как металлический, так и оксидный компоненты играют активную роль.

В этой главе в качестве введения дается общее описание реакций риформинга, катализаторов и промышленных процессов и затем детально рассматриваются каталитическая химия и технология процессов. Химизм процессов обсуждается на основе теории катализа металлами, которая излагается достаточно подробно.

*3-1.1. РЕАКЦИИ*

Низкооктановое сырье, подвергающееся риформингу, содержит большое количество неразветвленных парафинов и относительно малое количество разветвленных парафинов, нафтенов, олефинов и ароматических углеводородов. В табл. 3-1 приведены октановые числа индивидуальных углеводородов и указаны типы углеводородов, предпочтительных для получения высокооктанового бензина. Для повышения октанового числа используются следующие реакции.

Таблица 3.1. аОктановое число углеводородов.

|  |  |
| --- | --- |
| Углеводород | Октановое число (экстрополированное) |
| *Парафины*  н-бутан  н-пентан  н-гексан  н-гептан  н-октан  2-метилгексан  2,2-диметилпентан  2,2,3-триметилбутан | 113  62  19  0  19  41  89  113 |
| *Нафтены (циклопарафины)*  Метилциклопентан  1,1-диметилциклопентан  Циклогексан  Метилциклогексан  Этилциклогексан | 107  96  110  104  43 |
| *Ароматические углеводороды*  Бензол  Толуол  1,3-диметилбензол  Изопропилбензол  1,3,5-триметилбензол | 99  124  145  132  171 |
| аГейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М., Мир, 1981, с.229. | |

*Парафины.*

Типичная сырая бензино-лигроиновая фракция и сырье для риформинга содержат 15-75 % парафинов нормального строения, для которых характерно октановое число меньше 50. Эти парафины могут быть изомеризованы в разветвленные молекулы, например

н-C7H16

Они могут также подвергаться дегидропиклизации, давая циклопарафины:

н-С7Н16

Кроме того, может протекать гидрокрекинг парафинов:

*Нафтены.*

Типичное сырье для риформинга содержит 18-50 % нафтенов в виде циклопентанов и циклогексанов. Часто циклопентаны преобладают над циклогексанами. Циклогексаны могут быть дегидрогенизованы с образованием ароматических углеводородов, например

Реакция

Циклопентаны можно гидроизомеризовать в циклогексаны с последующей дегидрогенизацией в ароматические углеводороды:

Реакция

*Ненасыщенные циклические углеводороды.*

Некоторые из них присутствуют в исходном сырье, часть образуется в реакторе. Замещенные ароматические углеводороды могут вступать в реакцию следующим образом:

Реакция

Они могут также претерпевать гидродезалкилирование:

Реакция

Азот- и серусодержашие соединения могут подвергаться гидродеазотированию соответственно:

Реакция

3-1.2. ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамические параметры типичных реакций риформинга при 500°С даны в табл. 3 - 2 . Равновесие при низких парциальных давлениях водорода в значительной степени смешено в сторону образования ароматических углеводородов из циклогексанов. Циклопентаны существенно преобладают над циклогексанами. В равновесии с парафинами могут существовать лишь чрезвычайно малые концентрации олефинов. Основные реакции риформинга эндотермичны. Пример равновесия между циклогексаном, бензолом и водородом как функции температуры и давления показано, как температура и давление влияют на степень превращения в ароматические углеводороды. В обычных условиях переработки, т.е. в интервале температур 455-510°С при давлении 6,5 - 50 атм, достигается лишь частичное превращение в ароматические углеводороды, поэтому в настоящее время работают на верхнем пределе указанного интервала температур, используя низкое давление (10 атм) [4 J В этих условиях при равновесии достигается почти полное превращение нафтенов в ароматические углеводороды.

Таблица 3-2. аТермодинамические величины типичных реакций риформинга.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Реакция | Kp (при 500оС  и Pi в атм) | ∆Hr реакции  углеводорода  ккал/моль |
| Циклогексан = бензол + 3Н2 | 6 · 105 | 52,8 |
| Метилциклопентан = циклогексан | 0,086 | - 3,8 |
| н-гексан = бензол + 3Н2 | 0,78·105 | 63,6 |
| н-гексан = 2-метилциклопентан | 1,1 | - 1,4 |
| н-гексан = гексен-1 | 0,037 | 31,0 |
| аГейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М., Мир, 1981, с.230. | | |