

**МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА
С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ
ВЫХОДА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Яковлев А.А., Ахметов А.Ф., Павлова И.Н.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

На основании лабораторных исследований разработан алюмохромокалиевый катализатор дегидроциклизации n-алканов, повышающий выход ароматических углеводородов в процессе каталитического риформинга. Исследовано влияние оксида калия, использованного в качестве промотора, на выход и селективность процесса каталитического риформинга.

Каталитический риформинг является одним из наиболее распространённых и многотоннажных процессов облагораживания бензиновых фракций, а также основным процессом получения индивидуальных ароматических углеводородов.

Углеводороды, содержащиеся в прямогонных бензиновых фракциях, в условиях каталитического риформинга подвергаются различным превращениям, основной целью которых является образование ароматических углеводородов с максимально возможным выходом. Легче всего протекает ароматизация нафтеновых углеводородов, со значительно меньшими скоростями и селективностью – парафиновых. Однако доля последних в прямогонных бензиновых фракциях более 50%.

Парафиновые углеводороды при риформинге подвергаются изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекингу. Применяемый в настоящее время температурный режим каталитического риформинга не способствует получению высокооктанового компонента вследствие изомеризации, вместо неё указанные углеводороды вступают в реакции гидрокрекинга, тем самым снижая выход целевого продукта – ароматических углеводородов. При температурах, необходимых для протекания дегидрирования парафинов, одновременно идёт и циклизация этих углеводородов. Дегидроциклизация парафинов с образованием ароматических углеводородов – одна из важнейших реакций каталитического риформинга. Её осуществление наряду с другими реакциями позволило превращать значительное количество низкооктановых бензинов в ароматические углеводороды [1].

На сегодняшний день возможности повышения эффективности каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора в традиционном технологическом исполнении практически исчерпаны. Дальнейшее повышение температуры и снижение давления ведёт к интенсивному отравлению катализатора и снижению его активности. Применение усовершенствованных полиметаллических платиносодержащих катализаторов и оптимизация технологического режима не приводят к значительному улучшению показателей процесса, т.к., при данной технологии, он достиг термодинамически возможного предела. Платиновые катализаторы, даже при большом снижении давления и максимально возможном, для данных катализаторов, увеличении температуры, не обладают высокой дегидроциклизирующей активностью [2, с.251]. В связи с этим необходима разработка принципиально новых каталитических систем и технологических решений.

Наиболее хорошо, в реакциях дегидроциклизации, зарекомендовали себя окисные катализаторы промотированные щелочными добавками. К их основным достоинствам можно отнести: высокий выход лёгких ароматических углеводородов, низкое давление проведения процесса, стойкость к отравлению серосодержащими соединениями. Основным препятствием к использованию данных катализаторов является быстрая дезактивация катализатора из-за закоксовывания, приводящая к сокращению межрегенерационного цикла. Выходом из этого положения является проведение процесса в кипящем слое с непрерывной регенерацией катализатора.

Основной задачей проведённых нами исследований была разработка катализатора, позволяющего перерабатывать высокопарафинистое сырьё с максимально возможным выходом ароматических углеводородов. На основании проведённой нами серии исследований был синтезирован алюмохромокалиевый катализатор, как наиболее полно отвечающий поставленной задаче.

Для определения оптимального состава каталитической системы и его влияния на выход и качество катализата варьировалось содержание как оксида хрома (от 13 до 20% мас.), так и оксида калия (от 0 до 5% мас.). Следует отметить, что большое влияние на активность и селективность катализатора оказывает способ приготовления как самого катализатора, так и носителя Al_2O_3 .

На стадии разработки эффективного катализатора эксперименты проводились на проточной установке с неподвижным слоем катализатора в импульсном режиме, при пониженном давлении (не более 2 кг/м²). В качестве сырья были выбраны: н-гексан, н-гептан и фракции 70-85°С, 85-95°С, 85-100°С прямогонного бензина. Данные пределы выкипания фракций были выбраны исходя из высокого содержания в них парафиновых углеводородов. Данные по компонентному составу этих фракций приведены в таблице 1.

Таблица 1

Компонентный состав бензиновых фракций

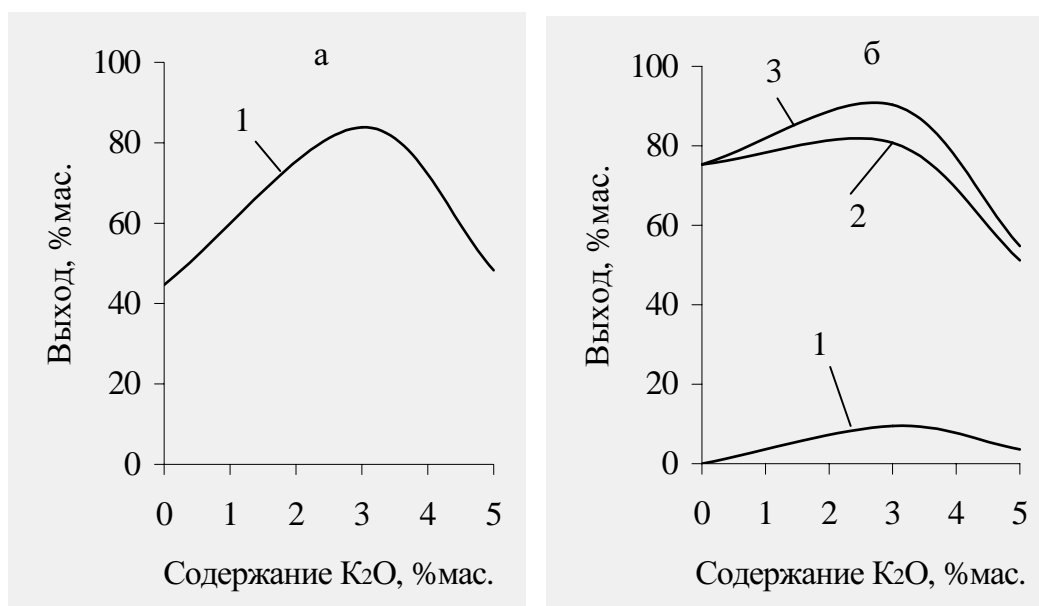
Наименование компонента	Содержание во фракциях, % мас.		
	70-85°С	85-95°С	85-100°С
н-парафины	16,35	14,06	25,76
в т.числе н-С ₄	0,01	-	-
н-С ₅	0,20	0,01	-
н-С ₆	15,17	0,45	0,07
н-С ₇	0,97	13,60	25,68
н-С ₈	-	-	0,01
Изо-парафины	19,40	36,69	23,38
в т.числе i-С ₄	-	-	-
i-С ₅	0,16	0,01	-
i-С ₆	2,57	0,07	0,82
i-С ₇	16,66	36,34	21,32
i-С ₈	0,01	0,27	1,24
Нафтены	63,86	48,70	47,69
в т.числе С ₅	0,05	-	-
С ₆	54,30	7,19	2,85
С ₇	9,01	41,39	44,10
С ₈	0,50	0,12	0,74
Ароматические углеводороды	0,39	0,55	3,17
в т.числе бензол	0,34	0,01	0,01
толуол	0,05	0,54	3,16

В результате проведённых исследований было выявлено оптимальное содержание Cr₂O₃ составляющее порядка 12 – 13 %мас. Увеличение содержания оксида хрома ведёт к повышению газообразования и, как следствие, снижению выхода жидких продуктов. При снижении содержания оксида хрома менее 12% катализатор теряет свою активность и начинает расти выход непревращённого сырья.

Для выявления оптимального количества К₂О нами была проведена серия экспериментов на трёх различных катализаторах с содержанием К₂О равным 0%,

3%, 5% мас. Во всех трёх образцах содержание Cr_2O_3 составляло 13% мас. Результаты эксперимента представлены на рисунке 1.

Из приведённых данных видно, что влияние количества оксида калия на процесс дегидроциклизации алканов носит экстремальный характер. Его отсутствие в составе катализатора позволяет проводить процесс с высокой селективностью, образуется ароматический углеводород с таким же содержанием атомов углерода, что и у исходного н-парафина.



1 – бензол, 2 – толуол, 3 – сумма ароматических углеводородов.

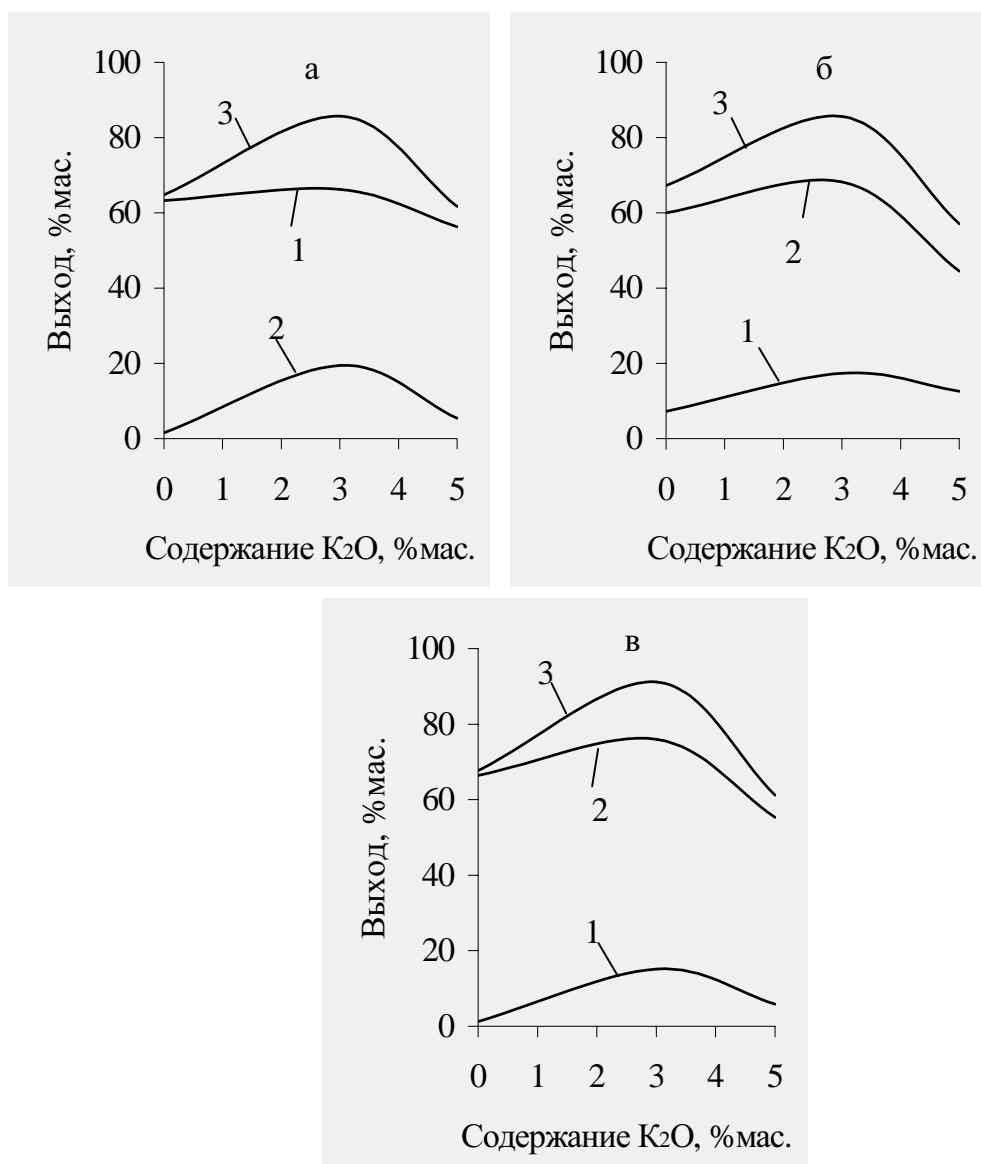
Рисунок 1. Зависимость выхода ароматических углеводородов от содержания оксида калия в алюмохромокалиевом катализаторе при ароматизации н-гексана(а) и н-гептана (б); (импульсный режим, 485°C);

Добавление в состав катализатора K_2O положительно отражается на процессе, выход аренов растёт и достигает своего максимума при 3% K_2O . Это происходит, в основном, за счёт подавления реакций газо- и коксообразования. Однако, как видно из рис.1б, в процессе ароматизации образуются циклические углеводороды с меньшим числом атомов углерода (бензол) чем у исходного (н-гептан), что свидетельствует о протекании реакций деалкилирования.

Увеличение содержания оксида калия свыше 5% ведёт к резкому падению выхода жидких продуктов. По-видимому, способность оксида алюминия связывать калий имеет предел и при большом содержании K_2O частично остаётся

на поверхности оксида хрома, блокируя активные центры [3], что ведёт к усилению реакций газо- и коксообразования.

Хорошие каталитические свойства синтезированного алюмохромокалиевого катализатора (Cr_2O_3 - 13%, K_2O – 3%) были подтверждены испытаниями на реальном сырье, состав которого приведён в таблице 1. На рисунке 2 представлены результаты ароматизации фракций 70-85°C, 85-95°C, 85-100°C.



1 – бензол, 2 – толуол, 3 – сумма ароматических углеводородов

Рисунок 2. Зависимость выхода ароматических углеводородов от содержания оксида калия в алюмохромокалиевом катализаторе при ароматизации фр. 70-85°C (а), фр. 85-95°C (б) и фр. 85-100°C (в); (импульсный режим, 485°C);

Данные процесса ароматизации на реальном сырье (см. рис. 2) также свидетельствуют об экстремальной зависимости влияния количества оксида калия на процесс, что подтверждает достоверность выводов, сделанных выше.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что при необходимости высокоселективной дегидроциклизации алканов необходимо исключить оксид калия из состава катализатора. Если же главной целью процесса является максимальный выход ароматических углеводородов, то оптимальное его содержание составляет 3%.

Литература

1. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – 3-изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979 г. – 344 с.
2. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – М.: Химия, 1976 г. – 312 с.
3. Исагулянц Г.В., Розенгарт М.И., Дубинский Ю.Г. Каталитическая ароматизация алифатических углеводородов. – М.: Наука, 1983 г. – 160 с.