

На правах рукописи

МОХАМЕД АМИН АБДУЛКАДЕР МОГАЛЕС

**БЕЗВОДОРОДНЫЙ РИФОРМИНГ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА
СМЕСИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ И АЛЮМО-КОБАЛЬТ-
МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С
МОДИФИКАТОРАМИ.**

Специальность: 05.17.07 – Химия и технология топлив и специальных продуктов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2003 г.

Работа выполнена в Российском Государственном Университете нефти и газа имени И.М. Губкина, на кафедре физической и коллоидной химии.

Научный руководитель:

-доктор химических наук,
профессор И.М. Колесников

Официальные оппоненты:

-доктор химических наук,
профессор Вишнецкая М.В.
-кандидат химических наук,
доцент Кубасов А.А.

Ведущая организация:

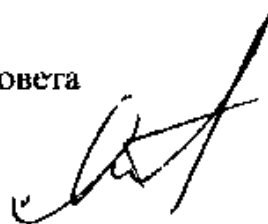
-ОАО Московский НПЗ.

Защита диссертации состоится «23» сентября 2003 г. в 15⁰⁰ часов в ауд.
541 на заседании диссертационного Совета D 212.200.04 при Российском
Государственном Университете нефти и газа имени И.М. Губкина по адресу:
119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 65.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РГУ нефти и газа
имени И.М. Губкина.

Автореферат разослан «24» сентября 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета
кандидат химических наук



Янченко Е.Е.

Актуальность проблемы. Несмотря на тенденцию снижения содержания ароматических углеводородов в товарных бензинах по экологическим причинам процесс риформинга является одним из определяющих для производства высокооктановых бензинов. В настоящее время по объему производимой продукции установки риформинга занимают второе место в мире после установок каталитического крекинга, что обуславливает актуальность изучения закономерностей процесса риформинга.

Знание этих закономерностей позволит определить его кинетику и механизм, с большей точностью регулировать режим процесса и подойти к созданию его математической модели, более адекватной эксперименту.

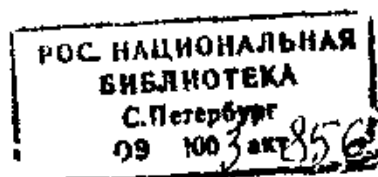
Каталитический риформинг бензиновых фракций развивается по двум направлениям: а) риформинг бензиновых фракций на Pt,Re/ γ -Al₂O₃ или на Pt,Re Me/ γ -Al₂O₃ катализаторах в присутствии водородсодержащего газа при повышенных давлениях реакционной смеси в реакторах и повышенной температуре; б) риформинг бензиновых фракций на оксидных катализаторах, не содержащих на поверхности металлическую фазу из благородных металлов и в отсутствие водорода.

Развитие безводородного риформинга в присутствии оксидных катализаторов также проходило по двум направлениям: при повышенных до 3,0 МПа давлениях реакционной смеси и при атмосферном давлении.

Первое направление развивается в работах института катализа СО РАН, в исследованиях ученых Казанского химико-технологического института, Ново-Куйбышевского научно-исследовательского института и второе в лаборатории «Промышленная кинетика и катализ» Российского Государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. Эти направления основываются на разработке безводородного риформинга низкооктановых бензиновых фракций на катализаторах оксидного типа или их смеси. Было изучено риформирование бензиновых фракций разной природы на механической смеси катализаторов гидроочистки и крекинга. Эти катализаторы проявляли высокую активность в риформинге низкооктановых бензинов, но вследствие высокого коксоотложения на их поверхности значительно снижали активность в течение 3-х часов непрерывной их работы.

С целью интенсификации процесса безводородного атмосферного каталитического риформинга «КАТРИФАТ» низкооктановых фракций разрабатываются сложные и высокоэффективные катализаторы на основе оксидов Co, Mo, Ni, цеолиталюмосиликатов и высококремнеземных цеолитов.

Твердые катализаторы могут также активироваться органометаллосилоксанами различного химического состава с оптимизацией их количества на поверхности катализаторов.



Промысловые малогабаритные установки по производству моторных топлив не получили достаточного распространения как в период существования СССР, так и в последующие годы. В настоящее время в России и странах СНГ на промыслах действуют не более трех десятков малогабаритных установок мощностью от 5 до 200 тыс.т/год для первичной переработки нефти и газового конденсата. В настоящее время на российском рынке многими зарубежными компаниями ("Petrofac" (США), "Ventech" (США), "Microstill" (Австралия) и др.) и отечественными фирмами предлагаются малогабаритные установки мощностью от 5 до 500 тыс.т/год.

Для получения высокооктановых бензинов из нефти или газовых конденсатов в условиях Крайнего Севера, Сибири и Дальнего Востока выгодно строить малогабаритные установки ректификации и установки риформинга, работающие на оксидных катализаторах (цеолиталюмосиликатных, цеолитных и др.) без циркуляции водорода в реакционной системе.

В настоящей работе представлены материалы по изучению активности, селективности и стабильности работы механической смеси, содержащей разное соотношение высококремнеземного (ЦВК-Н) и алюмо-кобальт-молибденового (Al-Co-Mo-O) катализаторов. Эта смесь оптимального состава стабильно работала в риформинге бензиновой фракции 85-180 °С с получением риформатов с октановым числом (О.Ч.) до 89-90 ед. (ММ) и снижением О.Ч. за 3-х часовой период работы на 0,5-1,0 единиц. На этой смеси было изучено при атмосферном давлении влияние температуры, объемной скорости, время непрерывной работы катализатора и концентрация модификаторов на показатели процесса риформинга. Полученные результаты отражают высокую эффективность оптимальной смеси катализаторов и могут быть использованы при создании малогабаритных установок атмосферного каталитического риформинга "КАТРИФАТ", что определяло актуальность данной работы.

Цель работы. Требовалось решить следующие практические и теоретические задачи:

- осуществить подбор оптимальной температуры процесса безводородного риформинга по выходу и свойствам риформата и углеводородного газа;
- изучить при оптимальной температуре активность смеси цеолита ЦВК-Н и Al-Co-Mo-O катализатора в процессе риформинга бензиновой фракции с оптимизацией композиции из смеси указанных двух катализаторов;
- изучить в присутствии оптимальной композиции смеси катализаторов кинетику риформинга бензиновой фракции, изучить коксообразование и выход ароматических углеводородов, выход и состав углеводородных газов, влияние продолжительности непрерывной работы катализаторов на их активность и селективность;

- исследовать кинетику процесса термо-каталитического риформинга бензина газовых конденсатов;
- изучить влияние концентрации модификаторов на поверхности смеси катализаторов на их активность и селективность, на состав бензинов-риформатов, на коксообразование, выход и состав углеводородных газов;
- определить оптимальный состав металлоорганосилоксанов как модификаторов по превращению бензиновой фракции и О.Ч. риформата;
- провести каталитическое превращение углеводородного газа риформинга на смеси катализаторов с целью получения ароматического концентрата;
- разработать кинетическую модель процесса безводородного риформинга низкооктановых бензинов с целью подбора оптимальных условий эксплуатации катализатора и установки в целом;
- с помощью кинетической модели рассчитать кинетические константы и определить влияние технологических параметров на выход продуктов риформинга низкооктановых бензинов, создать алгоритм оптимизации и управления процессом риформинга на основе кинетической модели и с применением ЭВМ.

Последовательное осуществление перечисленных основных этапов проведения работ по диссертации позволило решить поставленную задачу подбора оптимального катализатора и оптимизировать условия его работы.

Научная новизна работы. При разработке научных основ подбора катализаторов оптимальной композиции для риформинга низкооктановых бензинов исходили из теории катализа полиэдрами. В соответствии с теорией катализа полиэдрами, активными центрами превращения углеводородов в высококремнеземном катализаторе (ЦВК-Н) и Al-Co-Mo-O-катализаторе являются тетраэдры $[AlO_4]$, $[CoO_4]$ и $[MoO_4]$ в оптимальном соотношении в катализаторе, с оптимальной зарядностью центрально-симметричного катиона. В механической смеси этих двух оксидных катализаторов, при соприкосновении поверхности разных катализаторов между собою, происходит взаимная активация тетраэдров и участие активированных тетраэдров в риформинге бензиновой фракции.

Экспериментально установлено, что оптимальной температурой риформинга бензиновой фракции на смеси катализаторов, является $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ (713 K).

Исследование композиций катализаторов разного состава при оптимальной температуре позволило выделить смесь с максимальной активностью. Эта смесь содержит 60 об.% ЦВК-Н и 40 об.% Al-Co-Mo-O-катализаторов.

На катализаторе оптимального состава изучена кинетика риформинга бензиновой фракции в широком интервале температур и объемных скоростей подачи сырья в реактор при непрерывной его подаче в течение 3-х часов. Выявлены закономерности изменения активности, селективности и содержания

ароматических углеводородов с изменением температуры в реакторе, объемных скоростей подачи сырья и времени пробега катализатора.

Изучен процесс термического риформинга низкооктанового бензина газового конденсата, выкипающего в пределах 30-138 °С, с О.Ч. 66,8. Процесс термического риформинга бензиновой фракций газового конденсата изучали в широком интервале температур при объемной скорости подачи сырья в реактор 0,5 см³/см³ч. Установлено, что бензиновая фракция газового конденсата подвергается существенному превращению только при температуре 625 °С (898 К) (что не характерно для процесса каталитического риформинга), при этом О.Ч. катализата составило 84,2 пункта.

Изучена кинетика процесса каталитического риформинга низкооктанового бензина газового конденсата на оптимальной композиции механической смеси катализаторов. Установлено незначительное снижение активности катализаторов в течение делительного времени проведения опыта. Показано, что активность закоксованного катализатора может сохраняться без её снижения длительное время вследствие его медленной дезактивации.

Для дополнительного повышения активности оптимальной смеси катализаторов на их поверхность наносили алюмохром, алюмовольфрам и алюмолантанфенилсилоксаны в количестве 0,25-2,0 масс.%. Установлено, что для процесса риформинга бензиновой фракции максимальной активностью обладает катализатор, содержащий 0,5 масс.% Al-Cr-Ph-Si; 0,25 масс.% Al-W-Ph-Si и 0,5 масс.% Al-La-Ph-Si.

Впервые изучен процесс каталитического превращения газа риформинга на механической смеси оптимального состава при температуре 550 °С и объемной скорости по газу 4 л/ч. Было установлено, что при переработке “жирного” газа в превращение вовлекаются предельные и непредельные углеводороды с числом атомов в молекуле C₃-C₄ и получается ароматический концентрат с О.Ч. 95 при выходе 11,3 масс.%.

На основе экспериментальных кинетических зависимостей выведены уравнения кинетики процесса атмосферного каталитического риформинга для стационарных и нестационарных условий, которые были объединены в единую кинетическую модель. Эта модель позволяет эффективно подбирать условия работы созданного оптимального катализатора и может оказать существенную помощь в управлении работой установки риформинга.

На основе теории переходного состояния рассчитаны энергии (теплота) связей молекул бензиновой фракции с активными центрами катализаторов. Определены изменения энтропии активации для каталитических комплексов молекул углеводородов с активными центрами. Изменения энтропии активации получены со знаком минус, что указывает на достаточно упорядоченную структуру каталитического комплекса. Теплота и энергии активации Гиббса

характеризуют преобладание несамопроизвольно протекающего процесса над самопроизвольным. Поэтому для протекания процесса с достаточно высокими скоростями требуется разогрев реакционной смеси в присутствии оптимальной смеси модифицированных и немодифицированных катализаторов.

Практическая ценность и реализация результатов работы. Практическая ценность работы заключается в подборе оптимального состава механической смеси высококремнеземного катализатора (ЦВК-Н) и алюмо-кобальт-молибденового оксидного катализатора и оптимального количества модификатора, позволяющего получать из бензиновой фракции с О.Ч.=46,7 высокооктановый бензиновый компонент с октановыми числами 80-90 пунктов (ММ) и стабильно работающей без снижения активности и О.Ч. риформата за 3-х часовой период работы катализаторов. Процесс каталитического риформинга проводится при атмосферном давлении в отсутствие водорода, подаваемого в систему извне, что определяет более простую конструкцию установки риформинга и исключает необходимость сооружения на установке блоков водо- и сероочистки сырья.

Каталитическая регенерация закоксованного катализатора эффективно осуществляется в потоке воздуха при температуре 500 °С и атмосферном давлении, что позволяет восстановить первоначальную активность катализатора. Активность катализатора не меняется после последующих неоднократных регенераций закоксованного катализатора.

Модификаторы смеси катализаторов - алюмохром-, алюмовольфрам- и алюмолантанфенилсилоксаны синтезируются по реакциям двойного обмена и для их синтеза в промышленном масштабе разработаны технологии, которые опробованы в пилотном масштабе в ИНЭОС им. Несмеянова А.А.

Разработанная в диссертации кинетическая модель была использована для расчёта кинетических и эмпирических констант на основе накопленных опытных данных. После накопления необходимого количества кинетических и эмпирических констант кинетическая модель позволяет рассчитывать оптимальные условия проведения процесса в обычном или ступенчатом режиме. Модель позволяет с помощью ЭВМ следить за величиной изменения октанового числа риформата по степени превращения сырья при заданных исходных данных или изменяющихся условиях проведения процесса.

Апробация работы. Результаты экспериментальных и теоретических исследований и выводы по работе докладывались на 5-ой Научно-технической конференции «Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса». - М.: Россия, 2003, с.5; опубликованы в журнале «ХТТМ», 2003.- №1, с.57. Три статьи находятся в печати.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 223 стр., включает 38 таблиц и 72 рис., список литературы из 227 наименований. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ПЕРВАЯ ГЛАВА в этой главе обобщены и проанализированы литературные материалы, посвященные исследованию процесса платформинга низкооктановых бензиновых фракций. Обсуждены химизм, технологические параметры процесса и типы промышленных установок риформинга бензиновых фракций на платино-рениевых и полиметаллических катализаторах в присутствии водородсодержащего газа.

Для более глубокого познания влияния структуры и состава катализаторов на процессе риформинга значительное внимание уделяется риформингу с неподвижным слоем таблетированного платино-рениевого катализатора. Установки с неподвижным слоем таблетированного Pt,Re/ γ -Al₂O₃ катализатора перерабатывают основное количество низкооктановых бензинов. Однако в промышленность уже внедряются установки с движущимся слоем шарикового Pt,Re/ γ -Al₂O₃ катализатора, кроме того, развивается процесс с кипящим слоем микросферического катализатора. Предполагается, что установки такого типа наиболее широко будут внедряться в промышленность.

В последние годы широкие исследования ведутся по синтезу катализаторов платформинга с применением цеолитов с разным соотношением SiO₂:Al₂O₃. На цеолитную структуру наносятся также благородные и другие металлы по обычной методике. Галогенированные цеолитные катализаторы применяют для риформинга бензинов при обычных в промышленности режимных параметрах в среде H₂. Катализаторы проявляют высокую ароматизирующую селективность и довольно ощутимо ведут изомеризацию n-парафиновых углеводородов в изопарафины и при более низких температурах, чем на Pt, γ -Al₂O₃ катализаторе.

Еще более активными в реакциях риформинга бензиновых фракций являются высококремнеземные цеолиты с нанесенными на них полиметаллическими фазами. Соотношение SiO₂:Al₂O₃ в таких цеолитах изменяется от 15:1 до 50:1 масс. Показано, что в зависимости от модуля цеолитов меняется селективность катализаторов по метанообразованию, возрастает время непрерывной работы катализаторов без значительного снижения начальной активности. Это связано с понижением коксообразования на высококремнеземных цеолитах. В литературе указывается на ведущую роль [AlO₄]⁻-тетраэдров в решетке цеолитов на их изомеризирующую, крекирующую и коксообразующую способность. Уменьшение числа таких центров в высококремнеземных цеолитах усиливает участие полиметаллических центров в процессах риформинга бензинов, повышает селективность по дегидрированию нафтенов и дегидроциклизации n-парафиновых углеводородов в ароматические углеводороды.

Катализаторы с благородными металлами обладают рядом существенных недостатков и поэтому в последние годы развиваются интенсивные исследования по созданию безводородных процессов риформинга. В качестве катализаторов безводородного риформинга используют цеолиты различного состава, и, в частности, высококремнеземные цеолиты, металлоксидные катализаторы различного простого и сложного состава. ГрозНИИ применял для риформинга бензинов от термических процессов цеолиты. Ими был предложен процесс под названием "Цеоформинг".

Цеолиталюмосиликатные катализаторы, алюмохромовый и другие оксидные катализаторы были изучены в Ново-Куйбышевске с получением бензинов с О.Ч.=70-100 единиц. Наиболее активным катализатором оказался $30ZnHZ$ -цеолит. Этому процессу присвоили наименование "Циклоформинг". Систематические исследования по подбору катализаторов и условий проведения процесса безводородного риформинга "Цеоформинг" проводятся в Новосибирском научном центре.

В заключительной части литературного обзора обсуждаются проблемы, связанные с разработкой новых катализаторов платформинга, которые содержат различные допинги, стабилизаторы металлической фазы и добавки цеолитов к оксиду алюминия. Обсуждены методы математического описания и оптимизации процесса риформинга.

ВТОРАЯ ГЛАВА содержит описание лабораторной установки для проведения опытов по риформингу бензиновой фракции 85-180 °С (О.Ч.=47,6) и бензиновой фракции газового конденсата 30-138 °С (О.Ч.=66,8), методов анализа катализатора, сырья и продуктов реакции - жидкого riformата и углеводородных газов.

Процесс риформинга низкооктановой бензиновой фракции проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем твердых катализаторов - индивидуальных ЦВК-Н и Al-Co-Mo-O или их механической смеси. В реактор загружали $40-100 \text{ см}^3$ катализатора, который предварительно активировали нагревом в токе воздуха для окисления адсорбированных органических соединений и удаления влаги. Затем слой катализатора нагревали до температуры опыта и пропускали через него с заданной скоростью в течение 3-х часов жидкую фракцию бензина.

Реакционную смесь отбирали с установки риформинга через каждый час. Для жидкого riformата определяли плотность ρ_{20}^4 , показатель преломления n_D^{20} , октановое число по моторному методу и содержание ароматических углеводородов с помощью хроматографа жидкостного типа. Состав углеводородных газов также определяли хроматографическим методом. Октановое число бензинов-riformатов определяли с помощью графика,

построенного в координатах О.Ч. - n_D^{20} . Для построения графика использовали бензины Московского НПЗ с октановыми числами 56, 76, 82 и 87 пункта.

Для проведения риформинга использовали гидроочищенную бензиновую фракцию, выкипающую в интервале 85-180⁰С, предоставленную Московским НПЗ. Бензиновая фракция имела следующие интервалы выкипания: 10% масс. выкипало до 96⁰С, 50% масс. - до 152⁰С, 90% масс. - до 162⁰С, конец кипения бензиновой фракции - 180⁰С. Октановое число по ММ составляло 46,7 пункта, $n_D^{20} = 1,415$, плотность - 0,740 г/см³, содержание серы = 0,5 ppm. Химический состав бензиновой фракции: $\sum \text{H-C}_5\text{-C}_{10} = 18,11\%$, $\sum \text{Изо -C}_5\text{-C}_{10} = 28,71\%$, нафтены = 33,03 % и ароматические углеводороды - 9,14%.

Так же использовали бензиновую фракцию газового конденсата 38-130⁰С. Она имела: октановое число - 66,8 (м.м.), $n_D^{20} = 1,3800$, плотность 664 кг/м³, содержание серы = 1 ppm. Углеводородный групповой химический состав бензин газового конденсата: 23,3-ПР, 23,9 НФУ, 17,7 АрУ.

Высококремнеземный катализатор ЦВК-Н, имел модуль $\text{SiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, удельная поверхность - 440 м²/г, насыпная плотность - 738 кг/м³, цвет - белый. Для опыта цеолитный катализатор готовили, замешивая цеолитную пыль с 30 масс.% гамма оксида алюминия. Смесь после тщательного перемешивания, таблетировали в частицы размером 3х6 мм.

Алюмо-кобальт-молибденовый катализатор (Рязанского НПЗ) имел: насыпная плотность - 647 кг/м³, удельная поверхность - 280 м²/г; химический состав, масс. %: МоО - 12,0; СоО - 4,0; Na₂O - 0,09; Fe₂O₃ - 0,03; сульфат-ионы - 1,5; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -остальное, потери при прокаливании - 1,5%, форма частиц-таблетки (высота 5 мм, диаметр-2,5 мм), объем пор - 0,55 см³/г, давление на раздавливание таблетки-1,6-1,8 кг/мм², цвет- голубой.

Алюмохром-, алюмовольфрам- и алюмолантанфенилсилоксаны были синтезированы по реакции двойного обмена и имели формульный состав, соответствующий мономеру.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА посвящена подбору наиболее оптимальной температуры и оптимальной композиции смеси из высококремнеземного катализатора типа ЦВК-Н и Al-Co-Mo-O-катализатора и изучению активности механической смеси.

Эксперименты по риформингу бензиновой фракции проводили в присутствии смесь катализаторов (ЦВК-Н +Al-Co-Mo-O в соотношении 50:50 об.%) при температурах 320, 360, 400, 440, 480⁰С и объемной скорости подачи сырья 1,0 см³/см³. ч. Результаты опытов приведены на табл. 1 и на рис.1.

Таблица 1.

Результаты анализа жидких катализаторов риформинга бензина при объемной скорости подачи сырья $1,0 \text{ см}^3/\text{см}^3 \text{ ч}$.

Компоненты	Состав сырья	Состав и свойства катализаторов полученных при температурах, °С				
		320	360	400	440	480
$\Sigma \text{H-(C}_5\text{-C}_{10})$	18,11	11,67	8,23	5,98	4,15	1,77
$\Sigma \text{Изо-(C}_5\text{-C}_{10})$	28,71	28,15	27,6	22,18	15,76	9,66
$\Sigma \text{Ароматические УВ.}$	9,14	17,15	25,7	36,3	51,39	69,71
$\Sigma \text{Нафтеновые УВ.}$	33,03	30,83	30,7	26,29	22,47	16,02
ΣC_{11}^+	3,46	2,57	2,8	3,01	3,16	1,52
АУВ. в т.ч.: Бензол	0,3	0,81	1,49	2,9	5,23	10,52
Толуол	1,6	4,03	7,48	13,31	21,82	32,6
Этилбензол	0,28	1,25	1,6	1,61	1,76	1,59
Пара-ксилол	1,04	2,5	3,49	3,76	4,38	5,43
Мета-ксилол	1,43	2,93	5,04	6,79	9,09	10,4
Орто-ксилол	0,74	1,12	1,82	2,76	3,71	4,47
О.Ч. (ММ)	47,6	61,5	70,8	76,5	81,8	90
Повышение О.Ч.		13,9	23,2	28,9	33,4	42,4
$\Delta \text{ О.Ч. за 3-х часов}$		0,7	1,3	0,9	0,4	1,9
Выход масс.% катал-та		93	83	69,9	61,6	58,9
Газа		6	16	28	35	38
Кокса		0,38	0,6	0,9	1,4	2,3
Кокса на катализаторе		1,19	1,91	2,98	4,23	6,98

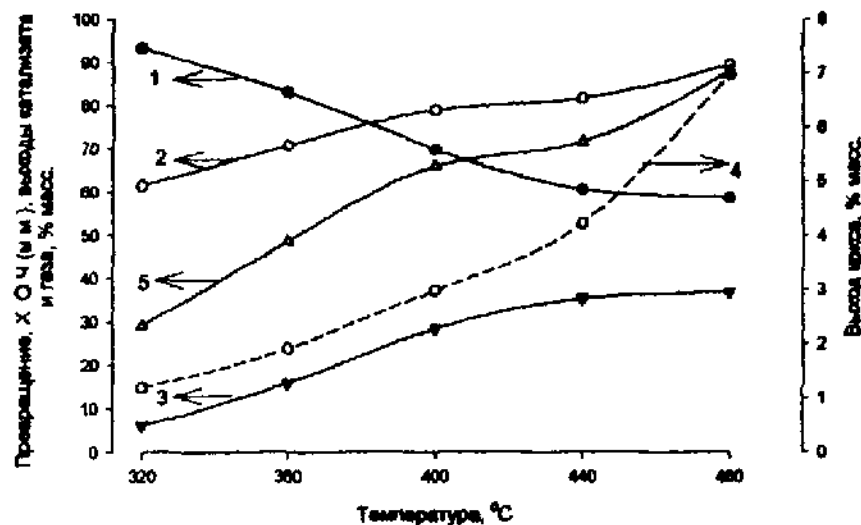


Рис.1. Влияние температуры на выход масс.%. 1-катализатора, 2-О.Ч. риформата, 3-газа, 4-коксы, накопленного на катализаторе, 5-превращение сырья.

Из полученных данных можно отметить, что при повышении температуры опытов от 320 до 480 °С показатель преломления и плотность риформата растут вследствие повышения в нем содержания АРУ. При всех температурах риформинга бензиновой фракции механическая смесь работала стабильно. Были получены риформаты с О.Ч. 61-90 пункта по м.м. За три часа непрерывной работы смеси катализаторов при температурах 320, 360, 400, 440 и 480 °С октановое число (О.Ч.) риформатов снизилось на 0,7; 1,3; 0,9; 0,4 и 1,9 пункта, соответственно. Это отражает положительное влияние частиц катализаторов при их контакте друг с другом на стабильную активность активных центров разного химического состава. Для температуры опыта выше 440 °С увеличивается образование углеводородных газов и снижается выход катализата до 58,90 масс. %.

На основе этих данных нами для дальнейших исследований было установлено, что механическая смесь состава ЦВК-Н + Al-Co-Mo-0 в соотношении 50:50 об. % при температуре 713 К (440 °С) является активной и стабильной для атмосферного риформинга бензинов с получением высокооктановых риформатов.

При оптимальной температуре 440 °С активность индивидуальных образцов катализаторов и их механической смеси изучали в риформинге бензиновой фракции, объемной скорости подачи сырья 1 см³/см³ ч. и продолжительности опыта 3 ч. Изменение состава механической смеси катализаторов через каждые 10 об. % как показано в табл. 2.

Таблица 2

Влияние состава механической смеси катализаторов на выход и свойства катализата.

Катализатор	Состав и свойства катализата,											
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
ЦВК-Н												
Al-Co-Mo-0	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0	
О.Ч. (ММ)	61,8	72,8	76,6	80,8	81,5	81,8	82,6	85,1	85,2	85,4	85,5	
ПовышениОЧ	14,2	25,2	29	33,2	33,9	34,2	35	37,5	37,6	37,8	37,9	
Δ О.Ч	3,8	2,1	1,6	1,4	1	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2	0	
Выход мас. %:												
Катализата,	96,5	76,9	71,9	66,4	63,4	61,6	61,2	59,8	59,1	58,5	58,4	
Газа	1,1	19,6	24,6	30,3	33,3	35,3	35,9	38	38,6	39	39,5	
Кокса	3,1	2,6	2,2	1,9	1,6	1,4	1,0	0,89	0,65	0,5	0,36	
Кокса на кат-е	10,7	8,8	7,5	6,3	5,1	4,2	3,3	2,7	2	1,5	1,07	
Ару	21,6	33,8	41,3	50	56,1	58,8	61,7	66,6	66,8	67,4	67,7	

Данные по выходу катализата, газа, О.Ч. риформата, степень превращения бензиновой фракций и выход кокса в расчете на загрузку катализаторов и на загрузку сырья представлены на рис. 2.

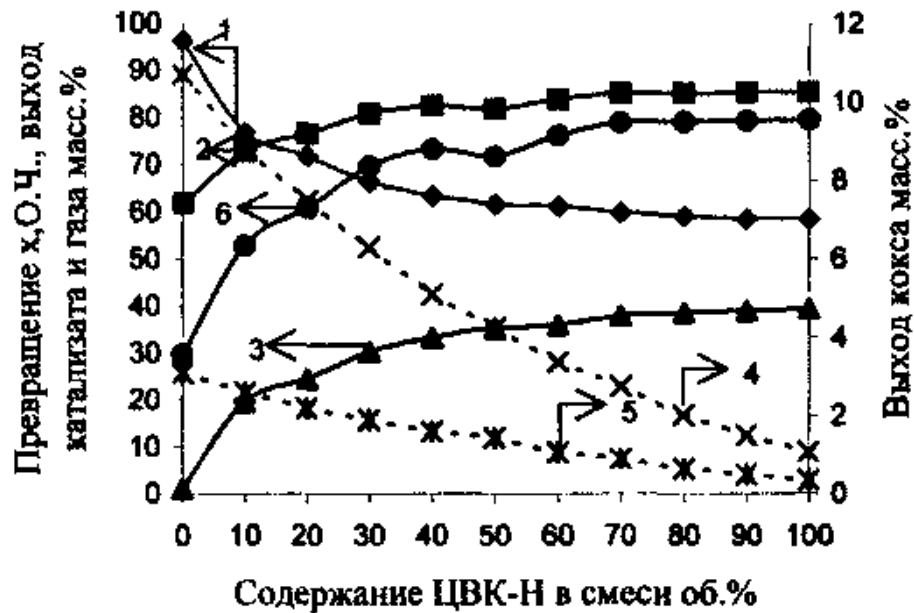


Рис.2. Влияние состава механической смеси катализаторов ЦВК-Н-10 и Al-Co-Mo-0 на выход масс.%. 1-катализата, 2-О.Ч. риформата, 3-газа, 4-кокса, накопленного на катализаторе, 5-кокса в расчете на исходное сырьё, 6-превращение сырья.

Данные по влиянию смеси катализаторов на содержание суммы ароматических углеводородов в риформате показано на рис.3.

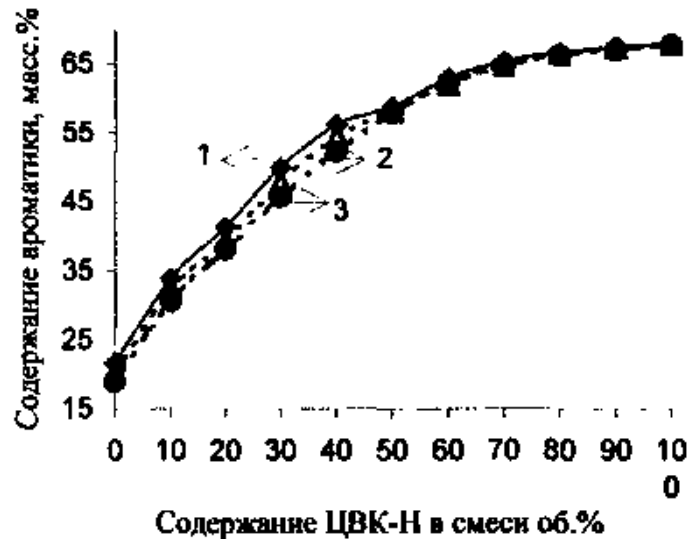


Рис.3. Влияние состава механической смеси катализаторов высококремнеземного типа ЦВК-Н и Al-Co-Mo-0- катализатора на содержание суммы ароматических углеводородов в риформате при времени непрерывного пробега катализаторов: 1 - 1 час, 2 - 2 часа, 3 - 3 часа.

Из рис. 3 из видно, что с увеличением содержания катализатора ЦВК-Н в смеси до 60 бо.% выход ароматических углеводородов увеличивается, причем октановое число риформатов меняется симбатно содержанию в нем ароматики.

Из сравнения рис. 2 и 3 можно сделать вывод, что наибольшей активностью и селективностью в риформинге обладает смесь катализаторов, содержащая 60 об.% ЦВК-Н и 40 об.% Al-Co-Mo-O-катализатора. Выход катализата на этой смеси достигает 61 масс.%, а О.Ч.=82,6 пункт (ММ).

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА в четвертой главе представлены экспериментальные данные по изучению кинетики риформинга бензиновой фракции на смеси катализаторов, содержащих 60 об.% ЦВК-Н и 40 об.% Al-Co-Mo-O при температурах 360, 390, 420 и 450 °С и объемных скоростях подачи жидкой бензиновой фракции 0,5, 1, 1,5, 2,04, 3,06 и 4,03 см³/см³ч. Опыт вели в течение 3-х часов при непрерывной подаче сырья в реактор с отбором реакционной смеси с интервалом 1 ч. В качестве иллюстрации нами приведены кинетические данные в табл. 3.

Таблица 3.

Кинетика риформинга бензиновой фракции при температуре T=450 °С.

Объемная скорость V, см ³ /см ³	Сырье время отбора, ч	Свойства катализата			Газа Выход масс.%	Выход кокса мас.%	
		n_D^{20}	О.Ч. м.м	мас.%		На сырье	На Ката-горе
1,03	1	1,4560	83	68,4	29,64	1,42	4,63
	2	1,4560	83	68,6			
	3	1,4560	83	68,7			
	Итого			68,74			
2,04	1	1,4450	78,7	72,2	24,57	0,90	5,80
	2	1,4430	77,6	73,2			
	3	1,4422	77,3	73,6			
	Итого			74,33			
3,06	1	1,4390	75,5	74,0	21,61	0,72	6,7
	2	1,4380	75	74,8			
	3	1,4375	74,8	75,2			
	Итого			77,63			
4,03	1	1,4365	74,1	75,3	19,04	0,54	7,0
	2	1,4350	73,4	77,4			
	3	1,4350	73,4	78,1			
	Итого			80,42			

Из данных табл. 3 следует, что при T=450 °С и объемной скорости подачи бензиновой фракции 1,03 см³/см³ч О.Ч. риформата получено в пределах 83

Пунктов при временах пробега катализатора от 1-го до 3-х часов. Интересно отметить, что с повышением времени пробега катализатора в процессе риформинга выход катализата возрастает, а О.Ч. бензиновой фракции почти не меняется, что указывает на высокую активность и селективность смеси катализаторов. Подобные же закономерности получены при температурах 360, 390 и 420 °С. Влияние температуры и условного времени контакта бензиновой фракции на выходы риформата и О.Ч. хорошо видно из опытных данных, представленных.

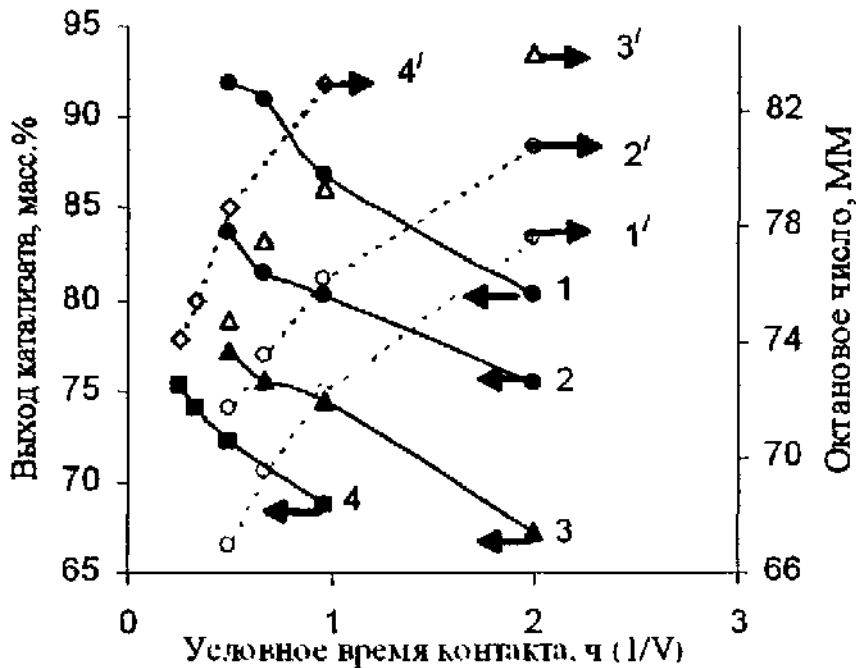


Рис.4. Влияние условного времени контакта, ч, на выход катализата при температурах, °С: 1 - 360, 2 - 390, 3 - 420, 4 - 450 и октановое число (ОЧ) бензина-риформата при температурах: 1' - 360, 2' - 390, 3' - 420 и 4' - 450 °С.

Из рис.4 видно, что с увеличением времени контакта с 0,25 до 0,97 ч и с повышением температуры с 360 до 450 °С выход катализата снижается при одновременном росте О.Ч. Симбатно содержанию ароматических углеводородов изменяется О.Ч. риформата. Выход суммы парафиновых углеводородов газе в расчете на сырье снижается с повышением объемной скорости и температуры эксперимента.

ПЯТАЯ ГЛАВА включает данные по изучению превращения бензиновой фракции газового конденсата в реакции атмосферного термического и каталитического риформинга. Сырьем термического риформинга служила фракция бензина газового конденсата 38-130 °С (О.Ч.=66,8). В реактор загружали 150 см³ кварцевой насадки. При постоянной скорости подачи сырья 0,5 чм³/см³ч температура в реакторе ступенчато повышалась в тридцатиминутные промежутки времени до значений 520, 550, 600, 625 и 650 °С.

Результаты экспериментов по термическому риформингу бензиновой фракции газового конденсата приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Результаты экспериментов по термическому риформингу бензиновой фракции газового конденсата при объемной скорости $0,5 \text{ см}^3/\text{см}^3\text{ч}$.

Температура °C	Время проведения опыта час	Свойства риформата	
		n_D^{20}	О.Ч. м.м.
520	1	1,3800	66,8
550	2	1,3805	67,8
600	3	1,3810	68,9
625	4	1,3880	84,2
650	5	1,3930	95,1

Из табл. 4 видно, что бензиновая фракция газового конденсата не подвергается превращению даже при температуре 520°C , что заметно по октановому числу полученного риформата, которое равно октановому числу исходного сырья. При повышении температуры на 80°C (до 600°C) октановое число риформата незначительно растет на 1-2 пункта, что указывает на высокую стабильность бензиновой фракции газового конденсата в пределах температур риформинга $520\text{-}600^\circ\text{C}$. Вероятно, роль термических реакции таких как изомеризация, дегидрирование, дегидроциклизация, ароматизация и крекинг углеводородов проявляется только при повышении температуры на $100\text{-}130^\circ\text{C}$ т.е. до $625\text{-}650^\circ\text{C}$, что отражается в повышении октанового числа риформата на 17,4-28 пункта.

Далее были проведены опыты в присутствии смеси оксидных катализаторов оптимального состава со ступенчатым изменением объемной скорости и температуры. Полные сведения о проведенных экспериментах представлены в табл.5.

Из табл. 5 важно отметить, что в присутствии смеси катализаторов повышение температуры всего лишь на 40°C (до 360°C) позволяет повысить октановое число бензина-риформата за 1 час работы на 13,2 пункта. Активность катализатора сохраняется на уровне 80 пунктов в течение 3-х часовой пробега смесь катализатора и только при приходе к 4-му часу - снижается до уровня 73 пункта и почти остается на этом уровне к 8-му часу работы.

Можно отметить, что катализатор проявляет повышенную активность при отложении на его поверхности 1,85 масс.% кокса.

Экспериментальные результаты по кинетике риформинга бензиновой фракции газового конденсата на смеси оксидных катализаторов оптимального состава при непрерывной работе катализатора в течение 3-х часов при $T=450^\circ\text{C}$ представлены в табл. 6.

Таблица 5.

Влияние ступенчатого повышения температуры и объемной скорости на риформинг бензиновой фракции - газового конденсата 38-138 °С (О.Ч.=66,8).

Т °С	V, см ³ /см ³	Исходное сырье время замера, ч	Катализат		Газ Выход, масс.%	Выход кокса масс.%		Превращение X, масс.%
			масс. %	О.Ч., м.м.		на сырье	на кат-ре	
320	0,5	1	68,4	80,0	15,37	0,45	0,65	2,4
		2	67,8	80,4				1,5
		3	67,8	80,8				1,5
		Итого		83,7				
360	1	1	80	70,4	21,29	0,24	1,85	19,6
		2	80	70,9				19,6
		3	79,8	72,7				19,6
		4	74,4	71,4				11,4
		5	73,3	72,8				9,7
		6	73,3	71,8				9,7
		7	73,3	71,4				9,7
		8	73	71,6				9,0
		Итого		77,0				

Таблица 6

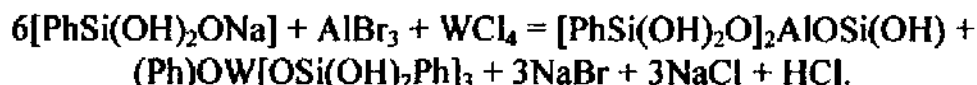
Кинетика риформинга бензиновой фракции газового конденсата (О.Ч.=66,8).

Объемная скорость, см ³ /см ³	Исходное сырье Время замера, ч	Выход и свойства катализата			Газ Выход, масс.%	Выход кокса, масс.%		Превращение X, масс.%
		n_D^{20}	О.Ч. мм	масс.%		на сырье	на кат-ре	
0,5	1	1,487	103	34,4	59,14	1,68	2,44	54,2
	2	1,482	102	37				52,7
	3	1,482	102	38,3				52,7
	Итого			39,2				
1,03	1	1,462	96,5	36,6	56,89	1,14	3,34	44,5
	2	1,458	95	38,5				42,2
	3	1,458	95	39				42,2
	Итого			42				
1,5	1	1,443	89,3	41,6	47,79	0,97	4,13	33,7
	2	1,439	86,8	41,7				29,9
	3	1,439	86,8	41,8				29,9
	Итого			51,2				

Из данных табл.6 можно отметить следующие особенности протекания процесса риформинга на указанной смеси катализаторов, как оптимальной по составу смеси. Превращение бензиновой фракции газового конденсата снижается с повышением времени пробега катализатора от одного до трех часов и с повышением объемной скорости подачи бензиновой фракции; с повышением объемной скорости наблюдается неодинаковое снижение превращения бензина в пределах 3-часового пробега катализатора. Следовательно, при повышении объемной скорости подачи бензина в реактор снижается реальное время контакта с закоксованным катализатором, уменьшается время пребывания молекул на активных центрах и снижается количество молекул углеводородов, которые могут подвергаться возбуждению в поле активных центров. Это является причиной разного снижения конверсии бензина в 3-часовой период пробега катализатора, содержащего приблизительно одинаковое количество кокса на его поверхности.

ШЕСТАЯ ГЛАВА посвящена исследованию влияние алюмометаллфенилсилоксанов на активность смеси катализаторов ЦВК-Н и Al-Co-Mo-O оптимального состава в сравнимых условиях. В качестве активатора использовали алюмохромфенилсилоксан, алюмовольфрамфенилсилоксан и алюмолантанфенилсилоксан.

Алюмометаллфенилсилоксаны синтезировали по реакции двойного обмена, которая проходит между хлоридами металлов и фенилдигидроксисиланолетом натрия по схеме:



Химическая и структурная формулы Al-W-Ph-Si, Al-Cr-Ph-Si и Al-La-Ph-Si представлены на рис. 7.

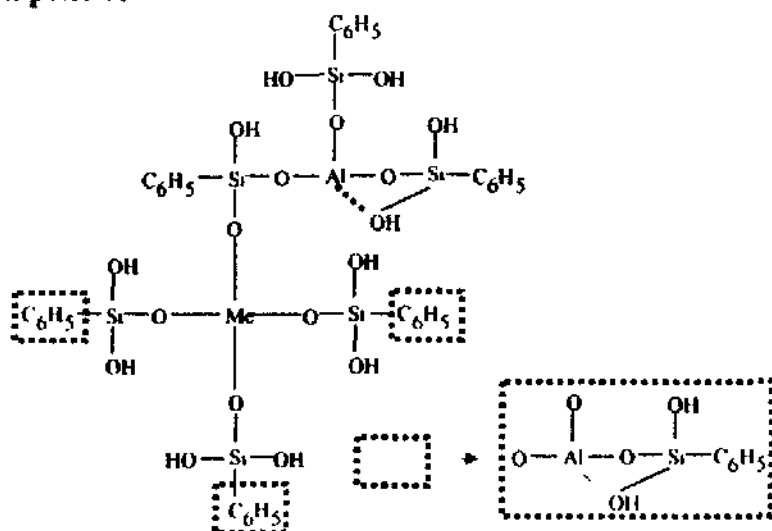


Рис. 7. Химическая и структурная формула алюмовольфрам-, алюмохром или алюмолантанфенилсилоксана. Пунктирный квадрат отражает возможность

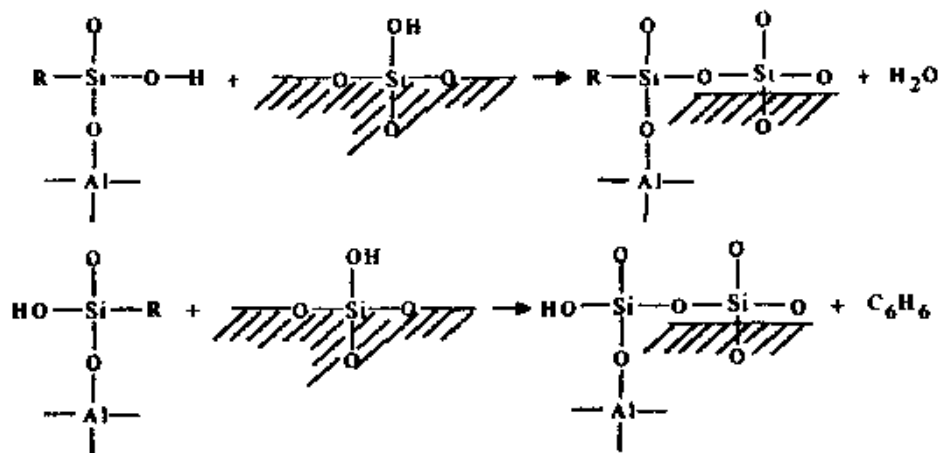
замены фенильного радикала на алюмофенилсилоксановую группу, как показано в верхней части формулы или по этой группе проходит прививка молекулы к поверхности твердого катализатора. Me (W, Cr или La).

Из рис. 7 четко видно наличие в молекулах тетраэдров $[AlO_4]$, $[W O_4]$ и $[Co O_4]$. В молекулах содержатся фенильные группы и гидроксилы, которые участвуют в прививке этих молекул к поверхности твердых катализаторов по Si - OH группам. Видно, что в структуре соединений присутствуют $[MeO_4]$ -тетраэдры, окруженные через кислород кремнием.

К катализаторам прививали ОМС по следующей методике: готовили раствор алюмохромфенилсилоксана или других ОМС определенной концентрации в жидком бензоле. Выгружали катализатор из реактора. Слой катализатор помещали в колбу с раствором и нагревали до температуры 60-70°C, то есть при температуре, близкой к температуре кипения бензола. Из раствора на поверхность катализатора равномерно адсорбировался алюмохром-, алюмовольфрам-, или алюмолантанфенилсилоксан. Частичное испарение бензола из раствора исключало вымывание адсорбированных молекул алюмофенилметаллосилоксанов с поверхности катализатора. Объем раствора брали больше объема слоя катализатора, так как при этом учитывалась возможность полного смачивания раствором таблеток смеси катализаторов.

По окончании предварительного испарения раствора из колбы, слой катализатора загружали в реактор и продували азотом со скоростью 30-50 см³/мин в течение 10 мин и повышали температуру в слое катализатора до полного испарения раствора, затем со скоростью 3-8 град/мин повышали до температуры 480-500°C. Затем азот замещали воздухом и прогревали смесь катализаторов с адсорбированными соединениями силоксанов в течение 2-х часов.

При температуре прокаливания смеси катализаторов с адсорбированными соединениями проходит прививка молекул алюмохром-, алюмовольфрам-, алюмолантанфенилсилоксанов к поверхности катализатора в количестве 0,25; 0,5; 1,0; и 2,0 масс.%. Прививка проходила при взаимодействии R(OH)₂Si-группы силоксана или фенильного радикала с OH-группами поверхности катализаторов. При повышенной температуре идут реакции конденсации по схеме:



На поверхности Al-Co-Mo-O-катализатора также присутствуют OH-группы, которые участвуют в прививке молекул алюмометаллфенилсилоксанов к поверхности этого оксидного катализатора при повышенных температурах. Из схемы видно, что в привитой молекуле сохраняются $[MeO_4]$ -тетраэдры и некоторая часть фенильных радикалов.

Последовательность повышения концентрации алюмохромфенилсилоксана (АХФС) на поверхности катализаторов была следующей. После регенерации, закоксованного катализатора, выгружали катализатор и помещали его в колбу с раствором АХФС в количестве, обеспечивающем прививку к поверхности 0,25% масс. модификатора. Затем катализатор загружали в реактор и нагревали в токе азота (10 мин), а затем в токе воздуха при $T=753$ К в течение 2-х часов.

На привитом катализаторе (0,25 масс.% АХФС) проводили вначале эксперимент при $T=723$ К и объемной скорости подачи бензиновой фракции $V=1,03$ см³/см³ч в течение 3-х часов. Закоксованный катализатор регенерировали в токе воздуха при 773 К в течение 3-х часов. Понижали температуру до комнатной температуры. Выгружали катализатор и помещали его в колбу и наносили на этот же первично модифицированный катализатор, из раствора новую порцию АХФС. Загружали катализатор в реактор и обрабатывали эту порцию при повышенной температуре, как об этом сказано выше. Таким же способом наносили на эту же смесь модифицированных вначале катализаторов 0,5 масс.% АХФС. Затем проводили опыты при $T=723$ К и объемной скорости подачи сырья 1,03 см³/см³ч. Регенерировали закоксованную в последнем опыте смесь катализаторов, наносили на его поверхность 1,0 масс.% АХФС и проводили опыт при $T=723$ К и $V=1,03$ см³/см³ч в течение 3-х часов. Катализатор после последнего опыта регенерировали в токе воздуха при $T=773$ К и на его поверхность по указанной выше методике наносили до 2,0% масс. АХФС. На этом образце, после его термообработки, проводили риформинг бензиновой фракции при $T=450$ °С и $V=1,03$ см³/см³ч. Зависимости активности модифицированных катализаторов от концентрации ОМС приведены на рис. 8,9 и 10.

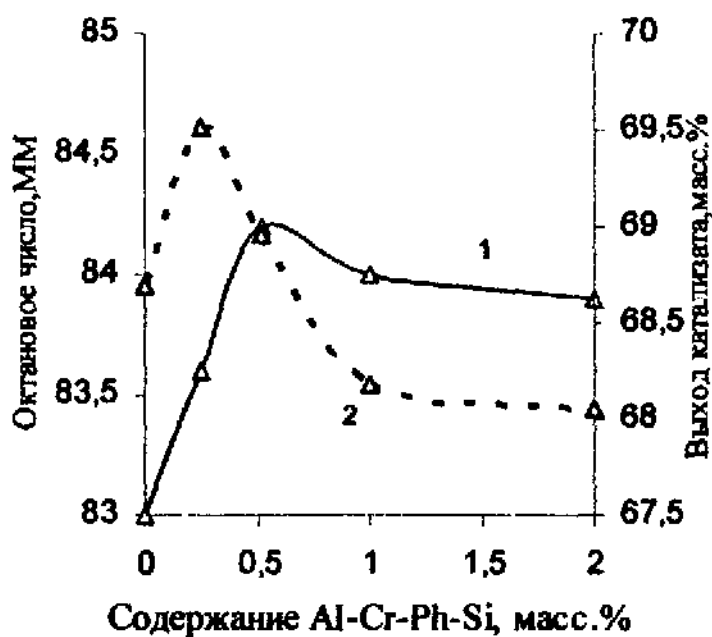


Рис.8. Влияние концентрации алюмохромфенилсилоксана (АХФС) на 1-октановое число бензина-риформата 2-выход катализата масс.% при временах пробега катализатора один час.

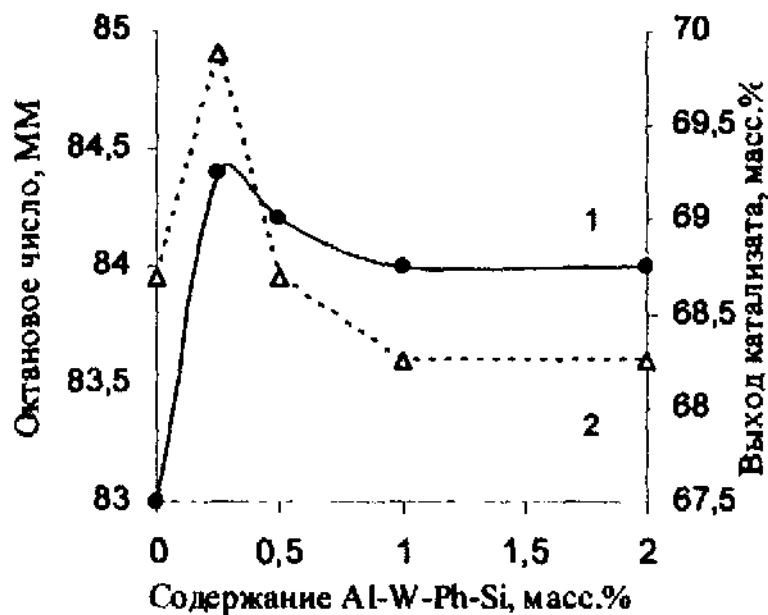


Рис.9. Влияние концентрации алюмовольфрамфенилсилоксана (АВФС) на 1-октановое число бензина-риформата 2-выход катализата при временах пробега катализатора один час.

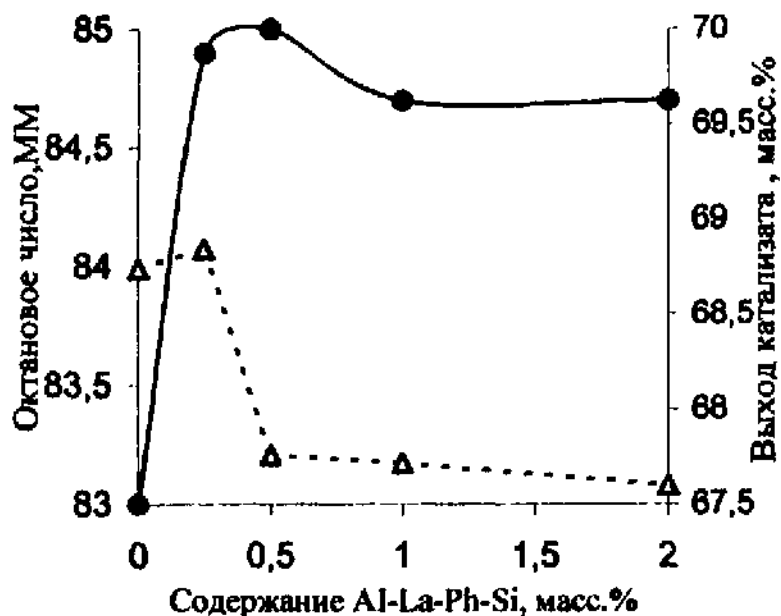


Рис.10. Влияние концентрации алюмолантанфенилсилоксана (АЛФС) на 1-октановое число бензина-риформата 2-выход катализата при временах пробега катализатора один час.

Из рис.8,9 и 10 можно установить, что при концентрации модификаторов в пределах 0,25-0,5 масс.% модифицированные катализаторы проявляют более высокую активность в процессе риформинга бензиновой фракции, чем исходные катализаторы. Октановое число бензинов-рифформатов в максимуме повышается на 1-2 пункта по сравнению с исходными образцами катализаторов.

Модификатор Al-Cr-Ph-Si является более эффективным модификатором твердых оксидных катализаторов при содержании его 0,5 масс.% (О.Ч. 84,2), Al-W-Ph-Si - при содержании 0,25 масс.% (О.Ч. 84,4), а Al-La-Ph-Si - при содержании 0,5 масс.% (О.Ч. 85). Содержание ароматических углеводородов в рифформатах, полученных на катализаторах с модификаторами, меняется по полиэкстремальной зависимости, причем максимум содержания ароматических углеводородов получен на катализаторах, содержащих 0,25-0,5 масс.% модификатора, а уменьшаются при содержании выше 0,5 масс.% модификатора.

Однако важная особенность алюмолантанфенилсилоксана в отличие от АХФС и АВФС заключается в том, что октановые числа рифформатов, полученные с этим модификатором в течение 3-х часовых пробегов катализатора, меняются очень незначительно. Это можно объяснить с помощью теории катализа полиэдрами и с учетом строения молекулы Al-La-Ph-Si. При повышении концентрации Al-La-Ph-Si на поверхности смеси катализаторов до 0,5 масс.% увеличивается количество тетраэдров $[Al^{3+}O_4]^{5-}$ и $[La^{3+}O_4]^{5-}$, которые положительно влияют на активность и селективность смеси катализаторов.

В заключительной части этого этапа полученный углеводородный газ подвергали дальнейшей переработке на смеси катализаторов.

Для опыта применяли углеводородный газ, который содержал 15,4 масс.% сухой газ и 84,1 масс.% "жирный" газ. Эту смесь углеводородного газа подвергали каталитическому превращению в присутствии 80 об.% ЦВК-Н и 20 об.% Al-Co-Mo-O-катализатора при $T=550^{\circ}\text{C}$ и объемной скорости подачи его в реактор 4 л/ч в течение 2-х часов. В результате процесса атмосферного превращения углеводородного газа были получены данные, приведены в табл. 7.

Таблица 7.

Выход и свойства ароматического концентрата при атмосферном риформинге углеводородного газа

Об. ск. по газу л/ч	Поданно %	Выход и свойства катализата			Газ Выход, масс.%	Выход кокса, масс.%		
		n_D^{20}	масс.%	ОЧ М.М		С, г	На сырье	На катл-ре
Катализатор-80 об.% ЦВК-Н и 20 об.% Al-Co-Mo-O $T=550^{\circ}\text{C}$								
4	100	1,58		95		0,73		0,99
	Итого							
	100		11,3		77,97		10,73	

Из данных табл.7 можно отметить, что при превращении жирных углеводородных газов в приведённых выше условиях был получен ароматический концентрат с О.Ч.=95 пунктов с превращением углеводородных газов 11,3%. Эти предварительные данные позволяют определить следующие два фактора:

- при переработке "жирного" углеводородного газа в каталитический процесс вовлекаются предельные и непредельные углеводороды с числом атомов C_3-C_4 ;
- при переработке "жирного" газа получен ароматический концентрат с ОЧ=95(мм).

СЕДЬМАЯ ГЛАВА посвящена разработке кинетической схемы процесса атмосферного каталитического риформинга, вывод уравнений кинетики для кинетической схемы с упрощением промежуточных уравнений для получения конечного уравнения в простейшей форме и учет нестационарных условий протекания процесса риформинга с помощью полуэмпирического уравнения.

Кинетическая модель процесса каталитического риформинга бензиновой фракции в отсутствие водорода, подаваемого в реактор с сырьем, была представлена в форме двух параллельных процессов, один из которых является мономолекулярным, а второй - бимолекулярным:



где A_1 - углеводороды, которые подвергаются превращениям по реакциям крекинга, дегидрирования, дегидроциклизации, изомеризации, а вторая стадия отражает такие процессы как дисмутация и метатезис, гидрирование и гидрокрекинг, алкилирование, переалкилирование и другие; v'_1, v'_3, v'_2, v'_3' - стехиометрические коэффициенты; k_1, k_2 - константы скорости соответствующей стадии.

Процесс проводится в реакторе с неподвижным слоем твердых катализаторов, в газовом потоке, в режиме идеального вытеснения реакционной смеси, поэтому скорости реакций для схем (1) и (2) можно записать в виде:

$$\frac{n_{A_1}^0 d(x+y)}{Sdl} = k_1 \sigma_{A_1} + k_2 \sigma_{A_1} \sigma_{B_1} \quad (3)$$

$$\frac{n_{A_1}^0 dy}{Sdl} = k_2 \sigma_{A_1} \sigma_{B_1} \quad (4)$$

где S - площадь единицы длины слоя катализатора, l - высота слоя катализатора, $\sigma_{A_1}, \sigma_{B_1}$ - площади поверхности катализатора, занятые реагентами. Допуская, что процесс равновесной адсорбции соответствует изотерме адсорбции Лэнгмюра, получаем уравнения кинетики Лэнгмюра-Хиншельвуда-Хоугена в следующем виде:

$$\frac{n_{A_1}^0 d(x+y)}{Sdl} = \frac{k_1 b_{A_1} P_{A_1}}{1 + b_{A_1} P_{A_1} + b_{A_2} P_{A_2} + b_{A_3} P_{A_3} + b_{B_1} P_{B_1} + b_{B_3} P_{B_3}} + \frac{k_1 b_{A_1} P_{A_1} \cdot k_2 P_{B_1}}{(1 + b_{A_1} P_{A_1} + b_{A_2} P_{A_2} + b_{A_3} P_{A_3} + b_{B_1} P_{B_1} + b_{B_3} P_{B_3})^2}, \quad (5)$$

$$\frac{n_{A_1}^0 d(x+y)}{Sdl} = \frac{k_1 k_2 b_{A_1} b_{B_1} P_{A_1} P_{B_1}}{(1 + b_{A_1} P_{A_1} + b_{A_2} P_{A_2} + b_{A_3} P_{A_3} + b_{B_1} P_{B_1} + b_{B_3} P_{B_3})^2} \quad (6)$$

где $b_{A_1}, b_{B_1}, P_{A_1}, P_{B_1}$ - адсорбционные коэффициенты и парциальные давления углеводородов.

Подставляя в эти уравнения парциальные давления, выраженные по закону Дальтона через мольные доли и общее давление бензиновой фракции в реакторе, и, проводя последовательные преобразования и упрощения промежуточных уравнений, получим окончательное уравнение кинетики в интегральной форме в виде:

$$\frac{1}{n_{A_1}} = k_1^{-1} \varphi + k_2^{-1} \ln(1 - \varphi), \quad (7)$$

где $\varphi = x + y$ - доля превращения бензиновой фракции по схемам (1) и (2). Кинетические данные, приведенные в диссертации, позволили рассчитать кинетические константы k_1 и k_2 по уравнению Аррениуса и представить их в таком конкретном виде:

$$k_1 = 4,8379 \cdot 10^{-4} e^{-8036/RT} \quad (8)$$

$$k_2 = 20,631 \cdot 10^{-4} e^{-15916/RT} \quad (9)$$

Теплоты активации для первой и второй стадии процесса риформинга равны:

$$\Delta H_1^* = E_1 - RT = 8036 - 8,314 \cdot 723 = 2025 \text{ Дж/моль} \quad (10)$$

$$\Delta H_2^* = E_2 - RT = 15916 - 8,314 \cdot 723 = 9905 \text{ Дж/моль}, \quad (11)$$

Из этих данных следует, что для образования каталитического комплекса по первой схеме процесса риформинга требуется более высокая теплота активации, чем для второй схемы процесса.

Энтропию активации для первой и второй стадии риформинга рассчитывали по формуле:

$$k_0 = 406,92 \cdot 10^{11} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{8,314}}, \quad (12)$$

Подставляя данные для k_0 , получим:

$$\Delta S_1^\ddagger = -247,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad (13)$$

$$\Delta S_2^\ddagger = -311,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}. \quad (14)$$

Из сравнения данных по величинам энтропии активации следует, что в первом случае каталитический комплекс, образуемый на поверхности катализатора молекулами реагентов и активными центрами, более рыхлый для первой стадии процесса и более упорядочен для второй стадии, так как ΔS_1^\ddagger по абсолютной величине меньше ΔS_2^\ddagger .

Конверсия исходной бензиновой фракции, как следует из данных табл.3 и 6, снижается со временем непрерывной работы катализатора в процессе риформинга. С повышением температуры конверсия бензиновой фракции растет, но при одной и той же температуре с повышением времени пробега катализатора конверсия снижается.

Снижение конверсии бензиновой фракции со временем непрерывной работы катализатора рассчитывали по формуле:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\alpha(\tau-1)}, \quad (15)$$

где α - коэффициент, зависящий от температуры; τ - время, ч. Коэффициент α рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{-\Delta E_a / RT}, \quad (16)$$

где ΔE_a - константа, определяющая изменение энергии активации процесса за счет отложения и накопления кокса на катализаторе.

По этим уравнениям были рассчитаны константы $\alpha, \Delta E_a, \alpha_0$. Результаты расчета сведены в табл.8.

Таблица 8

Константы уравнений (15) и (16), использованные для расчета снижения конверсии бензиновой фракции со временем непрерывной работы катализатора при разных температурах.

T, K	α^*	ΔE_a	α_0
633	0,35	-4851	$6,57 \cdot 10^{-3}$
663	0,22		
693	0,18		
723	0,23		

Данные табл.8 позволяют применять уравнения (7) - (16) для расчета кинетики процесса риформинга бензиновой фракции в нестационарных условиях при разных скоростях потока и температурах в реакционной зоне.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. На основе литературных данных следует, что для процесса риформинга низкооктановых бензиновых фракций продолжают развиваться два направления: каталитический риформинг на нанесенных металлических катализаторах в присутствии циркулирующего водорода и на оксидных сложных по химическому составу катализаторах в отсутствие водорода. Создаются установки с неподвижным, движущимся и кипящим слоем катализатора.

2. Исследование влияния температуры на процесс безводородного риформинга низкооктановой бензиновой фракции, выкипающей в интервале $85-180^\circ\text{C}$, с О.Ч.=46,7 в присутствии механической смеси высококремнеземного катализаторов типа (ЦВК-Н) и алюмо-кобальт-молибденового (Al-Co-Mo-O) объемного состава 50:50 показало, что в интервале температур 320, 360, 400, 440, и 480°C , при времени пробега катализатора 3 ч и объемной скорости $1 \text{ см}^3/\text{см}^3\text{ч}$. оптимальной температурой в риформинге бензинов является $T=440^\circ\text{C}$. Выход катализата при этих условиях составляет 62 масс.%, октановое число 81,8 пункта (м.м.).

3. При оптимальной температуре проведены исследования активности индивидуальных и механической смеси высококремнеземного катализатора типа (ЦВК-Н) и алюмо-кобальт-молибденового (Al-Co-Mo-O) оксидного катализатора

в реакции риформинга бензиновой фракции. Установлено, что наиболее эффективно проявляет активность и селективность по выходу катализата смесь, содержащая 60 % об. катализатора ЦВК-Н и 40 % об. Al-Co-Mo-0-катализатора. Выход катализата при этих условиях достигает 61,2%, октановое число катализата 82,6 пункта (м.м.).

4. Изучение кинетики реакции риформинга бензиновой фракции на оптимальной композиции механической смеси катализаторов (60 об.% ЦВК-Н и 40 об.% Al-Co-Mo-0) в интервале температур 360, 390, 420, и 450 °С, объемных скоростей 0,5-4,03 см³/см³ч, продолжительности непрерывной работы катализатора 3 часа показало, что с повышением объемной скорости подачи сырья и увеличением пробега катализатора в процессе риформинга выход катализата растет, О.Ч. риформата в течение 3-х часовой работы катализатора снижается незначительно, а выход газа снижается, но повышается скорость накопления кокса на поверхности и в порах катализатора. Содержание ароматических углеводородов в риформате меняется симбатно изменению О.Ч. риформата.

5. Экспериментально установлено, что углеводородные газы, полученные при риформинге бензинов, содержат повышенные количества водорода и парафиновых углеводородов, причем выход углеводородных газов высок при невысоких объемных скоростях подачи сырья в реактор и снижается с повышением объемной скорости подачи сырья и при закоксовывании катализатора.

6. Изучение процесса термического риформинга низкооктанового бензина газового конденсата выкипающего в пределах 30-138 °С (О.Ч.66,8) при температурах 520, 550, 600, 625 и 650 °С и объемной скорости подачи сырья 0,5 см³/см³ч. показало, что бензиновая фракция газового конденсата существенно подвергается превращению только при температуре 625 °С, при этом О.Ч. катализата составляет 84,2 пункта.

7. Изучение кинетики процесса каталитического риформинга низкооктанового бензина газового конденсата на оптимальной механической смеси катализаторов (60 об.% ЦВК-Н и 40 об.% Al-Co-Mo-0) в интервале температур 360,390,420 и 450 °С, при объемных скоростях 0,5; 1,03 и 1,5 см³/см³ч. позволило отметить незначительное снижение активности катализаторов в течение времени проведения опыта. Были получены бензины с О.Ч. 86-103 (мм). Показано, что активность закоксованного катализатора может сохраняться высокой длительное время вследствие участия коксовых отложений в катализе процесса риформинга. и может быть возвращена к исходному значению регенерацией в токе воздуха при T=500 °С.

8. Изучение влияния концентрации алюмохром-алюмовольфрам- и алюмолантанфенилсилоксана, привитых к поверхности катализаторов в смеси (60 об.% ЦВК-Н и 40 об.% Al-Co-Mo-0), позволило установить, что при

концентрации от 0,25 до 0,5 масс.% модифицированные катализаторы проявляют наиболее высокую активность в процессе риформинга бензиновой фракции. Октановое число и выход бензинов-риформатов на 1-2 пункта выше, чем на исходных образцах катализаторов.

Модификатор Al-Cr-Ph-Si является более эффективным модификатором твердых оксидных катализаторов при содержании 0,5 масс.% (О.Ч. 84,2), Al-W-Ph-Si - при содержании 0,25 масс.% (О.Ч. 84,4), а Al-La-Ph-Si - при содержании 0,5 масс.% (О.Ч. 85).

9. Впервые изучен процесс каталитического превращения газа риформинга на механической смеси при температуре 550 °С и объемной скорости по газу 4 л/ч. Было установлено, что при переработке "жирного" газа в превращение вовлекаются предельные и непредельные углеводороды с числом атомов C₃-C₄ и получается ароматический концентрат с О.Ч. 95 при выходе 11,3 масс.%.

10. Анализом экспериментальных кинетических данных, химизма и схем превращения углеводородов различных классов составлена параллельная кинетическая схема процесса атмосферного каталитического риформинга бензиновой фракции. Кинетическая схема определяет протекание параллельно мономолекулярной и бимолекулярной реакций. Для стационарных условий с применением метода Лэнгмюра-Хиншельвуда-Хоугена получено упрощенное уравнение кинетики в интегральной форме. Это уравнение позволило рассчитать на основе экспериментальных кинетических данных кинетические константы. Установлено, что числовые значения энтропии активации имеют отрицательный знак, что указывает на упорядоченную структуру каталитических комплексов. Полученные положительные значения ΔG_T^\ddagger говорят о том, что процесс образования каталитического комплекса является несамопроизвольным и требует больших затрат энергии. Поэтому процесс риформинга бензиновой фракции проходит при повышенных температурах.

11. По результатам проведенных исследований рекомендовано проводить процесс риформинга бензиновых фракций при температуре 440 °С и на смеси катализаторов 60 масс.% ЦВК-Н и 40 масс.% Al-Co-Mo-O, содержащей 0,5% масс. привитого к твердой поверхности ее компонентов Al-La-Ph-Si .

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА

1. Могалес М.А., Колесников И.М., Глаголева О.Ф., Колесников С.И., Винокуров В.А., Никонов В.И. /Каталитический риформинг в присутствии смеси оксидных катализаторов.// Н-т. конф. "Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России"- М.: 2003, с.5,
2. Колесников С.И., Могалес М.А., Никонов В.И., Колесников И.М. /Влияние температуры на процессе безводородного атмосферного риформинга.// ХТТМ, 2003, №1, с.57-58,
3. В публикации находятся три статьи.

Соискатель

МОХАМЕД АМИН АБДУЛЬКАДЕР МОГАЛЕС

Заказ 899

Тираж 100

Отдел оперативной полиграфии
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

PUBLICATIONS

- ✓ [Activity of a mechanical mixture of catalysts for reforming](#); Mogalis, M.A. & Kolesnikov, S.I. & Kolesnikov, I.M.. Chemistry and Technology of Fuels and Oils; March 2006, Volume 42, Issue 2, pp 133–141
- ✓ [Влияние температуры на состав углеводородного газа и свойства риформата](#)/М. А. Могалес, С. И. Колесников, И. М. Колесников, В. И. Никонов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2004, N N 5.-С.18-21
- ✓ [Effect of Temperature on Hydrogen-Free Atmospheric Reforming](#); S. I. Kolesnikov M. A. Mogales, V. I. Nikonov, I. M. Kolesnikov; .. Chemistry and Technology of Fuels and Oils; January 2003, Volume 39, Issue 1–2, pp 67–69
- ✓ [Activity of mechanical blend of catalysts for reforming process](#); Mogalis, M.A. & Kolesnikov, S.I. & Kolesnikov, I.M.. Chemistry and Technology of Fuels and Oils; March 2006