

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК: 665.5

Химическая технология переработки нефти и газа

АБДУХАЛИЛОВ ЖАЛОЛИДДИН АБДУХАЛИЛОВИЧ

**ЗАМЕНА РЕКТОРНОГО БЛОКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО
РИФОРМИНГА НА РЕАКТОР С ДВИЖУЩИМ СЛОЯ
КАТАЛИЗАТОРА.**

ДИССЕРТАЦИОННАЯ

работа на соискание ученой степени магистра по специальности
5А 522503 Процессы аппараты переработки нефти и газа

Научный руководитель,
т.т.н., доцент

Тураев Т.Б.

Представлено к защите на основании
решения заседания кафедры
«Химическая технология переработки нефти
и газа» № ____ от “_____” 2013 года
Заведующий кафедрой, к.х.н., старший
преподаватель

Зиядуллаев О.Э.

Допущен к защите

«_____» _____ 2013 г.

Начальник отдела
«Магистратура», к.т.н., доцент

Мухамедов К.Г.

ТАШКЕНТ-2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. Литературный обзор. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА И КАТАЛИЗАТОРОВ	6
I.1. Характеристика процесса каталитического риформинга	6
I.2. Характеристика катализаторов	17
ГЛАВА II. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА БЛОКА РИФОРМИНГА	27
II.1. Принципиальная технологическая схема блока риформинга со стабилизацией бензина	27
II.2. Катализаторы риформинга: состав, свойства, применение, регенерация	31
Глава III. ЗАМЕНА РЕКТОРНОГО БЛОКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА НА РЕАКТОР С ДВИЖУЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА	45
III.1. Характеристика процесса платформинга	45
III.2. Установка риформинга со стационарным слоем катализатора	47
III.3. Установка риформинга с движущимся слоем платинового катализатора	50
Глава IV. ПРОЦЕССЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА	53
IV.1. О принципе циркуляции катализатора в каталитическом риформинге	53
IV.2. Улучшение эффективности технологии каталитического риформинга	57
ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ)	64
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	66
ПРИЛОЖЕНИЕ	70

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. С целью активного претворения в жизнь антикризисных мер, предусмотренных в книге Президента Республики Узбекистан И.А. Каримова «Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» отмечается, что «необходимо принять новые подходы к разработке современных технологий и их модернизации для получения различных нефтепродуктов высокого качества, отвечающих мировым стандартам, импортзамещению и конкурентоспособных на внешнем рынке» [1].

Изучение технологических схем основных процессов переработки нефти и газа, режимов работы отдельных аппаратов и их конструктивных особенностей, характеристика различных видов сырья дают основные направления получения разных продуктов и, соответственно, покажут основные направления развития современной нефтехимической и нефтегазоперерабатывающей промышленности. Это особенно важно в вопросах модернизации предприятий этой промышленности, а также в вопросах импортзамещения.

Каталитический риформинг стал одним из важнейших процессов нефтеперерабатывающей промышленности, т.к. он позволяет получать нефтепродукты высокого качества, например бензины, и ароматические углеводороды, являющиеся сырьем для химической промышленности. Одним из основных элементов каталитического риформинга являются катализаторы, от состава, свойств доступности и способов регенерации которых зависит качество вышеуказанных продуктов.

В связи с этим, настоящая магистерская диссертация, посвященная характеристике реакторного блока каталитического риформинга, работающего на стационарном слое катализатора и замена его на реактор с движущимся слоем катализатора, является актуальной.

Цель работы – замена реактор блока каталитического риформинга, работающего на стационарном слое катализатора на реактор с движущимся слоем.

В связи с этим были поставлены и решены следующие задачи:

– критически ознакомиться с имеющейся информацией по данному вопросу и составить литературный обзор, где будет освещено современное состояние вопроса;

– рассмотреть принципиальные технологические схемы блока каталитического риформинга и происходящие там процессы и сделать соответствующие выводы относительно их оптимальности и возможности их замены;

– охарактеризовать установку риформинга со стационарным слоем катализатора и установку с движущимся слоем катализатора, охарактеризовать также процесс платформинга и принцип циркуляции катализатора;

– дать практические рекомендации по улучшению эффективности технологии каталитического риформинга.

Научная новизна: анализом существующих принципиальных технологических схем блока каталитического риформинга в нефтеперерабатывающей промышленности и происходящих там процессов, как например, принципа циркуляции катализатора, экстракции ароматических углеводородов, характеристики технологических параметров этого процесса и т.д. сделаны соответствующие выводы относительно их оптимальности.

Практическая значимость: рассмотрев работу реакторного блока каталитического риформинга, работающего на стационарном слое катализатора, сделаны практические рекомендации о возможной замене его на реактор с движущимся слоем катализатора, а также условий регенерации катализаторов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 –х глав, заключения (основные выводы) и списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 68 страницах компьютерного текста, включает 5 таблиц и 9 рисунков. Список использованной литературы состоит из 62 наименований.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Общая характеристика процесса каталитического риформинга и катализаторов

I.1. Характеристика процесса каталитического риформинга

На современном этапе развития нефтепереработки и химической промышленности в Узбекистане важнейшими задачами являются рациональное использование нефтяных продуктов, топлив, улучшение их качества и расширение ресурсов. Актуальная проблема регенерации отработанных катализаторов риформинга нефти на нефтеперерабатывающих заводах.

Предложен способ регенерации подвижного слоя катализатора для риформинга, содержащего носитель, один или несколько благородных металлов и один или несколько видов галогенов путем сжигания этого подвижного слоя в двух последовательных зонах камеры оксихлорированием продуктов сжигания смесью кислорода, воды и HCl в мольном отношении вода/хлористый водород = 1:50 с содержанием кислорода и хлора соответственно не менее 21% и 50 ч/млн.ч. при 350 – 600°C, со следующим прокалыванием продуктов оксихлорирования. Процесс проводят на обстановке, в состав которой, наряду с вертикальной камерой сжигания входят компрессор, осушитель, теплообменники, печи и другие аппараты, связанные между собой коммуникациями. При таком способе полностью восстанавливается активность катализаторов. Приведены два варианта схемной установки для осуществления данного способа и описанного устройства вертикальной камеры. Регенерация осуществляясь также путем последующей механической обработки поверхности катализатора.

Автомобильные бензины, получаемые при прямой перегонке нефтей, особенно сернистых и парафинистых, отличаются низкими антидетонационными свойствами. Смешение их с бензинами термического

и каталитического крекинга не разрешает проблемы улучшения качества автомобильного бензина.

Каталитический риформинг позволяет превращать низкооктановые бензины в высокооктановые. Наряду с этим при переработке соответствующих узких фракций бензинов каталитическим риформингом можно получать ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и этилбензол), являющиеся важным сырьем для химической промышленности. Таким образом, каталитический риформинг позволяет разрешить две важные проблемы: получение ароматических углеводородов для органического синтеза и улучшение качества автомобильных бензинов. Поэтому этот процесс стал одним из важнейших процессов в нефтеперерабатывающей промышленности.

Каталитический риформинг протекает в присутствии катализатора. Промышленное применение получили два типа катализаторов: окисномолибденовый и платиновый. Оба катализатора при температурах, близких к 500°C и давлении 15 – 20 ат при рециркуляции образующегося в процессе водородсодержащего газа способствуют протеканию реакции дегидрогенизации циклановых углеводородов и замыканию алкановых углеводородов в кольцо с одновременной дегидрогенизацией. Эти катализаторы ускоряют также реакции гидрокрекинга, т.е. распада крупных парафиновых молекул на две или несколько с одновременным гидрированием образующихся низкомолекулярных олефинов в низкомолекулярные парафиновые углеводороды. Кроме того, катализатор способствует реакциям изомеризации низкомолекулярных алкановых углеводородов. В процессе каталитического риформинга протекают также реакции гидрирования сернистых соединений, находящихся в бензине. В результате гидрирования сернистых соединений образуется сероводород, отравляющий катализатор.

При каталитическом риформинге на платиновом катализаторе сырья с повышенным содержанием серы вследствие отравления катализатора уменьшается выход ароматических углеводородов и увеличивается выход газа. Так, например, увеличение содержания серы в сырье с 0,01% до 0,25–0,3% приводит к снижению выхода ароматических углеводородов в 1,5–2 раза, а выход газа увеличивается на 40–60%. Поэтому на современных установках каталитического риформинга предусматривается предварительное удаление серы из сырья.

Сырье и качество продуктов, получаемых в процессе каталитического риформинга бензинов. Сырьем процесса каталитического риформинга являются низкооктановые бензины, получаемые при прямой перегонке нефти с пределами выкипания от 60 до 180°C. Для получения ароматических углеводородов риформируются фракции 60–140°C, для получения бензола – фракция 60–85°C, толуола – фракция 85–120°C, ксилолов – фракция 120–140°C, для получения высокооктановых автомобильных бензинов – фракции 85–180°C. Сырьем для каталитического риформинга могут служить бензиновые фракции, получаемые в процессах термического крекинга и коксования. Это сырье в связи с высоким содержанием в нем олефиновых и диеновых углеводородов предварительно подвергается гидроочистке для насыщения их водородом и удаления вредных сернистых и азотистых соединений.

Выход стабильного бензина при каталитическом риформинге составляет 83–90% в зависимости от химического состава исходного сырья.

Обычно риформингу подвергаются фракции с температурой начала кипения не ниже 85–105°C. Октановое число бензина риформинга 78–80 по моторному методу без ТЭС. Наличие головных фракций в процессе каталитического риформинга не улучшает качества бензина. Чем больше в сырье нафтеновых углеводородов, тем выше содержание ароматических

углеводородов в бензине риформинга. Это явление объясняется реакциями дегидрогенизации нафтенов. С увеличением в сырье содержания парафиновых углеводородов усиливается значение гидрокрекинга. Часть ароматических углеводородов образуется за счет реакций дегидроциклизации.

Сырье с повышенным содержанием парафиновых углеводородов требует более жестких условий проведения процесса риформинга, так как при повышенном образовании газа и кокса выход бензина уменьшается. Выход бензинов с одинаковыми октановыми числами из сырья с более высоким содержанием нафтеновых углеводородов выше. Выход водорода при каталитическом риформинге зависит от качества сырья. При переработке нафтенового сырья, содержащего 25% нафтеновых углеводородов, выход водорода составляет 0,8 – 1,0 масс.%, а при переработке нафтенового сырья, содержащего 50% нафтеновых углеводородов, выход водорода повышается до 1,5 – 2 масс.%. Водород каталитического риформинга используют обычно в процессе гидроочистки.

Для получения индивидуальных ароматических углеводородов при каталитическом риформинге применяют узкие бензиновые фракции. Процесс риформинга для получения бензола и толуола ведут при давлении 20 ат. Риформинг фракции 105 – 140 или 120 – 140°C для получения ксилолов и этилбензола проводится под давлением 35 – 40 ат.

.Катализаторы и условия технологического режима процесса каталитического риформинга. Для процесса каталитического риформинга предложено много различных катализаторов. Широкое промышленное применение получили алюмоплатиновый (платина, нанесенная на окись алюминия с различными добавками) и окисномолибденовый (окись молибдена, нанесенная на окись алюминия) катализаторы. Широко развивается каталитический риформинг с

применением наиболее эффективного платинового катализатора.

Характеристика этого катализатора приведена в таблице 1.1.1.

Характеристика платинового катализатора

Таблица 1.1.1.

Носитель	Окись алюминия
Содержание платины, масс. %	0,5 – 0,6
Размер таблеток, мм	
диаметр	2 – 3
высота	4 – 5
Содержание примесей, масс. %	
железа	не более 0,025
окиси натрия	не более 0,66

Каталитический риформинг на стационарном алюмоплатиновом катализаторе ведется при температуре 480 – 520°C, давлении 20 – 40 ат и объемной скорости 1 – 2ч⁻¹.

Процесс осуществляется в среде циркулирующего газа, содержащего 75–90 объемн.% водорода. Важное значение имеет выбор рабочего давления. Снижение рабочего давления, а, следовательно, снижение парциального давления водорода, способствует увеличению степени ароматизации парафиновых и нефтяных углеводородов. При снижении давления вместе с увеличением выхода ароматических углеводородов повышается выход кокса, что приводит к быстрому падению активности катализатора. С повышением давления интенсивность закоксовывания катализатора и чувствительность его к отравлению сернистыми соединениями и другими ядами уменьшаются. Риформинг сырья легкого фракционного состава сопровождается меньшим коксообразованием, что позволяет вести режим при сниженном давлении.

Влияние давления на степень ароматизации фракции 60 – 120°C показано на рис. 1.1.1.

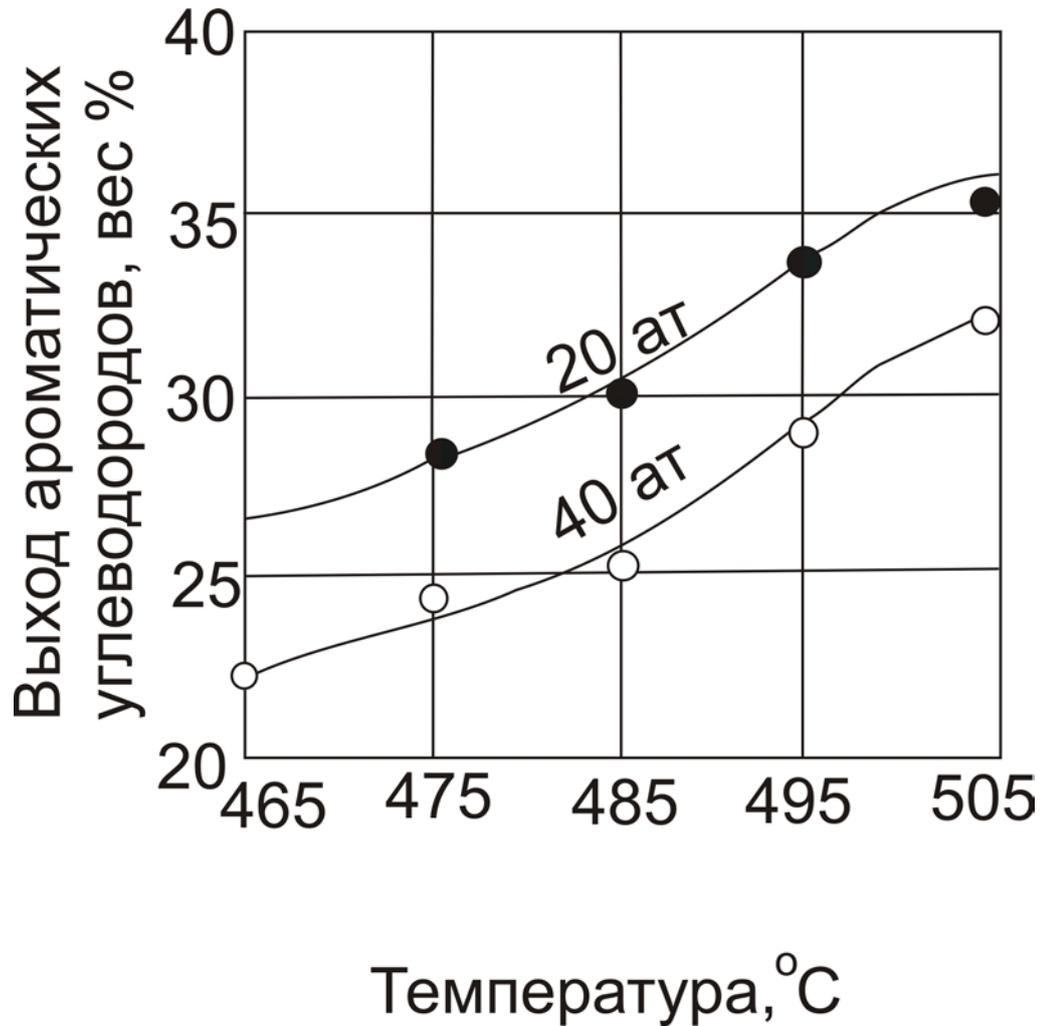


Рис.1.1.1. Влияние давления на степень ароматизации фракции нефти 60–120°C

Повышение температуры при каталитическом риформинге сопровождается уменьшением выхода бензина. С увеличением содержания ароматических углеводородов, повышается октановое число бензина, увеличивается образование водорода, давление насыщенных паров, а также повышается содержание фракций до 100°C. Влияние изменения температуры на выход и качество бензина показано в табл. 1.1.2.

Влияние изменения температуры на выход и качество бензина

Таблица 1.1.2.

	Исходное сырье	Изменение температуры процесса, °С			
		435	450	467	484
Выход депропанализованного бензина, объемн. %	100	98	96,8	95,0	91,6
Давление насыщенных паров, мм рт.ст.	285	310	350	430	590
Октановое число (исследовательский метод) без добавки ТЭС	60,8	67,5	74	80,5	89,0
Содержание ароматических углеводородов, объемн. %	9	19	27	35	45
Содержание фракций, выкипающих до 100°С, %	31	34	36	41	46
Образование водорода, м ³ /м ³ сырья	–	30	55	75	85

С повышением объемной скорости при каталитическом риформинге выход бензина повышается, содержание в нем ароматических углеводородов и октановое число снижаются; уменьшаются давление насыщенных паров бензина и содержание в нем фракций до 100°С.

Типы установок каталитического риформинга. В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности применяются различные системы процесса каталитического риформинга.

В начале второй мировой войны в США появились первые промышленные установки каталитического риформинга со стационарным слоем окисномолибденового катализатора (гидроформинга). На этих

установках получали высокооктановый компонент авиационного бензина и толуол из бензино–лигроиновых фракций прямой перегонки нефти. В послевоенные годы значительная часть этих установок была переведена на выработку высокооктанового компонента автомобильного бензина. В 1949 г. промышленное применение получил процесс каталитического риформинга на платиновом катализаторе. В дальнейшем он стал широко развиваться и в настоящее время занимает преимущественное положение.

По способу регенерации катализатора установки каталитического риформинга можно классифицировать на нерегенеративные и регенеративные. Регенерация может быть периодической и непрерывной (периодическая регенерация ведется на установках со стационарным катализатором, а непрерывная на установках с движущимся слоем). К нерегенеративному каталитическому риформингу относятся установки, на которых процесс протекает при адиабатическом режиме в присутствии платинового катализатора.

На рис.1.1.2. показана схема реакционной секции такой установки. Сырье (низкооктановый бензин) в смеси с циркулирующим водородсодержащим газом прокачивается через теплообменники, где нагревается смесью продуктов риформинга и циркулирующего водородсодержащего газа. Затем смесь сырья с газом нагревается в первом змеевике печи и поступает в первый реактор. Так как процесс протекает с поглощением тепла, то температура на выходе из первого реактора падает. Поэтому поток из первого реактора направляется для нагрева во второй змеевик печи, а затем во второй реактор и далее в третий змеевик печи и в третий реактор. Продукты реакции из последнего реактора поступают в теплообменники, затем в конденсаторы–холодильники и попадают в газосепаратор. Из газосепаратора жидкие продукты реакции отводятся на стабилизационную установку.

Необходимое количество газа возвращается на циркуляцию в систему, а избыток сбрасывается в газовую сеть.

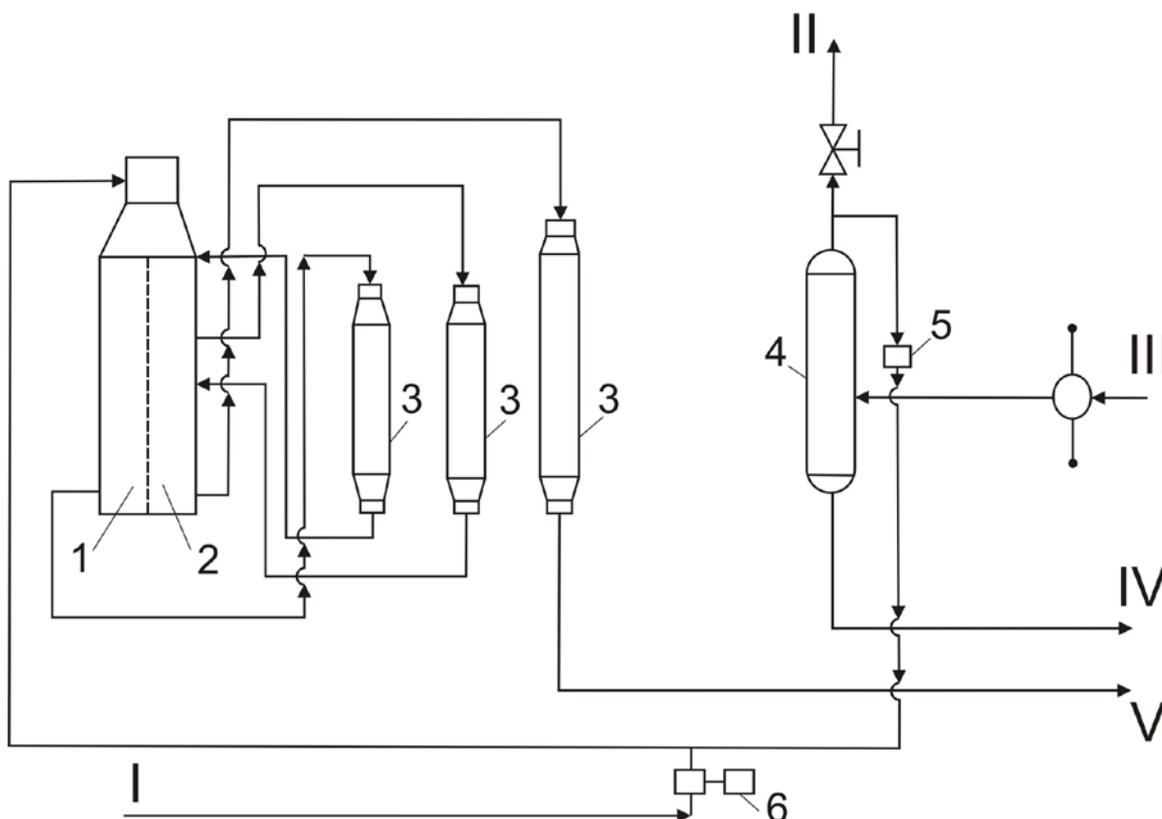


Рис. 1.1.2. Схема реакционной секции установки платформинга:

1 – сырьевая печь; 2 – змеевик; 3 – реакторы; 4 – продуктовый сепаратор; 5 – циркуляционный газовый компрессор; I – сырье; II – газ; III – из теплообменников; IV – в стабилизационную колонну; V – в теплообменники.

Технологическая схема установки каталитического риформинга на платиновом катализаторе (платформинг). На рис.1.1.3. показана технологическая схема установки платформинга.

Описываемая установка включает блок предварительной гидроочистки сырья, который позволяет перерабатывать сырье с содержанием серы более 0,1%, а также непредельные бензины термического крекинга и коксования. Образующийся при гидроочистке сероводород удаляется очисткой циркуляционного газа и углеводородных газов гидроочистки моноэтаноламином. Установка включает также блоки

физической стабилизации и газофракционирования. Сырье насосом 1 под давлением около 50 ат в смеси с обессеренными водородсодержащими газами риформинга и гидроочистки, нагнетаемыми компрессорами 9 и 18, проходит через теплообменники 2, где нагревается продуктами гидроочистки до 260°C, и поступает в печь 3, в которой нагревается до 425°C. Из печи 3 пары сырья поступают в реактор гидроочистки 4, где в присутствии алюмокобальт–молибденового катализатора сернистые соединения сырья превращаются в сероводород. Продукты гидроочистки затем поступают в подогреватели с паровым пространством 5 и далее в колонну 11 для отпаривания сероводорода, потом в теплообменник 2, конденсатор–холодильник 6 и сепаратор 7.

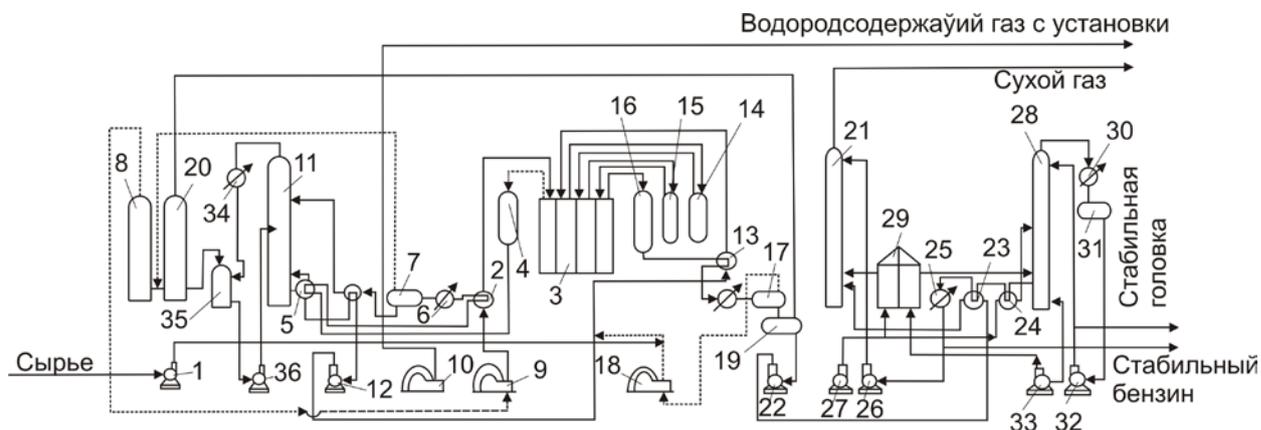


Рис. 1.1.3. Технологическая схема установки каталитического риформинга (платформинг) на платиновом катализаторе

В сепараторе 7 жидкий гидрогенизат отделяется от циркуляционного газа, который поступает в абсорбер 8, и очищается от сероводорода 15%-ным раствором моноэтаноламина. Очищенный циркуляционный газ из колонны 8 отсасывается компрессором 9, сжимается до давления 50 ат и возвращается в систему гидроочистки.

Избыток газа компрессором; 10 при давлении 60 ат выводится из системы и может быть использован для гидроочистки на других установках или по другому назначению.

Жидкий гидрогенизат из сепаратора 7 проходит через теплообменник и поступает в колонну 11 для отпаривания сероводорода и воды. С верха

колонны 11 сероводород и пары углеводородов проходят конденсатор-холодильник 34 и поступают в сепаратор 35, из которого сероводород и несконденсировавшиеся пары попадают в колонну 20 для очистки от сероводорода, а конденсат насосом 36 возвращается на отпарку в колонну 11. Углеводородные пары с верха колонны 20 поступают в фракционирующий абсорбер 21. Гидрогенизат из колонны 11 с содержанием серы, не превышающим 0,01 масс.%, насосом 12 в смеси с циркуляционным газом риформинга подается на блок риформинга. Смесь предварительно нагревается в продуктовом теплообменнике 13 и печи 3 до температуры 420–460°C и проходит три ступени риформинга в реакторах 14, 15 и 16 с промежуточным подогревом потока в печи 3. Продукты риформинга после третьей ступени, пройдя через продуктовый теплообменник 13 и конденсатор–холодильник, поступают в сепаратор высокого давления 17. Здесь при давлении 32 – 36 ат циркуляционный газ отделяется от продуктов риформинга и компрессором 18 нагнетается в систему реакторного блока. Жидкий продукт переходит в сепаратор низкого давления 19, где под давлением 19 ат выделяется углеводородный газ, направляемый в фракционирующий абсорбер 21 в смеси с очищенными газами гидроочистки. Жидкая фаза из сепаратора 19 также подается во фракционирующий абсорбер 21, причем насосом 22 непосредственно направляется в верхнюю часть абсорбера (в холодном виде) или после подогрева в теплообменнике 23 в нижнюю часть фракционирующего абсорбера.

Дополнительное необходимое количество тепла вносится в фракционирующий абсорбер циркуляцией нижнего продукта абсорбера через печь 29. При температуре 167°C (нижней части абсорбера) и 40°C (верхней части абсорбера) и давлении 14 ат происходит деэтанзация нестабильного бензина. Абсорбентом служит стабильный бензин, отводимый со стабилизационной установки. Охладившись в

теплообменниках 23, 24 и холодильнике 25, абсорбент насосом 26 подается наверх фракционирующего абсорбера 21. Сухой газ с верха абсорбера отводится в газовую сеть. С низа деэтанализированный бензин насосом 27 прокачивается через теплообменник стабильного бензина 24 в стабилизационную колонну 28. Тепло, необходимое для стабилизации бензина, вносится в колонну насосом 33 через печь 29 циркуляцией стабильного бензина. Продукт верха стабилизационной колонны конденсируется и охлаждается в конденсаторе-холодильнике 30 и поступает в сборник 31, из которого часть насосом 32 возвращается на орошение стабилизатора, а другая часть выводится как готовый продукт. Стабильный бензин из колонны 28 проходит через теплообменники 23, 24 и холодильник 25 и отводится в емкости готовой продукции. Часть холодного стабильного бензина в качестве абсорбента насосом 26 подается на верх фракционирующего абсорбера 21.

Активность платинового катализатора вследствие отложений на нем кокса со временем падает. Для ее восстановления производится выжиг кокса с поверхности катализатора смесью инертного газа и воздуха под давлением 10 ат в три ступени. Температура регенерации в первой ступени составляет 300 – 350°C, во второй 380 – 420°C, в третьей 450 – 500°C.

I.2. Характеристика катализаторов [22]

В работе [23] предложен способ получения катализатора на основе частиц металла, покрытых слоем второго металла. Покрытие на частицах формируется методом электрохимического осаждения. Представлена схема процесса.

В работе [24] рассмотрена ситуация после регенерации цеолитных адсорбентов от углеродистых отложений с помощью широкой фракции легких углеводородов. Срок их активной эксплуатации может существенно увеличиться.

Получены экспериментальные данные [25] для регенерации катализаторов выжиганием коксовых отходов. В качестве окислителя используют смесь воздуха и CO_2 . Для этого газ, содержащий повышенное количество CO_2 , отделяют от N_2 и CO , смешивают с воздухом при давл. 0,2–0,5 МПа бар и снова вводят в реактор. Меняя содержание CO_2 в окисляющем газе возможно регулировать температуру в реакторе.

В работе [26] предложен катализатор для процессов превращения углеводородов.

Состав катализатора включает активной компонент – металл или смесь металлов из группы платина, палладий, никель, платина и рений, платина и олова или их комбинацию; в качестве носителя оксид или гидроксид элементов III и IV группы. Описан способ получения такого катализатора, содержащего отжиг носителя; введение активного металла внутрь носителя: отжиг катализатора.

Окислительное хлорирование, рассматриваемое в работе [27] – заключительная стадия окислительной регенерации современных – платиносодержащих катализаторов риформинга – широко используется на промышленных установках всех типов, а также в технологии производства катализаторов риформинга и в отдельных случаях при запуске загрузок свежих катализаторов. На этой стадии носитель катализатора оксид алюминия насыщается хлором, а платина дисперсируется. При окислительном хлорировании катализаторов риформинга в условиях промышленных установок конверсия хлористого водорода в хлор определяется парциальным давлением кислорода и мольным отношением водяного пара к хлористому водороду в исходной газовой смеси. На установках риформинга со стационарным слоем катализатора она составляет 15-36% в регенераторе установки непрерывного риформинга 58%.

Автор работы [28] сообщает о создании фирмой США «Catalytica Advanced Technologies Inc», устойчивого при температурах свыше 100° платинового катализатора для прямого окисления CH_4 путем присоединения к соли Pt (II) бисдиазинового лиганда. Наиболее эффективным катализатором, используемым для этой цели, является дихлор – платина платина (II), в присутствии которой при окислении CH_4 при 220° конверсия CH_4 с образованием спирта составляет около 72%. Фирма считает целесообразным проведение дальнейших исследований с целью уточнение механизма активации связи C–H, оказывающего влияние на селективность образования продуктов реакции

Авторы работы [29] предложили способ регенерации подвижного слоя катализатора для риформинга или получения АРУ, содержащего носитель, один или несколько благородных металлов и один или несколько видов галогенов, сжиганием этого подвижного слоя в двух последовательных зонах камеры, оксихлорированием продуктов сжигания смесью O_2 , воды и HCl в молярном отношении $\text{H}_2\text{O} / \text{HCl}$ 1 +50 с содержанием O_2 и Cl_2 , соответственно, не менее 21% и 50 л/млн при $350 - 600^{\circ}\text{C}$, с последовательным прокаливанием продуктов оксихлорирования. Процесс проводят на установке, в состав которой наряду с вертикальной камерой сжигания входят компрессор, осушитель теплообменник, печь и др. аппараты, связанные между собой коммуникациями. При таком способе полностью восстанавливается активность катализатора. Приведены два варианта схемы установки для осуществления данного способа и описано устройство вертикальной камеры.

Автор работы [30] предложил способ регенерации неподвижного или подвижного слоя катализатора для риформинга или получения ароматических соединений, сжиганием и контролем окончания сжигания путем введения газа, содержащего до 10% O_2 , при поддержании постоянной температуры в пределах $400-550^{\circ}\text{C}$. Процесс проводят в

вертикальной камере, разделенной цилиндрическими перегородками на две зоны и связанной с компрессором и устройствами для подачи газа и продуктов сжигания углеродистого материала. При таком способе полностью восстанавливается активность катализатора. Приведено и описано устройство камеры и представлены схемы перемещения и определения положения фронта пламени в камере

В работе [31] изучена окислительная регенерация воздухом при 700° закоксованных катализаторов крекинга, содержащих никель, ванадий и их пассиватор на основе сурьмы. Установлено, что кокс из вакуумного газойля гидроочищенного вакуумного газойля и фурфурольного экстракта производства масел при его содержании свыше 2 % от массы катализатора в начальный момент времени равномерно окисляется с образованием постоянного количества оксидов углерода. Применение трис-о,о - диизопропилдитиофосфата сурьмы в качестве пассиватора тяжёлых металлов при крекинге различных видов сырья позволяет уменьшить коксообразование и снизить время окислительной регенерации закоксованных катализаторов.

В работе [32] предложена установка для регенерации тепла кокса, который пропускается через буферную емкость и каскад из трёх горизонтальных транспортёров – теплообменников, сита-теплообменника и двух ниток из вертикальных ковшевых элеваторов с приёмными бункерами для крупного и мелкого кокса. В теплообменниках для регенерации тепла кокса используется вода. Кокс поступает в буферную ёмкость при $500-600$ и окончательно охлаждается до 45°C .

Авторы работ [33] предложил способ очистки и (или) регенерации частично или полностью отработанных катализаторов ЗСР (селективное каталитическое восстановление) для удаления оксидов азота из дымовых газов. Способ заключается в том, что сотовая структура носителя катализатора без его демонтажа промывается обессоленной водой с $\text{pH} < 7$,

в которую могут вводиться каталитически активные добавки (например, соединение ванадия, молибдена, вольфрама). Перед промыванием рекомендуется производить механическую обработку поверхности катализатора для ее очистки путем его продувки струей воздуха или пара, содержащего твердые частицы песка или стекла. После промывки катализатора высушивается потоком теплого воздуха. Приведена схема установки для реализации предлагаемого способа, в которой осуществляется кругооборот промывочной воды с осаждением из нее продуктов промывки.

В работе [34] рассматривается технология получения ПС щелока методом каталитического окисления белого щелока, базирующегося на применении катализатора МДК-1, основой которого является активный уголь АГ-3. Изучена возможность применения других активированных углей в качестве основы МДК: ДАК (МДК – 2), имеющего более развитую систему транспортных пор, и КАД-йодного (МДК-3) – с большим содержанием золы (промоторов окисления), чем АГ-3. Регенерация окисления сульфида натрия до ПС идет на небольшой глубине в слое около поверхности катализатора. Получена более высокая активность МДК – 2 ,чем МДК – 1 и МДК – 3, то есть, активированный уголь как основа катализатора, должен обладать большой удельной активной поверхностью и объемом транспортных пор. Область протекания процесса окисления внутри диффузионная, приближающаяся к кинетической.

В [35] рассказывается о катализаторе для окисления молекулярного азота соединений связанного азота под атмосферным и повышенным давлением, содержащего оксид термостойкого металла, отличающегося тем, что в качестве оксида термостойкого металла катализатор содержит оксид железа (III) и дополнительно оксиды металлов, выбранных из группы, включающей алюминий, хром, магний, ванадий, церий, цезий, кальций, висмут, бор, лантан, титан, медь, барий, цирконий, марганец,

кадмий, иттрий, стронций молибден, галлий при следующем содержании компонентов, масс. %; оксид железа (III) 75 – 96,5; оксиды металлов, выбранных из вышеупомянутой группы и остальное.

В работе [36] изучались 4 типа порошковых катализаторов, содержащих в качестве активных компонентов Cu, Se, Cd и Co – Vi. Материалы были получены методом соосаждения. Определялась возможность использования таких катализаторов для каталитического окисления кислот.

Композиция на основе органических растворителей и окислителей рекомендована для регенерации платиноидного катализатора, применяемого в контактном аппарате окисления аммиака в виде сеток из сплава платина – палладий – родий – рутений, рассмотрена в работе [37]. Регенерация катализатора предложенной композицией позволила сократить в два раза время выдержки сеток в растворе, проводить ее без разогрева смеси и в более благоприятных санитарно - гигиенических условиях по сравнению с общепринятой регенерацией соляной кислотой. При этом обеспечивалась 92 – 95 – процентная степень конверсии аммиака в течение регламентарного срока службы катализатора. Однако до получения дополнительных данных исследованную композицию можно применять лишь для особо загрязненных и потерявших активность платиноидных сеток в конце срока их службы.

Авторы работы [38] рассмотрели метод регенерации катализатора, содержащего Pt – металлический, соль и основание, из реакционной смеси синтеза диарил - карбоната формулы ROCOOR ($\text{I.R}=\text{C}_6\text{--C}_{15}\text{--арил}$, Ph, которые могут быть замещены) окислительным карбонилированием ароматических оксисоединений формулы RON (II); – смесь содержит 15-70 % I от общего веса реакционной смеси. Последнюю перегружают для синтеза I в аппарат для кристаллизации в расплаве, понижают температуру, в результате чего происходит кристаллизация из

расплава, отделяют кристаллическую часть, состоящую из кристаллов I и II от содержащего катализатора, остаток с катализатором возвращают в реакцию для получения I или перерабатывают для извлечения ценных компонентов. Пример: Реакционную смесь, содержащую 106,2 г I (R=Ph), 489 г PhOH, 4,8 г $\text{Vi}_4 \text{N}^+ \text{Br}'$ (III) подают в кристаллизатор и вносят затравку, начинается кристаллизация, через 1 ч сливают 471 г остаточного расплава [I 78,6 г, PhOH 378,6 г, III 4,76 г]

Затем расплавляют кристаллы нагреванием до 34°C со скоростью 2 о/ч; получают 129 г расплава (276,6 г I , Юг PhOH, 0,04 г III), которого очищают дистилляцией. Выход I (R=Ph) 26%. Маточный раствор с катализатором возвращают для приготовления реакционной смеси.

Авторы работы [39] предложили способ повышения срока службы и регенерации катализатора очистки газов от вредных веществ, находящего в корпусе с устройствами для подачи и отвода очищаемых газов, путем изменения направления подачи в корпус газов на обратное после дезактивации катализатора для обеспечения возможности регенерации дезактивированной части катализатора.

Способ регенерации отработанного абсорбера, содержащий в объеме или на поверхности абсорбированные оксиды азота, включающий следующие стадии: обеспечение потока регенерирующего газа, содержащего газ – восстановитель, причем указанный газ – восстановитель присутствует в количестве, эффективном для удаления этих оксидов азота из указанного отработанного абсорбера, и инертный газ – носитель. Пропускание указанного потока регенерационного газа через отработанный абсорбер в течение такого времени, при такой температуре и с такой объемной скоростью, которые эффективны для удаления оксидов азота из показанного отработанного абсорбера были изучены авторами работы [40]. Температура составляет величину в диапазоне от 121 до 399°C

(250 – 750°C), регенерирующий газ дополнительно включает до 10% диоксида углерода.

Автор работы [41] предложил способ регенерации катализатора, используемого в процессе риформинга углеводородов. Состав катализатора включает активный компонент на основе платины и носитель – молекулярные сита (1 – цеолит). Представлена схема процесса регенерации.

Авторы работы [42] предложили способ замены катализатора в регенерационной каталитической колонне введением в колонну однофазной жидкости без пересечения слоя катализатора, отводом его с этой жидкостью, частично или полностью потерявшего активность, с последующим введением в колонну свежего катализатора в таком же количестве, как количество удаленного катализатора, и рециркуляцией данной жидкости. Приведена схема, показывающая осуществление данного способа.

В работе [43] обсуждается вопрос о носителях катализатора, содержащих ценные соединения металлов, которые нагревают пульсирующим пламенем (лучше в аппарате) до полного окисления и быстро охлаждают. Затем выщелачивают неокисляющими кислотами, а твердый остаток возвращают в процесс.

Авторы работы [44] предложили способ регенерации катализатора риформинга, изомеризации или дегидрирования в вибрационном спиральном аппарате, где в одной зоне происходит контактирование частиц катализатора с одной или несколькими регенерирующими веществами, а в другой зоне создается определенная температура: последняя зона, в свою очередь состоит из зон сжигания, оксихлорирования, предварительного подогрева, прокаливания и охлаждения. Приведено и описано устройство аппарата.

В работе [45] изучена регенерация 2п – А1 – силикатного катализатора, используемого в процессе ароматизации легкого бензина со стационарным слоем катализатора (проводят при 460 – 510° давл. 0,2 – 0,5 Мпа, объемной скорости подачи сырья 0,7-1,0ч⁻¹). Для регенерации использовали O₂ – содержащий газ при 450°С. Аппаратурное оформление регенерации позволяет эффективно сжигать кокс с поверхности катализатора, не нарушая его цеолитной структуры.

В работе [46] рассматривается вопрос о внедрении в промышленность нового регенератора, на 30 – 70% повышающий длительность работы катализатора без увеличения его стоимости. При регенерации устраняются чрезмерные температуры, которые могут вызвать его спекание, уменьшение его поверхности и агломерацию Pt за счет использования 2х–зон с контролируемой температурой и за счет отсутствия водяных паров (< 0,20%).

Авторы работы [47] описали способ каталитического риформинга бензиновых фракций на алюмоплатинорениевом катализатора с очисткой циркулирующего водородсодержащего газа от сероводорода путем пропускания газа через слой регенерируемого адсорбента. Каталитический риформинг осуществляют после проведения предварительной стадии циркуляции водородсодержащего газа до загрузки указанного катализатора через пустые реакторы риформинга при температурах 350 – 520°С и продолжительности обработки не менее 24 ч. В качестве регенерируемого адсорбента применяют алюмоцинковый контакт, имеющий шнипельную структуру.

Авторами работы [48] предложен способ регенерации катализатора, используемого в процессах гидрогенизации углеводородов. Состав катализатора входят частицы металла VIB; VIIB; VIII групп. Процесс регенерации включает контактирование частиц катализатора с

кислородсодержащим газом при повышенной температуре с последующим отжигом регенерированных частиц.

Способ приготовления катализатора для риформинга бензиновых фракций путем смешения модификаций гидроксида алюминия горячего и холодного осаждения, промывки, формовки, сушки, прокаливания, пропитки оксида алюминия водным раствором соединений рассмотрен в работе [49]. Платину или соединения платины и рения сушат и прокаливают для получения катализатора при 110 – 500°C с целью получения катализатора с повышенной стабильностью и сокращения его потерь. Смешение модификаций гидроксида алюминия горячего и холодного осаждения осуществляют в массовом соотношении (1,5 – 4):1.

ГЛАВА II. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА БЛОКА РИФОРМИНГА

II.1. Принципиальная технологическая схема блока риформинга со стабилизацией бензина

Принципиальная схема блока риформинга со стабилизацией бензина приведена на рис.2.1.4 [50]. Стабильный гидрогенизат сырьевым насосом Н–1 направляется для подогрева в теплообменник Т–1, перед ним контактируя и смешиваясь в тройнике смешения с циркулирующим ВС Г, который подается компрессором ЦК. Нагретая в теплообменнике Т–1 продуктами риформинга, выходящими из реактора Р–3 последней ступени, газосырьевая смесь направляется в одну из секций многокамерной печи П–1, а оттуда – в первый реактор Р–1. Пройдя в нем слой катализатора, смесь продуктов реакции и частично непрореагировавшего сырья поступают во вторую секцию печи П–1 и оттуда – в реактор Р–2, затем – в третью секцию печи и, наконец, в Р–3 (последнюю ступень процесса). Выйдя из Р–3 и отдав тепло газосырьевой смеси в теплообменнике Т–1, охладившись затем в воздушном конденсаторе–холодильнике АВО–1 и водяном холодильнике Х–1, газопродуктовая смесь поступает в сепаратор высокого давления С–1, где от нее отделяется ВСГ. При необходимости (особенно в период пуска блока) ВСГ проходит адсорбер А с цеолитом для осушки от влаги либо сразу поступает на прием циркуляционного компрессора ЦК. Балансовый избыток ВСГ частично направляют на блок гидроочистки сырья риформинга, остальное количество выводят с установки для заводских нужд (гидроочистка дизтоплив и др.) Нестабильный катализат с растворенным в нем углеводородным газом перетекает под давлением С–1 в сепаратор низкого давления С–2, где от жидкой фазы отделяется сухой газ (до С–2 включительно), уходящий сверху С–3. Снизу С–2 нестабильный катализат, пройдя теплообменник Т–2 и получив тепло от стабильного катализата, поступает в

стабилизационную колонну К. Температурный режим низа колонны К поддерживают за счет части стабильного катализата, забираемого снизу К насосом Н-2 и, после нагрева в печи П-2, воз вращаемого снова в К. Сверху К получают головку стабилизации (пропан или пропан–бутановую фракцию, в зависимости от режима стабилизации), которая после конденсации и охлаждения в АВО-2 и Х-2 поступает в рефлюксную емкость Е. Отсюда насосом Н-3 часть головки стабилизации подается на орошение стабилизатора К, а избыточное количество откачивается с блока. Стабильный катализат после охлаждения в АВО-3 и водяном холодильнике Х-3 направляют либо на компаундирование с целью получения высокооктановых бензинов, либо в блок экстракции для получения из него ароматического концентрата с последующим разделением ректификацией на индивидуальные углеводороды.

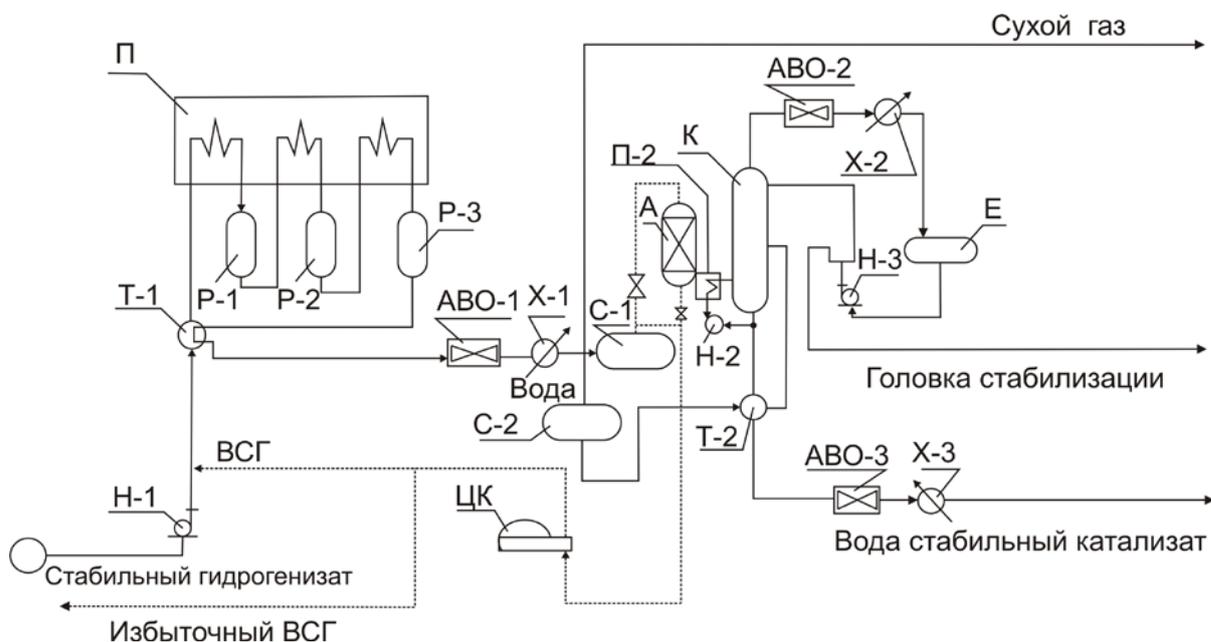


Рис.2.1.1. Принципиальная схема блока каталитического риформинга

Пуск блока риформинга. Перед пуском блок заполняется азотом чистотой по основному веществу не менее 99% (кислорода не более 0,5% об., окись углерода – отсутствует, горючих – не более 0,5% об.). Заполнение и промывка азотом, с последующей опрессовкой, производится для полного вытеснения кислорода из системы. После

опрессовки азотом начинается заполнение и промывка системы водородсодержащим газом с содержанием водорода в нем не менее 90% об., влаги не более 50 ррт, сероводорода не более 10 мг/м³. С этой целью используется водород с блока риформинга работающей установки либо резервный водородсодержащий газ из емкостей пускового водорода водороднофакельного хозяйства. Проверяют систему риформинга в период холодной циркуляции при давлении 1 – 1,5 МПа. Циркуляция идет через адсорберы с цеолитом. Далее приступают к разогреву системы.

В этот период выделившуюся влагу удаляют из сепаратора, кратность циркуляции ВСГ должна быть на уровне 1000 нм³/м³. Давление в системе поддерживают за счет подпитки свежего ВСГ указанного качества с других установок. Подъем температуры обеспечивают со скоростью 10 – 20°С в час до 230 – 280°С.

По достижении 280°С (сушка в этот период должна быть закончена) начинают операцию осернения катализатора. Время осернения должно составлять не более 4-х часов. Осернение можно проводить как при постоянной температуре, так и при ее подъеме до 400°С. Для осернения используют смесь сероорганических соединений (этилмеркаптан, диметилсульфид) в присутствии хлорорганических соединений (дихлорэтан, четыреххлористый углерод), которые подают дозировочным насосом с предварительным разбавлением в 2 – 3 раза в бензине. Можно дозировать осерняющую смесь сразу во все реакторы либо последовательно от реактора к реактору. Расходы серы и хлора определяют в процентах от массы катализатора, что для полиметаллических катализаторов обычно составляет: для серы 0,05 – 0,1 %, для хлора 0,02 – 0,05%.

После завершения осернения катализатора температуру в системе циркуляции ВСГ доводят до 400°С и начинают подачу гидрогенизата с блока предварительной гидроочистки.

При этом кратность циркуляции ВСГ должна быть не менее 1200 nm^3/m^3 , а давление в системе 1,0 – 2,0 МПа. В этот период постепенно повышают температуру до 470 – 480°C с одновременным увеличением расхода сырья. За счет выделения водорода повышается давление ВСГ в системе до нормального уровня, часть водорода сбрасывают на блок гидроочистки, а появившийся катализат направляют на блок стабилизации. Начинается наладка режима на всех блоках.

При температуре 480°C блок риформинга работает, пока влажность в системе не достигнет устойчивых показателей (не более 40 – 50 ррт), после чего адсорберы могут быть выключены из системы и переведены на режим осушки цеолита инертным газом, а поддержание влажности в системе риформинга достигается только за счет вывода ее из стабилизационной колонны блока гидроочистки. В пусковой период часть хлора удаляется с катализатора за счет работы в это время на повышенной влажности. Восполнение его производится дозировкой хлорорганики в количестве до 5 ррт в течение 2 – 3 сут. Если же потеряно значительное количество хлора, признаками чего является высокая концентрация водорода в ВСГ и большой температурный перепад, особенно в последней ступени риформинга, малая чувствительность катализатора к подъему температуры (повышение октанового числа), осуществляют операцию «низкотемпературного» хлорирования катализатора в течение 1 – 2 сут. с подачей «ударных» количеств хлора. Эта операция носит название гидрохлорирование катализатора. Ее проводят при 430 – 450°C (без подачи сырья) и дозировке хлорорганики 0,1 – 0,2% мас. от массы катализатора.

В период нормальной эксплуатации при достаточном содержании хлора производится периодическая подпитка им в течение нескольких суток в количестве от 0,5 до 5 ррт, либо осуществляется непрерывная подача в количестве 0,5 – 1 ррт от массы сырья. Необходимо следить, чтобы не происходило перехлорирования катализатора, признаками

которого являются снижение концентрации водорода в ВСГ и снижение температурных перепадов по реакторам. В этом случае надо прекратить хлорирование и несколько снизить температуру входа в реактор. По окончании всех операций, связанных с пуском, устанавливаются рабочие температура и расход сырья и приступают к нормальной эксплуатации установки. По мере эксплуатации установки активность катализатора падает, для ее компенсации постепенно поднимают температуру по ступеням риформинга. При значительной потере активности катализатора и невозможности ее компенсации подъемом температур проводят регенерацию катализатора. Сказанное выше относится и к катализаторам блока гидроочистки. В этом случае установку останавливают для проведения регенерации катализаторов гидроочистки, и риформинга.

II.2. Катализаторы риформинга: состав, свойства, применение, регенерация

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость химических реакции. Основное требование, предъявляемое к катализатору, – высокая каталитическая активность в расчете на единицу его веса (1г) или поверхности (1м²). Единой теории подбора катализатора не существует [51 – 53]. Многие катализаторы, широко применяемые в промышленности (например, железный катализатор синтеза аммиака), были подобраны чисто эмпирически, путем многочисленных проб. Однако за последнее время представления о механизме катализа продвинулись настолько, что оказалось возможным сформулировать некоторые принципы подбора катализаторов, пригодные для ограниченного круга реакций. Принимая за основу ту или иную теорию действия катализаторов, стремятся найти независимую, хорошо изученную характеристику катализатора (параметр кристаллической решетки, заряд и радиус иона, электропроводность, кислотность и т.д.), которую на основе этой теории удастся связать простым соотношением с каталитической активностью. При этом для

начальной формулировки принципов подбора катализатора. обычно накапливают сведения о каталитической активности различных веществ, на основании этих данных устанавливают связь каталитической активности с независимыми параметрами этих веществ, после чего переходят к поискам катализатора среди неизученных веществ. Наиболее плодотворны представления, учитывающие химическое взаимодействие между катализатором и реагирующим веществом. Поэтому определяющим фактором в подборе катализатора часто является периодическая система элементов Менделеева.

Для кислотно – основных каталитических реакций типичными катализаторами при гомогенном катализе служат растворимые кислоты и основания, при гетерогенном катализе – твердые тела, обладающие кислотными (синтетические и природные алюмосиликаты, Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 , реже силикагель) и основными (CaO , BaO , MgO , $CaNH_2$) свойствами. Чем больше кислотность или основность вещества (см. Катализ кислотно – основной), тем больше при прочих равных условиях для реакций этого класса и его каталитическая активность. В реакциях, катализируемых кислотами Бренстеда, например, в крекинге углеводородов на алюмосиликатах, в ряде случаев удалось установить линейное увеличение каталитической активности с ростом числа подвижных протонов на поверхности катализатора. В реакциях, катализируемых кислотами Льюиса, напр. полимеризации, активными катализаторами могут быть ионные соединения металлов с большим отношением квадрата заряда к радиусу e^2/r или ионные соединения переходных металлов. Ионы таких соединений обладают высокой комплексообразующей способностью. Например, реакции полимеризации олефинов катализируются галогенидами титана или ванадия, связанными с алкилами алюминия (так называемые катализаторы Циглера и Натта): $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$, $TiCl_3 + Al(изо-C_3H_7)_3$ и т.д., а также окислами хрома и

молибдена; реакции полимеризации окисей олефинов ускоряются катализаторами BeO , MgO , Al_2O_3 , соединениями железа. Общим для этих катализаторов является наличие ионов Al^{3+} , Ti^{3+} , Be^{2+} , Fe^{3+} и т.д., обладающих высоким отношением e^2/γ и высокой комплексообразующей способностью.

Для окислительно – восстановительных каталитических реакций наиболее распространенными катализаторами являются переходные металлы: Pt, Pd, Ni, Fe, Co и их соединения: окислы (V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3), сульфиды (MoS_2 , WS_2 , CoS), шпинели, а также полупроводники, не имеющие в своем составе переходных элементов (ZnO , CdO , ZnS). Для полупроводников часто наблюдается увеличение каталитической активности с ростом их электропроводности, которая в области примесной проводимости возрастает с количеством введенной примеси – промотора, а в области собственной проводимости – с уменьшением ширины запрещенной зоны полупроводника. Для некоторых реакций на полупроводниках можно наблюдать симбатность (согласованность) изменения каталитич. активности с изменением работы выхода или с изменением интенсивности окраски. Например, в реакциях окисления углеводородов и разложения нестойких кислородсодержащих соединений (N_2O , H_2O_2 , KClO_3) каталитически активны окрашенные окислы NiO , Co_3O_4 , CdO и сульфиды CdS , NiS и др., а бесцветные окислы Al_2O_3 , SiO_2 , CaO мало активны. Это объясняется тем, что оба свойства – каталитическая активность в окислительно – восстановительных реакциях и окраска – обусловлены наличием в твердом теле электронов, энергия возбуждения к-рых сравнительно невысока (< 3 эв).

Катализаторами для некоторых реакций являются переходные металлы или их соединения, обладающие определенной конфигурацией d-оболочки (для синтеза NH_3 наиболее активны металлы с электронной структурой d^6 , для гидрирования и дегидрирования – d^8 и т.д.). Удобным

критерием для подбора катализатора является параметр кристаллической решетки твердого тела и ее структура не только потому, что для некоторых реакций сложных органических соединений необходимо геометрическое соответствие между адсорбирующимися молекулами и катализатором (А.А. Баландин), но и потому, что геометрическая структура решетки определяется электронным строением слагающих ее атомов или ионов.

Кроме активности и избирательности свойств, определяемых химическим составом, применяемые в промышленности катализаторы должны обладать высокой поверхностью, достаточной механической прочностью, малой распыляемостью, малой спекаемостью, сопротивляемостью контактными ядами, в ряде случаев – легкостью регенерации и т.д. Поэтому на стадии подбора обычно следует разработка метода приготовления катализатора в форме, удобной для практического использования. Для образования максимальной поверхности катализатора готовят в виде порошков, высокодисперсных тел или тел с высокопористой структурой. Окисные катализаторы чаще всего получают осаждением гидроокисей из растворов их солей с последующим их прокаливанием, а также непосредственным термическим разложением карбонатов, оксалатов, ацетатов и др. солей. Металлические катализаторы чаще всего готовят восстановлением их окислов водородом или другими газами. «Скелетные» никелевые катализаторы, употребляемые для реакций гидрогенизации, получают сплавлением Ni с Al с последующим выщелачиванием Al и образованием высокопористой структуры.

Согласно теории пересыщения, по С. З. Рогинскому, чтобы получить активный катализатор, необходимо вести процесс его приготовления в условиях, максимально удаленных от равновесных. Напр., для получения активной NiO разлагают NiCO₃ при непрерывном удалении CO₂, так что давление CO₂ значительно ниже равновесного. При температурах проведения катализа дисперсная структура катализатора обычно

термодинамически неустойчива. В процессе работы часто происходит рекристаллизация катализатора, сопровождающаяся их спеканием и уменьшением поверхности.

Для лучшего распределения и предотвращения спекания катализатора, а в случае дорогих катализаторах. (Pt, Pd) и для экономии, их наносят на носители, или трегеры, – пористые или высокодисперсные вещества: силикагель, активный уголь, асбест, пемзу и т.д. Следует указать, что Pt и Pd, являющиеся наиболее активными из известных гетерогенных катализаторы, помимо высокой стоимости, обладают другими отрицательными качествами – легкой отравляемостью каталитическими ядами и трудностью регенерации. Поэтому в ряде лабораторий ведутся поиски менее активных, но более дешевых и устойчивых к ядам катализатора стремятся заменить платиновые катализаторы окисления аммиака окиснокобальтовыми. Иногда сырье до поступления на основной катализатор пропускают через т.н. форкантакт, на котором в результате адсорбции или каталитические реакции удаляются вредные примеси, например, содержащие серу или кислород в синтезе аммиака. Целям предотвращения спекания служат в некоторых случаях структурообразующие промоторы, например, добавка Al_2O_3 к железному катализатору синтеза аммиака. Для повышения механической прочности, предотвращения уноса реагирующими веществами и уменьшения гидравлических сопротивления потоку реагентов катализатора применяют в виде таблеток или гранул. Если, однако, при этом каталитическая реакция осложнена явлениями диффузии, применение больших кусков катализатора может оказаться невыгодным из-за уменьшения общего выхода продукта и изменения избирательности действия катализатора. Иногда в технике применяют катализатор в виде пылевидной массы, которая поддерживает во взвешенном слое движением паров или газов реагента – т.н. флюид – процесс, или катализ в псевдооживленном слое.

Катализаторы риформинга: Разработку промышленной каталитической ароматизации бензинов начали на базе относительно малоактивных и малоселективных катализаторов типа оксидов хрома и молибдена. В системе процесса, названного гидроформингом, поддерживали давление ВСГ на уровне 1,4 МПа, что приводило к закоксовыванию катализатора, который приходилось регенерировать каждые 6 – 8 ч. В связи с этим каждый реактор был дублирован. Невысокая активность катализатора позволяла рассчитывать лишь на более или менее полную дегидрогенизацию нафтенов и на очень малое превращение (дегидроциклизацию) парафинов.

Дальнейшее развитие и совершенствование процесса риформинга шло в направлении разработки высокоактивных и высокоселективных катализаторов. Важнейшим этапом этого развития явился переход от окисных хромо-молибденовых к платиновым катализаторам, и в настоящее время в промышленности используются катализаторы платиновой группы – алюмоплатиновый АП – 64, а также биметаллические катализаторы серии КР(КР – 104, К – 108, КР – 110) и РБ – 1. Катализаторы серии КР и РБ, кроме платины, имеют в своем составе рений и кадмий соответственно.

Платиновый катализатор относится к бифункциональным: активный носитель (окись алюминия или алюмосиликат) обладает кислотными центрами, на которых протекают реакции изомеризации нафтяных колец, гидрокрекинг парафинов и незначительная изомеризация образующихся при гидрокрекинге парафинов и олефинов (с последующим насыщением олефинов водородом). Платина, тонко диспергированная и нанесенная равномерно на поверхности носителя, обладает гидрирующими–дегидрирующими свойствами и положительно влияет на реакции дегидрирования и дегидроциклизации.

Для усиления активности носителя к его поверхности подают галоген (хлор или фтор в виде HCl или HF соответственно). Галоген (чаще всего

хлор) вводят в период регенерации катализатора или вместе с сырьем. Гидрокрекирующая активность носителя определяется количеством активных центров, находящихся вблизи «кристаллитов» платины и предохраняющих их от закоксовывания.

Дегидрирующая активность платинового катализатора имеет максимум при содержании платины на носителе всего 0,08% мас., однако промышленные катализаторы содержат 0,5 – 0,6% мас. платины. Соотношение масс осажденной платины и подаваемого галогена близко к единице.

К биметаллическим катализаторам относится платино – рениевый, в котором на тех же носителях находятся оба металла в количествах , примерно равных (по~ 0,4% мас.). Присутствие второго металла (рения) препятствует рекристаллизации платины – укрупнению ее кристаллитов с течением времени и, соответственно, уменьшению числа ее активных центров. Промышленный процесс на этом катализаторе назвали рениформингом. Платино – рениевый катализатор позволяет вести процесс при 470 – 500°C и 1,4 – 2,0 МПа. Кроме рения, в качестве второго металла используют германий, иридий, родий, олово и свинец.

Характеристика катализаторов риформинга приводится в табл. 2.2.1. (основные показатели). Заданное октановое число катализата – не менее 85.

Основные показатели катализаторов риформинга

Таблица 2.2.1

Показатели	АЛ-64	КР-106 А	КР-104 А	КР-108	КР-110
Химический состав, % мас.:					
платина	0,62	0,6	0,36	0,36	0,36
рений	–	0,3	0,21	0,36	0,20
кадмий	–		0,25	0,25	0,25
хлор	0,75	1,75	1,2	1,35	1,35
сульфат-ион	–	–	–	0,38	0,38
Насыпная плотность катализатора, г/см ³	0,64	0,63	0,64	0,63	0,63
Коэффициент прочности, кг/мм, средний	0,97		1,05		
Размер экструдатов, мм:					
диаметр	2,8				
длина	5				
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	195	–	210		
температура процесса, °С	510	510	500	490	490
октановое число бензина по м.м.	86	86,5	89	85,0	86
выход дебутанизованного бензина %, не менее м.м.	83	80	80	84	84

Алюмоплатиновый катализатор АП – 64 осерняют при изготовлении в целях недопущения дезактивации его при хранении, загрузке и для подавления чрезмерной крекирующей функции его при пуске на свежем катализаторе.

Катализаторы серии КР, в отличие от АП – 64, поставляются не осерненными, что делает их более чувствительными к условиям хранения и загрузки. При пуске установок для подавления повышенной крекирующей способности этих катализаторов требуется их осернение,

которое производится в соответствии с «Основными положениями пуска и эксплуатации установок каталитического риформинга».

Регенерация катализаторов Катализаторы гидроочистки могут регенерироваться двумя способами: паровоздушным или газовоздушным.

В настоящее время большинство установок риформинга со стационарным слоем катализатора запроектировано на проведение паровоздушной регенерации, для чего (с учетом модернизации схемы) необходимо установить приборы контроля расхода воздуха и пара на регенерацию, приборы для контроля содержания кислорода в паровоздушной смеси, идущей на регенерацию, и в отходящих газах регенерации, анализатор углекислого газа в отходящих газах регенерации. Паровоздушную регенерацию катализатора проводят в несколько стадий, представленных в табл.2.2.2, с соблюдением всех параметров режима. Регенерация начинается с заполнения системы инертным газом (азотом) и обеспечения его циркуляции при давлении с дальнейшим нагревом со скоростью не более 30°С в час.

Технологический режим регенерации катализаторов гидроочистки

Таблица 2.2.2.

Наименование параметра	Пределы регулирования
1	2
Подготовка катализатора к регенерации	
Давление инертного газа в системе после заполнения реактора азотом, МПа	1,0 – 1,5
Скорость повышения температуры до 100°С, сС/ч	20 – 30
Температура азота на входе в реактор. °С, не выше	100

Продолжение таблица 2.2.2

1	2
Первый период регенерации	
Давление в системе гидроочистки, МПа	1,0 – 1,5
Скорость подъема температуры до 150 ^o С, ^o С/ч	15 – 20
Выдержка при 150 ^o С, ч	5
Концентрация кислорода в паровоздушной смеси, % об., не более	0,5
Кратность подачи инертного газа, нм ³ /м ³	400 – 500
Скорость подъема температуры до 280 ^o С с ^o С/ч	15 – 20
Концентрация кислорода в паровоздушной смеси, % об., не более	1 – 1,5*
Второй период регенерации	
Перепад температуры паровоздушной смеси при 280 ^o С между входом и выходом из реактора. ^o С не более	25 – 30**
Концентрация кислорода в паровоздушном потоке перед входом в реактор. % об.	1,0 – 1,5
Максимальная температура паровоздушного потока на выходе из реактора. ^o С, не выше	420
Заключительная стадия регенерации	
Скорость подъема температуры паровоздушной смеси. ^o С/ч	15 – 20
Содержание кислорода в циркулирующем потоке. % об.	5 – 8
Температура паровоздушной смеси на выходе из реактора, ^o С. не выше	480
Время прокаливания катализатора, ч	4
Кратность подачи паровоздушном смеси, нм ³ /м ³	600 – 900
Скорость снижения температуры в реакторе после прокаливания, ^o С/ч	25 – 30

* В случае превышения перепада температур между входом в реактор и выходом из него более чем на 25–30^oС необходимо снизить концентрацию кислорода в смеси до 0,6% и выдержать с такой концентрацией в течение 2–х часов.

** При уменьшении перепада температур между входом и выходом из реактора до 10^oС необходимо начать подъем температуры со скоростью 10^oС в час до начала увеличения температурного перепада.

При достижении температуры в реакторе 200^oС прекращают работу печи, проводят дальнейшее снижение температуры в реакторе за счет паровоздушного потока, обеспечивают продувку реактора воздухом без

водяного пара. При температуре 40°C в реакторе производят его вскрытие для проведения дальнейших работ.

В период регенерации катализатора на всех стадиях ведут периодический контроль содержания кислорода и углекислого газа в паровоздушном потоке и температур на входе и выходе из реактора. Этот контроль позволяет судить об эффективности выжига кокса с поверхности катализатора.

Регенерация и оксихлорирование катализаторов риформинга.

Окислительная регенерация платиновых и полиметаллических катализаторов риформинга производится с целью выжига кокса с катализатора и восстановления его активности. Признаками падения активности катализатора являются:

1. Снижение выхода катализата и рост выхода углеводородных газов.
2. Понижение октанового числа катализата, увеличение концентрации в нем непредельных соединений, появление зеленовато – желтой окраски его.
3. Снижение концентрации водорода в циркулирующем газе до 60 – 65% и рост концентрации в нем углеводородных компонентов.
4. Снижение температурного перепада в реакторах, особенно в первом.

Для подготовки установки к регенерации постепенно снижают ее производительность и температуру газосырьевой смеси перед реакторами. Снижение температуры проводят со скоростью 20 – 40°C в час. По достижении 430°C подачу сырья прекращают и продолжают циркуляцию ВСГ с содержанием водорода 80 – 90% об. Систему риформинга освобождают от углеводородов и перекрывают подачу сырья. Далее производят водородную обработку катализатора для удаления углеводородов с катализатора в течение 10 – 12 ч при температуре до 500°C. После ее завершения температуру в реакторах понижают до 100°C,

сбрасывают давление и систему промывают азотом для дальнейшего удаления горючих газов. Если имеются эжекторы в системе реакторов, производят отсос горючих до их полного отсутствия с помощью вакуумирования.

Регенерацию проводят в условиях ограниченной влажности и с защитой компрессоров от хлора. Поэтому в схему регенерации включают заранее высушенные адсорберы, заполненные цеолитом NaA. Включают компрессор и обеспечивают циркуляцию на инертном газе (азоте), поднимают температуру на входе в реакторы до 250 – 270°C и начинают подачу воздуха в первый реактор, доводят концентрацию кислорода в подаваемой азото–воздушной смеси до 0,5 – 0,6% об. Через несколько часов горения кокса на катализаторе доводят концентрацию кислорода до 11% об. и выжигают основную массу кокса при температуре от 300 до 400°C. На этой стадии воздух подают во все реакторы для ускорения выжига кокса. Контроль за процессом горения осуществляют с помощью зонных термопар, не допуская резкого повышения температур в слое катализатора, а также с помощью аналитического контроля за содержанием кислорода и углекислого газа на входе и выходе из реакторов.

В следующей стадии регенерации температуру постепенно доводят до 480°C, а концентрацию кислорода – до 3% об. Горение на этой стадии будет характеризоваться снижением его интенсивности, а затем – полным прекращением. После этого температуру в реакторе доводят до 500°C и выдерживают систему в течение 4 ч при этой температуре и концентрации кислорода 3% об. На всех стадиях регенерации входная температура, температуры в зоне горения и на выходе из реакторов не должны отличаться больше чем на 40°C. Информацию об указанных температурах получают с помощью зонных термопар, а в реакторах с радиальным вводом, не имеющих термопар по слоям катализатора, эту информацию

получают по разности температур на входе и выходе. После завершения окислительной регенерации (выжигания кокса) катализатор хлорируют при атмосферном давлении в среде воздуха, содержащего 0,4 – 0,5% об. хлора, до выравнивания содержания хлора в газе на входе в реактор и на выходе из него, что указывает на полное насыщение катализатора хлором. В результате хлорирования содержание хлора в катализаторе доводят до оптимального (0,8 – 0,9% мас.). В результате хлорирования в катализаторе уменьшается содержание свинца, висмута и примесей других металлов; что касается платины, изменяется лишь ее дисперсность (разукрупнение платиновых кристаллитов). Свойства носителя (удельная поверхность и пористость) при хлорировании заметно не меняются. После регенерации катализатора с применением хлора практически полностью восстанавливаются активность и селективность катализатора/Рекомендуемый режим регенерации с применением хлора:

Объемная скорость подачи воздуха, ч ⁻¹	1000
Температура, °С	500
Время регенерации, ч	1,5 – 2
Концентрация хлора в воздухе, % об.	0,4 – 0,5

Избыточное содержание хлора в катализаторе (до 1,4% мас.) придает ему высокие крекирующие свойства, что приводит к нежелательному увеличению выхода газа в процессе риформинга. Поэтому при случайном завышении содержания хлора в катализаторе после хлорирования его следует обработать воздухом при 500°С с доведением содержания хлора до оптимального.

В процессе хлорирования для защиты оборудования включают технологическую схему защиты от хлористого водорода раствором едкого натра.

Принципиальная схема защиты приводится на рис.2.2.1.

Защите подвергается низкотемпературное оборудование блока риформинга путем дозирования раствора едкого натра насосом Н-1 из емкости Е-1. По мере понижения концентрации раствора его крепость повышается закачкой свежего крепкого раствора едкого натра в емкости Е-1 со сбросом отработанной щелочи.

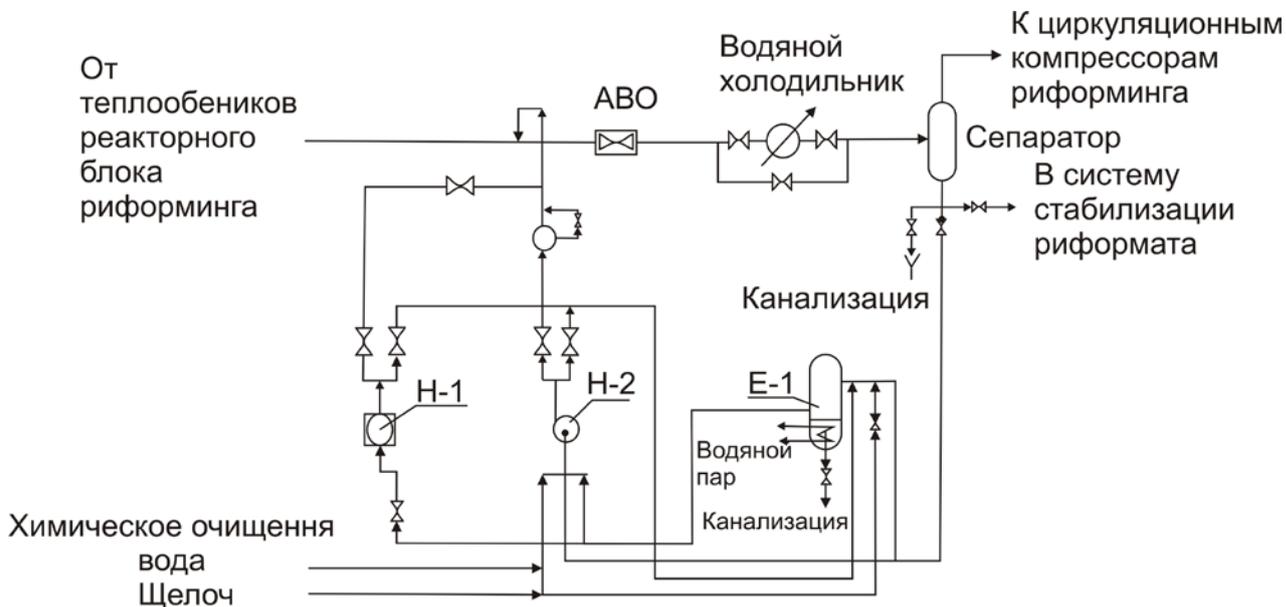


Рис.2.2.1. Схема защиты от коррозии низкотемпературного оборудования каталитического риформинга:

Н-1 – дозировочный насос раствора; Н-2 – насос подачи раствора; Е-1 – емкость раствора; С – сепаратор; АВО – аппарат воздушного охлаждения

ГЛАВА III. ЗАМЕНА РЕКТОРНОГО БЛОКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА НА РЕАКТОР С ДВИЖУЩИМ СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА

III.1. Характеристика процесса платформинга

Одним из процессов, позволяющим улучшить качество бензинов, а также получить ценные мономеры, является каталитический риформинг, широко распространенный в современной нефтепереработке. В настоящее время работают в основном установки каталитического риформинга на платиновом катализаторе, так называемый платформинг [54].

Назначение процесса – производство высокооктанового базового компонента автомобильных бензинов, а также получение индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов. В результате процесса получают и водородсодержащий газ (технический водород), используемый далее в процессах гидроочистки топлив, масляных и других фракций, а также на установках гидрокрекинга.

Сырьем для каталитического риформинга служат бензиновые фракции прямой перегонки: широкая фракция 85 – 180°C для получения высокооктанового бензина, фракции 62 – 65, 85 – 115 и 115 – 150°C для получения бензола, толуола и ксилолов соответственно. Иногда к прямогонной широкой бензиновой фракции добавляют низкооктановые бензины коксования, термического крекинга. Сера, содержащаяся в сырье, вызывает отравление (деактивацию) катализатора, поэтому платформингу обычно предшествует гидроочистка сырья. Минимальная степень дезактивации катализатора достигается при использовании сырья, содержащего 0,01 % (масс.) серы.

При каталитическом риформинге углеводороды нефтяных фракций претерпевают значительные превращения, в результате которых образуются ароматические углеводороды. Это – дегидрирование шестичленных нафтеновых углеводородов, дегидроизомеризация алкилированных пятичленных нафтенов и дегидроциклизация

парафиновых углеводородов; одновременно протекают реакции расщепления и деалкилирования ароматических углеводородов, а также их уплотнения, которые приводят к отложению кокса на поверхности катализатора. Для предотвращения закоксовывания катализатора и гидрирования образующихся при крекинге непредельных углеводородов в реакторе поддерживается давление водорода 3–4 МПа при получении высокооктанового бензина и 2 МПа – при получении индивидуальных ароматических углеводородов.

Все основные реакции протекают с отрицательным тепловым эффектом (с поглощением тепла), причем суммарный тепловой эффект процесса определяется глубиной превращения углеводородов. В ходе процесса температура (480 – 520°С) снижается, и дальнейшего превращения сырья не происходит. Поэтому для полного превращения сырья необходим промежуточный подогрев смеси непревращенного сырья и продуктов реакции и использование нескольких последовательных реакторов (обычно трех).

Выход высокооктанового компонента бензина составляет 80 – 88% (масс.), его октановое число 80 – 85 (моторный метод) против 30 – 40 для сырья.

Основным промышленным катализатором процесса риформинга является алюмоплатиновый катализатор (0,3 – 0,8% масс, платины на оксиде алюминия); в последние годы наряду с платиной на основу наносится рений. Применение более активного биметаллического платино–рениевого катализатора позволяет снизить давление в реакторе с 3 – 4 до 0,70–1,4 МПа. Катализатор имеет форму цилиндров диаметром 2,6 мм и высотой 4 мм.

В настоящее время наиболее распространен платформинг в стационарном слое катализатора (нерегенеративный способ); продолжительность работы катализатора между регенерацией достигает

360 сут. В последнее время уделяется внимание процессу платформинга с непрерывной регенерацией движущегося катализатора. В этом процессе три реактора расположены друг над другом и выполнены в виде одной конструкции. Катализатор из первого (верхнего) реактора перетекает во второй, затем в третий. Из последнего реактора катализатор подается в специальный регенератор и после регенерации вновь поступает в первый реактор. Таким образом осуществляется непрерывный процесс, при этом удается поддерживать более высокий средний уровень активности катализатора, чем в системах со стационарным катализатором.

III. 2. Установка риформинга со стационарным слоем катализатора

Технологическая схема установки риформинга со стационарным слоем катализа приведена на рис. 3.2.7. Установка включает следующие блоки: гидроочистки сырья, очистки циркуляционного газа, каталитического риформинга, сепарации газов и стабилизации бензина [55].

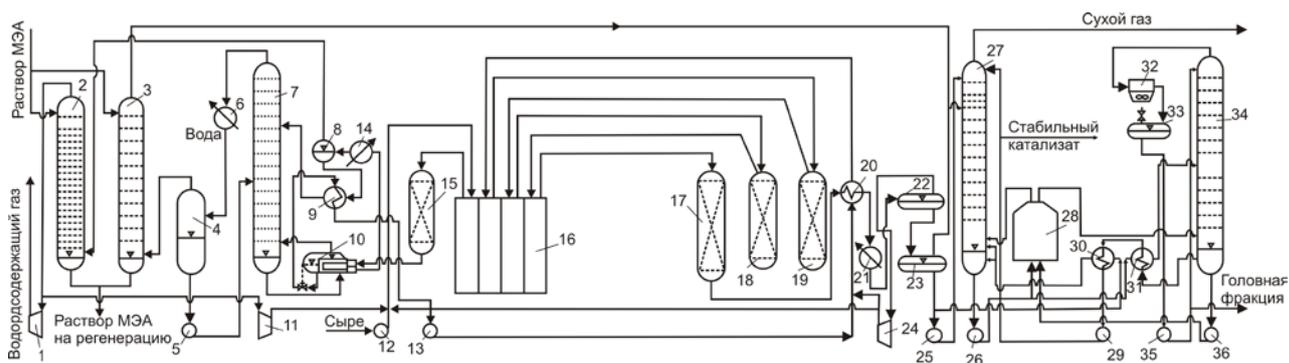


Рис.3.1.1. Технологическая схема установки риформинга со стационарным слоем катализатора

Сырье насосом 12 под давлением (4,7 МПа) подается на смешение с циркулирующим газом гидроочистки и избыточным водородсодержащим газом риформинга. Эта газосырьевая смесь подогревается в отдельной секции печи 16 (до 425°C) и поступает в реактор гидроочистки 15. В реакторе на алюмо-кобальтмолибденовом катализаторе разрушаются присутствующие в сырье соединения серы, которые удаляются затем в

виде сероводорода. Одновременно происходит очистка сырья от соединений азота и кислорода.

Из реактора 15 парогазовая смесь выходит снизу, охлаждается в кипятильнике 10 и холодильнике 14 и с температурой 35°C поступает в газосепаратор 8. Здесь смесь разделяется на жидкий гидрогенизат и циркуляционный газ. Газ поступает в абсорбер 2 снизу на очистку от сероводорода с помощью раствора моноэтаноламина (МЭА), затем компрессором 11 сжимается до давления 4,7 – 5,0 МПа и возвращается в систему гидроочистки. Избыток циркуляционного газа сжимается компрессором 1 до давления 6 МПа и выводится с установки.

Гидрогенизат из сепаратора 8 охлаждается в теплообменнике 9 и поступает в отпарную колонну 7. С верха колонны выводятся сероводород, углеводородные газы и водяные пары, которые после конденсации и охлаждения в аппарате 6 направляются в сепаратор 4. С низа сепаратора 4 конденсат забирается насосом 5 и возвращается в колонну 7. Головной продукт (сероводород и углеводородные газы) из сепаратора поступает в колонну 3, где он очищается от сероводорода с помощью раствора МЭА. С верха колонны 3 пары направляются во фракционирующий абсорбер 27.

Гидрогенизат выводится из колонны 7 снизу и после кипятильника 10 и теплообменника 9 направляется насосом 13 в блок платформинга, предварительно смешиваясь с циркулирующим водородсодержащим газом. Газопродуктовая смесь подогревается вначале в теплообменнике 20, затем в соответствующей секции печи бис температурой 500 – 520°C поступает в реактор 19. Последующий ход смеси – реакторы 18 и 17, причем перед каждым из реакторов она подогревается в змеевиках печи 16. Наконец, из последнего реактора 17 газопродуктовая смесь направляется в теплообменник 20 и холодильник 21, где охлаждается до 30°C, и поступает в сепаратор высокого давления 22 (3,2 – 3,6 МПа) для отделения циркуляционного газа от катализатора.

Циркуляционный газ под давлением 5 МПа компрессором 24 возвращается в систему платформинга, а избыток его – в систему гидроочистки. Нестабильный катализат из сепаратора 22 поступает в сепаратор низкого давления 23 (давление 1,9 МПа). Выделившийся из катализата углеводородный газ выходит с верха сепаратора и смешивается с углеводородным газом гидроочистки перед входом во фракционирующий абсорбер 27. В этот же абсорбер насосом 25 подается и жидкая фаза из сепаратора 23. Абсорбентом служит стабильный катализат (бензин). В абсорбере 27 при давлении 1,4 МПа и температуре внизу 165°C и вверху 40°C отделяется сухой газ.

Нестабильный катализат насосом 26 прокачивается через теплообменник 31 и подается в колонну 34, где и происходит его стабилизация. Часть продукта для поддержания температуры низа в аппаратах 27 и 34 циркулирует через соответствующие секции печи 28. Головная фракция стабилизации после охлаждения и конденсации в аппарате 32 поступает в приемник 33, откуда насосом 35 частично возвращается в колонну на орошение, а избыток выводится с установки.

Стабильный бензин с низа колонны 34 после охлаждения в теплообменниках 31 и 30 насосом 29 подается во фракционирующий абсорбер 27; избыток его выводится с установки.

Режим работы установки:

Температура, °C	480 – 520
Давление, МПа	3 – 4
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,5 – 2,0
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м ³ /м ³ сырья	1500
Распределение катализатора по ступеням	1:2:4

III.3. Установка риформинга с движущимся слоем платинового катализатора

В процессе платформинга фирмы UOP (США) с движущимся катализатором, циркулирующим между реактором и регенератором, три реактора расположены друг над другом и выполнены в виде одного колонного аппарата, разного диаметра по высоте. Катализатор из первого (верхнего) реактора перемещается во второй, а из второго в третий. Из нижнего реактора катализатор транспортируется в регенератор. Технологическая схема установки представлена на рис. 3.3.8. [56].

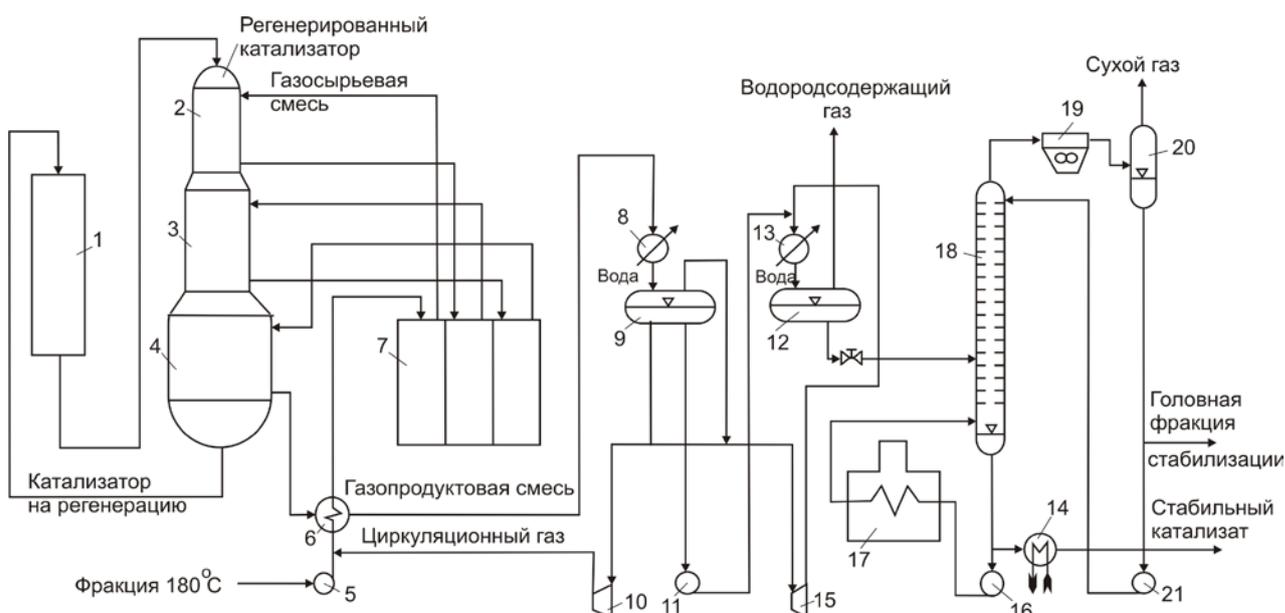


Рис.3.3.1. Технологическая схема установки риформинга с движущимся слоем платинового катализатора

Сырье насосом 5 подается в продуктовый теплообменник 6, предварительно смешиваясь с циркуляционным водородсодержащим газом, а затем поступает в змеевик первой секции многосекционной печи 7. Нагретая до 520°C газосырьевая смесь вводится в реактор 2.

Промежуточный подогрев реакционной смеси осуществляется в змеевиках следующих секций печи 7. Продукты реакции по выходе из реактора 4 снизу проходят систему регенерации тепла (теплообменник 6 и

водяной холодильник 8). В отличие от обычных схем разделение жидкой и газовой фаз происходит в газосепараторе 9 низкого давления (1 МПа).

Газ из аппарата 9 компримируется компрессором 15 до давления 1,5 МПа, смешивается с жидкой фазой, подаваемой насосом 11, смесь охлаждается в холодильнике 13 и разделяется в газосепараторе высокого давления 12. Такая последовательность сепарации, вызванная низким давлением в реакционной зоне, уменьшает унос бензина с водородсодержащим газом и повышает содержание в газе водорода.

Водородсодержащий газ компрессором 10 подается в блок гидроочистки сырья и на циркуляцию в узел смешения с сырьем платформинга перед теплообменником 6. Балансовое количество водородсодержащего газа выводится с установки.

В колонне 18 осуществляется стабилизация катализата. Головная фракция стабилизации после охлаждения и конденсации в аппарате 19 отделяется в газосепараторе 20 от сухого газа и подается насосом 21 на орошение стабилизатора 18, а балансовое количество выводится с установки. Для подвода тепла в низ стабилизационной колонны 18 служит трубчатая печь 17. Нижний продукт колонны 18 стабильный катализат – выводится с установки через аппарат 14.

Из реактора 4 снизу вся масса отработанного катализатора транспортируется в секцию регенерации 1, где и происходит последовательный выжиг кокса, оксихлорирование (для разукрупнения кристаллитов платины) и добавление хлоридов (промоторов). Регенерированный катализатор после охлаждения подается на верх реактора 2. Используемый в качестве транспортирующего газа водород восстанавливает катализатор после пребывания его в окислительной среде регенератора. При необходимости можно отключить от реактора без нарушения режима работы установки.

Режим работы реакторов:

Температура, оС	490 – 520
Давление, МПа	1,2 – 1,3
Объемная скорость подачи сырья, ч-1	1,5 – 2,0
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м ³ /м ³	1500 – 1800
Распределение катализатора по реакторам	1:2:4

ГЛАВА IV. ПРОЦЕССЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

IV.1. О принципе циркуляции катализатора в каталитическом риформинге

В «Химических реакциях риформинга» с одной стороны видно, что необходимо фракционировать массу катализатора в нескольких реакторах, а с другой, что кокс образуется в основном в последнем реакторе, где средняя температура наиболее высока.

Таким образом, именно из последнего реактора необходимо выгрузить закоксованный катализатор и отправить его в колонну регенерации. Разумеется, этот отбор части каталитического слоя не должен создавать «дыры», через которые сырье может обойти катализатор. Следовательно, в реактор необходимо подавать такое же количество свежего катализатора, какое из него отводится. Так как целью операции является удаление кокса, вводимый катализатор должен быть менее закоксованным, чем отводимый.

Каждый реактор может подпитываться свежерегенерированным катализатором (это решение не было принято в регенеративной сети Бухарского НПЗ) или малозакксованным катализатором предыдущего реактора. Третий реактор будет получать катализатор второго реактора, который в свою очередь, получит катализатор из первого реактора. А в головку первого реактора будет подаваться регенерированный катализатор, то есть отоженный, оксихлорированный и восстановленный.

Циркуляция катализатора по такой схеме требует решения трех главных задач: симметричное дренирование реакторов (и регенератора) без изменения геометрии слоя, перенос отобранного снизу катализатора в верхнюю часть следующего слоя, распределение сырья в реакторе.

Последний пункт является необходимостью, так как сырье превращается в кокс, водород и метан, если оно задерживается (несколько десятых долей секунды) на горячем катализаторе. Возможно даже

образование агломератов катализатора, то есть блоков из шариков катализатора, связанных коксом. Если эти блоки будут слишком громоздкими, они могут нарушить и даже остановить циркуляцию катализатора.

Если предположить, что катализатор состоит в основном из пустот (между шариками и внутри них), то одной молекуле сырья понадобится 6-10 секунд на прохождение через слой катализатора.

Этого чрезвычайно малого времени контакта уже достаточно для образования кокса. Поэтому понятно, как важно очень хорошо распределить сырье в реакторах и следить за работой систем автоматического регулирования, то есть систем регулировки расходов и дифференциальных давлений, а также связанных с ними сигнальных систем.

Свойства твердого зернистого вещества: катализатор CR 201 состоит из пористых зерен, основные характеристики которых таковы:

Материал : высокочистый глинозем

диаметр : 1,8 мм

кажущаяся плотность зерна : 1,06

объем пор : 0,6 см³/г

сопротивление истиранию : 99,5% вес. (метод A.I.F.)

удельная поверхность : 200 м²/г (около 2/3 м² сфера)

Характеристики свободной насыпки: если твердое зернистое вещество высыпается (сахар, соль, песок, катализатор), то обнаруживается, что оно образует своего рода холм, угол основания которого (ρ) для данного материала всегда будет одинаковым. $\rho = 40^\circ$ для CR201.

Такого рода холмообразование наблюдается в верхних бункерах и лифтовых емкостях – внутренний угол трения – плотности слоя.

Если опустошить стеклянную пробирку, обнаружится, что в нижней зоне зерна не движутся, так как они находятся за пределами конуса

внутреннего трения. Эти зерна не регенерируются. Для CR 201 этот угол составляет 60° .

Между шариками катализатора имеется много пустоты. При нормальной работе плотность слоя составляет около 0,65. Однако вибрация приводит к уплотнению слоя во время остановки циркуляции катализатора. Уплотнение в реакторе понижает уровень в верхнем бункере. Учитывая размеры 4–го реактора, он требует особого внимания с этой точки зрения.

От лифтовой емкости и до верхнего бункера этот 4–й реактор содержит около 40 м^3 катализатора. Уплотнение слоя на 1% представляет уменьшение объема на величину, превышающую объем, обычно имеющийся в верхнем бункере ($0,4 \text{ м}^3$). Более значительное уплотнение может частично опустошить коническую часть в головке реактора вызвать сильное истирание под действием веса катализатора на поверхности слоя.

Характеристики транспортировки при свободной насыпке: если какая–нибудь труба будет засыпаться сыпучим материалом, то снизу через мелкую сетку (или пористую перегородку) получится растущий расход газа, при этом первоначально будет отмечен рост перепада давления вместе с увеличением расхода.

Начиная с определенной величины расхода, перепад давления несколько снизится, а затем увеличится и стабилизируется. Если расход увеличится еще, зерна будут вовлечены в газовый поток.

Предельная скорость падения (ПСП): если некий предмет подбросить вверх, скорость его падения вначале увеличится, а затем, когда сопротивление воздуха создаст усилие, компенсирующее вес предмета, стабилизируется. В невоздушной среде предельная скорость падения будет иной, так как она зависит от удельного веса флюида. Для шариков катализатора CR 201 предельная скорость падения в м/с составляет около $7,9/\sqrt{\rho}$, где ρ представляет удельный вес газа в $\text{кг}/\text{м}^3$.

Циркуляционные ограничения перепадов давления: циркуляция потока (или твердой фазы) требует энергозатрат. Эти энергетические потери чаще всего измеряются перепадом давления, то есть потерей давления. Нам известно, что для подъема зерна катализатора в трубе достаточно повысить скорость несущего газа до величины, которая будет больше скорости падения зерна в этом газе.

Если это только поток газа (без катализатора), его расход вызовет перепад давления вследствие трения вдоль лифтовой трубы. Если в этот газовый поток подать зерна катализатора, то они будут увлечены потоком и поднимутся вверх.

Таким образом, их потенциальная энергия увеличится за счет энергии давления газа. Кроме того, содержащаяся в трубе масса увеличится, что вызовет повышение гидростатического давления столба флюида.

Однако один и тот же расход катализатора может быть получен в лифте 1С, содержащем небольшое количество зерен при высокой их скорости или напротив, в почти полностью заполненной зернами трубе при низкой скорости движения. В последнем случае гидростатическое давление будет очень высоким и, следовательно, повысится перепад давления. Если зерна катализатора будут перемещаться быстрее, они будут изнашиваться в результате трения о стенки, а удары рискуют вызвать разрушение. Если скорость будет низкой, то их количество в трубе должно быть достаточным, чтобы обеспечить расход, а взаимное трение также приведет к износу.

Испытания на пилотной установке показали, что лучший компромисс обеспечивает скорость подъема 2 м/с. Совершенно необходимо выдерживать эту скорость. Таким образом, изменение расхода катализатора будет достигнуто за счет регулировки плотности потока зерен вследствие изменения $\Delta\rho$ газлифта [57].

IV.2. Улучшение эффективности технологии каталитического риформинга

Перспективным направлением в нефтепереработке является увеличение эффективности основных процессов производства компонентов высокооктановых автомобильных бензинов и приведение их в соответствие современным экологическим требованиям.

В Узбекистане значительную долю в суммарном фонде компонентов автомобильных бензинов составляют катализаторы установок риформинга (до 50 %), содержащие более 5 % наиболее токсичного компонента – бензола. Отсюда вытекает задача разработки и внедрения мероприятий по улучшению показателей процесса каталитического риформинга.

В связи с этим разработка нового способа оптимизации процесса риформинга с возможностью снижения содержания бензола в продуктах является актуальной и представляет практический интерес.

Разработка технологии каталитического риформинга с межступенчатым фракционированием реакционной смеси.

Из цели работы вытекают основные задачи исследования:

- исследование влияния основных технологических параметров на эффективность процесса и выявление его закономерностей;
- исследование влияния состава сырья на показатели процесса;
- подбор катализатора и исследование влияния основных технологических параметров на показатели процесса гидрирования бензола в головной фракции реакционной смеси.

На сегодня процесс улучшения каталитических свойств широко распространенных платиносодержащих катализаторов риформинга практически достиг своего предела: современные промышленные полиметаллические катализаторы риформинга содержат лишь незначительные количества платины, составляющие доли процента, при этом обеспечивая существенный выход риформата (до 90% масс. на сырье)

с высокими октановыми числами (96 – 100 пунктов по моторному методу) в условиях пониженных давлений водорода [58,59].

Модернизация реакторного оборудования и оптимизация режимных параметров установок каталитического риформинга бензина привели к появлению процессов, осуществляемых в высокоэффективных реакторах с движущимся слоем и с непрерывной регенерацией катализатора при парциальных давлениях водорода, сниженных более чем в 3 раза по сравнению с более ранними процессами каталитического риформинга, применяемыми вплоть до 80-х годов XX века. Тем не менее, даже осуществление данных мероприятий по совершенствованию каталитического риформинга бензинов является недостаточным, так как несмотря на заметное снижение давления водорода в системе и, как следствие, повышение выхода и степени ароматизации жидкого риформата, в последнем реакторе риформинга все еще происходит значительный гидрокрекинг сравнительно высокооктановых пентановых и гексановых углеводородов, что влечет за собой нежелательные потери катализата по выходу (до 8 – 9% масс. на сырье). Кроме того, пониженные давления водорода, с одной стороны снижающие долю реакций гидрокрекинга углеводородов бензиновой фракции и, следовательно, увеличивающие выход жидкого продукта, с другой стороны препятствуют гидрокрекингу низкооктановых алканов нормального и слаборазветвленного строения с числом атомов углерода 7 и более. В итоге, риформат на выходе из последнего реактора установки каталитического риформинга бензина может содержать до 5 – 7% парафинов $C_7 - C_8$ и около 3 – 4 % алканов $C_9 - C_{10}$, не подвергшихся каталитическим превращениям в ходе процесса и ухудшающих антидетонационные свойства риформата как компонента товарного автобензина (табл. 5).

Из данных таблицы 4.2.5. видно, что содержание низкооктановых алканов C_7 - C_{10} в катализатах риформинга заметно увеличивается при переходе от процессов, эксплуатируемых под давлениями порядка 3-4 МПа (характерных для НПЗ 15-20-летней давности) к современным процессам с рабочим давлением на уровне 1 МПа и в таблице 4.2.1.

Обобщенные данные по содержанию низкооктановых алканов C_7 – C_{10} в риформатах процессов каталитического риформинга бензинов при разных рабочих давлениях в реакторах

Таблица 4.2.1.

Группа алканов	Содержание, % масс.	
	Давление 3 – 4 МПа	Давление до 1 МПа
C_7 – C_8	2 – 3	5 – 7
C_9 – C_{10}	1 – 2	3 – 4

Очевидно, что снижение концентрации данной группы алкановых углеводородов в бензинах современного каталитического риформинга является желательной, однако, трудновыполнимой задачей, особенно, в условиях традиционных схем осуществления процесса. Так, увеличение жесткости риформинга путем поднятия температуры в реакторах, призванное повысить конверсию C_7 – C_{10} , интенсифицирует гидрокрекинг в последнем реакторе сравнительно высокооктановых алканов C_5 – C_6 , образующихся в ходе процесса и составляющих основу головной фракции риформата. Помимо существенных потерь пентан-гексановой фракции (8 – 9% масс. на сырье риформинга), рост температуры в реакторах вызывает повышенное закоксовывание катализатора, что весьма нежелательно в условиях пониженных давлений водорода, применяемых на сегодняшний день в каталитическом риформинге. Следовательно, необходимо использование такой технологии риформинга бензина, которая бы позволила увеличить селективность его реакций в плане уменьшения доли гидрокрекинга ценных пентановых и гексановых углеводородов в

последнем реакторе и одновременного увеличения конверсии низкооктановых алканов $C_7 - C_{10}$ нормального и слаборазветвленного строения для повышения выхода и улучшения антидетонационных свойств риформата.

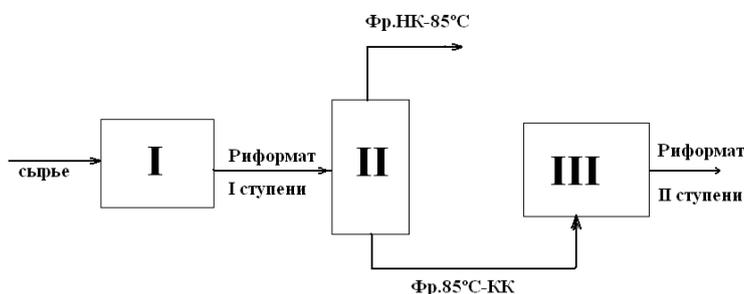


Рис.4.2.1. Каталитический риформинг бензина

Представленной на рисунке 4.2.9, каталитический риформинг бензина осуществляется в две стадии: сначала сырье процесса подвергается реформированию в первых двух последовательно расположенных реакторах риформинга (I) с целью достижения необходимой степени ароматизации (I ступень риформинга при трехреакторной схеме осуществления процесса), затем полученный риформат I ступени поступает на блок разделения (II), где происходит фракционирование данного промежуточного катализата на две фракции (головную фракцию НК – 85°C и нижнюю фракцию $85^{\circ}\text{C} - \text{КК}$) с последующим направлением «хвостовой» фракции в последний реактор риформинга (III). Фракция НК – 85°C , содержащая алканы $C_5 - C_6$, после блока разделения сразу направляется на смешение с риформатом II ступени. Предлагаемая схема каталитического риформинга позволяла увеличить выход риформата на 8 – 9 % масс. на сырье [60].

Однако, данная технология, применяемая к условиям промышленного риформинга 15-20-летней давности, в настоящее время должна быть подвергнута тщательной ревизии с целью ее адаптации к современным процессам, характеризующимся существенно пониженными давлениями водорода, как упоминалось выше.

Суть усовершенствованной технологии каталитического риформинга бензина, предложенной авторами (рис. 2) для современных условий процесса, заключается в осуществлении ступенчатого риформинга, при котором сырьевая бензиновая фракция 85-180⁰С на первой ступени подвергается традиционному каталитическому реформированию в нескольких последовательно расположенных реакторах (I), а затем на второй ступени полученный катализат разделяется на 3 фракции (II) таким образом, чтобы максимально извлечь алканы C₅-C₆ (фракция НК-85⁰С) из сырья последнего реактора риформинга (II ступень процесса), в котором протекает их интенсивный гидрокрекинг, а также направить на дальнейшую конверсию в реактор II ступени (III) низкооктановые парафины C₇-C₉ (фракция 85-150⁰С).

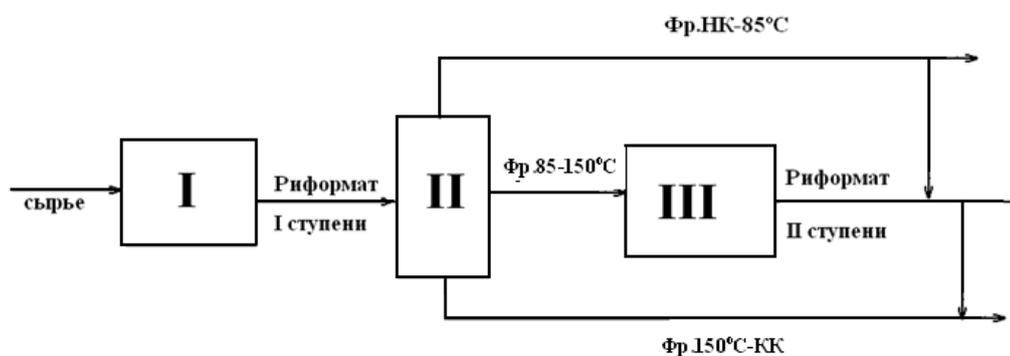


Рис.4.2.2. Схема процесса каталитического риформинга бензина с межступенчатым разделением риформата на 3 фракции: I – реактора риформинга первой ступени; II – блок межступенчатого разделения риформата; III - реактор риформинга второй ступени.

Фракция 150⁰С-КК риформата I ступени, по подтвержденным в лаборатории данным, представляет собой 98,5-99 %-ный концентрат аренов, который, согласно проведенным исследованиям, не подвергается существенным изменениям в последнем реакторе каталитического риформинга (реакторе II ступени), так как в условиях пониженных давлений водорода современных процессов риформинга и относительно

низкой концентрации алканов C_9-C_{10} (1-1,5 % масс.) в указанной фракции, гидрокрекинг данных углеводородов протекает не столь интенсивно (конверсия находится на уровне 20-30%), как на установках старого типа, эксплуатируемых под гораздо большими рабочими давлениями. Кроме того, предлагаемое отделение нижней фракции 150⁰С-КК от риформата I ступени позволяет снизить коксообразование в реакторе риформинга II ступени за счет снижения содержания тяжелых ароматических углеводородов в его сырьевой фракции 85-150⁰С. Общая конверсия алканов C_7-C_{10} в составе фракции 85-150⁰С, в том числе их ароматизация, возрастает по сравнению с аналогичным показателем фракции 85⁰С-КК при реформировании в последнем реакторе, что также подтверждает положительный эффект от удаления утяжеленной сильноароматизированной фракции 150⁰С-КК из сырья риформинга II ступени.

Помимо заметного улучшения селективности процесса и увеличения выхода риформата, рассматриваемая схема осуществления каталитического риформинга позволяет снизить загрузку дорогостоящего платиносодержащего катализатора в последнем реакторе на 50-55%, что в пересчете на общую загрузку по процессу означает снижение количества используемого катализатора на 20-25%. Данное обстоятельство ощутимо увеличивает экономический эффект от применения предлагаемой технологии.

Кроме того, был исследован вариант данного процесса ступенчатого риформинга, в котором загрузка по катализатору в последнем реакторе не уменьшалась пропорционально снижению потока реакционной смеси через него, а оставалась прежней, как и при традиционной схеме осуществления процесса.

Таким образом, объемная скорость подачи сырья в последний реактор уменьшалась вдвое, что вызывало двукратное увеличение времени контакта реакционной смеси с катализатором и, как следствие, заметное

увеличение конверсии низкооктановой части риформата I ступени. Результаты проведенных исследований показали, что данный вариант технологии риформинга позволяет повысить октановое число риформата II ступени за счет усиленной ароматизации алканов C_7-C_{10} , а также их частичного гидрокрекинга. Данная разновидность ступенчатого риформинга особенно полезна для использования на промышленных установках с относительно невысокой степенью ароматизации сырья, так как позволяет получать высокоароматизированные риформаты для производства высокооктановых автомобильных бензинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассмотрением литературы по характеристике блока каталитического риформинга, их установок и происходящих там процессов и критическим их анализом составлен литературный обзор современного состояния данного вопроса в нефтеперерабатывающей промышленности.

2. Анализом циркуляции катализатора в каталитическом риформинге охарактеризованы свойства твердого зернистого вещества – катализатора CR 201, его свободная насыпка и транспортировка, предельная скорость падения, циркуляционные ограничения перепадов давления. Проведенные испытания на пилотной установке показали, что лучший компромисс обеспечивает оптимальная скорость подъема 2 м/с, при этом расход катализатора будет достигнут за счет регулировки плотности потока зерен.

3. Исследованы основные технологические параметрами каталитического риформинга, состав сырья и рекомендован катализатор, который влиял на показатели процесса гидрирования бензола в головной фракции реакционной смеси.

4. Установлено, что процесс улучшения каталитических свойств широко распространенных платиновых катализаторов практически достиг своего предела – современные промышленные полиметаллические катализаторы риформинга содержат лишь незначительное количество платины, составляющие доли процента.

5. Рассмотрены принципиальные технологические схемы установок блока каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора и с движущимся слоем катализатора и сделаны практические рекомендации по повышению эффективности их работы и возможной замене.

В настоящее время наиболее распространен платформинг в стационарном слое катализатора (нерегенеративный способ); однако, последнее время много внимания уделяется процессу платформинга с

непрерывной регенерацией движущегося катализатора. В этом процессе осуществляется непрерывный процесс, при этом удается удерживать более высокий средний уровень активности катализатора, чем в системах со стационарным катализатором.

6. Приводятся примеры практического использования сделанных рекомендаций как, например, улучшения эффективности технологии каталитического риформинга, принципа циркуляции катализаторов и их регенерации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.А. Каримов Мировой финансово–экономический кризис, пути и меры его преодоления в условиях Узбекистана. Ташкент, Узбекистан, 2000, 48с.
2. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. ч.І, 3–ое, изд., М., Химия, 1972, 260 с.
3. Смедович Е.А. Технология переработки нефти., ч.ІІ, 3–ое, изд., М., Химия, 1980, 328 с.
4. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа., ч.ІІІ, 6–ое, изд., М., Химия, 1978, 424 с
5. Эрих В.Н., Расина Н.Г. Химия и технология нефти и газа., Л., Химия, 1977, 105 с.
6. Фарамазов С.П. Эксплуатация оборудования нефтеперерабатывающих заводов., М., Химия, 1979, 304 с.
7. Чельцев А.В. Измерительные устройства для контроля качества нефтепродуктов., Л., Химия, 1984, 262 с.
8. Масугутов Р.М. Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов., М., Химия, 1975, 272 с.
9. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. Под. редакцией Хаджаева, М., Химия, 1982, 280 с.
10. Сулимов А.Д. Каталитический риформинг бензинов, М, Х., 1973, 152с.
11. Емельянов В.Е. Пути повышения качества вырабатываемых бензинов. Топливо – энергетический комплекс России: региональный аспект. IV Межд. Форум., Сб. трудов. Санг – Петербург, 2004, с. 130 – 132.
12. Бухарпин А.М., Лихтярова Н.М., Капкин В.Д. Основы химии и технологии производства транспортных энергоносителей., М., МИТХТ, 1997, 495 с.
13. Страус В. Промышленная очистка газов., Пер. с англ., М., Химия, 1981, 616 с.
14. Чужков П.В., Чулков В.П. Топлива и смазочные материалы: ассортимент, качества, применение, экономия, экология. М., Политехника, 1996, 304 с.
15. Автоматическое регулирование и регуляторы в химической промышленности. М., Химия, 1978, 376 с.
16. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Современные перспективные автомобильные бензины., Журнал «Химия и технология топлив и масел». 2003, №6, с. 3 – 6.
17. Марсиа А.А. и др. Нефть, газ и нефтехимия зарубежом., 1979, №9, с. 103 – 108.
18. Надиров Н.К. Нефть: вчера, сегодня, завтра. Алма – Ата, Наука, 1984, 321 с.

19. Алнтов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа., УФА, Гилем, 2002, 425 с.
20. Сафиева Р.С. Физико – химия нефти., М., Химия, 1998, 448 с.
21. Уильем Лефлер. Переработка нефти., М., ЗАО «Олимп – Бизнес», 2003, 224 с.
22. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Пер. с английского, М., изд. <<Мир>>, 1973, 654 с
23. Андерсон Г. , Фельч Д. , Грей Г. , Хайцман Р. С. , МакБрайд Т., Речфорд Р. , Рагурам С. Новые достижение технологии платформинга, направленные на повышение гибкости и рентабельности процесс. // Техническая конференция ЮОПи по нефтепереработка. М.:1997.
24. Масенова А.Т., Жумаканова А.С., Абильмагжанов А.З., Башева Ж.З., Алькеева Т.С., Смагулова А. М. Алкилирование бензола и его производных на модифицированных цеолитных катализаторах. В докл. Вторых Межд. науч. Надировских чтений, Алматы, Кызылорда 2004, с. 107–112.
25. Шимкович В.В. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. Обзорная информация. Серия: Охрана окружающей среды. Выпуск 2. –М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1998.
26. Кисом У.Х. , Кучар П. К. Комбинирование процессов ПЕНЕКСа и платформинга для более эффективного использование нефти и регулирования содержание бензола. // Техническая конференция ЮОПи по нефтепереработке. – М.: 1997.
27. Carmek A.R. Energy integration in distillation system. Process. Syst. Eng. P se 85. Compat Chem.Eng.Conf.Cambridge: N4, 1985.
28. Нефть и газ. Нефтехимия за рубежом. 1984, №9, с. 82.
29. Левантер М.Е., Ахметов С.А. Глубокая переработка нефти, М., Химия, 1992, 228 с.
30. Суханов В.П. Каталитические процессы нефтепереработки. – М.: Химия, 1973 – 266с.
31. Сафиева Р.З., Сюняев Р.З., Сюняев З.И., Сериков Т. П. Научная и технологическая основа переработки нефти и газа. Сб. докладов Международной конференции по переработке нефти и газа. Югославия, – Белград:, 1994. С.59 – 69.
32. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Химия, 1973. С.136 – 138.
33. Пищалов Ю.В., Ариткулов Х.Х., Кутлугильдин Н.З. и др. Авт.свидетельство РФ №1616964, С10, G45/08. 1990. Бюллетень №48.
34. Зайкина Р.Ф. Новые подходы в переработке тяжелых нефтей, нефтяных остатков и нефтебитумов. В докл. Первых Межд. науч. Надировских чтений, Алматы – Атырау, 2003, с.77 – 84.

35. Масенова А.Т., Алькеева Г.С., Обильмагжанов А.З. Гидрирование ароматических углеводородов на нанесенных катализаторах на основе металлов VIII группы. В докл. Вторых Межд. науч. Надировских чтений, Алматы – Кызылорда, 2004, с. 113 – 117.
36. Шынгысбаев Б.М., Кыбраева Н.С., Имангалиев Т.А., Баймаханова Г. Окислительное дегидрирование этана на вольфрамсодержащих катализаторах. В докл. Вторых Межд. науч. Надировских чтений, Алматы – Кызылорда, 2004, с. 166 – 169.
37. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов. – М.: ЦНИИТЭ – Нефтехим, 1971.
38. Надиров Н.К., Лыкова Л.Ф., Сериков Т.П. Влияние цеолита NaX на свойства катализаторов в реакциях ароматизации углеводородов. В сб. <<Применение цеолитов в катализе>>. – М.: 1981. – с. 219 – 221.
39. Мирзаев А.А., Уразбаева К.А. О хемосорбционной способности бентонит содержащего катализатора гидроочистки. В докл. Первых Межд. науч. Надировских чтений, Алматы – Атырау, 2003, с. 96 – 99.
40. Шюттер Х., Делер Э., Хергет Х. и др. Патент Германии. №1255036, C10, G45/08. 1986 Бюллетень №32.
41. Сериков Т.П. Гидрокрекинг n-декана и бензиновой фракции 85–180°C на катализаторе ГК–8. БУ
42. Каратаев К.К., Калдыгозов Е.К., Жугисинов О.Ж., Сериков Т.П. Математическое описание процесса каталитического крекинга вакуумного газойля Мангышлакской нефти. Деп. В ЦНИИЭнефтехим, №11 Д–453 Деп. –М.:1977.
43. Надиров Н.К., Сериков Т.П., Постнов В.В. <<Применение цеолитов в катализе>>. М.:1981. с. 89 – 91.
44. Сериков Т.П., Оразбаев Б.Б., Итбаев Д.М., Оразова Г.А. Система оптимизации режимов работы блока гидроочистки бензиновых фракции //Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. – М.: 1993. №11.
45. Краткая химическая энциклопедия, Т.2, катализаторы, с. 483 – 485.
46. Нефтепереработка и нефтехимия, Республиканский межведомственный сборник, Киев, Наукова думка, 1965, 184 с.
47. Сериков Т.П., Подалов А.В., Надиров Н.К. // Известия АН Каз.Рес, серия Химическая, Алма–Ата: 1986.№4. с. 58 – 62.
48. Надиров К.С., Кедельбаев Б.Ш., Ибраева А.М., Пусурманова Г.Ж. Получение циклогексана на ферросплавных катализаторах. В докл. Вторых Межд. науч. Надировских чтений, Алматы – Кызылорда, 2004, с. 153 – 157.
49. Нефтепереработка и нефтехимия. Сборник трудов, выпуск №5, М., 1973, 352 с.

50. Крылова Н.Г. Нефть и природный газ. Журнал «Нефтегазовые технологии», М., 2002, №4, с. 15 – 20.
51. Иванов Л.В., Корнеев М.И., Технология переработки нефти и газа., М., Химия, 1996, 420 с.
52. Venito P.V., Abib E.T/ Cat. Rev. Sci. Eng, 1988, v.18, №1. p. 1 – 15.
53. Hydrocarb. Proc. 1980, v.59, №9, p. 163.
54. Химия и переработка углеводородов. Специальный выпуск. Переработка нефти. Справочник. М., Недра, 1978, №9.
55. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа, под. редакции Б.И. Бондаренко, М., Химия, 1983, с. 41 – 42.
56. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа, под. редакции Б.И. Бондаренко, М., Химия, 1983, с. 42 – 43.
57. Абдухалилов Ж., доц.Тураев Т.Б. О принципе циркуляции катализатора в каталитическом реформинге. Труды XXII-научно-технической конференции молодых ученых, магистров и студентов бакалавриата. С.254-255
58. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины, свойства и применение. Учебное пособие для ВУЗов. М., Нефть и газ, 1996, 444 с.
59. Усакова Н.А., Емельянов В.Е., Демина Л.В. Тенденция в области производства автомобильных бензинов. Нефтепереработка и нефтехимия, 1999, №1, с. 14 – 16.
60. Абдухалилов Ж., Саидумаров Б., доц.Тураев Т.Б. Улучшение эффективности технологии каталитического реформинга. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник ЧАСТЬ II. С.5-6
61. Саидумаров Б., Абдухалилов Ж., доц.Тураев Т.Б. Усовершенствованной технологии каталитического реформинга бензина. Труды XXII-научно-технической конференции молодых ученых, магистров и студентов бакалавриата. С.290-291

ПРИЛОЖЕНИЕ