

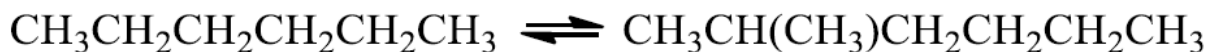
Дәріс 12. Каталитикалық риформинг мәселелері мен реакциялары.
Риформинг түрлері және катализаторлары.

Дәрістің мақсаты: осы заманғы каталитикалық риформинг процесінің маңызын түсіну, оның жіктелуі және катализаторларымен танысу.

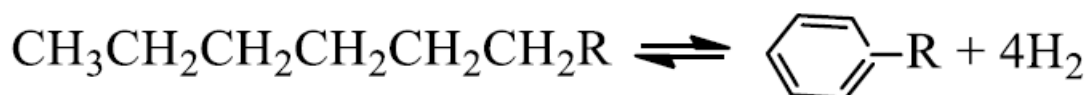
Катализдік риформинг процесінің ғылыми негіздері ХХ ғасырдың басында қаланған. 1911 жылы Зелинский Pt мен Pd катализаторлары қатысында, қосымша реакциясыз алтымүшелі циклоалкандарды арендерге егидрлеуге болатынын көрсетті. 1936 жылы алкандарды дегидроциклдеу арқылы аренді алу реакциясы ашылды. Катализатор ретінде CrO₃, Cu-Cr қүймасы, Pt қолданылды. Катализдік риформинг бензин фракциясының октан санын көтеру және арендерді алу үшін қолданылады. Платина катализаторы қатысында жүретін риформинг процесі *платформинг* деп аталады және бұл ең кең таралған процесс. Алюмомолибден катализаторында жүретін риформинг процесі – *гидроформинг* өзінің мәнін жойды.

Риформинг кезінде 1) алкандардың изомерленуі, дегидроциклденуі, гидрокрекингі, 2) нафтендердің дегидрленуі, изомерленуі, гидрленуі, 3) арендердің деметилденуі мен диспропорциялануы жүреді.

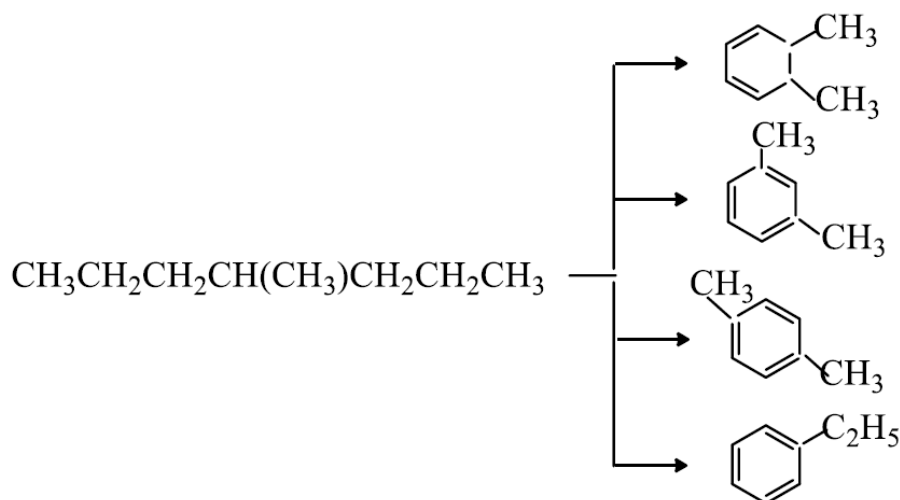
Алкандардың өзгерісі. Алкандардың изомерленуі карбкатионды механизм бойынша жүреді және қалыпты алкандарға қарағанда октан сандары жоғары аз тармақталған изомерлердің түзілуіне әкеледі:



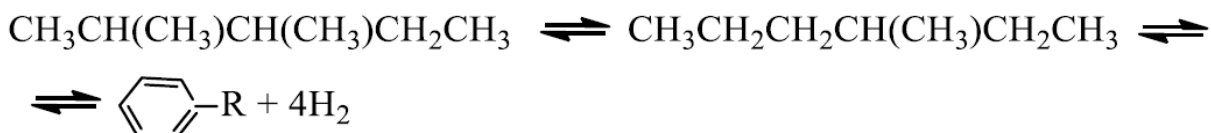
Дегидроциклдену – риформингтің негізгі реакцияларының бірі, ол алкандардың арендерге айналуына негізделген. Нәтижесінде бензиннің октан саны артады:



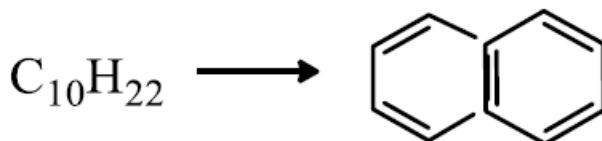
Алкандардың дегидроциклденуінде барлық теориялық мүмкін болатын ареннің изомерлері түзіледі:



Егер бастапқы алканның негізгі тізбегінде көміртегі атомдарының саны 6-дан кем болса, онда ароматтанудан бұрын алканның изомерленуі жүреді:

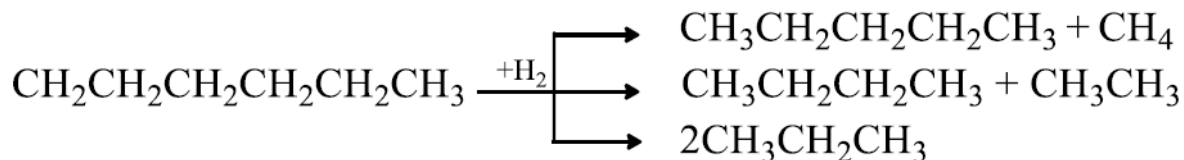


Көміртегі атомдары 10 және одан да көп алкандар конденсацияланған сақиналары бар арендерді түзеді:

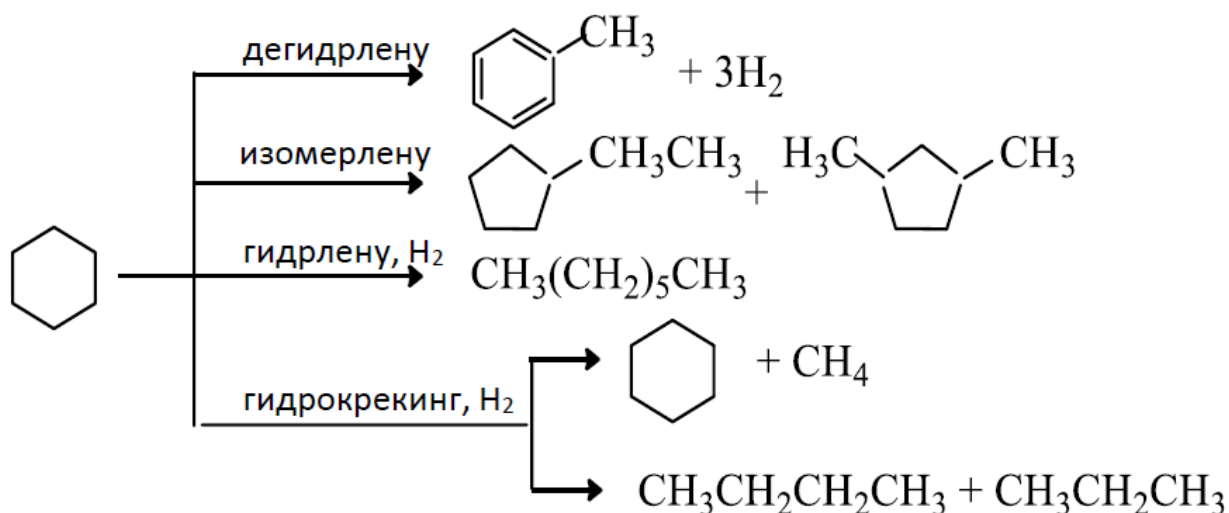


Дегидроциклдену жылу сіңіру арқылы жүреді (251 ± 17 кДж/моль), сондықтан реакцияның тепе-теңдік тұрақтысы температураның өсуімен артады. Қысым тепе-теңдікті солға қарай – ареннің гидрленуі бағытына қарай ығыстырады. Бірақ та, тәжірибеде катализаторда кокстың жиналуын төмендету үшін процесті сутегінің жоғары қысымында жүргізеді.

Дегидроциклдену жылдамдығы алкандар тізбегінің ұзындығының артуымен жоғарылайды. Гидрокрекинг нәтижесінде төменгі алкандар түзіледі:

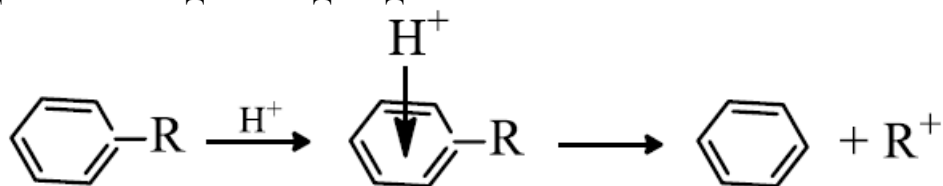


Циклоалкандардың өзгерісі. Циклоалкандар риформинг кезінде дегидрлену, изомерлену, сақинаның үзілуі арқылы гидрлену және гидрокрекинг реакцияларына түседі:



Гидрлену-дегидрлену реакциялары тотығу-тотықсыздану типіне жатады және электрондардың тасымалын тездететін металлдармен және олардың қосылыстарымен катализденеді. Изомерлену ионды механизм бойынша жүреді және қышқылдармен немесе қышқылдық оксидтермен катализденеді. Реакциялардың арасындағы қатынас термодинамикалық және кинетикалық факторларға байланысты орнайды, сонымен қатар катализатордың белсенділігіне тәуелді.

Арендердің өзгерісі. Орынбасушылары жоқ арендер риформинг процесі жағдайында тұрақты болады. Алкиларендер орынбасушының орындарын өзгертіп изомерлену, диспропорциялану, деалкилдеу реакцияларына ұшырайды. Толуол деметилдену және метил топтарының диспропорциялануы реакцияларына түсіп, бензол және ксилолдар түзеді. Ксилолдар изомерленуі карбкатион механизмі бойынша жүреді, *o*-, *m*-, *p*- изомерлердің тең қоспаларын және этилбензол береді. Ұзын бүйір тізбектері бар арендер мына сызбанұсқа бойынша деалкилденеді:



Катализдік риформингтің катализаторлары

Риформинг катализаторлары алюминий оксидіне енгізілген платинаның кристалдары немесе балқымалары болып табылады. Мұндай катализаторлар бифункционалды деп есептелінеді, себебі металдар да, оксидті компоненттер де белсенді роль атқарады. Металдық орталықтарда дегидрлеу-гидрлеу, гидрогенолиз және аздап дегидроциклдену реакциялары жүреді. Оксидті компонентте изомерлену, гидрокрекинг және дегидроциклдену реакциялары жүреді.

Риформингтің катализаторлары үшін дегидрлеуші және қышқылдық белсенділіктер арасындағы арақатынастың маңызы аса зор. Катализатордың

дегидрлеуші белсенділігі құрамындағы платинаның мөлшерінің көбеюіне байланысты шегіне дейін артады. Платина 0,08% және фтор 0,77% болғанда катализатордың дегидрлеуші белсенділігі максимум мәніне жетеді. Сонымен қатар, платина қышқылдық орталықтарды кокстанудан қорғайды, сондықтан оның аз мөлшерінде катализатор өзінің белсенділігін жояды. Өндірістік риформинг катализаторларында платинаның мөлшері 0,3-0,6% құрайды, егер платинаның мөлшері жоғары болса, катализатордың құны өседі, бірақ қасиеттері жақсармайды.

Риформинг процесінде кең қолданылатын катализаторларда платинаны галогенмен (хлор мен фтор) өңделген алюминий оксидіне енгізеді. Катализатордың қышқылдық белсенділігі осы галогеннің мөлшерімен анықталады. Риформингтің осы типті өндірістік катализаторлары құрамында көбіне 0,5-1% фтор немесе хлор болады. Катализатордың қышқылдық белсенділігі өте әлсіз болса, циклопентандардың ароматтану дәрежесі де аз болады және катализатта октан саны төмен қалыпты алкандардың мөлшері көп болады. Катализатордың қышқылдық белсенділігі жоғары болған кезде, риформинг жағдайында алкандар өте тез изомерленіп, процестің бастапқы кезеңінің өзінде алкан ↔ изоалкан тепе-теңдігі орнайды, одан әрі интенсивті гидрокрекинг жүреді.

Риформинг катализаторларының негізгі эксплуатациялық сипаттамаларына белсенділігін, талғамдылығын және тұрақтылығын жатқызуға болады.

Белсенділік көрсеткіштеріне катализаттың октан санын немесе ондағы ароматты көмірсутектердің мөлшерін жатқызуға болады.

Риформинг катализаторының максимум талғамдылық талабына сұйық өнімдердің және сутегінің жоғарғы шығымын қамтамасыз етуін айтады. Бұл, ароматтану реакциясы максимум тереңдікте, ал гидрокрекинг және гидрогенолиз реакциялары минимум жылдамдықта жүруі тиіс деген сөз.

Катализатордың тұрақтылығы оның алғашқы талғамдылығының және белсенділігінің ұзақ уақыт сақталуымен сипатталады.

Риформинг катализаторларының маңызды эксплуатациялық сипаттамасының бірі олардың механикалық беріктілігі. Әдетте өндірістік катализаторлардың беріктілік индексі 0,97-1,05 кг/мм тең болуы тиіс.

Риформинг процесінің барысында катализаторлардың бетіне кокстың жиналуына, платинаның дисперстілігінің азаюына байланысты, ал кейбір жағдайда жойылмайтын катализатор уларының жиналуынан олардың белсенділігі біртіндеп төмендейді. Жиналған коксты тотықтыра регенерациялау арқылы және қышқылды ортада жоғары температурада хлорорганикалық қосылыстармен өңдеу арқылы платинаны дисперстеп катализатордың белсенділігін қалпына келтіруге болады.

Әдебиеттер:

- 1) Ахметов С.А., Сериков Т.П. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. 2006. –255 с.
- 2) Омаралиев Т.О. II часть. Деструктивные процессы переработки. Алматы: Білім. 2001. 265 с.

3) Абдуқадырова Қ.А.Мұнай және газ химиясы: Оқулық.
/Қ.А.Абдуқадырова. / Алматы-2013. 320 б.