

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ  
ПРОЦЕССЫ  
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**



# **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ**

# ЦЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

- **Получение**
  - **высокооктанового бензина**  
**из прямогонного бензина**  
**(нафты)**
  - **ароматических углеводородов**  
**для нефтехимии**
  - **водорода**  
**(ВСГ = ВодородСодержащий Газ)**

# КАТАЛИЗ РИФОРМИНГА

## ■ Гидроформинг

○ Катализатор — (Mo,Cr)-Al-O

○ Реакции:

дегидрирование —

— изомеризация —

— гидрирование

# КАТАЛИЗ РИФОРМИНГА

## ■ Платформинг

- Катализатор — *бифункциональный*:



- Реакции:

дегидрирование,

дегидроциклизация —

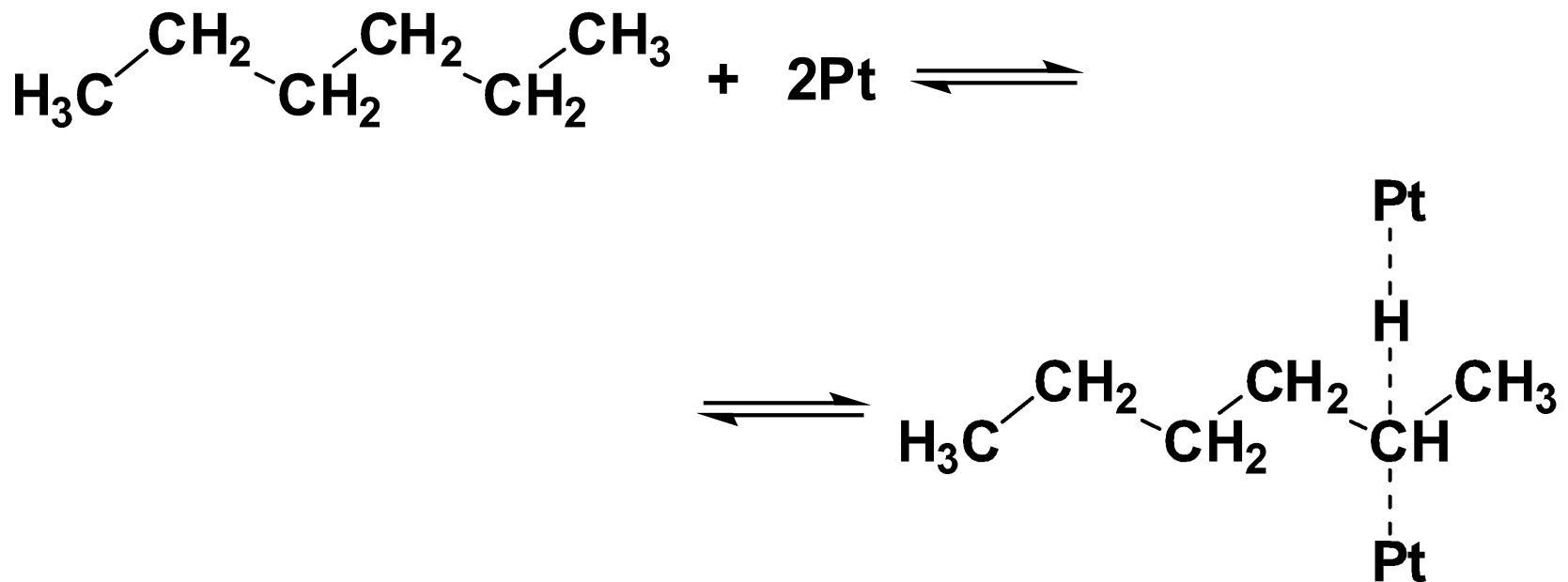
— изомеризация —

— «ароматизация»,

гидрирование

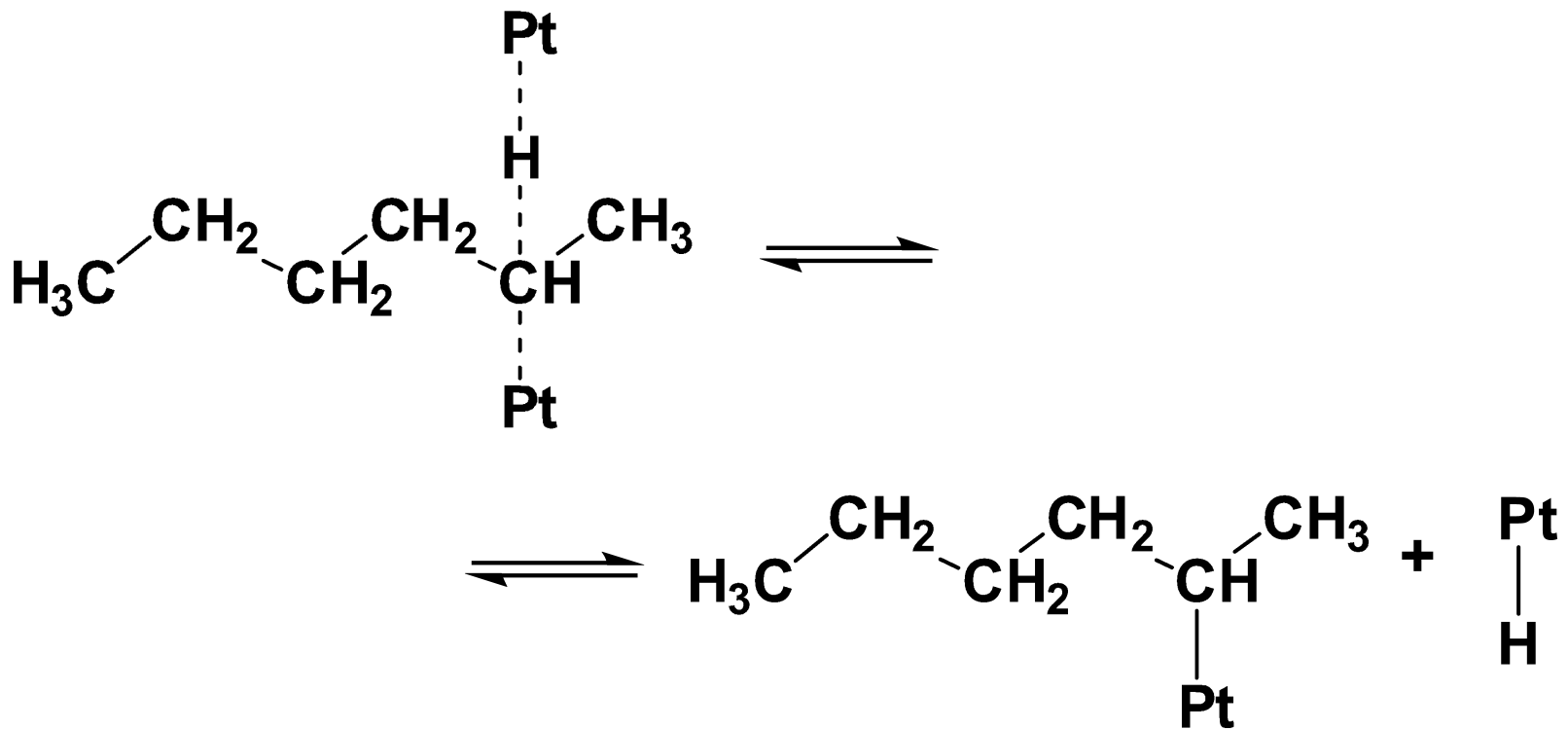
# МЕХАНИЗМ РИФОРМИНГА

- Бифункциональный катализ
  - Дегидрирование на Pt



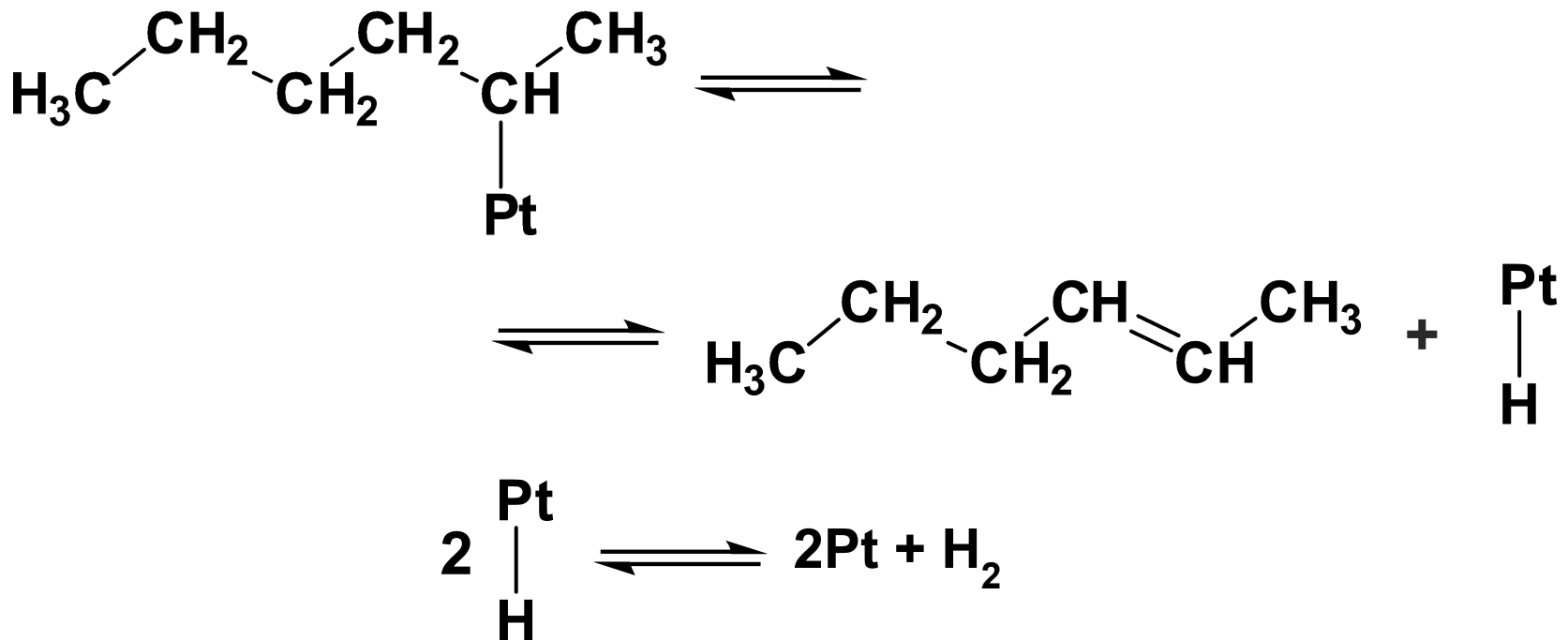
# МЕХАНИЗМ РИФОРМИНГА

- Бифункциональный катализ
  - Дегидрирование на Pt



# МЕХАНИЗМ РИФОРМИНГА

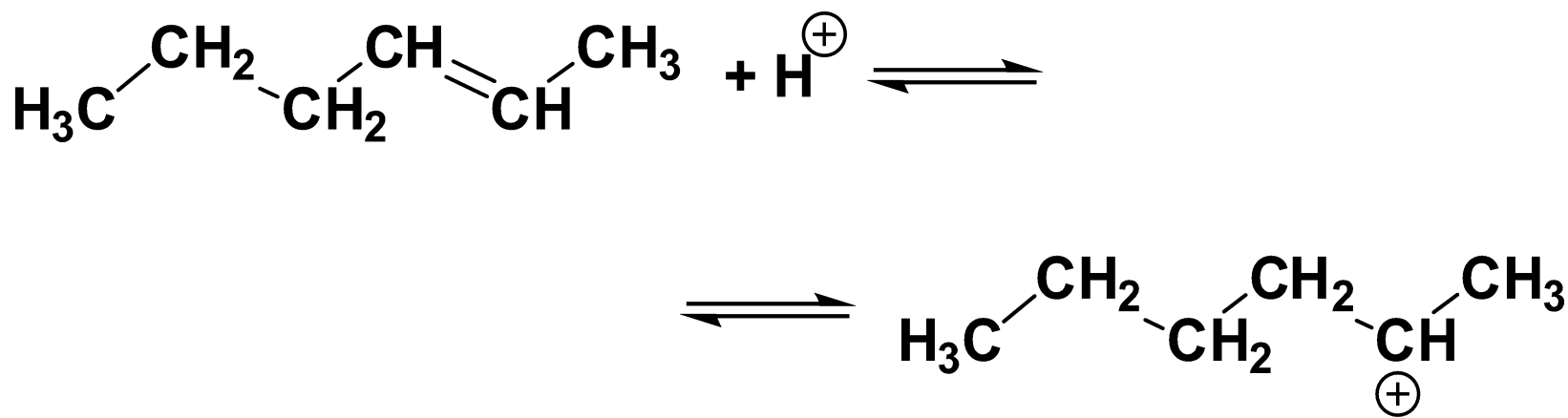
- Бифункциональный катализ
  - Дегидрирование на Pt





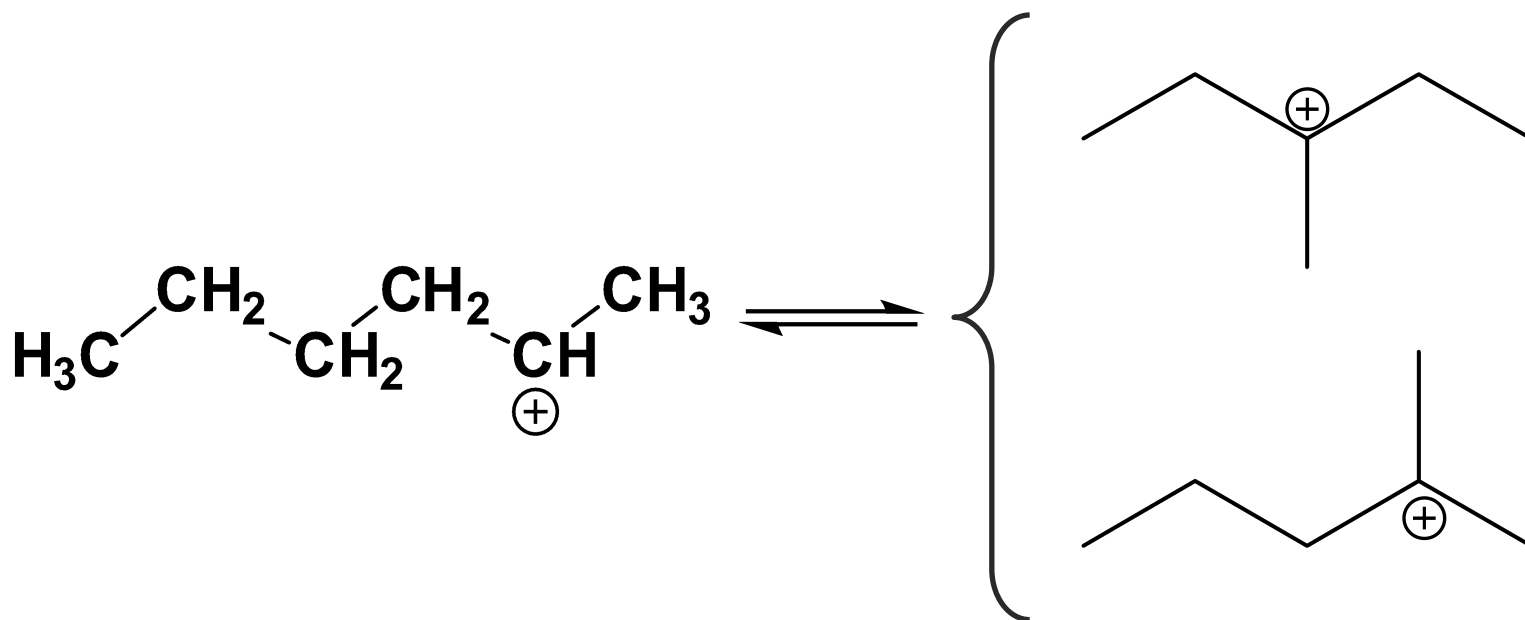
# МЕХАНИЗМ РИФОРМИНГА

- Бифункциональный катализ
  - Изомеризация на кислотных центрах



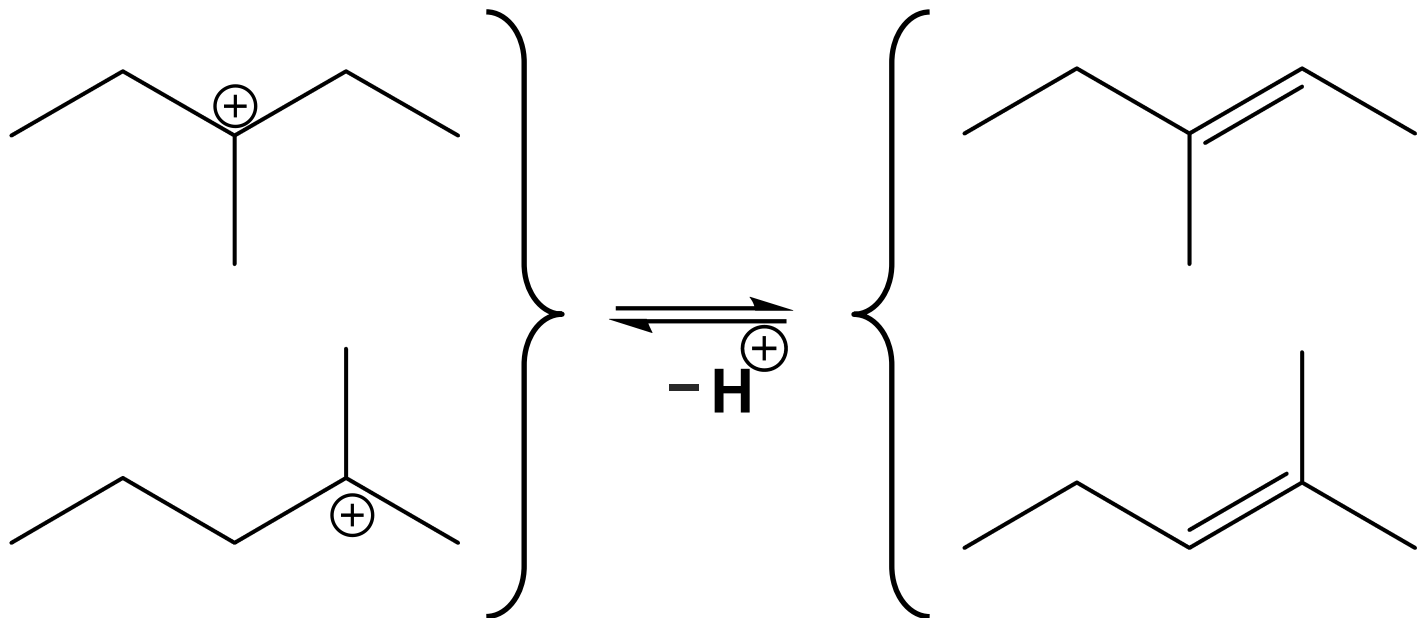
# МЕХАНИЗМ РИФОРМИНГА

- Бифункциональный катализ
  - Изомеризация на кислотных центрах



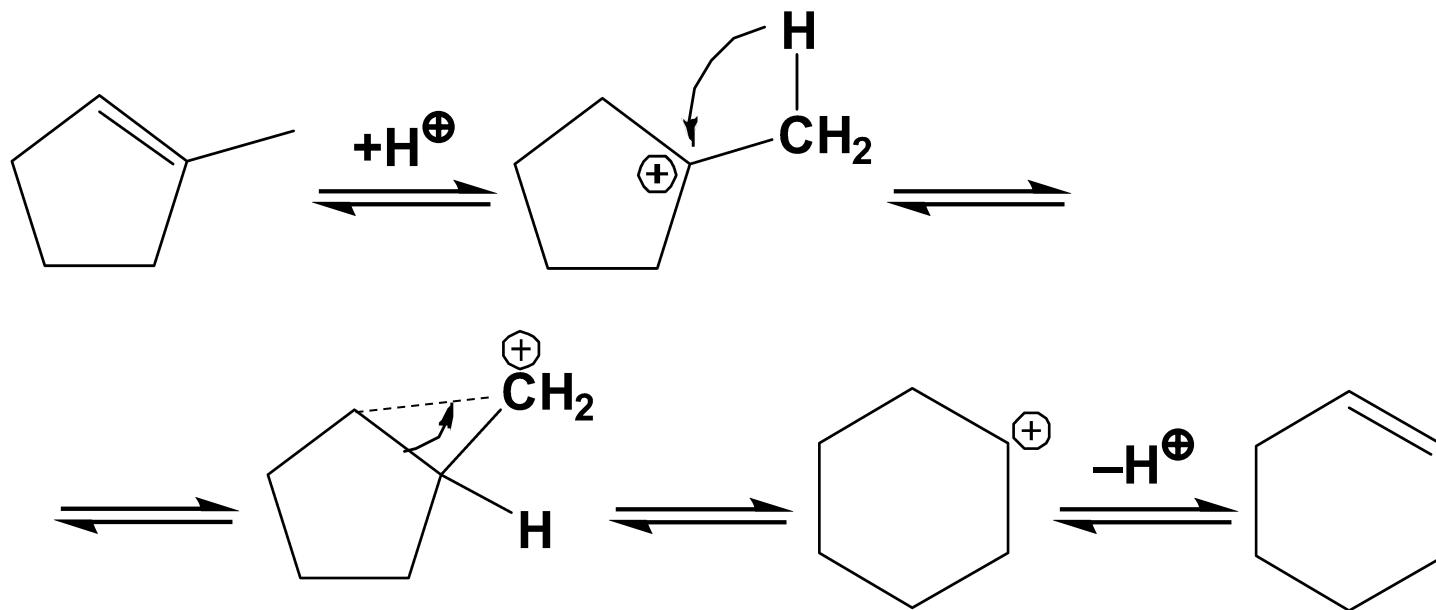
# МЕХАНИЗМ РИФОРМИНГА

- Бифункциональный катализ
  - Изомеризация на кислотных центрах



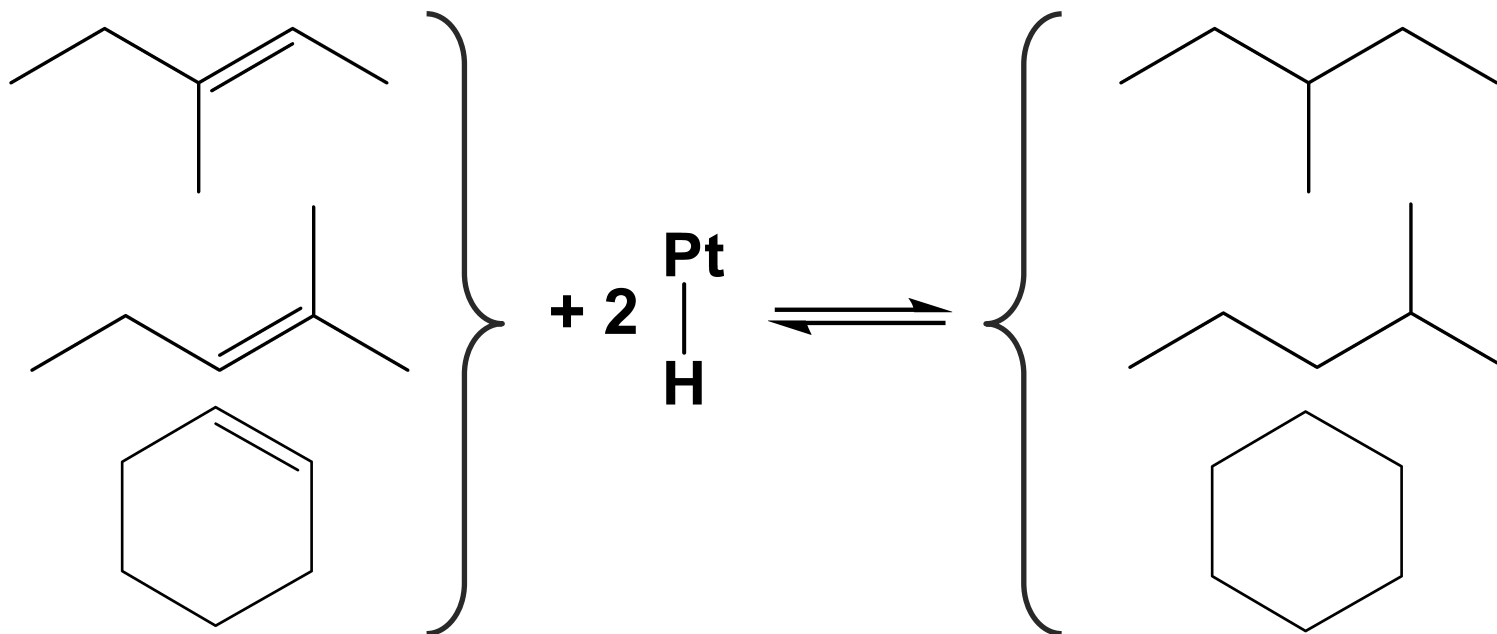
# МЕХАНИЗМ РИФОРМИНГА

- Бифункциональный катализ
  - Изомеризация на кислотных центрах



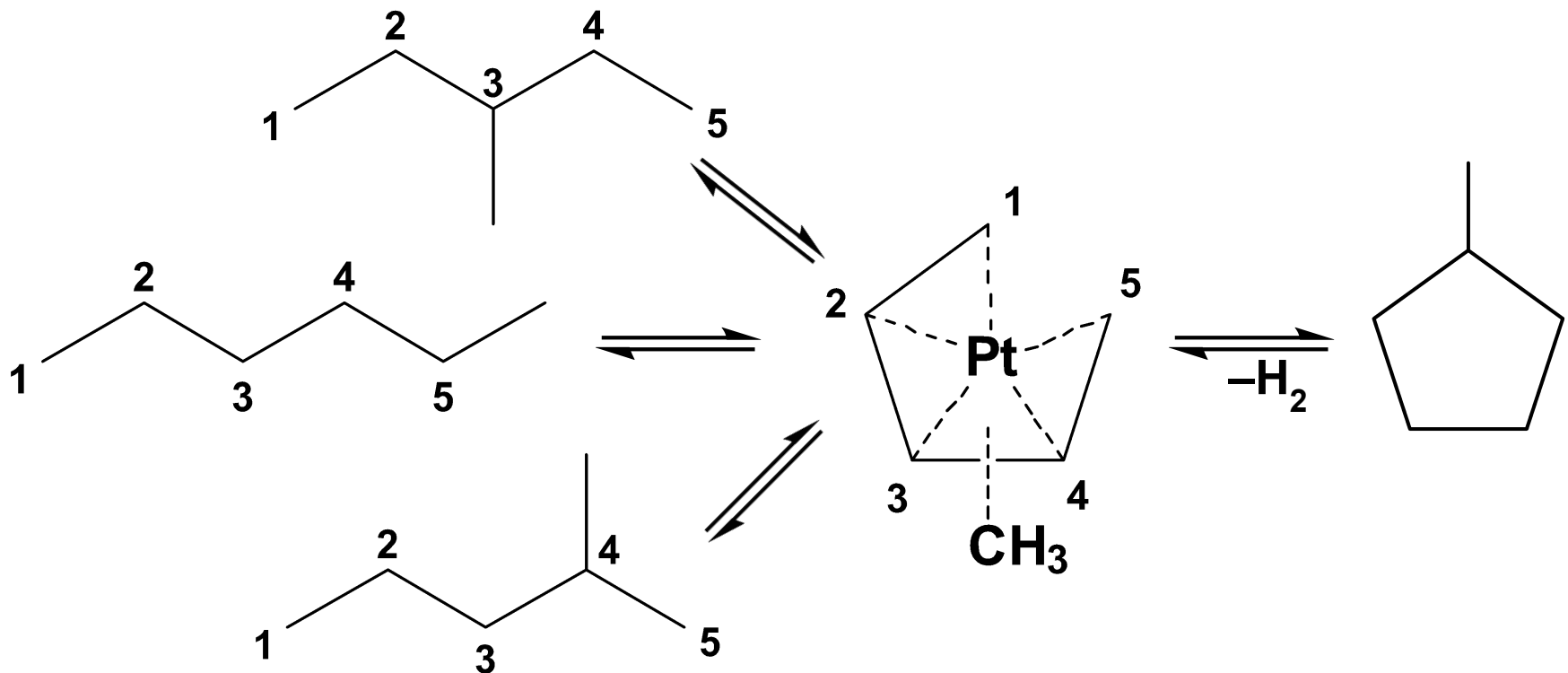
# МЕХАНИЗМ РИФОРМИНГА

- Бифункциональный катализ
  - Гидрирование на Pt



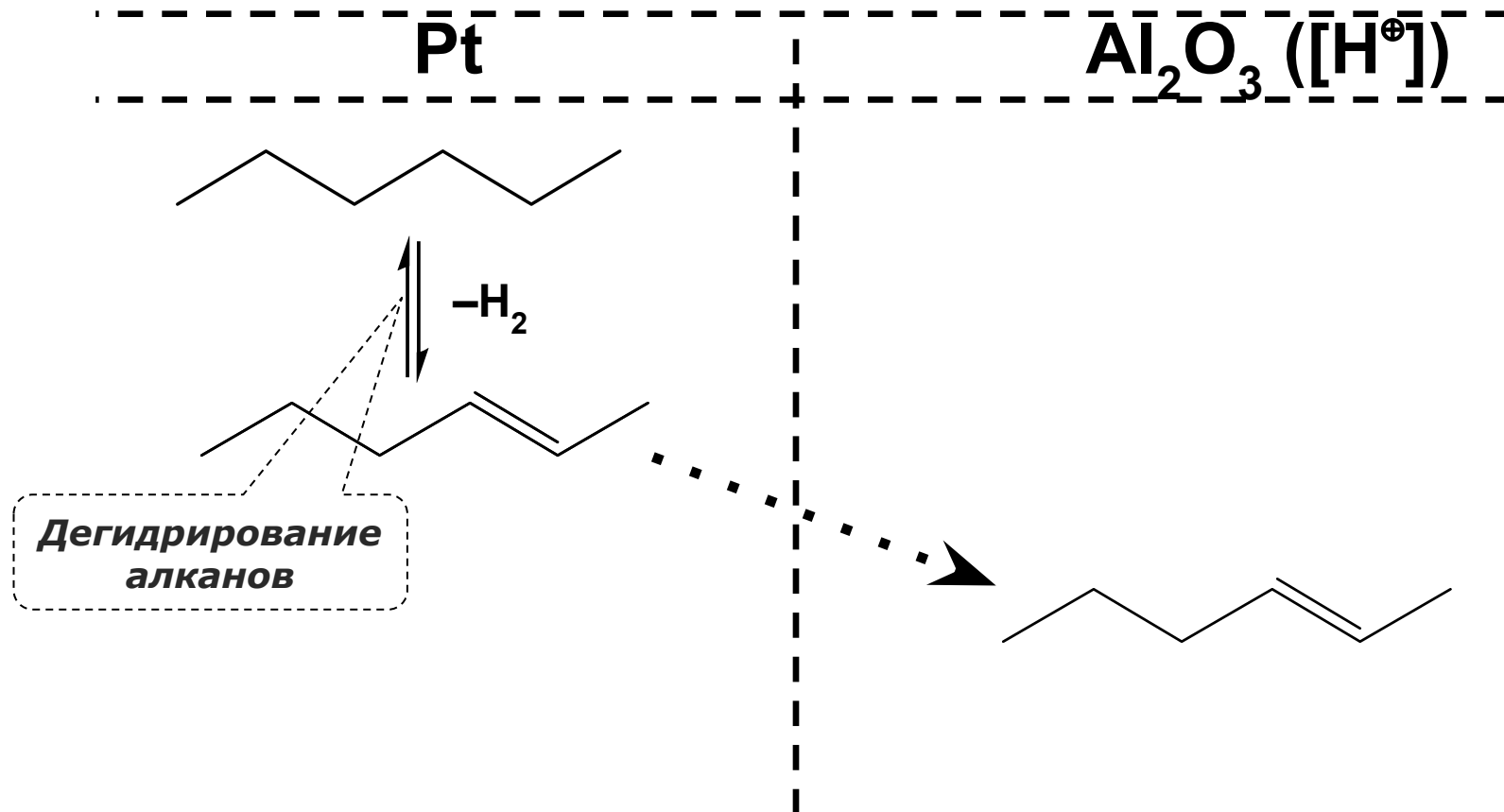
# МЕХАНИЗМ РИФОРМИНГА

- Бифункциональный катализ
  - Изомеризация и дегидроциклизация на Pt



# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Алканы

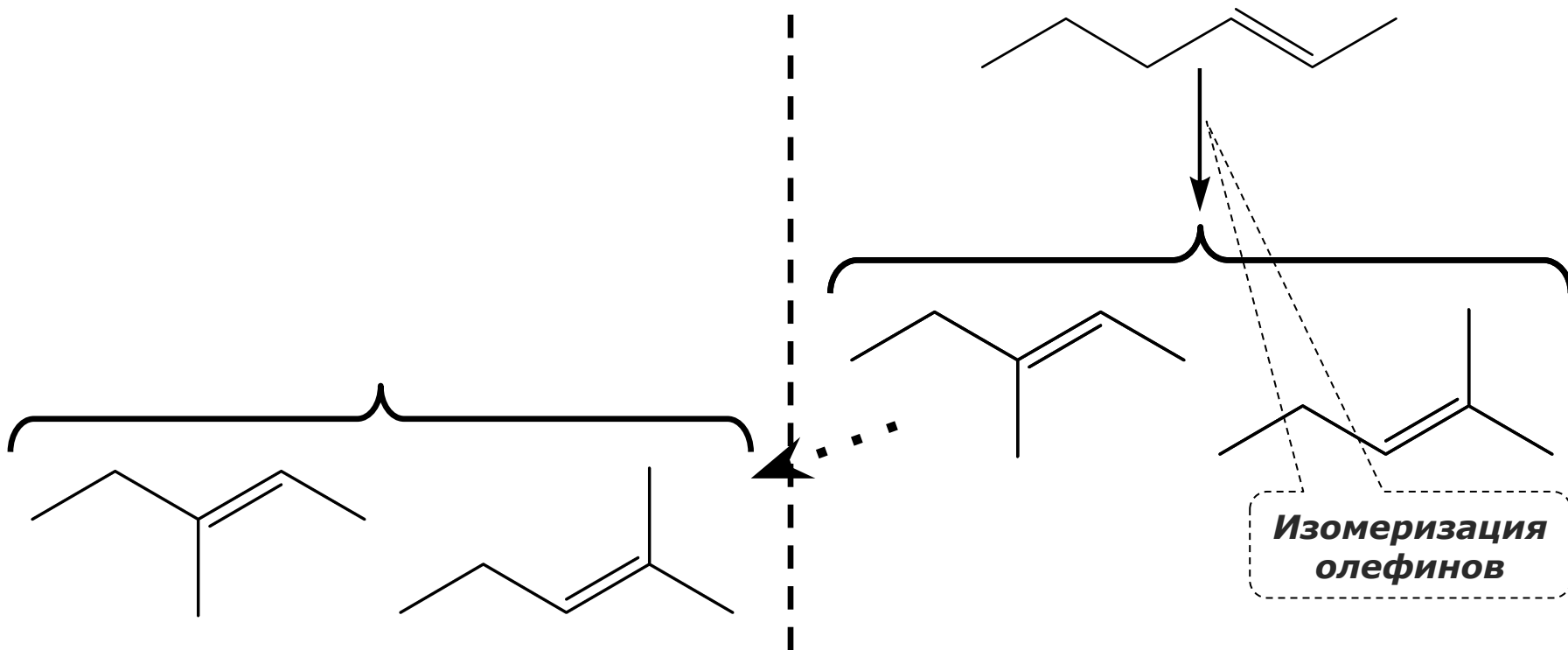


# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Алканы

Pt

$Al_2O_3$  ( $[H^+]$ )



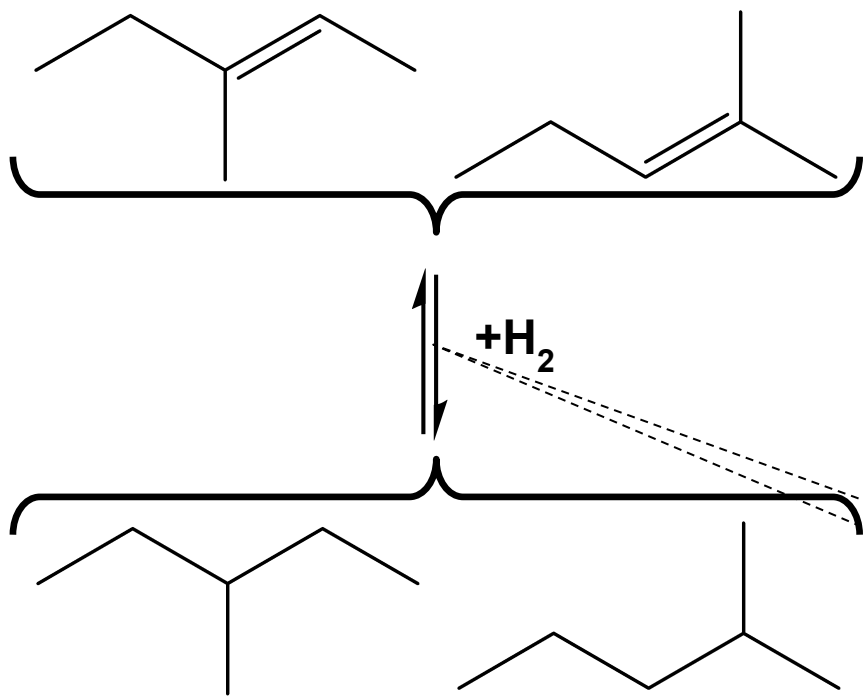


# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Алканы

Pt

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([H<sup>+</sup>])



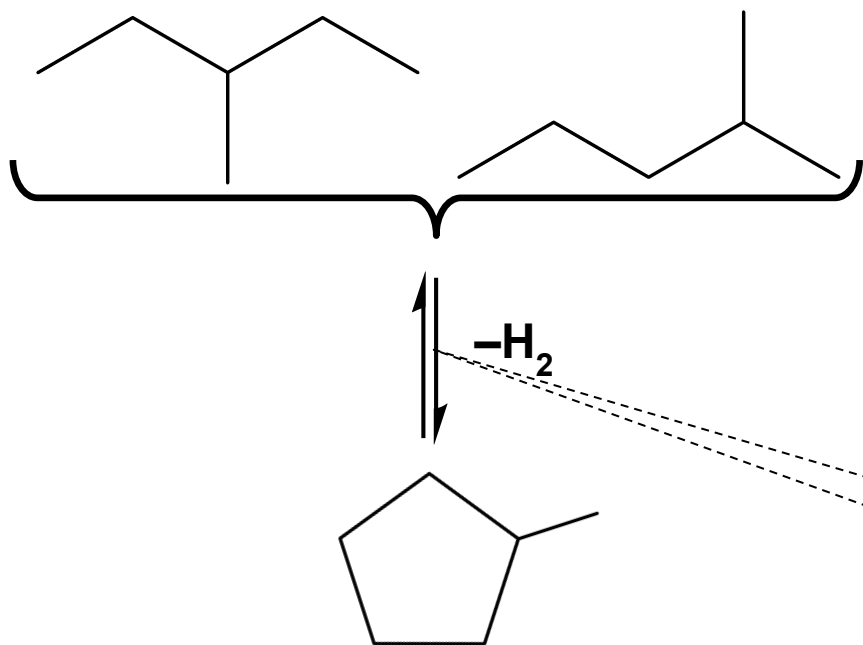
Гидрирование  
изоолефинов

# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Алканы

Pt

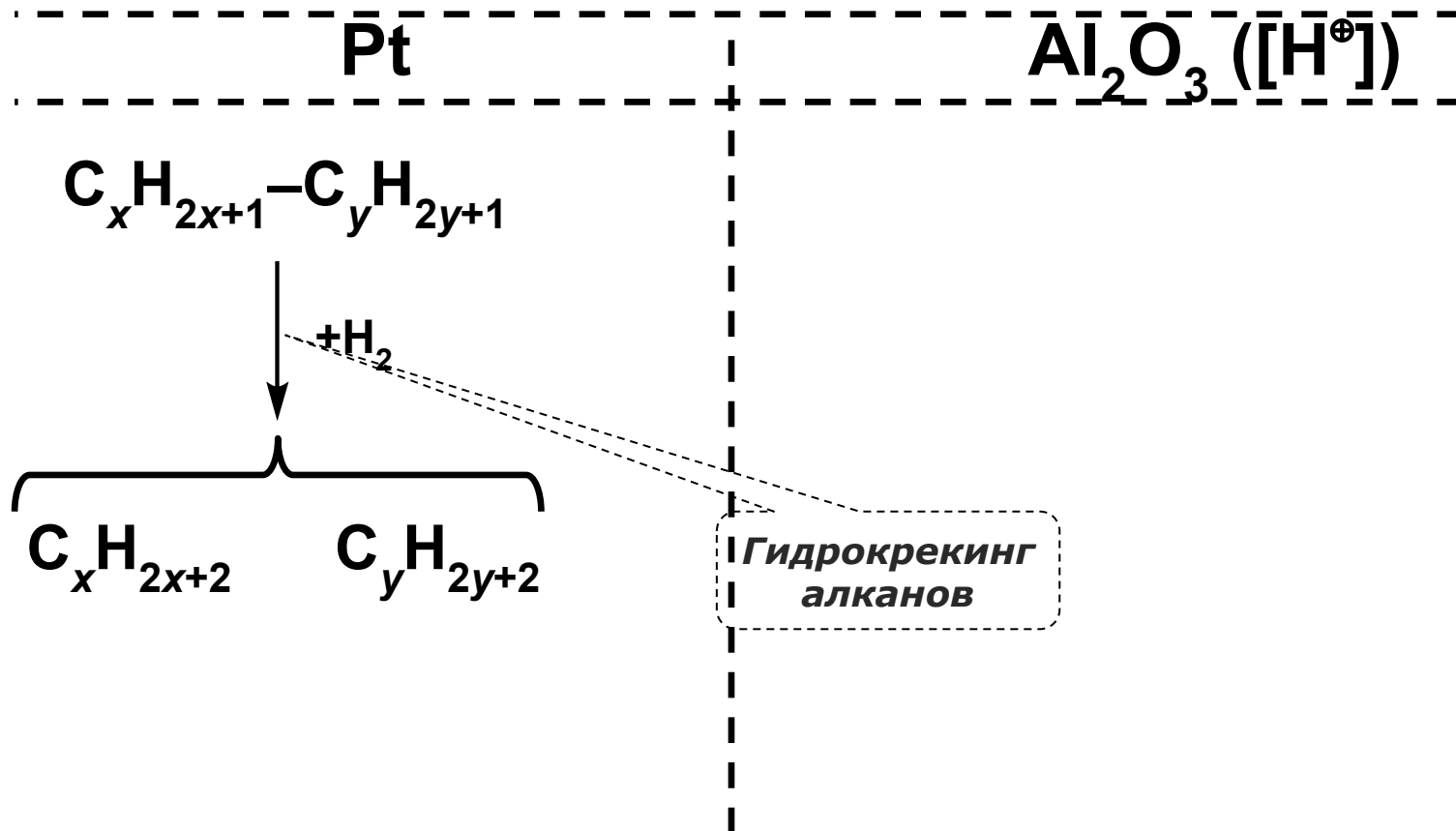
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([H<sup>+</sup>])



Дегидроциклизация  
изоалканов

# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Алканы

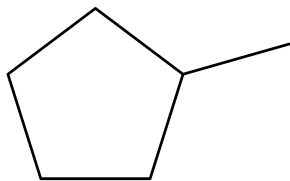


# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Нафтены

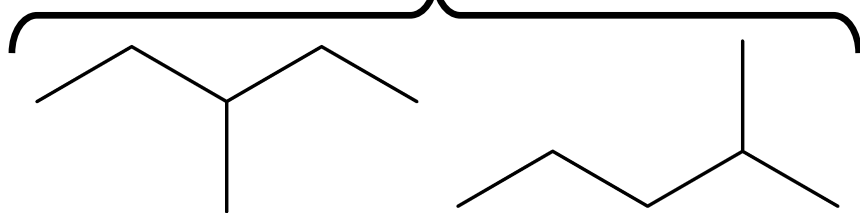
Pt

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([H<sup>+</sup>])



+H<sub>2</sub>

Гидродециклизация  
циклопентанов

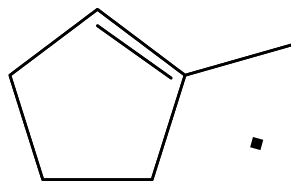
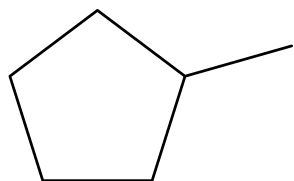


# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

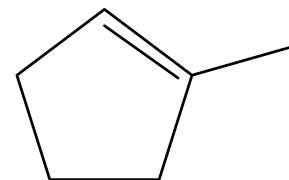
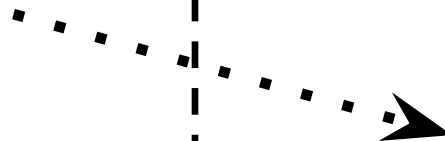
## ■ Нафтенy

Pt

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([H<sup>+</sup>])



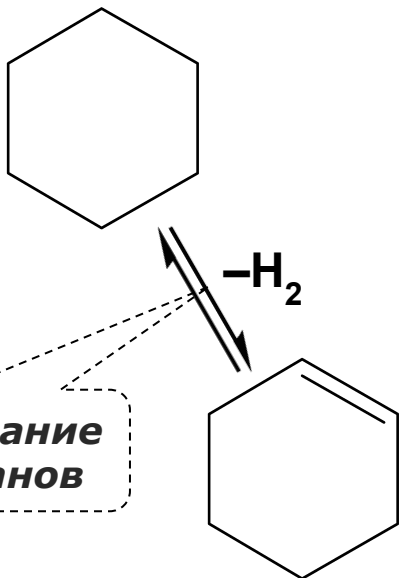
Дегидрирование  
циклопентанов



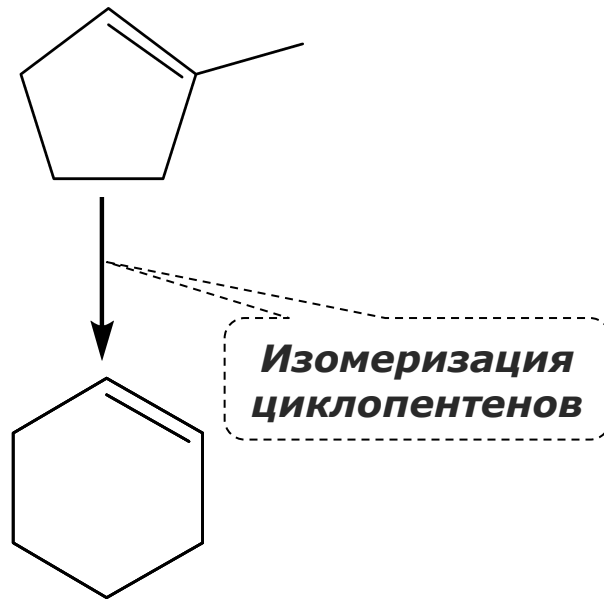
# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Нафтенy

Pt



$Al_2O_3 ([H^+])$



Дегидрирование  
циклогексанов

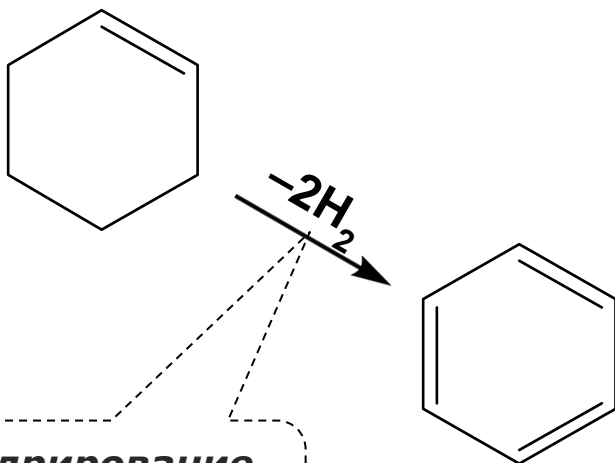
Изомеризация  
циклопентенов

# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Нафтенy

Pt

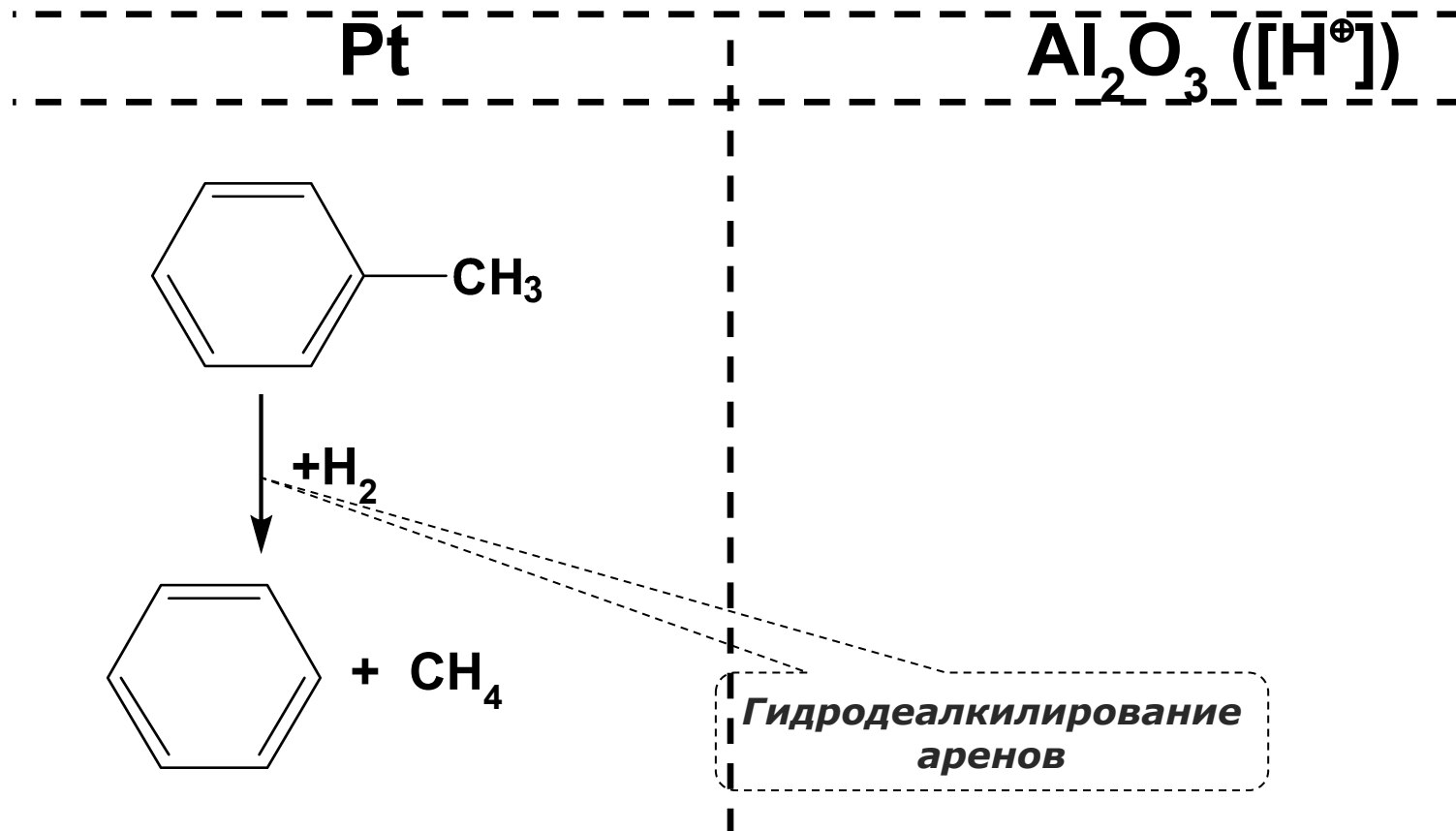
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([H<sup>+</sup>])



Дегидрирование  
(«ароматизация»)  
циклогексенов

# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Арены

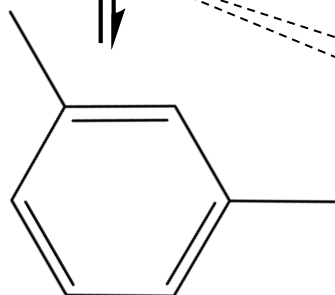
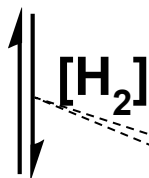
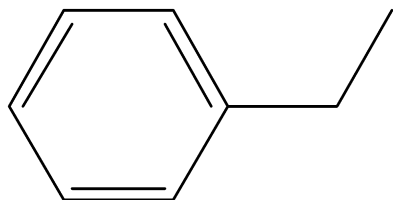




# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Аренy

Pt

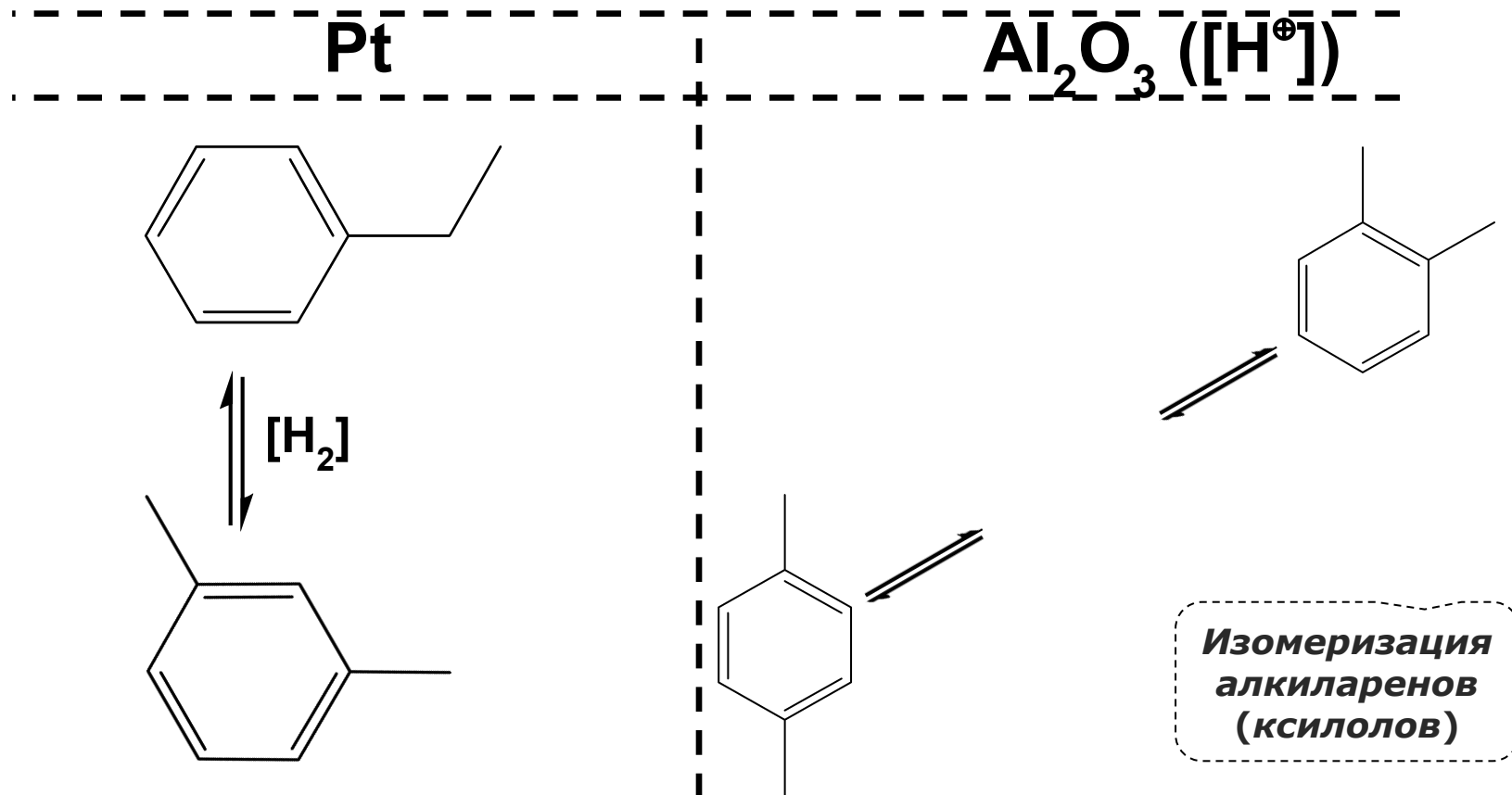


Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([H<sup>+</sup>])

Гидроизомеризация  
алкиларенов  
(этилбензола)

# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Аренy

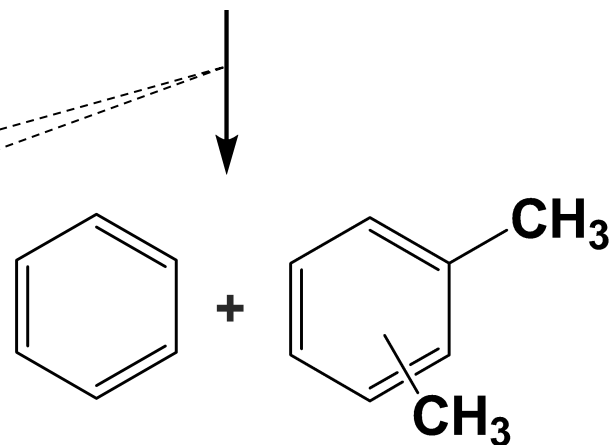
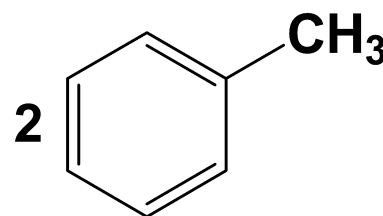


# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

## ■ Арены

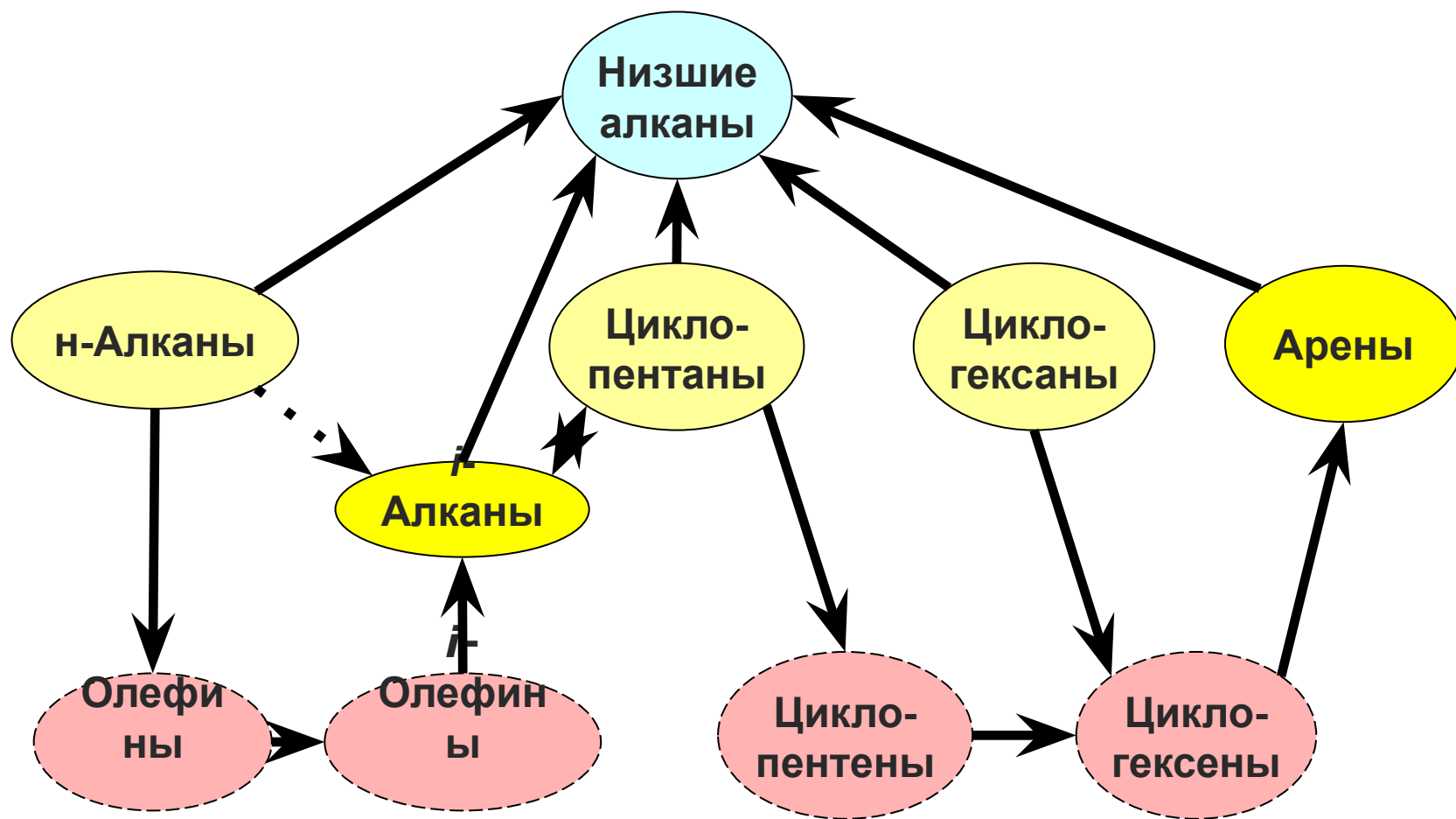
Pt

$\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{H}^{\oplus}]$ )



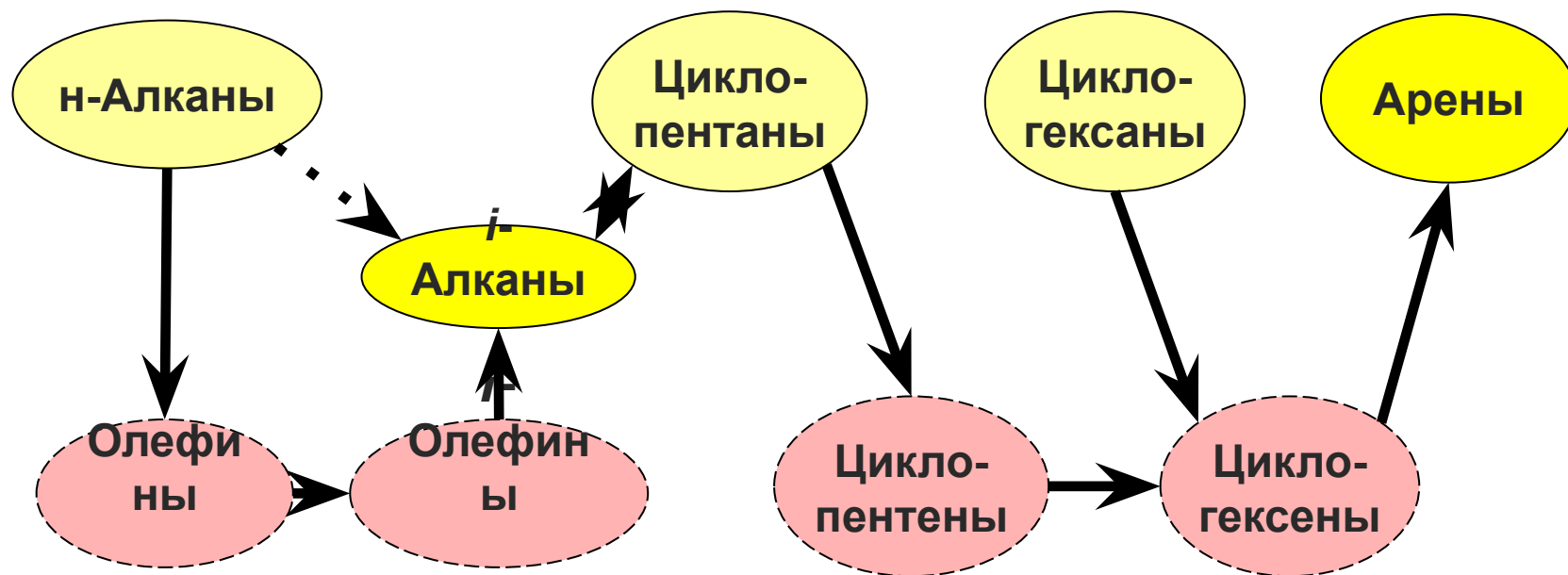
*Диспропорционирование  
алкиларенов  
(толуола)*

# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА



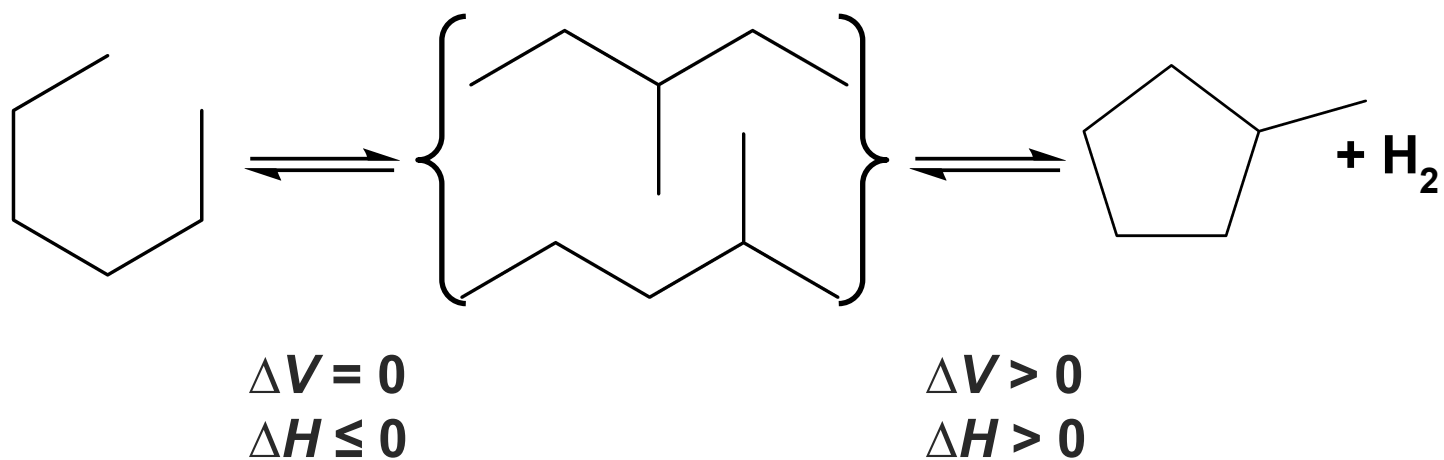
# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

- Общие брутто-реакции
  - Образование изоалканов



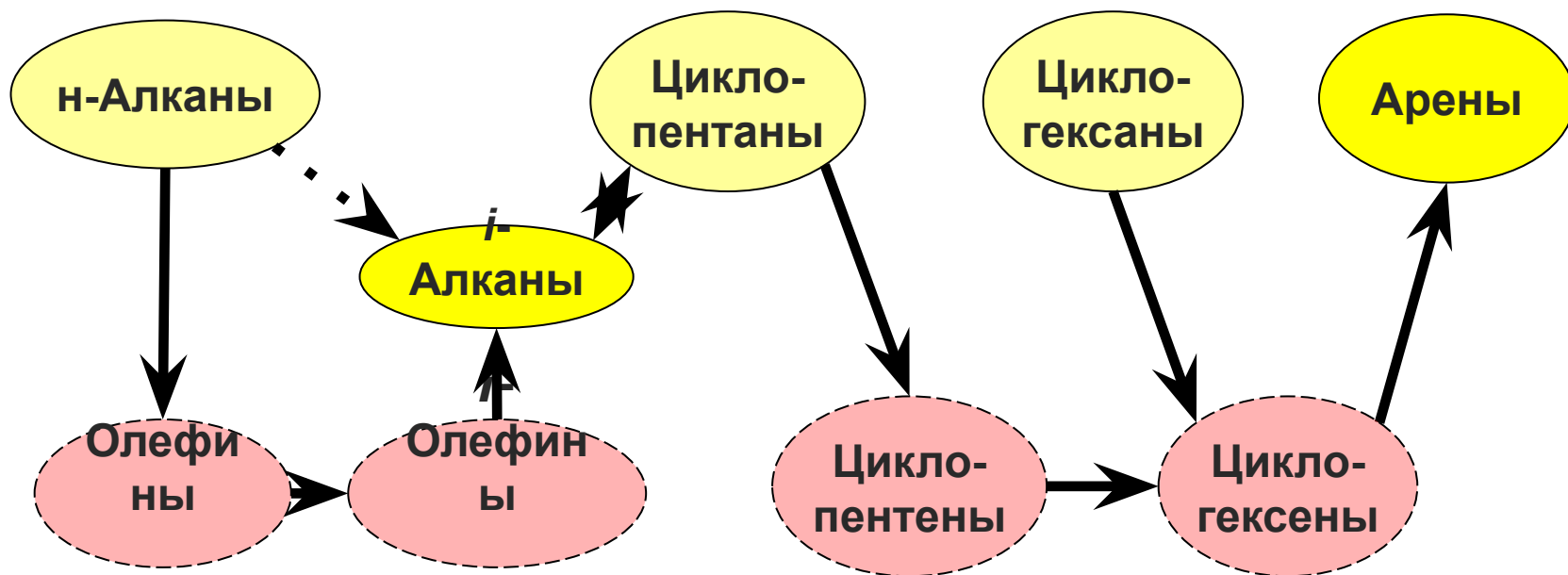
# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

- Общие брутто-реакции
  - Образование изоалканов



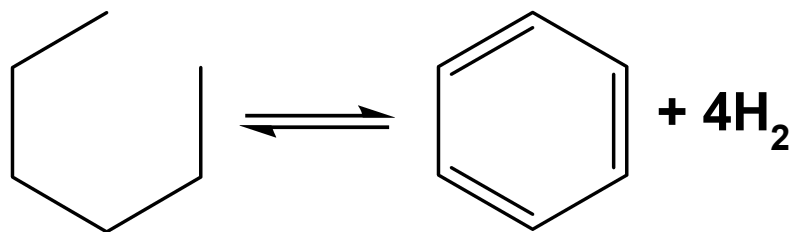
# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

- Общие брутто-реакции
  - «Ароматизация» алканов



# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

- Общие брутто-реакции
  - «Ароматизация» алканов

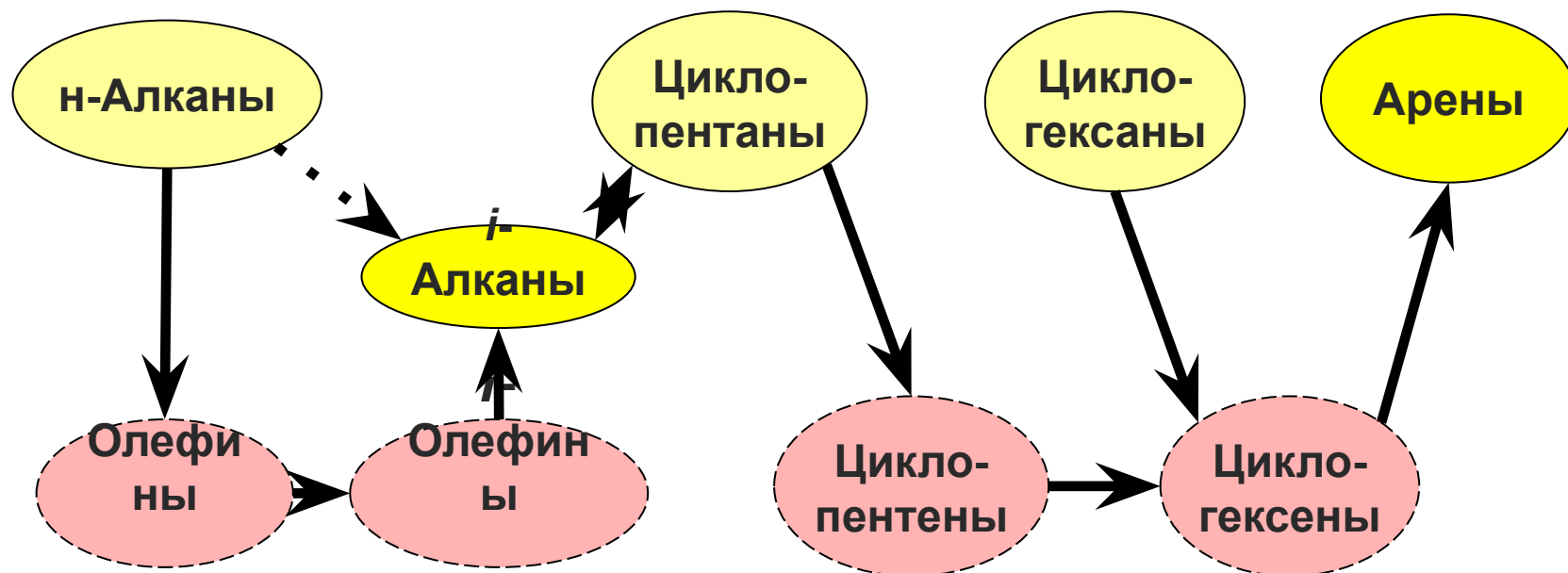


$$\Delta V \gg 0$$
$$\Delta H \gg 0$$



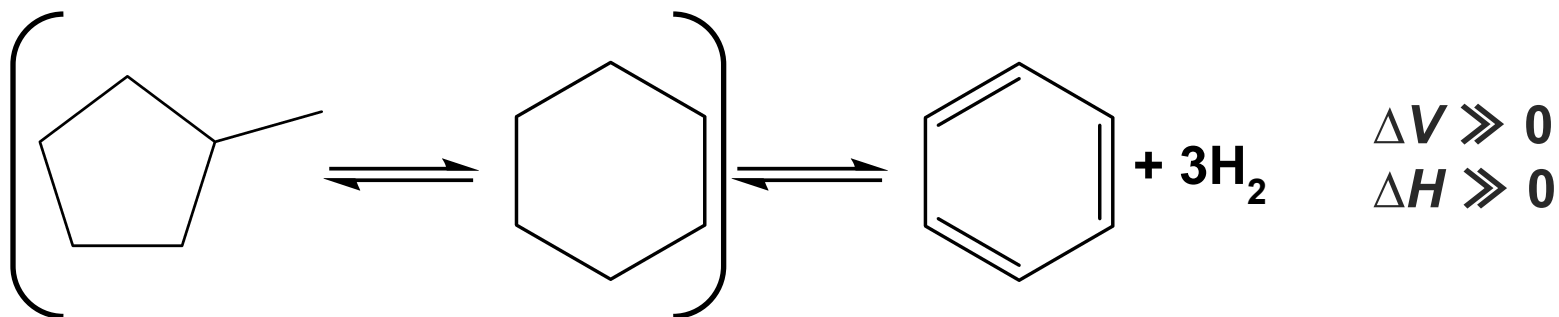
# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

- Общие брутто-реакции
  - «Ароматизация» нафтенов



# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

- Общие брутто-реакции
  - «Ароматизация» нафтененов

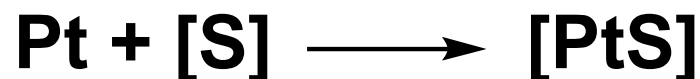


# ХИМИЗМ РИФОРМИНГА

- Состояние катализатора
  - Реакции уплотнения



- Отравление Pt



# ТЕРМОДИНАМИКА РИФОРМИНГА

- Влияние температуры
  - Высокая **эндотермичность** образования аренов:  
по Ле Шателье — желательно повышение температуры
  - Ограничение:  
развитие реакций гидрокрекинга и уплотнения
  - Выбор — 475–540°C
  - Тенденция развития — 420–480°C

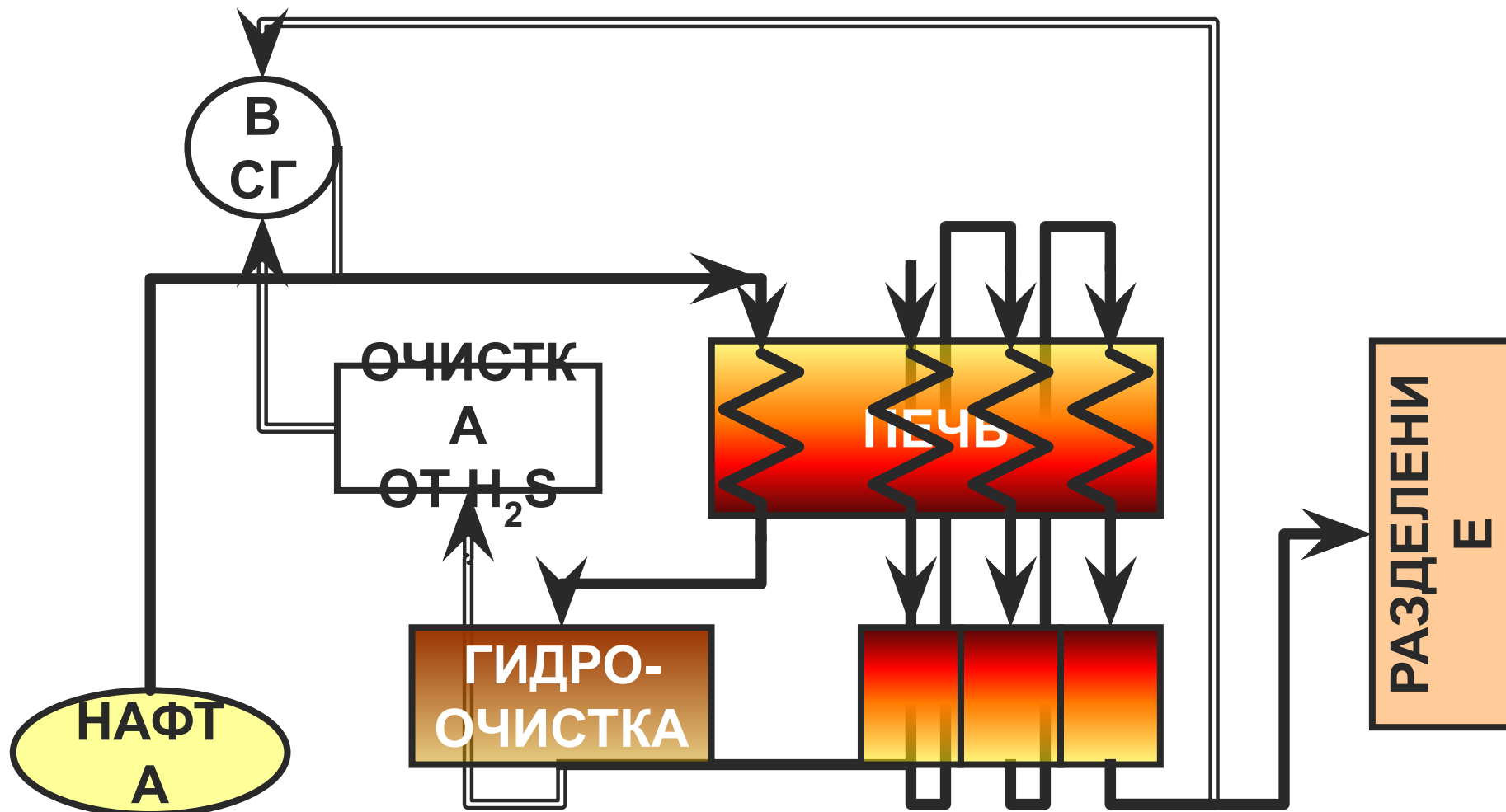
# ТЕРМОДИНАМИКА РИФОРМИНГА

- Влияние давления
  - Значительное **увеличение объема** за счет **образования водорода**:
    - по Ле Шателье — желательно снижение давления и отвод водорода
  - Ограничение:
    - развитие реакций уплотнения и дезактивация катализатора
  - Выбор — 3,5–5,0 МПа водорода
  - Тенденция развития — 1,5–2,0 МПа

# УСЛОВИЯ РИФОРМИНГА

Катализаторы	Условия
<b>Гидроформинг</b> (Mo,Cr)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	475–550°C 1–2 МПа H <sub>2</sub>
<b>Платформинг</b> Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470–540°C 3,5–5,0 МПа H <sub>2</sub>
<b>Рениформинг</b> (Pt-Re)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470–550°C 3,5–5,0 МПа H <sub>2</sub>
<b>Полиметаллические</b> [(Pt-Re-Ir)-(Ge-Pb-Sn)]/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	420–480°C 1,5–2,0 МПа H <sub>2</sub>

# ОБЩАЯ СХЕМА РИФОРМИНГА





# ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

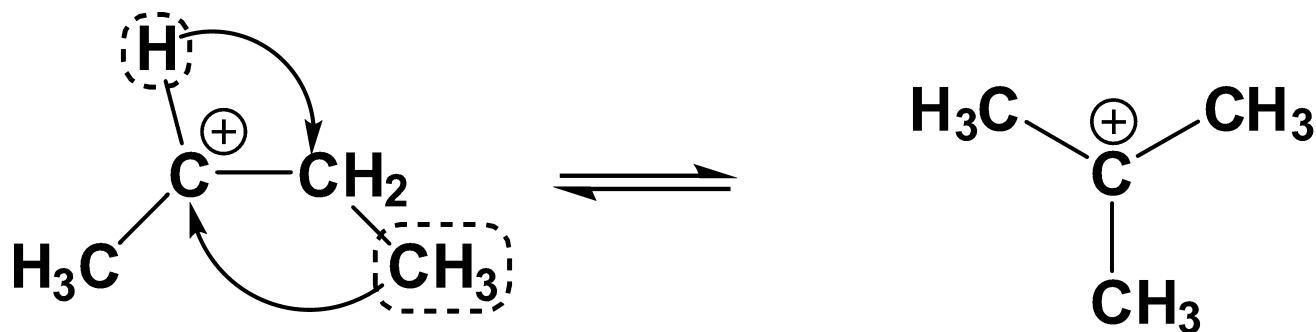
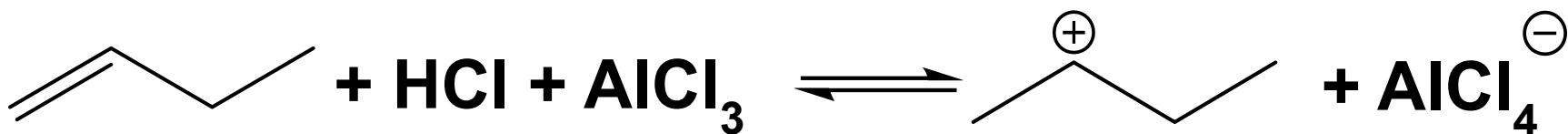


# УСЛОВИЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Катализаторы	Условия
$\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_5$	60–120°C
Бифункциональные	1,4–7,0 МПа $\text{H}_2$
$\text{Pt}/(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F})$	360–420°C
$\text{Pt}/\text{Цеолит}$	250–300°C
$\text{Pt}/(\text{ZrO}_2\text{-SO}_4)$	180–210°C
$\text{Pt}/(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl})$	120–180°C

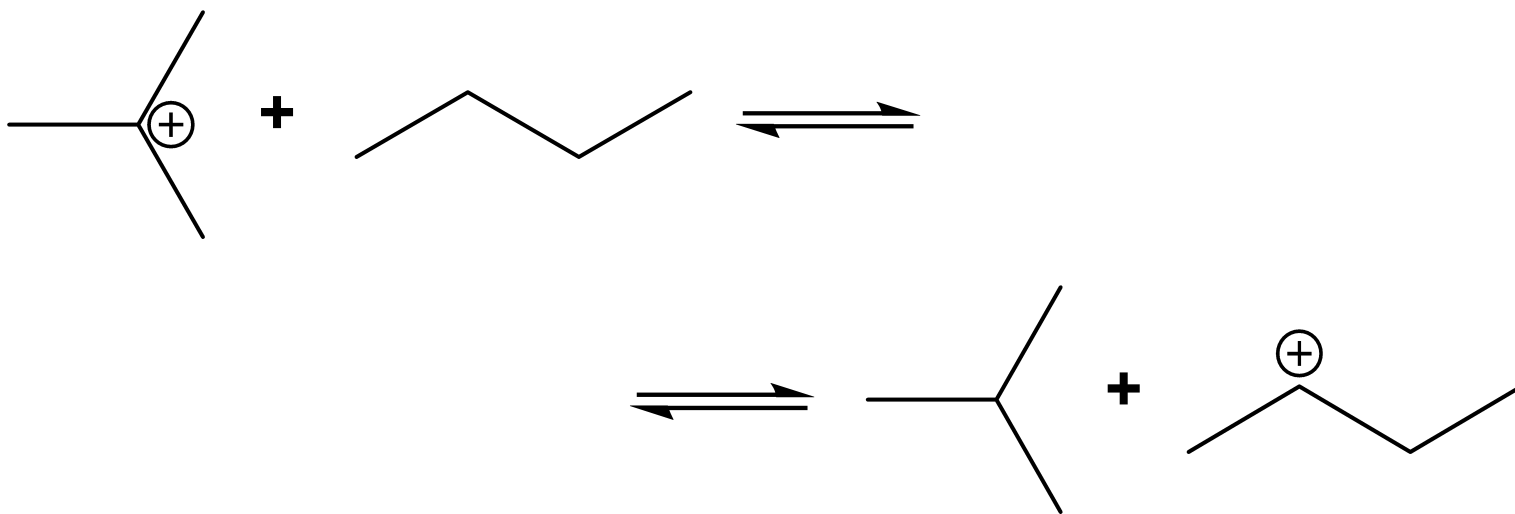
# ХИМИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

- Катализ  $\text{AlCl}_3$ 
  - Промотор — следы олефинов
  - Сокатализатор —  $\text{HCl}$



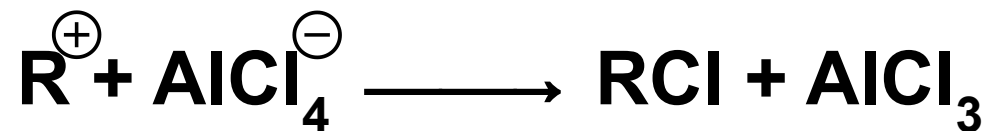
# [ ХИМИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ]

- Катализ  $\text{AlCl}_3$



# ХИМИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

- Катализ  $\text{AlCl}_3$ 
  - Недостатки:
    - Высокая токсичность ( $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_5$ )
    - Высокая коррозия
    - Побочная реакция:

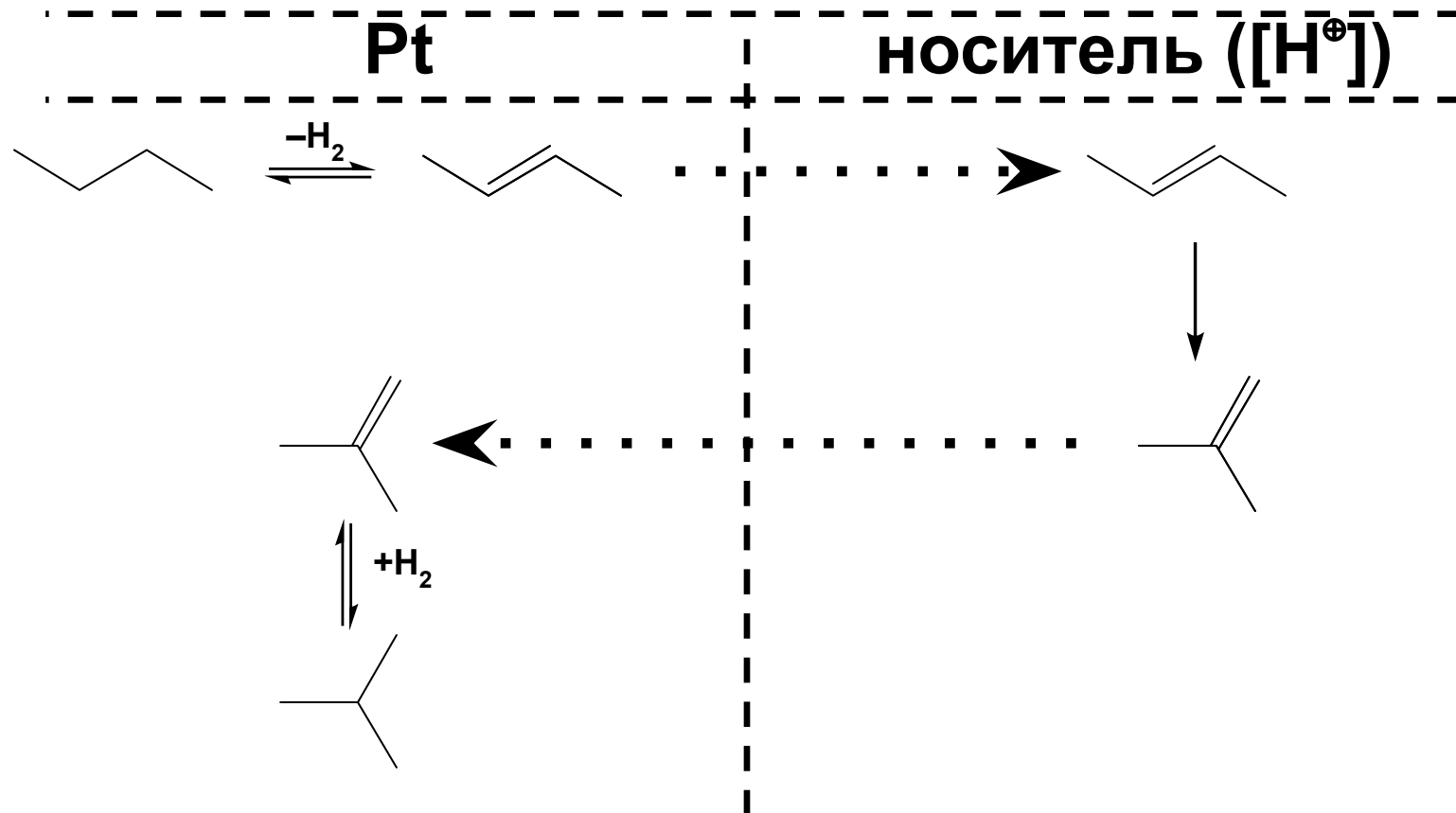


# ХИМИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

- Бифункциональный катализ
  - Катализатор Pt/(кислотный носитель)
    - аналог катализа платформинга
    - более мягкие условия (температура)
  - Реакции:
    - дегидрирование —  
— изомеризация —  
— гидрирование
    - «деароматизация»  
(гидрирование аренов)

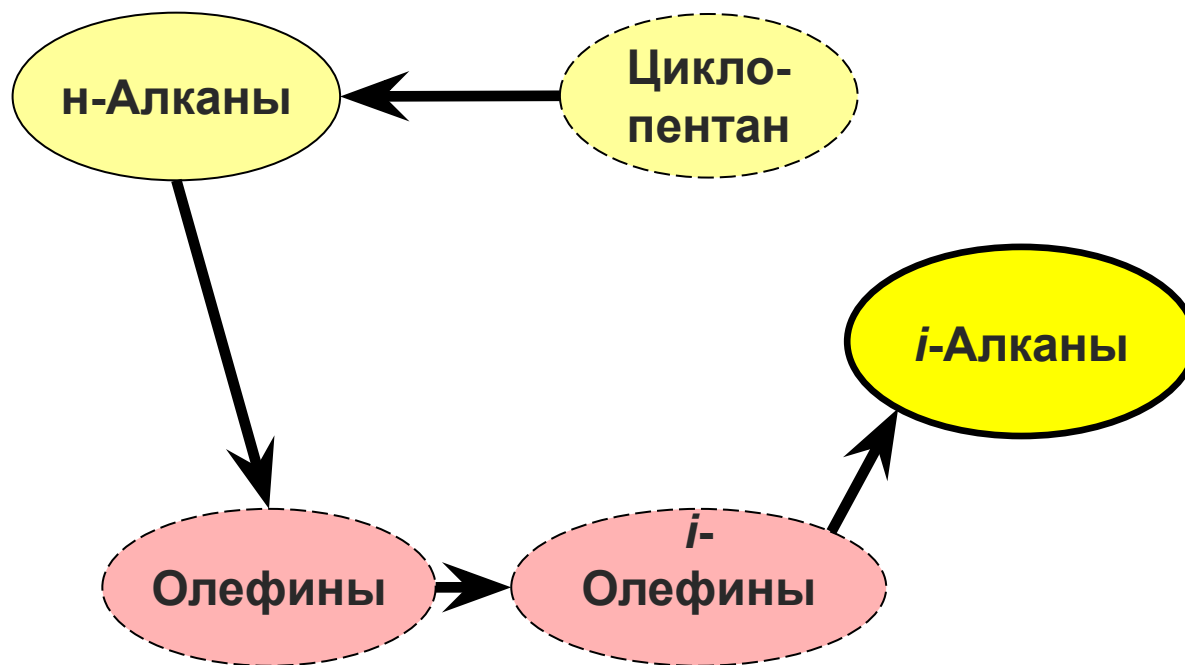
# ХИМИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

## ■ Алканы (C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub>)



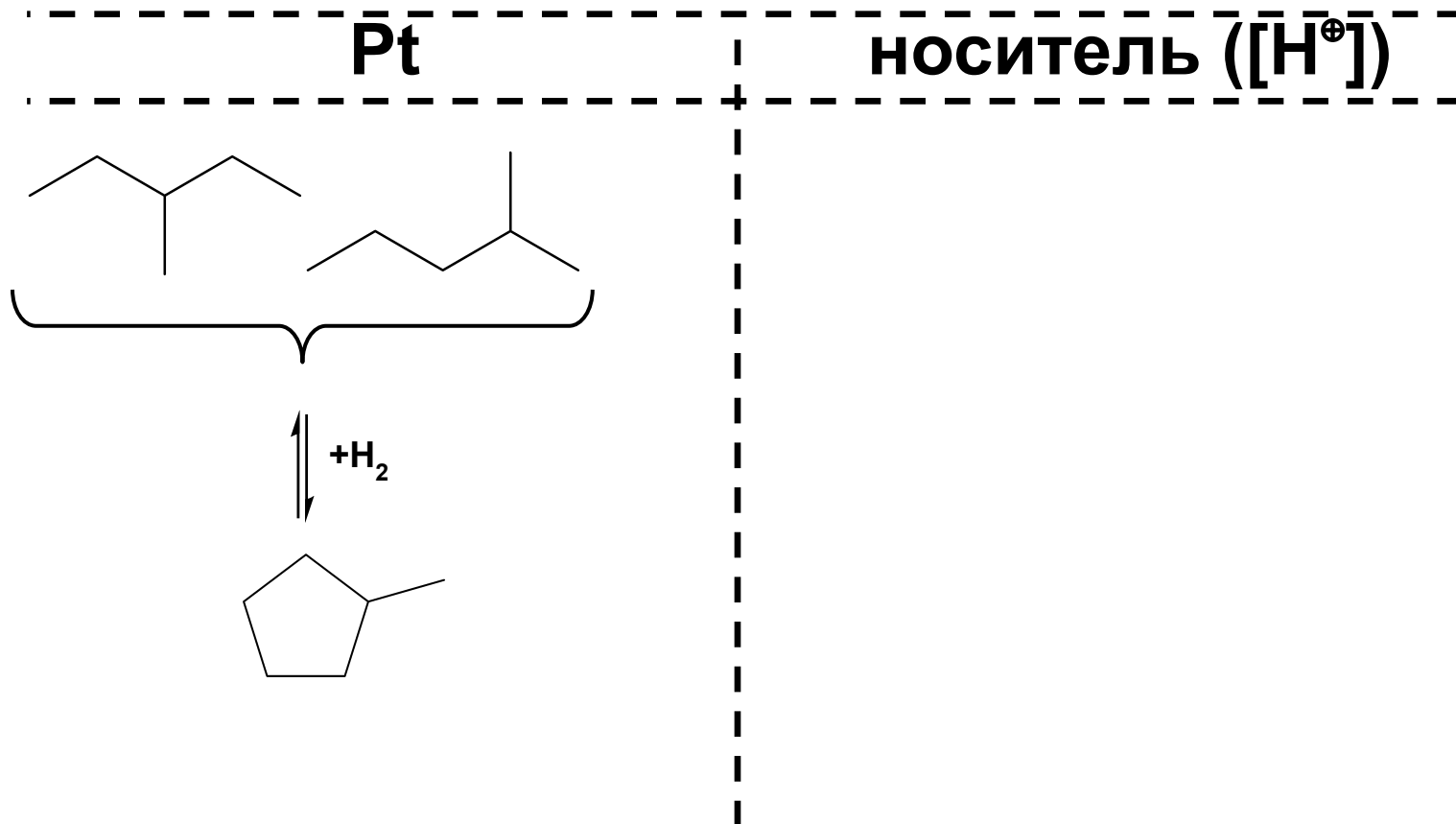
# ХИМИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

## ■ Фракция $C_4-C_5$



# ХИМИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

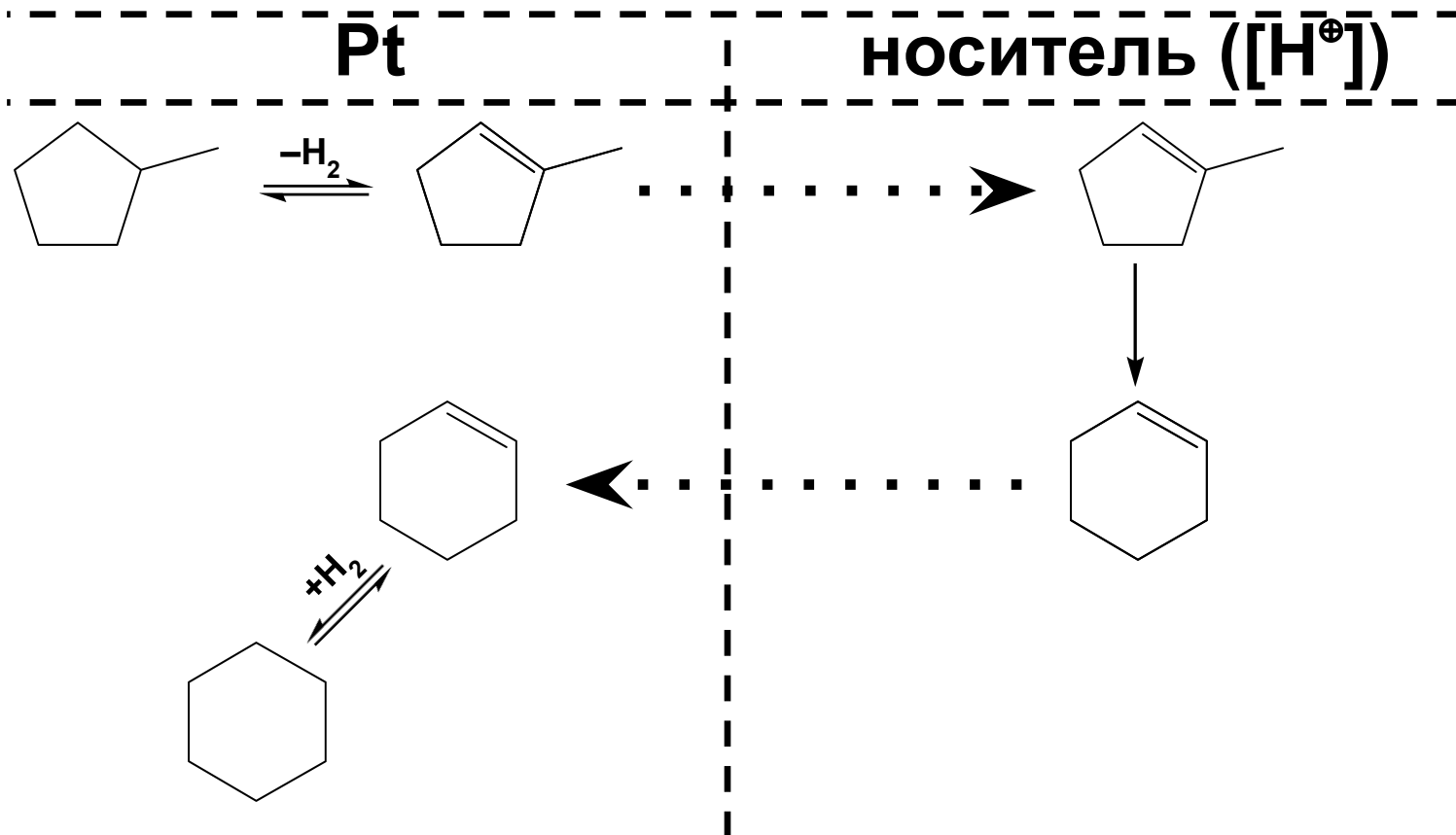
## ■ Алканы (C<sub>6</sub>)





# ХИМИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

## ■ Нафтены

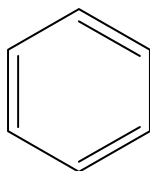


# ХИМИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

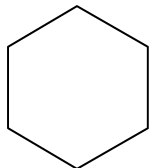
## ■ Арены

Pt

носитель ( $[H^+]$ )



+3H<sub>2</sub>



# ХИМИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

## ■ Фракция C<sub>6</sub>

