

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2001. – 625 с.
3. Боруцкий П.Н., Козлова Е.Г., Подклетнова Н.М., Гильченко Н.Д., Соколов Б.Г., Зуев В.А., Шатовкин А.А. Алкилирование бензола высшими олефинами на гетерогенных катализаторах // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 4. – С. 276–288.
4. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.
5. Гершберг А.Ф., Безручко О.А. Автоматизация производства ООО «КИНЕФ». Применение современных информационных технологий // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – № 10. – С. 5–6.
6. Ивашкина Е.Н., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сизов С.В. Разработка компьютерной моделирующей системы процесса дегидрирования n-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 86–90.
7. Кравцов А.В., Хадарцев А.Ч., Шатовкин А.А., Милюшников А.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М. Компьютерное моделирование процесса дегидрирования высших n-парафинов на Pt-катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2007. – № 5. – С. 35–40.

Поступила 17.04.2008 г.

УДК 66.011

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ АЛКАДИЕНОВ С УЧЕТОМ СЕЛЕКТИВНОГО ОСЕРНЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Е.М. Юрьев, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет  
E-mail: emyu@sibmail.com

*Рассмотрены термодинамические и кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений на катализаторе гидрирования высших алкадиенов, оценены константы равновесия реакций. Учет в модели влияния дозированного осернения никелевого контакта позволил определить количество остаточного содержания серы в зависимости от температуры в реакторе, от расхода водорода и влажности сырья. Рассчитаны оптимальные условия ведения промышленного процесса и выполнена оценка экономической эффективности от перехода на оптимальный режим.*

Современное состояние химической и нефтеперерабатывающей промышленности определяется необходимостью постоянного повышения эффективности производств, что, в свою очередь, предъявляет высокие требования к средствам автоматизации, контроля и управления различного уровня. Это касается как систем автоматизированного управления параметрами технологических процессов, так и информационных технологий, призванных повышать производительность заводов и качество товарных продуктов. Помимо широкого спектра программного обеспечения зарубежных производителей, предназначенных, в основном, для процессов подготовки нефти и газа и, как правило, не пригодных для расчетов реакторных процессов переработки углеводородов, существуют отечественные разработки [1, 2]. В большинстве случаев, это программные средства различного назначения и уровня сложности, начиная от моделей виртуальных анализаторов показателей качества продукции, состоящих из большого количества систем многомерных регрессионных уравнений и алгоритмов оценки точности прогнозирования, и заканчивая призванными решить проблемы сбора, архивирования и структурирования информации локальными базами данных и систе-

мами управления базами данных, такими, как, например, система контроля технологического процесса на Мозырском НПЗ и единая тематическая витрина данных (ЕТВД) на ООО «КИНЕФ» [1, 2].

Производственный комплекс ЛАБ-ЛАБС на ООО «КИНЕФ» обеспечивает рынок нефтехимической продукции линейным алкилбензолом (ЛАБ), являющимся сырьем для производства поверхностно-активных компонентов современных синтетических моющих средств.

Моделирование работы этого комплекса должно повысить производительность установки и качество продукции без дополнительных капиталовложений и крупных реконструкций, т. е. решить задачи, постоянно возникающие в течение работы у технологического персонала завода. Разработка технологической моделирующей системы началась с описания первого процесса технологической цепочки, процесса дегидрирования высших парафинов, потом система была дополнена моделью процесса гидрирования, продолжается работа над процессом алкилирования и совершенствованием остальных элементов программы [3].

Одним из важных процессов технологической линии является гидрирование диолефинов, кото-

рое должно увеличить выход целевых продуктов, моноолефинов, и снизить содержание побочных продуктов, основными из которых являются диолефины. Этот процесс проводится при искусственном осернении катализатора, необходимым для повышения селективности в отношении между конкурирующими реакциями гидрирования диолефинов и олефинов.

Ведение нестабильного процесса, в частности, необоснованно заниженный или завышенный расход серосодержащих соединений в реактор, а также его постоянное колебание, приводят к:

- ухудшению свойств катализатора;
- увеличению выхода побочных продуктов;
- ухудшению качества товарных продуктов (как целевого, так и побочного).

При этом теряется до 6,2 % олефинов от потенциального выхода, к концу цикла побочные продукты полиалкилбензолы становятся некондиционными, а селективность катализатора может уменьшаться до отрицательных значений. Поэтому целью настоящей работы является моделирование процесса осернения никелевого катализатора «Дифайн» и создание системы расчета оптимального расхода серы в реакторе в зависимости от технологических параметров, состава сырья и текущего состояния контакта.

Гидрирование диенов на никельсодержащем катализаторе в реакторе осуществляется при 180...195 °С. Для поддержания высокой селективности катализатора в реакциях гидрирования диенов в реактор периодически подается диметилдисульфид (ДМДС). Схема превращений серосодержащих веществ в процессе включает следующие реакции:

- 1) конверсия диметилдисульфида
 
$$\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3 + 1,5 \text{H}_2 + 1,5 \text{Ni} \rightarrow 1,5 \text{NiS} + 2 \text{CH}_4 + 0,5 \text{H}_2\text{S}; \quad (1)$$
- 2) десорбция серы с катализатора в виде сероводорода
 
$$\text{Ni} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{NiS} + \text{H}_2. \quad (2)$$

Превращение  $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$  и Ni в NiS и  $\text{H}_2\text{S}$  происходит необратимо, содержание отравляющих веществ на поверхности катализатора определяется процессами сорбции-десорбции, протекающими в реакции (2). Для определения количества NiS на поверхности катализатора, исходя из условия достижения равновесия, совокупно рассматривают реакции (1) и (2).

Расчеты равновесного состояния показали, что остаточное содержание серы на катализаторе зависит от расхода ДМДС в реактор, температуры ведения процесса и мольного отношения «водород/диолефины». Содержание NiS возрастает с увеличением расхода  $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ , при снижении температуры и расхода водорода в реактор. Определение остаточной серы от расхода серы с ДМДС и температуры в реакторе при постоянном расходе водорода приведено на рис. 1.

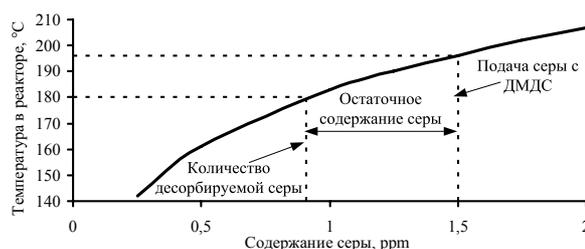


Рис. 1. Зависимость температуры в реакторе от содержания серы

Зависимость на рис. 1 показывает, что истинное содержание серы на катализаторе не то, которое было подано в реактор с ДМДС. Остаточное содержание серы на поверхности катализатора будет определяться термодинамическим равновесием, которое в свою очередь зависит как от массового расхода  $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ , так и от мольного соотношения «водород/диены» и температуры в реакторе.

В табл. 1 приведены значения константы равновесия реакции (2) в зависимости от температуры.

Таблица 1. Зависимость константы равновесия реакции (2) от температуры

Температура, °С	Константа равновесия
175	2888,0
180	2468,0
185	2116,3
190	1820,9
195	1571,6
200	1360,8

Как видно, с ростом температуры направление реакции смещается в сторону образования сероводорода и десорбции серы с катализатора.

Важной задачей представляется определение остаточного содержания серы на катализаторе в зависимости от изменения величины расхода ДМДС в реактор. Проведенные расчеты позволили определить зависимость расхода  $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ , который требуется для поддержания необходимого содержания серы от подачи водорода и температуры в реакторе, рис. 2.

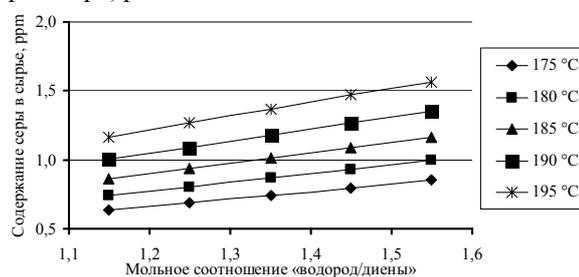
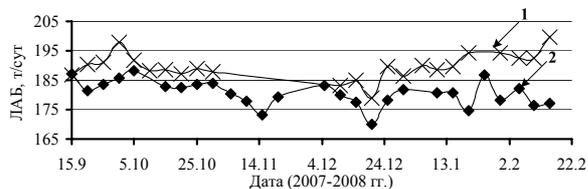


Рис. 2. Зависимость содержания серы от соотношения «водород/диены» в реакторе

Сравнение показателей работы установки за период с 14.09.2007 по 30.10.2007 с расчетами, проведенными по моделирующей программе, показало (рис. 3), что оптимальный расход серы составляет 2,5 ppm (расход серы на установке составлял 0...1,55 ppm), и, при этом, выход ЛАБ может быть

увеличен на 2,0...6,5 %, что в пересчете составляет около 45...145 млн р/год дополнительного дохода, практически, без увеличения затрат на других этапах данного производства.



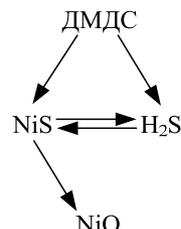
**Рис. 3.** Сравнение экспериментальных показателей и моделирующих расчетов: 1) моделирующий расчет; 2) экспериментальные данные с установки

Также в ходе исследований было установлено, что при расходе соединений серы в реактор одновременная подача воды крайне нежелательна, т. к. приводит к дезактивации катализатора за счет образования оксида никеля по реакции:



Реакция (3), в отличие от реакции (2), — необратимая. В результате этой реакции NiS необратимо превращается в NiO. При этом металлический центр катализатора становится дезактивирован.

Таким образом, суммарная схема превращения серосодержащих соединений на катализаторе представляет собой следующее:



**Рис. 4.** Схема превращения серосодержащих соединений на катализаторе

К параметрам, определяющим содержание серы на катализаторе, добавляется расход воды в реактор гидрирования. Нами были определены значения минимального расхода воды, полностью переводящего NiS в NiO. Эти значения зависят от таких технологических параметров, как температура в реакторе, мольное соотношение «водород/диены», расход ДМДС в реактор, табл. 2.

**Таблица 2.** Минимальный расход воды, полностью превращающий NiS в NiO

Температура, °С	Содержание серы с ДМДС в сырье, ppm	Расход воды, мл/ч
180	1	3,8
	2	35,4
185	1	—
	2	31,0
190	1	—
	2	25,6
195	1	—
	2	19,6

По выданным нами рекомендациям на заводе, в настоящее время, введен анализ по определению влажности в технологическом потоке сырья реактора гидрирования.

Вода, подаваемая в реактор дегидрирования «Пакол» для коррекции изомеризационной активности катализатора, при условиях проведения процесса инертна по отношению к компонентам реакционной смеси. Поэтому при анализе технологической схемы, можно выделить два участка, изменяющих расход воды в технологических потоках:

- Участок I — реактора дегидрирования; вода подается в газосырьевую смесь для коррекции изомеризационной активности катализатора; природа, протекающих при этом процессов, — физическая адсорбция; определить количества израсходованной в реакторе воды и воды, вышедшей с продуктовой смесью, не представляется возможным из-за отсутствия влагомеров после реакторного блока.
- Участок II — каскад сепараторов V-1401-V-1404; в зависимости от текущего режима в каскаде проходящая через него вода или попадает в водородсодержащий газ и впоследствии смешивается с потоком углеводородов в смесителе перед реактором «Дифайн», или попадает в поток жидкости с каскада и возвращается в V-303.

Количество воды, попавшей в реактор «Дифайн», можно косвенно оценить по содержанию сероводорода в газовых продуктах стриппер-колонны С-301. При температуре в реакторе «Дифайн» 180 °С, содержании серы в сырье в рамках рекомендуемого (1...2 ppm) и избыточной подаче воды количество отходящего сероводорода увеличится на 10...80 %, что по сравнению с регламентным содержанием 5...10 ppm (в отсутствие воды в реакторе «Дифайн») составляет ок. 5,5...18 ppm.

Для контроля активности катализатора необходимо определение влажности сырья, которое можно выполнить при установке влагомеров или при проведении лабораторного анализа на содержание воды. Согласно этим рекомендациям был проведен мониторинг содержания воды в сырье блока гидрирования завода ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ». Результаты мониторинга приведены в табл. 3, 4.

**Таблица 3.** Расход воды в реактор гидрирования с жидкими углеводородами

Дата	Содержание H <sub>2</sub> O в сырье	Расход H <sub>2</sub> O с сырьем
	ppm	л/ч
16.01.2008	27,7	1,56
18.01.2008	16,6	0,93
21.01.2008	14,3	0,80
23.01.2008	20,4	1,15
25.01.2008	21,4	1,20
28.01.2008	10,2	0,57
30.01.2008	25,5	1,43
Среднее	19,4	1,09

**Таблица 4.** Определение расхода воды в водородсодержащем газе

Дата	Точка росы, °С	Абсолютная влажность, г/м <sup>3</sup>	Расход Н <sub>2</sub> О, л/ч
11.01.2008	7,8	6,6	0,50
17.01.2008	2	5,6	0,42
24.01.2008	-6	2,9	0,22
31.01.2008	-1	4,2	0,32
Среднее	-	4,8	0,36

Как видно из представленных данных, количество воды, поступающее с сырьем в реактор гидрирования, в десятки раз больше минимально допустимого. Поэтому в настоящее время на производстве предприняты меры по удалению нежелательной влаги перед реактором гидрирования.

Таким образом, контроль за влажностью наряду с постоянной коррекцией расхода серы, позволяет в рамках технологического регламента вести процесс на максимально возможной селективности, сохраняя при этом свойства катализатора. При этом обеспечивается увеличение выхода целевых ЛАБ и сохранение качества всех товарных продуктов установки. Коррекция же расхода серы наиболее эффективно достигается путем расчета на мо-

делирующей программе, имеющей возможность автоматической работы с ЕТВД.

Основное назначение модели – определение оптимального количества органического соединения серы. Оптимальное проведение процесса гидрирования решает две взаимосвязанные производственные задачи:

- увеличение выхода олефинов, а значит и потенциальное увеличение выхода ЛАБ;
- снижение количества побочных продуктов диолефинов, что приводит к повышению качества выпускаемых ЛАБ.

Кроме того, работа на оптимальном режиме не приводит к преждевременному отравлению катализатора, т. к. режим селективного осернения подбирается таким образом, чтобы обеспечить максимальную производительность катализатора с учетом требований технологического регламента в течение долгого времени.

Таким образом, на данном этапе разработки моделирующей системы нами были оценены возможные превращения на поверхности контакта, их количественные значения в зависимости от технологических условий в реакторе, температуры, расхода водорода, влажности сырья.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гершберг А.Ф., Безручко О.А. Автоматизация производства ООО «КИНЕФ». Применение современных информационных технологий // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – № 10. – С. 5–6.
2. Подъяпольский С.В., Афонин Д.В. Современные средства, системы, комплексные подходы и решения в автоматизации технологических процессов // Топливо-энергетический комплекс России: Сб. матер. 6-го Междунар. форума, 2006. – СПб., 2006. – Т. 1. – С. 134–135.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Михайлова Е.Н., Мельник Д.И. Построение нестационарной кинетической модели процесса дегидрирования n-парафинов с учетом коксообразования на поверхности катализатора // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 116–118.

Поступила 17.04.2008 г.