

УДК 665.64

ТЕСТИРОВАНИЕ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Е.С. Шарова, Э.Д. Иванчина, А.В. Костенко*, С.А. Фалеев*

Томский политехнический университет

*ООО «Киришинефтеоргсинтез», г. Кириши Ленинградской обл.

E-mail: sharova@sibmail.com

Разработанная методика тестирования основана на обработке результатов промышленной эксплуатации Pt-катализаторов риформинга с использованием математических моделей. Она обеспечивает возможность оценки кинетических параметров, прогнозирования селективности и длительности сырьевого цикла после регенерации катализатора в условиях промышленной эксплуатации с учетом реакционной способности углеводородов.

Каталитический риформинг является одним из базовых процессов газонефтеперерабатывающей промышленности. Уровень технологии процесса, его техническая и экономическая эффективность во многом определяют эффективность производства моторных топлив. Внедрение полиметаллических катализаторов третьего поколения обеспечило возможность производства высокооктановых бензинов и позволило более чем в два раза продлить сырьевой цикл. При этом главным фактором эффективности процесса риформинга является активность и стабильность работы Pt-катализаторов. По этой причине, как в России, так и за рубежом уделяется много внимания совершенствованию технологий риформинга и разработке активных, стабильных и селективных катализаторов. До настоящего времени сопоставимая оценка активности, селективности и стабильности Pt-катализаторов осуществляется с применением лабораторных кинетических методов с последующим их тестированием на опытно-промышленных и даже промышленных установках. Вместе с тем, развитие методов математического моделирования в практике кинетического и технологического анализа процессов обеспечивает возможность адекватной оценки кинетических параметров различных контактов. Это дает возможность решать задачи прогнозирования показателей текущей и стационарной активности, избирательности и длительности межрегенерационного пробега в условиях промышленной эксплуатации с учетом конструктивных особенностей реакторного блока (3–4 реактора), активности катализатора и компонентного состава углеводородного сырья.

Внедрение метода математического моделирования каталитических процессов газонефтеперерабатывающей промышленности, в которых число реагентов достаточно велико (хроматограмма бензиновой фракции нефти содержит до 180 пиков), дает возможность решить актуальную задачу обоснованного выбора и сравнительной оценки эффективности Pt-катализаторов. Математическая модель при этом строится на основе нестационарной кинетической составляющей (уравнение для скоростей реакций), учитывающей физико-химические закономерности превращения углеводородов на

поверхности контакта и технологические особенности промышленной установки [1, 2]. Точность расчетов и получение достоверных результатов определяется правильностью составления формализованного механизма процесса каталитического риформинга на Pt-катализаторах при объединении углеводородов в реакционные серии по принципу близости их реакционной способности и учетом изменения кинетических параметров катализатора (констант скоростей реакций) вследствие его дезактивации при отравлении и коксообразовании.

Цель работы заключается в разработке метода тестирования Pt-катализаторов с учетом углеводородного состава перерабатываемого сырья и условий их эксплуатации. Для достижения этой цели были поставлены и реализованы следующие основные задачи:

- разработать методику количественной оценки кинетических параметров реакций превращения углеводородов на поверхности Pt-катализаторов;
- выполнить расчет и провести сравнительную оценку кинетических параметров протекания реакций на Pt-катализаторах;
- выполнить сравнительную оценку показателей каталитического действия Pt-катализаторов при постоянстве технологических условий процесса;
- осуществить прогнозные расчеты по оценке эффективности платиносодержащих катализаторов в процессе риформинга с учетом влияния технологических особенностей ведения процесса – изменения состава сырья и конструкции реактора.

Нестационарный характер превращения углеводородов вследствие дезактивации катализатора за счет физического старения, отравления и коксообразования объективно приводит к необходимости учета закономерного изменения констант скоростей всех стадий процесса превращения углеводородов. Как известно, для протекания каталитической реакции необходимо наличие структурного и энергетического соответствия между молекулами реагирующих веществ и активным центром катализатора. Константа скорости химической реакции складывается из двух составляющих: энергетической и структурной [3]:

$$k = A \underbrace{e^{\frac{\Delta S}{R}}}_{\text{Энтропийная составляющая}} \underbrace{e^{\frac{-E}{RT}}}_{\text{Энтальпийная составляющая}},$$

где A – предэкспоненциальный множитель; ΔS – изменение энтропии в ходе реакции, Дж/моль·К; E – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К.

Согласно микроскопической кинетической интерпретации уравнения Аррениуса-Вант-Гоффа, наличие множителя $A \cdot e^{(-\Delta S/R)}$ обусловлено равновесным Максвелл-Больцмановским распределением реагирующих частиц. Кроме того, зависимость вероятности реакции от энергии активации этих частиц имеет пороговый характер. Последнее означает, что вероятность реакции быстро возрастает, как только E достигает некоторой величины E_0 , а энтропийная составляющая зависит от температуры. При этом:

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1},$$

где T_1 и T_2 – значения температуры, k_1 и k_2 – значения констант скоростей реакций.

Таким образом, рассчитать кинетические параметры каталитических контактов по измеряемым концентрациям при различных температурах не вызывает затруднений в том случае, если в реакторе протекает 1–2 реакции и число реагентов невелико. Другую картину мы наблюдаем в случае многокомпонентных процессов нефтепереработки. Изменение температуры процесса является следствием протекания множества реакций на поверхности катализатора и однозначной зависимости для расчета энергии активации по изменению температуры не существует. Оценить не только энергетический компонент константы скорости, которым, в основном, оперируют при сравнении и тестировании катализаторов, но и энтропийную составляющую, вклад которой в современных катализаторах для многокомпонентного процесса риформинга представляет собой последовательность этапов формирования схемы механизма, построения кинетической модели и модели реактора с последующей оценкой кинетических параметров. Поскольку энергетический и энтропийный факторы действуют, по существу, в противоположных направлениях, то именно их комплексное рассмотрение и исследование взаимовлияния позволяет оптимизировать процесс эксплуатации этих катализаторов.

В ходе наших исследований установлено, что из двух факторов, определяющих скорость реакции, энергетическая составляющая может изменяться в более широких пределах, при этом в процессе риформинга на платиносодержащих катализаторах достигнут предел в изменении энергии активации целевых и побочных реакций для катализаторов различных марок. Данный показатель изменяется в незначительных пределах, что полностью подтверждают выполненные исследования по разработанной методике (табл. 1).

Расчеты показали наличие связи между величиной энергии активации и скоростью каталитической реакции, которая является сложной и не всегда однозначной вследствие наличия компенсационного эффекта. Возможны случаи, когда даже значительное уменьшение энергии активации в присутствии катализатора не сопровождается адекватным увеличением скорости процесса, так как одновременно происходит уменьшение ΔS , что приводит к уменьшению предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса-Вант-Гоффа и скорости реакции в целом. Расчеты показали, что уменьшение энергии активации не всегда приводит к увеличению константы скорости и, как следствие, скорости химической реакции (табл. 1). Исходные данные для расчета представлены в табл. 2 и табл. 3 для катализатора RG-682.

Таблица 1. Значения энергии активации и энтропийной составляющей относительно катализатора RG-682 (при 480...500 °С)

Реакция	Энергия активации				Энтропийная составляющая			
	Гидрокрекинг		Дегидроциклизация		Гидрокрекинг		Дегидроциклизация	
Катализатор	н-П	и-П	н-П	и-П	н-П	и-П	н-П	и-П
RG-482	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
RG-482+ПП-71	1,26	1,27	1,26	1,27	1,29	1,32	1,02	1,04
RG-582	1,58	1,59	1,58	1,59	1,63	1,66	1,04	1,04
RG-682	1,58	1,59	1,58	1,59	1,64	1,67	1,06	1,06
КР-108У	1,00	1,00	1,00	1,00	1,07	0,98	1,04	1,01
ПП-71	1,26	1,27	1,26	1,27	1,28	1,29	1,06	1,08
РБ-33У+РБ-44У	1,24	1,27	1,24	1,27	1,29	1,32	1,00	0,81

Кинетические параметры катализаторов, рассчитанные по предлагаемому методу на основе информации по их промышленной эксплуатации и лабораторных исследований, заносятся в электронную базу данных. Для проведения модельных исследований на различных типах катализаторов достаточно выбрать технологическую установку какого-либо нефтеперерабатывающего завода, для которой выполняется расчет, и марку Pt-контакта из предлагаемого списка, а кинетические параметры, характерные для выбранного катализатора, автоматически загружаются в математическую модель. Граничные условия работы катализаторов технологического процесса определяется термодинамической вероятностью протекания этого процесса (температурой и давлением).

Исследование катализаторов риформинга проводится в три этапа.

1. Выделяются параметры катализатора, которые определяющим образом влияют на его работу.
2. Устанавливаются функциональные зависимости выходных параметров от входных.
3. Проводится исследование катализаторов – расчет показателей, определение свойств (особенностей), изучение эволюции (развития, изменения).

Таблица 2. Исходные данные для установки риформинга ЛЧ-35-11/1000 (расчет на модели)

Углеводороды	Сырье	Катализат 1	Катализат 1	Катализат 2	Катализат 2	Катализат 3	Катализат 3
		(эксп.)	(расч.)	(эксп.)	(расч.)	(эксп.)	(расч.)
Водород	0,00	2,80	2,84	2,95	2,53	2,80	2,57
C ₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₃	0,00	0,24	0,09	0,25	0,10	0,21	0,08
nC ₄	0,08	1,16	0,41	1,59	0,67	1,36	0,50
nC ₅	0,17	1,84	0,65	2,75	1,16	2,35	0,86
nC ₆	0,65	1,20	0,43	1,60	0,68	1,44	0,53
nC ₇	11,15	1,58	0,56	1,49	0,63	1,42	0,52
nC ₈	2,32	0,12	0,04	0,08	0,03	0,08	0,03
nC ₉	6,76	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
nC ₁₀	5,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
iC ₄	0,00	0,63	0,56	0,75	0,69	0,64	0,59
iC ₅	0,29	2,67	2,38	3,66	3,41	3,07	2,83
iC ₆	0,26	3,15	2,82	4,04	3,76	3,55	3,26
iC ₇	7,21	6,03	5,39	5,68	5,28	5,39	4,95
iC ₈	4,69	0,61	0,55	0,25	0,23	0,40	0,37
iC ₉	10,21	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
iC ₁₀	2,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Циклопентан	0,00	0,06	0,06	0,00	0,00	0,09	0,09
Метилциклопентан	0,88	0,15	0,16	0,28	0,29	0,19	0,20
Диметилциклопентан	6,90	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18	0,19
Циклогексан	1,90	0,18	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00
Метил-циклогексан	7,96	0,15	0,15	0,25	0,26	0,20	0,21
Нафты C ₈	6,96	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01
Нафты C ₉	10,22	0,09	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
Нафты C ₁₀	2,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бензол	0,20	3,58	3,69	4,60	4,77	4,28	4,43
Толуол	2,56	24,08	24,84	26,85	27,86	26,02	26,94
Сумма ксилолов	3,03	18,76	19,35	18,45	19,15	19,00	19,67
Ароматические C ₉	2,20	26,75	27,59	21,80	22,62	24,09	24,95
Ароматические C ₁₀	2,20	6,69	6,90	5,45	5,66	6,02	6,24

Таблица 3. Технологические параметры к сырью из табл. 2

Температура входа, °С	490
Давление, атм.	14
Водород, %	86
Число крекинга	1,9
Расход сырья, м ³ /ч	160
Кратн. цирк., м ³ /м ³	1400
Пар./нафт (Нафт+Аром)	1,09
н-Пар/и-Пар. сырье	1,05

Созданная база данных по катализаторам процесса риформинга на основе разработанного способа по тестированию каталитических контактов позволяет проводить сравнение технических и экономических показателей эксплуатации катализаторов при абсолютно идентичных исходных данных. Это позволяет увеличить достоверность прогноза замены катализатора и выбрать оптимальный каталитический контакт с учетом специфики состава перерабатываемого сырья и технологических осо-

бенностей проведения процесса. Таким образом, разработанный программный комплекс по тестированию контактов процесса риформинга и база данных по катализаторам, совместно с уже созданными математическими моделями по расчету текущей активности, оптимальной активности, оптимизации режимов регенерации катализаторов, позволяют отслеживать и рассчитывать процесс эксплуатации катализаторов на стадиях от выбора до поддержания и восстановления их активности.

Выполнены расчеты по оценке потенциала современных Pt-катализаторов риформинга. По значению интегрального показателя октанотонны на 100 т сырья свидетельствуют о высоком эксплуатационном потенциале катализаторов нового поколения серий R-86, 98; RG-482, 582, 682; PP-51M, 71; RU-125; PB-33,35,44. Оптимальная активность этих катализаторов лежит в области высоких температур, что говорит о достаточном запасе стабильности их работы. Так оптимальная активность R-86, PP-51M и RU-125 лежит в интервале 0,90...0,95 (рис. 1) и незначительно отличается от теоретического возможного уровня. Это подтверждают расчеты селективности реакции ароматизации парафинов.

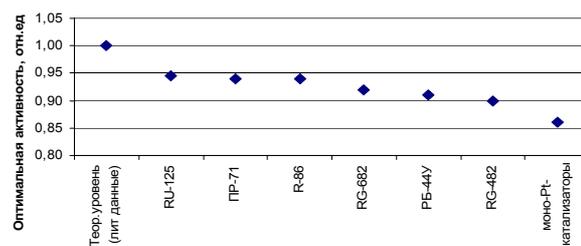


Рис. 1. Изменение оптимальной активности Pt-Re катализаторов нового поколения

Общепринятое понятие потенциала катализатора в химической технологии было введено на основании эксперимента и оценок производительности различных катализаторов при оптимальной температуре и давлении. В наших работах введено физико-химическое обоснование потенциала катализатора, определяемое термодинамическим равновесием реакций уплотнения и гидрирования коксогенных структур, а также кокса. То есть, потенциал катализатора в этом случае определяется суммарной кинетикой целевых реакций, ограниченных равновесием целевых и побочных реакций.

Наибольший эффект по основным показателям, таким, как октановое число, выход водорода на сырье обеспечивают катализаторы PP-71, RG-682, RU-125 и R-86 (рис. 2), применительно к технологическим условиям и сырью установки, на которой эти катализаторы загружены.

Реализация потенциала, приведенная к одному сырью, показала, что активность, выраженная через температуру, отличается на 5...7 °С (рис. 3) при прочих равных условиях. Такая разница в активности приводит к сокращению длительности межрегенерационного цикла, (рис. 4), на установке ЛЧ-35-11/600 по сравнению с установкой

Л-35-11/1000, несмотря на то, что на этих установках загружен один и тот же катализатор.

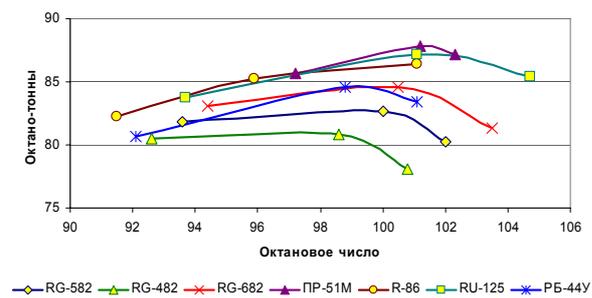


Рис. 2. Потенциал катализаторов (интегральный показатель, равный количеству октанотонн на 1 т сырья) нового поколения

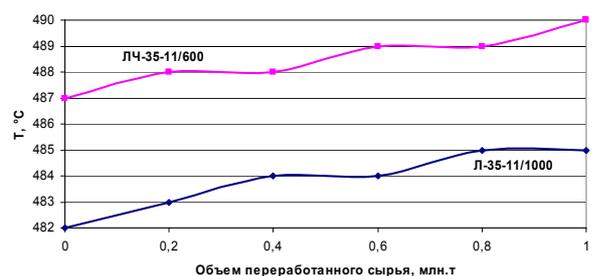


Рис. 3. Реализация потенциала катализатора серии РБ-33У, 44У при постоянстве состава сырья

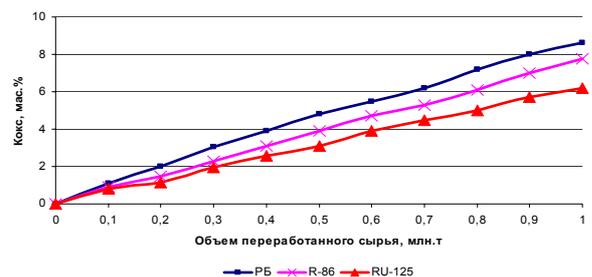


Рис. 4. Интенсивность накопления кокса на катализаторах различных марок в процессе эксплуатации при заданном октановом числе (ОЧ=96)

Естественно, что высокие температуры приводят к дезактивации катализатора с повышением коксообразования (рис. 4)

Активность катализатора ПР-71 изменяется в пределах от 0,97 до 0,87 при переработке 0,6 млн т сырья при колебательном характере ее изменения (рис. 5). Снижение нестационарности процесса на промышленной установке, работой на оптимальной активности позволит увеличить срок сырьевых циклов на 20...30 %.

Следует отметить, что каждый катализатор эффективен в определенном интервале технологических режимов по температуре и давлению, скорости подачи сырья и кратности циркуляции водород/углеводороды, а также содержанию хлора и воды, как астехиометрических компонентов. За пределами этого интервала эффективность снижается, что приводит к уменьшению глубины риформирования. Численные значения показателей технологического режима этого интервала изменяются в

течение рабочего цикла и общего срока службы катализатора. Кроме того, при эксплуатации бифункционального катализатора большое значение имеет поддержание сбалансированности кислотной и металлической активности, которая определяется технологическим режимом и степенью закоксовывания катализатора.

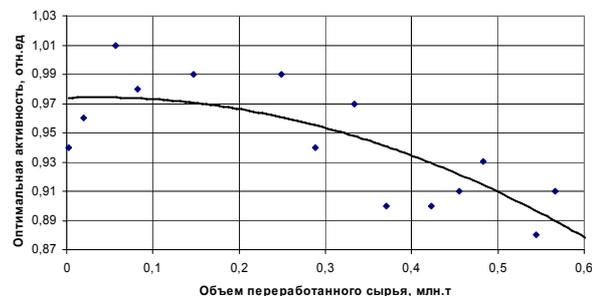


Рис. 5. Расчетные результаты активности катализатора ПР-71 на основе данных промышленной эксплуатации на ЛЧ-35-11/1000

В условиях влияния на процесс астехиометрических компонентов поддерживать работоспособность активных центров катализатора в оптимальных условиях (обратимое коксообразование) при различных объемных скоростях и часто меняющемся фракционным и химическим составом можно только с использованием нестационарной математической модели. В то же время остается открытым вопрос о применимости тех или иных методов поддержания активности катализатора и прогнозированию его поведения в условиях интенсивного закоксовывания (высокие температуры, низкое давление и низкое соотношение водород/углеводороды). Присутствие в катализаторе избыточного, не связанного с платиной рения в несбалансированных Pt-контактах, уменьшает стоимость катализатора и снижает коксообразование на его поверхности. Формирование активных центров при оксихлорировании, которое протекает через образование и распад промежуточных активированных комплексов, содержащих хлор, требует различного количества хлора и кислорода для сбалансированных и несбалансированных катализаторов.

Объем выпуска и качество продуктов НПЗ определяющим образом зависят от эффективности стадии каталитической переработки. По результатам наших многолетних исследований (табл. 4) можно сделать вывод о том, что катализаторы нового поколения (ПР-51М, ПР-71, RG-682, R-86, R-98, ТНК, RU-125) удовлетворяют требованиям современной нефтепереработки. При этом, использование высокоренивых катализаторов существенно повышают требования к условиям эксплуатации в течение рабочего цикла и регенерации.

Следует отметить, что наибольшей надежностью в эксплуатации обладают сбалансированные по Pt и Re катализаторы. В то время как высокоренивые Pt-контакты позволяют снизить коксообразование при условии поддержания величины оптимальной

активности, которая рассчитывается из условия равновесия скорости реакции коксообразования и гидрирования коксогенных структур с системным использованием моделирующей системы.

Таблица 4. Промышленные установки риформинга углеводородов бензиновой фракции (расчет на модели)

Установка	Катализатор	Дата загрузки	О.Ч, Ароматика	Расход сырья, м ³ /ч	Давление в реакторе, атм	Выход, мас. %	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹
ЛЧ-35-11/1000	RG-482, 582	1999	96..98	140..170	14	89	1,1
С-200, Petrofac	RG-582				22	85	
Л-35-6/300	RG-682	2005	95..97	60..65	16	80..82	1,1
Л-35-8/300	RG-682	2006	95..97	60..65	15	80..82	1,1
Л-35-11/1000	RG-682	2006	94..95	140..170	25	81..82	1,1
ЛГ-35-11/300	RG-682	2005	96,5	60..65	18	81..82	1,1
ЛЧ-35-11/600	RG-682	2005	96	100..120	25	81..82	1,1
ЛГ-35-8/300Б	ПР-50, 51	1998	41..45 Мас. %	60..65	14-15	86	1,6
ЛЧ-35-11/1000	ПР-71	2004	98	140	13,5	86	1,1
Л-35-8/300	RU-125	2007	97	60..65	25,3	84..86	1,1
ЛК-6У	Р-98	2007	95..96	140..170	23	86..88	1,1
Л-35-11/1000	РБ-33У, 44У	2005	95..96	140..170	20	86..88	1,1

Влияние сырья на величину оптимальной активности показано на рис. 6.

Расчетные результаты активности катализатора RU-125 на основе данных промышленной эксплуатации показали в очередной раз, что при расчете оптимальной активности даже на потенциально

сильном катализаторе можно обеспечить протекание процесса в стационарном режиме при использовании моделирующей системы.

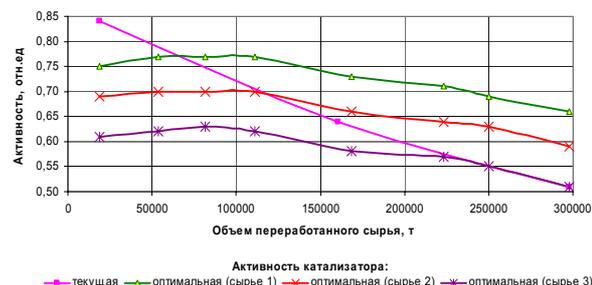


Рис. 6. Расчетные результаты активности катализатора RU-125 для различного сырья на основе данных промышленной эксплуатации

На основе научно-прикладных разработок выполнена количественная оценка кинетических параметров реакций превращения углеводородов бензинов на поверхности Pt-катализаторов, произведены исследования каталитических контактов с учетом специфических технологических особенностей производств и состава перерабатываемого сырья, а также разработана (свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2006611574 «Программа расчета кинетических параметров процесса риформинга бензинов на Pt-катализаторах») компьютерная моделирующая система, позволяющая выполнять прогноз и тестирование промышленных катализаторов риформинга бензинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Полубоярцев Д.С., Мельник Д.И. Прогнозирование технологических свойств Pt-катализаторов процесса риформинга с использованием интеллектуальной компьютерной системы // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 3. – С. 114–118.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С., Ивашкина Е.Н., Шарова Е.С. Системный анализ и тестирование пла-

тиносодержащих катализаторов в процессах превращения углеводородов бензиновой фракции // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2007. – № 7. – С. 30–34.

3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.

Поступила 17.04.2008 г.