

На правах рукописи



ЗАНИН ИГОРЬ КОНСТАНТИНОВИЧ

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ
РИФОРМИНГА, ДЕГИДРИРОВАНИЯ, ГИДРООЧИСТКИ В АППАРАТАХ
ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ КОНТУРОВ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном
учреждении высшего образования Национальном исследовательском
Томском политехническом университете

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Иванчина Эмилия Дмитриевна

Официальные оппоненты:

Бальчугов Алексей Валерьевич

доктор технических наук, профессор, Федеральное
государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Ангарский государственный технический университе»
(г. Ангарск), проректор по научной работе

Петров Роман Владимирович, кандидат технических
наук, Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт катализа им.
Г.М.Борескова СО РАН (г. Новосибирск), научный
сотрудник лаборатории катализаторов и носителей для
высокотемпературных процессов

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук (г. Томск)

Защита диссертации состоится «20» сентября 2016 г. в 14-00 на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 на базе ФГАОУ ВО Национального
исследовательского Томского политехнического университета по адресу:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО
Национального исследовательского Томского политехнического университета и на сайте
<http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>.

Автореферат разослан «01» июля 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.269.08
доктор технических наук, доцент

Ивашкина Е.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Эффективная эксплуатация современных катализаторов крупнотоннажных процессов каталитического риформинга и гидроочистки сопряжена с необходимостью решения двух оптимизационных задач. Первая сводится к необходимости поддержания высокого выхода продуктов при сохранении требуемого качества и минимизации затрат ресурсов. Вторая – к оптимизации длительности стадии окислительного горения кокса при сохранении высокой степени удаления кокса и эффективному формированию активных центров в составе каталитической системы.

Ранее на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета были разработаны математические модели процессов каталитического риформинга и гидроочистки дизельного топлива, основанные на учете физико-химических и кинетических закономерностей протекания химических превращений в реакционных аппаратах. Внедрение разработанных моделей в промышленное производство обеспечило возможность улучшения показателей эксплуатации катализаторов в цикле переработки сырья за счет ведения технологического режима при оптимальных технологических параметрах процесса.

В настоящее время актуальной и нерешенной задачей на стадии регенерации катализаторов является установление критериев для выполнения численной оценки эффективности технологических процессов формирования активных центров в составе каталитической системы, а также разработка математической модели, пригодной для расчета оптимальных технологических параметров данной стадии. Также актуальным вопросом на стадии удаления кокса в процессе окислительной регенерации является решение оптимизационной задачи сокращения длительности лимитирующей стадии. В связи с этим работа является актуальной.

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности 1.1404.2014 (2014–2015 г.), при поддержке гранта Президента

Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ
НШ-422.2014.8 (2014-2015 г.)

Объект исследования: промышленные аппараты контуров регенерации катализаторов каталитического риформинга бензинов, дегидрирования нормальных парафинов C_9-C_{14} , гидроочистки дизельных фракций.

Предмет исследования: физико-химические и термодинамические закономерности процессов регенерации катализаторов риформинга бензинов, дегидрирования нормальных парафинов C_9-C_{14} , гидроочистки дизельных фракций, аппараты для их реализации.

Степень разработанности темы

Исследования процессов каталитического риформинга бензинов, дегидрирования нормальных парафинов C_9-C_{14} , гидроочистки дизельных фракций ведутся научными коллективами ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва (В.М. Капустин, И.Е. Кузора и др.), ОАО «ВНИИ НП», г. Москва (В.А. Хавкин и др.), ИК СО РАН (А.С. Носков, и др.), ИППУ СО РАН (А.С. Белый и др.).

Важными являются исследования с целью разработки более эффективных катализаторов, режимов их эксплуатации и регенерации, а также исследования влияния технологических условий и конструкций аппаратов на выход и состав продукта в промышленных и лабораторных условиях. Недостаточно изученными являются термодинамические и кинетические закономерности процессов регенерации (оксихлорирование, сульфидирование).

Цель работы заключается в оптимизации процессов восстановления активности дезактивированных алюмоплатиновых катализаторов риформинга, дегидрирования парафинов и катализаторов гидроочистки в аппаратах циркуляционных контуров путем установления оптимальных условий ведения процесса и направления потоков в контуре с применением метода математического моделирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение факторов, влияющих на дезактивацию катализатора в течение его рабочего цикла.

2. Установление физико-химических закономерностей формирования активных центров на поверхности катализатора в процессе регенерации путем анализа экспериментальных данных процессов регенерации катализаторов.
3. Разработка математических описаний процессов горения кокса и оксихлорирования Pt-Re катализаторов риформинга; анализ (с использованием моделей) режимов регенерации катализаторов риформинга с выдачей практических рекомендаций по оптимизации технологического режима и технологической схемы.
4. Разработка варианта модернизации установки получения моноолефинов в части дооборудования технологическим контуром для осуществления окислительной регенерации и оксихлорирования катализаторов дегидрирования парафинов C_9-C_{14} . Проведение технико-экономической оценки модернизации существующей технологической схемы.
5. Определение термодинамических закономерностей процессов, протекающих при сульфидировании катализаторов гидроочистки дизельных фракций.

Научная новизна

1. Установлено, что процесс формирования активных Pt-центров катализаторов риформинга в аппаратах циркуляционного контура регенерации протекает через стадию превращения хлористого водорода в хлор (HCl/Cl_2) в процессе оксихлорирования. Данный параметр принят в качестве критерия для оценки эффективности стадии оксихлорирования. Минимально необходимое значение конверсии HCl/Cl_2 соответствует 25-30 %, которое в наибольшей степени зависит от температуры. Увеличение температуры на каждый 1 °C в реакционном аппарате в диапазоне температуры 480-520 °C увеличивает степень конверсии HCl/Cl_2 на 1,25 % при условии постоянства других параметров технологического режима (концентрация кислорода, влаги и расход хлорорганического вещества).
2. Установлено, что восстановление активности Pt-катализаторов дегидрирования нормальных парафинов C_9-C_{14} происходит в случае выполнения двух стадий регенерации, включающих удаление кокса в

процессе окислительной регенерации и оксихлорирования. Удаление кокса с поверхности катализатора происходит более, чем на 95 %. При этом селективность катализатора по моноолефинам в цикле переработки сырья после регенерации достигает целевого уровня 9,0 % мас.

3. Установлено, что константа равновесия реакций сульфидирования оксидов CoO , MoO_3 в процессе формирования каталитически активной сульфидной формы металлов в составе катализаторов гидроочистки имеет наибольшее значение ($K_p = 1,17$ и $1,93$ для CoO и MoO_3 , соответственно) в диапазоне температур 180-230 °С. При этом, оптимальным условием формирования каталитически активных центров на поверхности носителя в реакционном аппарате является двухстадийный процесс, включающий низко- и высокотемпературные стадии 180-230 °С и 350 °С. При условии подачи до 50 % сульфидирующего агента, определенного из условия термодинамического равновесия реакции образования сульфидов металлов (17,0 % мас. для рассматриваемого катализатора гидроочистки) в период низкотемпературной стадии сульфидирования.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении термодинамических условий процессов восстановления активности дезактивированных алюмоплатиновых катализаторов риформинга, дегидрирования парафинов и катализаторов гидроочистки; определении оптимальных технологических условий ведения процесса с применением метода математического моделирования и оптимизации аппаратного оформления контура регенерации.

Практическая значимость работы

Разработаны математические модели процессов окислительной регенерации и оксихлорирования. Внедрение моделей на производстве обеспечило возможность обработки экспериментальных данных с действующих установок каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000 и выдачи практически значимых рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима процесса оксихлорирования (температура, влажность, концентрация кислорода в зоне

реакции, расход хлорирующего агента) для обеспечения оптимального уровня (25-30 %) конверсии HCl/Cl_2 .

Разработан вариант модернизация реакторного блока установки получения олефинов дооборудованием контура для осуществления окислительной регенерации и оксихлорирования катализатора, который обеспечивает повышение ресурса работы катализатора дегидрирования на 30 %, что позволяет увеличить выработку по целевому продукту и получить дополнительную прибыль. При этом определены конструкционные параметры аппаратов.

Разработана технологическая схема для дозированной параллельной подачи воздуха на вход в каждый реактор в процессе окислительной регенерации с целью сокращения длительности данного лимитирующего процесса. Результаты работы подтверждены данными практической реализации параллельной схемы подачи воздуха на вход в первый и третий реакторы каталитического риформинга на установке ЛЧ-35-11/1000. При этом общая продолжительность окислительной регенерации была сокращена со 120 часов до 90 часов.

Методология и методы диссертационного исследования

Исследования выполнены с использованием стратегии системного анализа и метода математического моделирования для изучения сложного многостадийного химико-технологического процесса регенерации, включающего стадии окислительной регенерации, оксихлорирования, сульфидирования и определением связей между ними: молекулярный уровень (механизм формирования активных центров на поверхности катализатора), физико-химический процесс в аппарате, взаимосвязь процессов и аппаратов химико-технологической системы.

Положения, выносимые на защиту

1. Положение о формировании активных Pt-центров катализаторов риформинга и дегидрирования парафинов $\text{C}_9\text{-C}_{14}$ в процессе оксихлорирования при условии обеспечения минимально необходимой степени конверсии хлористого водорода в хлор на уровне не менее 25-30 % в реакционных аппаратах циркуляционных контуров.

2. Положение о критерии эффективного формирования каталитически активной сульфидной формы металлов в составе катализаторов процесса гидроочистки на этапе сульфидирования.
3. Положение о сокращении длительности лимитирующей стадии окислительной регенерации при параллельном дозированном направлении воздуха в реакторы риформинга и гидроочистки на стадии удаления кокса в процессе окислительной регенерации катализаторов риформинга и гидроочистки.

Личный вклад состоит в определении термодинамических параметров реакций процессов регенерации катализаторов. Разработаны математические модели процессов окислительной регенерации и оксихлорирования и на их основе программы для оптимизации промышленных процессов регенерации катализаторов. На моделях выполнена обработка экспериментальных данных с действующих установок каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000 и гидроочистки дизельного топлива ЛГ-24/7 (только стадия окислительной регенерации) и выданы практически значимые рекомендации по оптимизации параметров технологического режима процессов отдельных стадий регенерации и повышению эффективности технологической схемы. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Заниным И.К. или при его непосредственном участии.

Апробация работы Результаты исследований, проведенных в рамках написания диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровней: на Всерос. научно-практ. конференции, посвященной 75-летию со дня рождения засл. деятеля науки РФ, проф. А.В. Кравцова «Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья г. Томск, 1-3 Октября 2013; 2-ом Росс. конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ», г. Самара, 2-5 Октября 2014; 10-ом Петербургском Международном Форум ТЭК – г. С. Петербург, 24-26 марта 2010; «Нефтепереработка – 2010»: Международная научно-практическая конференция – г. Уфа, 25-28 мая 2010; «Переработка

углеводородного сырья: г. Самара, 22-25 октября; на 9-ом Петербургском международном Форуме ТЭК – г. С. Петербург, 25-27 марта 2009; на IX Всерос. научно-практ. конференции «Химия и химическая технология в XXI веке: - г. Томск, ТПУ, 14-16 мая 2008.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 10 статей в журналах из списка ВАК, получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 166 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков, 22 таблицы, библиография включает 146 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены результаты научно-технических достижений, выделены существующие актуальные нерешенные задачи в области оптимизации процессов регенерации катализаторов риформинга бензинов, дегидрирования парафинов и гидроочистки дизельных фракций нефти. Выполнен аналитический обзор причин дезактивации каталитических систем в процессе их эксплуатации. Детально проанализированы вопросы, связанные с механизмами формирования кокса. Обоснована актуальность задачи определения критериев численной оценки эффективности технологических процессов формирования активных центров в составе катализаторов риформинга и гидроочистки.

Аналитический обзор подытожен выводом о том, что оптимальное сочетание технологического режима и технологической схемы контура регенерации обеспечивает эффективное формирование активной поверхности катализатора. В конечном счете это дает наиболее эффективное использование катализатора за

счет продления как межрегенерационного периода, так и общего срока службы катализатора.

Во второй главе изложены характеристики объектов исследования, описана методология и методы диссертационного исследования. Для промышленного проведения процессов каталитического риформинга и дегидрирования парафинов применяют катализаторы, содержащие в своем составе Pt в качестве активного металла с добавками одного или более модифицирующих элементов, нанесенных на основу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катализаторы процесса гидроочистки состоят из активного компонента, нанесенного на носитель - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Гидрирующими компонентами являются кобальт, никель и молибден. Активный компонент Co(Ni)-Mo катализаторов гидроочистки представляет собой гексагональные пакеты MoS_2 , в боковых гранях которых локализованы атомы кобальта или никеля, эти частицы формируют каталитически активную Co(Ni)-Mo-S фазу.

Образующийся на катализаторах кокс неоднороден по своему составу. По результатам термогравиметрического анализа образцов закоксованного катализатора, при горении кокса выделены два температурных максимума. Первый соответствует горению аморфного кокса, обогащенного водородом, второй – горению трудногорючей составляющей кокса, состоящей из высококонденсированных псевдографитовых структур. Соотношение этих составляющих кокса определяет режим проведения окислительной регенерации катализатора. Процессы регенерации позволяют восстанавливать активность, селективность и стабильность катализаторов за счет удаления кокса с его поверхности и формирования каталитически активных центров.

В основу методологии работы положена стратегия системного анализа для изучения многостадийного химико-технологического процесса, включающего стадии окислительной регенерации, оксихлорирования, сульфидирования.

Третья глава посвящена решению задачи оптимизации стадий горения кокса и оксихлорирования в процессе регенерации Pt-катализаторов риформинга. Разработана методика для расчета структуры и состава кокса, основанная на хроматографическом анализе газов регенерации. Методика позволяет в динамике

рассчитывать состав кокса на катализаторе по мольному отношению С/Н и массу удаляемого кокса (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты расчета выжига кокса в регенерациях 2001-2010 гг. на установке каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000

Показатели	2001г.	2002г.	2003г.	2005г.	2006г.	2008г.	2009г.	2010г.
Масса кокса, кг	11686	12201	9101	13577	8568	7734	6720	7676
С/Н (мольн.)	1,14	1,74	1,86	1,71	1,43	2,00	2,00	2,00
Общее время горения кокса, ч	170	168	150	122	165	120	120	90

В работе доказана необходимость организации схемы параллельной подачи воздуха на регенерацию с реализацией одновременного горения кокса во всех реакторах. Разработана технологическая схема для дозированной параллельной подачи воздуха на вход в каждый реактор в процессе окислительной регенерации с целью сокращения длительности лимитирующей стадии процесса регенерации (Рисунок 1).

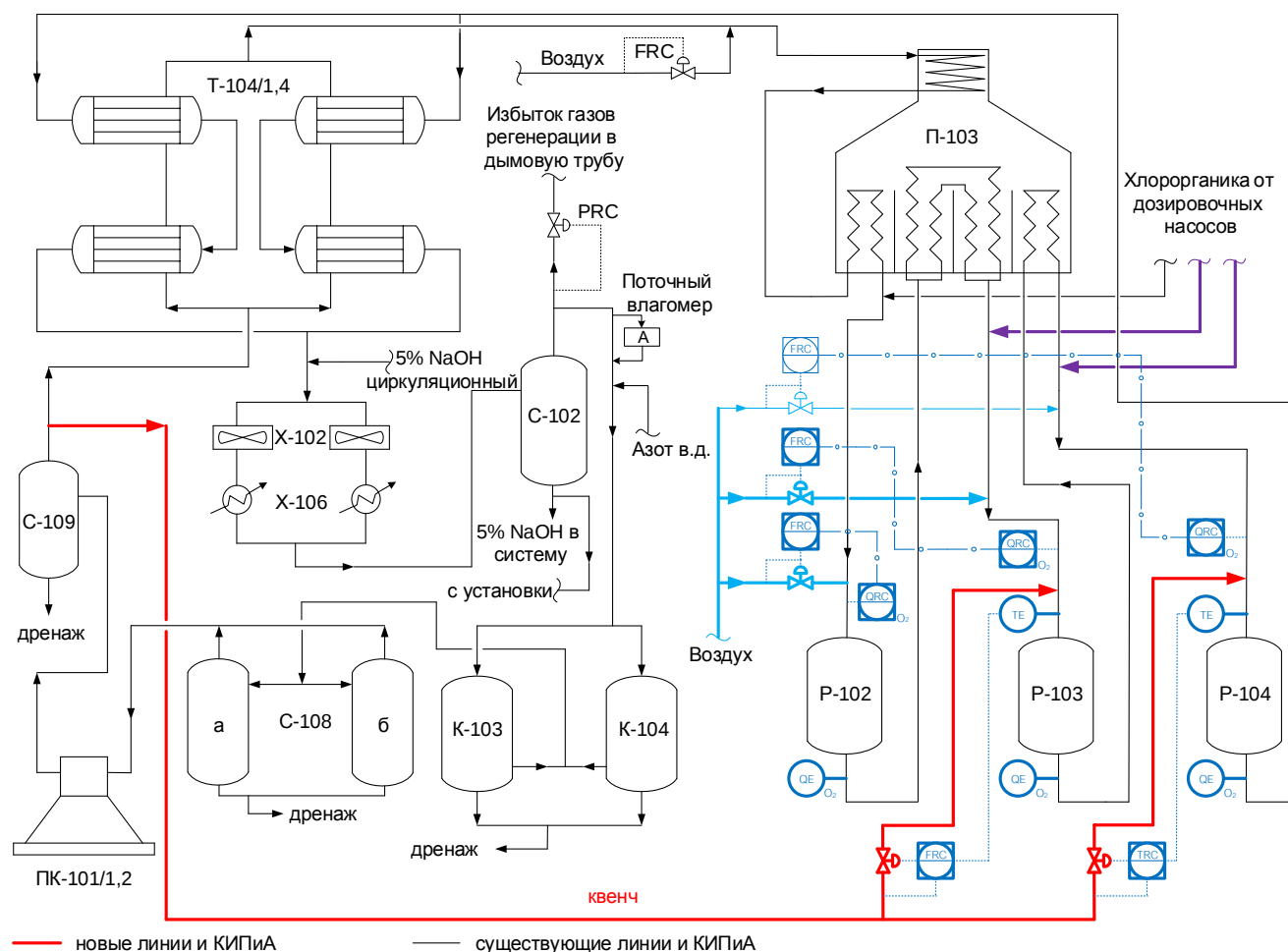


Рисунок 1 – Схема оптимизированного контура регенерации катализатора.

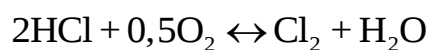
Эффективность такой схемы подтверждена данными практической реализации параллельной схемы подачи воздуха на вход в первый и третий реакторы каталитического риформинга на установке ЛЧ-35-11/1000. При этом общая продолжительность окислительной регенерации была сокращена со 120 часов до 90 часов (Таблица 1).

Оптимизационные решения в объеме изменения контура регенерации заключаются в дополнении схемы линией контролируемой подачи холодного потока газа (квенча) на вход в реакторы Р-103, Р-104, в повышении уровня автоматизации процесса за счет реализации дополнительных автоматических каскадных контуров регулирования расхода воздуха и температуры на входе в реакторы. Указанные технические решения направлены на обеспечение дозированной подачи необходимого количества воздуха на вход в каждый реактор; сведение к минимуму риска «проскока» кислорода из предыдущего реактора в последующий и развитие неконтролируемого горения кокса.

Ключевым этапом процесса регенерации является стадия оксихлорирования, выполняемая после выжига кокса, на которой происходит формирование активных металлических центров за счет диспергирования платины. Дисперсность определяется скоростью образования оксидов платины, которая зависит от температуры, влажности, концентрации кислорода и хлора в окислительной среде. Снижение концентрации хлора в реакционной зоне приводит к снижению конверсии хлористого водорода в хлор и нарушению режима редиспергирования платины. При недостаточном содержании хлора остаются несвязанными высокодисперсные Pt^S -центры, неактивные в реакциях дегидрирования-гидрирования, что является причиной снижения способности катализатора к саморегенерации при его эксплуатации в цикле переработки сырья. В результате наблюдается значительный сдвиг равновесия реакций гидрирования-дегидрирования коксовых отложений по поверхности Pt-контакта в сторону первых, что обуславливает повышенную скорость дезактивации катализатора. Таким образом оптимизационная задача на стадии

оксихлорирования сводится к разработке методики количественной оценки процесса оксихлорирования.

Для этой цели была разработана методика и реализующая ее программа. С помощью программного комплекса выполнен расчет стадии оксихлорирования по экспериментальным данным с действующих установок каталитического риформинга. Было установлено численное значение критерия оптимальности процесса оксихлорирования – степень превращения хлористого водорода в хлор на уровне 25%. Конверсия хлороводорода в хлор оценивалась исходя из термодинамического равновесия реакции:



Константа равновесия данной реакции выражается через значения парциального давления компонентов. Влажность системы определялась по давлению и температуре в сепараторе, а по влажности – мольное отношение воды и хлороводорода (m). Доля паров воды в циркулирующем воздухе определялась по давлению в сепараторе. Константа равновесия при $T = 500^\circ\text{C}$ равна 0,2897. Конверсия хлористого водорода рассчитывалась через парциальные давления реагентов:

$$x = \frac{(2KpP_{\text{O}_2}^{0,5} + 0,5m) + \sqrt{(2KpP_{\text{O}_2}^{0,5} + 0,5m) - 4(KpP_{\text{O}_2}^{0,5} - 0,25)KpP_{\text{O}_2}^{0,5}}}{2(KpP_{\text{O}_2}^{0,5} - 0,25)}, \quad x = \frac{2P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{HCl(исходн)}}}$$

Практическими подтверждениями теоретического вывода о корректности оценки эффективности процесса оксихлорирования по величине конверсии HCl/Cl_2 являются результаты исследования стадий оксихлорирования в регенерациях 2008 и 2009 гг. на установке Л-35-11/450к Комсомольского НПЗ (Рисунки 2, 3, 4). Отклонение фактического режима оксихлорирования в 2008 (Рисунок 2) году от оптимального (рассчитанного по модели оксихлорирования Рисунок 4) привело к неэффективному формированию ультрадисперсной структуры активной фазы катализатора. В результате интенсивность коксообразования в сырьевом цикле после регенерации 2008 года была существенно выше, чем после повторной регенерации в 2009 году

(использовалась модель оксихлорирования), Рисунок 5. Фактический режим оксихлорирования в 2009 году был близок к оптимальному Рисунок 3 и 4, соответственно. Причиной неудовлетворительной эффективности оксихлорирования в 2008 году стала низкая конверсия хлористого водорода в хлор, в результате отсутствия учета колебания содержания кислорода в циркулирующем газе и адекватной корректировки подачи хлорорганического вещества.

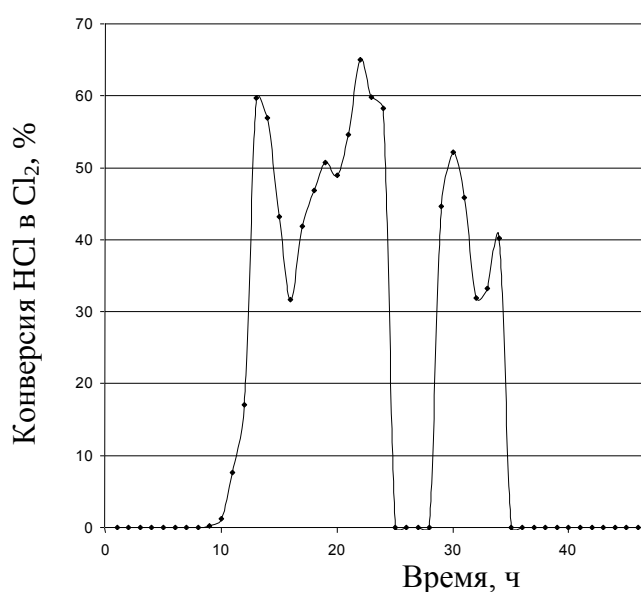


Рисунок 2 – Конверсия HCl/Cl₂ в процессе оксихлорирования в 2008

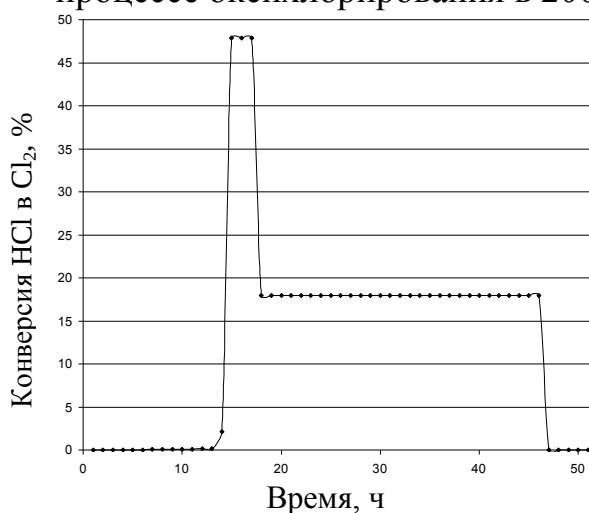


Рисунок 4 – Оптимальная конверсия HCl/Cl₂ в процессе оксихлорирования катализатора на установке Л-35-11/450к

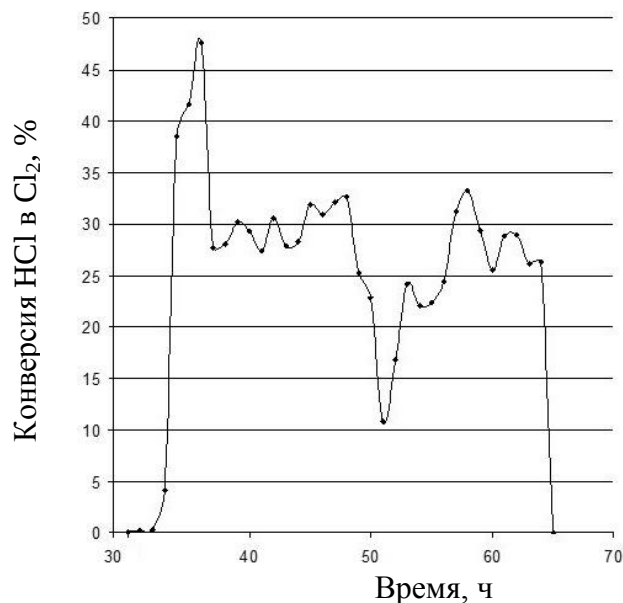


Рисунок 3 – Конверсия HCl/Cl₂ в процессе оксихлорирования в 2009



Рисунок 5 - Накопления кокса на катализаторе в 5-м, 6-м сырьевых циклах после регенераций 2008 и 2009 гг., соответственно

Установлено, что эффективность стадии оксихлорирования определяющим образом влияет на начальную активность контакта

после регенерации и длительность сырьевого цикла при условии эксплуатации катализатора в сырьевом цикле в регламентированных условиях.

Установлено, что конверсии HCl/Cl_2 на стадии оксихлорирования влияет на объем переработанного сырья в сырьевом цикле после регенерации (Рисунок 6). Наибольшей длительностью обладают сырьевые циклы после регенераций 2003, 2006, 2008 и 2010 гг., объем переработанного сырья - более 1000 тыс. т. Для указанных регенерационных периодов в процессе оксихлорирования характерно, что степень превращения находилась в диапазоне 22 – 25 %. Это позволило увеличить срок сырьевого цикла более чем на 1 год.

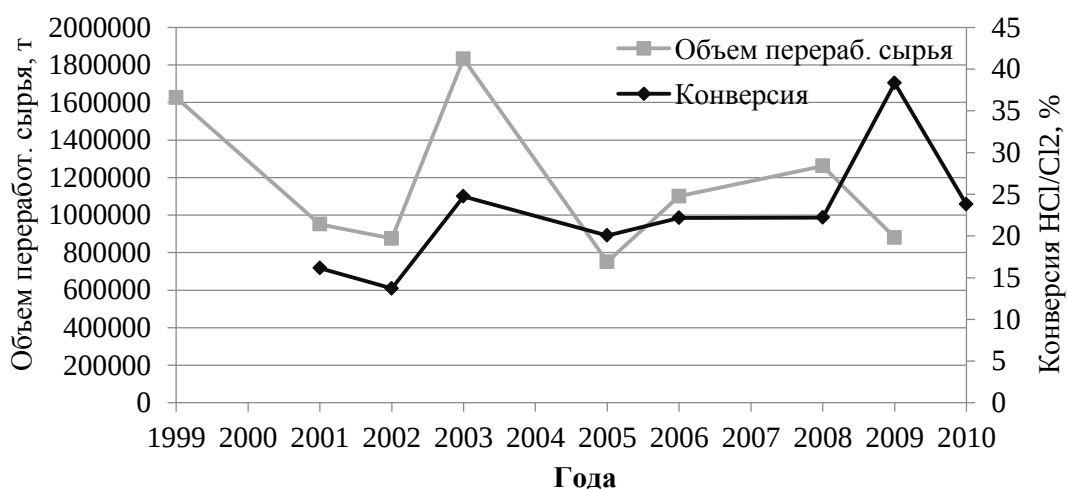


Рисунок 6 – Конверсия HCl/Cl_2 в регенерациях и объем переработанного сырья на установке ЛЧ-35-11/1000 за период 2001-2010 гг.

В четвертой главе рассмотрены вопросы повышения эффективности эксплуатации установки производства моноолефинов за счет модернизации блока дегидрирования парафиновых углеводородов дооборудованием контуром регенерации Pt-катализатора. Термогравиметрический анализ образцов дезактивированных катализаторов дегидрирования парафинов $\text{C}_9\text{-C}_{14}$ (Рисунок 7) на приборе SDT Q600, эксплуатировавшихся на установке в разное время, показал, что на всех катализаторах преобладают отложения кокса аморфного типа, о чем свидетельствуют пики тепловых эффектов в интервале температур 510-540 °С.

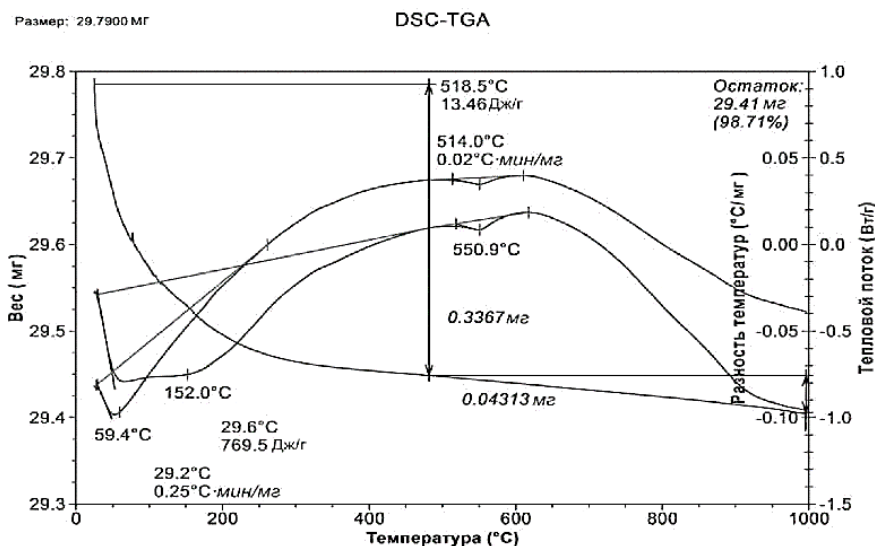
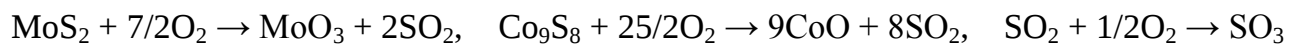


Рисунок 7 – Результат термогравиметрического анализа Pt- катализатора дегидрирования

катализаторов в цикле переработки сырья свидетельствуют о том, что регенерация катализатора позволяет увеличивать ресурс Pt-катализатора дегидрирования на 30 % при условии выполнения стадии оксихлорирования и обеспечения оптимальной степени конверсии HCl/Cl_2 на уровне не менее 25 %.

Проектной схемой установки дегидрирования парафинов не предусмотрена возможность проведения регенерации Pt-катализатора. Автором в работе предложен вариант модернизации существующей технологической схемы установки в части дооборудования контуром регенерации катализатора.

В пятой главе выполнено исследование критериев оптимальности процесса регенерации катализаторов гидроочистки. На стадии удаления кокса помимо целевых реакций горения ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) протекают реакции окисления сульфидов металлов и окисления диоксида серы:



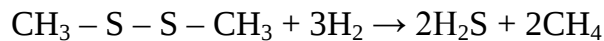
Установлено, что определяющей стадией в ходе процесса восстановления активности катализаторов является стадия сульфидирования катализатора. В данном процессе происходит формирование активной формы катализатора (переход металлов из оксидной формы в сульфидную), и от эффективности проведения данной стадии во многом зависит активность катализатора и продолжительность его работы в сырьевом цикле после регенерации.

Экспериментальные данные с действующей установки дегидрирования по селективности (концентрация моноолефинов не менее 9,0 % мас.) и стабильности работы регенерированных

Принцип сульфидирования катализатора заключается в превращении неактивных оксидов металлов в активную форму сульфидов металлов при взаимодействии с сероводородом по реакциям (1), (2):



Сероводород образуется в результате разложения сульфидирующего агента диметилдисульфида (ДМДС) в присутствии водорода. ДМДС подается на прием сырьевого насоса и далее вместе с сырьем в реактор:



Разработанная методика расчёта стадии сульфидирования катализатора гидроочистки дизельных фракций основана на термодинамическом расчёте равновесия процесса. Концентрации всех компонентов реагирующей смеси связаны между собой стехиометрическими уравнениями и определяются через исходный состав и степень превращения сероводорода.

Результаты расчёта констант равновесия в температурном диапазоне 180-350 °С приведены в Таблице 2.

Таблица 2 - Расчетные значения констант равновесия реакций (1) и (2)

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta G_1, \text{кДж/моль}$	K_{p1}	$\Delta G_2, \text{кДж/моль}$	K_{p2}
180	-500,09	1,1756	-760,052	1,9610
220	-502,93	1,1716	-738,948	1,9370
250	-505,06	1,1686	-723,12	1,9190
300	-508,61	1,1636	-696,74	1,8890
330	-510,74	1,1606	-680,912	1,8710
350	-512,16	1,1586	-670,36	1,8590

Равновесные степени превращения определялись из уравнений (3):

$$K_{p1} = \frac{(3/2x_1C_{\text{H}_2\text{S}}^0 + 9/8x_2C_{\text{H}_2\text{S}}^0)^3}{(C_{\text{H}_2\text{S}}^0 - C_{\text{H}_2\text{S}}^0(x_1+x_2))^2(C_{\text{H}_2}^0 - 0,5x_1C_{\text{H}_2\text{S}}^0 + 1/8x_2C_{\text{H}_2\text{S}}^0)}$$

$$K_{p2} = \frac{(3/2x_1C_{\text{H}_2\text{S}}^0 + 9/8x_2C_{\text{H}_2\text{S}}^0)^9}{(C_{\text{H}_2\text{S}}^0 - C_{\text{H}_2\text{S}}^0(x_1+x_2))^8(C_{\text{H}_2}^0 - 0,5x_1C_{\text{H}_2\text{S}}^0 + 1/8x_2C_{\text{H}_2\text{S}}^0)}$$
(3)

где K_{p1} , K_{p2} - константы равновесия химических реакций (1), (2) соответственно;

x_1 , x_2 - степень превращения H_2S в уравнениях (1), (2) соответственно.

Затем рассчитывались равновесные концентрации всех компонентов. Установлено, что (Таблица 2) с увеличением температуры общая степень

превращения H_2S снижается, так как обе реакции экзотермические. Максимальная конверсия сероводорода (до 98,7 %) достигается при температуре 180 °С. Зависимость равновесной степени превращения газообразного сероводорода от температуры представлена на Рисунке 8.

Установлено, что для эффективного формирования каталитически активной сульфидной фазы металлов на поверхности регенерированного катализатора стадию сульфидирования необходимо проводить в два этапа при различных температурных режимах: I этап – 180-230 °С; II этап – 350 °С (Рисунок 9). Изменение степени превращения сероводорода при условии постоянной подачи сульфидирующего агента в случае двухстадийного проведения сульфидирования представлено на Рисунке 10.

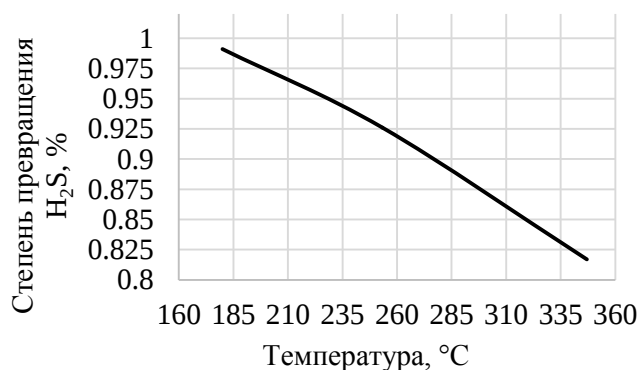


Рисунок 8 – Влияние температуры на равновесную степень превращения сероводорода.

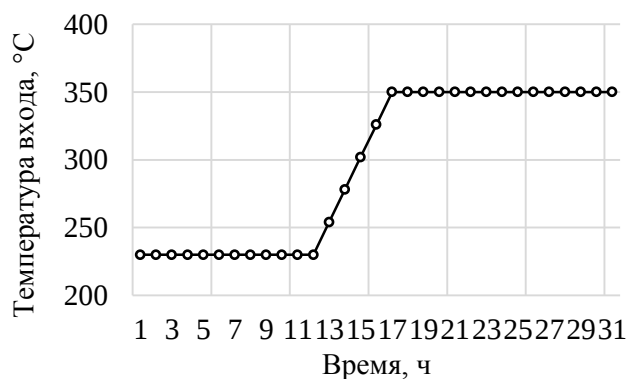


Рисунок 9 – Оптимальный температурный режим стадии сульфидирования.

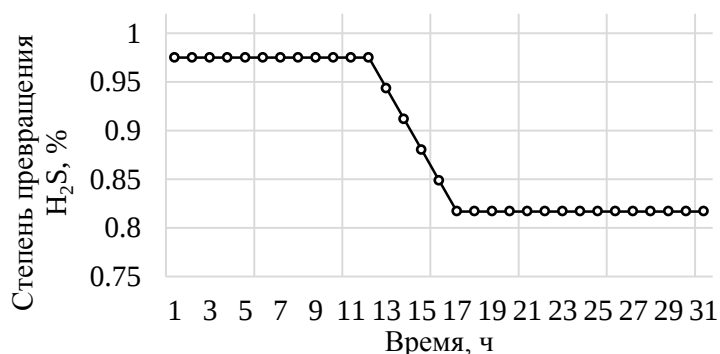


Рисунок 10 – Динамика степени превращения сероводорода, при постоянной подаче сульфидирующего агента.

В работе показано, что для снижения температуры начала реакций сульфидирования со 180-200 °С до 160 °С целесообразно применение в качестве

Установлено, что подача сульфидирующего агента должна осуществляться в количестве до 50-60 % от расчетного в соответствии со стехиометрией реакций сульфидирования CoO и MoO_3 в период стадии 180-230 °С.

сульфидирующего агента третбутилполисульфида (ТБПС) вместо диметилдисульфида (ДМДС). Понижение температуры до 160 °С, с одной стороны, обеспечит высокую конверсию сероводорода до уровня 99,0 %, с другой стороны, будет сведен к минимуму риск необратимого восстановления оксидной формы металлов катализатора до каталитически неактивной металлической формы, который до момента подачи сырья и начала сульфидирования находится в восстановительной среде водородсодержащего газа.

В заключении изложены итоги выполненного исследования, выводы и практическая значимость полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Критерием оптимальности процесса формирования каталитически активных тонкодисперсных Pt-центров катализаторов риформинга и дегидрирования следует считать степень превращения HCl/Cl_2 . Минимально необходимое значение конверсии HCl/Cl_2 соответствует 25-30 %. Конверсия HCl/Cl_2 чувствительна к изменениям температуры, содержанию влаги и концентрации кислорода в зоне реакции. Увеличение температуры на каждый 1 °С в реакционном аппарате в диапазоне температуры 480-520 °С увеличивает степень конверсии HCl/Cl_2 на 1,25 %; с увеличением влажности циркулирующих газов регенерации в диапазоне 10-50 ppm на каждый на 1 ppm степень превращения снижается на 0,52 %; увеличение концентрации кислорода в зоне реакции на каждый 1,0 % об. ведет к увеличению степени конверсии на 0,57 %. При поддержании оптимального значения степени превращения в ходе процесса возможное увеличение срока службы Pt-катализаторов дегидрирования достигает 30 %.

2. Константы равновесия реакций сульфидирования оксидов CoO , MoO_3 в процессе формирования каталитически активной сульфидной формы металлов в составе катализаторов гидроочистки имеет наибольшее значение ($K_p = 1,17$ и $1,93$ соответственно для CoO и MoO_3) в диапазоне температур 180-230 °С. При этом оптимальным условием формирования каталитически активных центров на поверхности носителя в реакционном аппарате является двухстадийный процесс,

включающий низко- и высокотемпературные стадии 180-230 °С и 350 °С с подачей до 50 % сульфидирующего агента, определенного из условия термодинамического равновесия реакции образования сульфидов металлов (17,0 % мас. для рассматриваемого катализатора гидроочистки) в период низкотемпературной стадии.

3. Модель для расчета процесса окислительной регенерации обеспечивает возможность в динамике рассчитывать массу и состав (отношение С/Н мольное) удаляемого кокса в процессе газовой регенерации катализаторов. Погрешность результатов расчета не превышает 8,0 %. При внедрении на производстве программно-реализованная математическая модель является инструментом для технологического персонала при регулировании температуры и расхода воздуха на входе в реакторы в процессе ведения режима окислительной регенерации катализатора.

4. Модель стадии оксихлорирования обеспечивает возможность подбора оптимальных технологических параметров (температуры, концентрации кислорода, подачи хлорорганического агента) для обеспечения степени конверсии HCl/Cl_2 на уровне не ниже 25-30 %. При данном уровне конверсии обеспечиваются оптимальные условия для формирования тонкодисперсной структуры Pt-центров на поверхности носителя, а, следовательно, происходит эффективное восстановление металлической активности катализатора.

5. Параллельное дозированное направление воздуха в реакторы каталитического риформинга и гидроочистки на стадии горения кокса позволяет сократить длительность лимитирующей стадии всего процесса регенерации более чем на 25 % за счет реализации схемы одновременного горения кокса во всех реакторах. Длительность стадии горения кокса на установке каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000 была уменьшена со 120 часов до 90 часов за счет реализации схемы одновременного горения кокса в первой и третьей ступенях реакторного блока.

6. Восстановление активности ранее нерегенерируемых Pt-катализаторов дегидрирования на установке производства моноолефинов достигается в процессе

газовоздушной регенерации, включающей обязательное выполнение как стадии окислительной регенерации, так и стадии оксихлорирования. При этом ресурс эксплуатации каталитической системы (до замены) увеличивается в среднем на 25-30 %. Концентрация моноолефинов в цикле переработки сырья после регенерации достигает целевого уровня 9,0 % мас. при нормальных технологических параметрах его эксплуатации ($T = 465-495\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,2\text{ МПа}$, объемная скорость подачи сырья = 24 ч^{-1}).

7. Аппаратно-технологический расчет печи для нагрева газа регенерации позволил разработать вариант модернизации технологической схемы блока дегидрирования в части дооборудования контуром регенерации Pt-катализатора. При этом для минимизации затрат на модернизацию предложены технологические решения, позволяющие задействовать существующее компрессорное оборудование установки гидродепарафинизации.

8. Модернизация технологической схемы установки производства моноолефинов в части дооборудования контуром регенерации обеспечит возможность дополнительного производства до 37,507 тыс. т товарного ЛАБ, при этом увеличение чистой прибыли с учетом увеличения срока службы катализатора до 225 суток (на 25 %) составит 381,798 млн. руб.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. **Занин, И.К.** Повышение эффективности стадии оксихлорирования Pt-Re-катализаторов риформинга методом математического моделирования / И.К. Занин, В.В. Мелехин, К.В. Молотов, А.В. Кравцов и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2009. – № 12 – с. 10-14.
2. **Занин, И.К.** Моделирование процесса регенерации Pt-катализаторов риформинга бензинов и дегидрирования высших парафинов / И.К. Занин, С.Ю. Иванов, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2011 – Т. 319 – №. 3 – С. 96-99.

3. **Занин, И.К.** Оптимизация подачи хлороводорода в реакторы риформинга на основе учета коксонакопления на катализаторе / И.К. Занин, С.А. Фалеев, Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2013 – Т. 322 – №. 3. – С. 35-37.
4. **Занин, И.К.** Термодинамический анализ процесса гидроочистки топлива / И.К. Занин, Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, Ю.И. Афанасьева, // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013 – №. 4. – С. 10-16
5. **Занин, И.К.** Кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракции нефти / И.К. Занин, Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, Ю.И. Ландль, А.А. Татаурщиков // Известия Томск. политехн. ун-та. – 2013. – Т. 322. – №. 3. – С. 83-86.
6. **Занин, И.К.** Исследование активности промышленных катализаторов процесса гидроочистки дизельного топлива на математической модели / И.К. Занин, Н.И. Кривцова (Погадаева), Э.Д. Иванчина, А.А. Татаурщиков // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – №. 11. – С. 81-83.
7. **Занин, И.К.** Оптимизация подачи хлороводорода в реакторы риформинга на основе учета коксонакопления на катализаторе / И.К. Занин, С.А. Фалеев, Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова, В.И. Продан // Известия Томского политехнического университета. – 2013 – Т. 322 – №. 3. – С. 35-37.
8. **Занин, И.К.** Оптимизация процесса регенерации катализатора гидроочистки дизельной фракции / И.К. Занин, Э.Д. Иванчина, В.А. Чузлов, Н.В. Чеканцев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015 – №. 6. – С. 13-18.

Другие публикации

9. **Занин, И.К.** Повышение эффективности стадии оксихлорирования катализаторов риформинга методом математического моделирования / И.К. Занин, Е.С. Шарова, Э.Д. Иванчина // Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья: материалы Всерос. научно-практ. конференции, посвященной 75-летию со дня рождения

засл. деятеля науки РФ, проф. А.В. Кравцова, г. Томск, 1-3 Октября 2013. – г. Томск: Изд-во ТПУ, 2013 – С. 76-79

10. **Занин, И.К.** Повышение эффективности стадии оксихлорирования катализаторов риформинга методом математического моделирования / И.К. Занин, Н.В. Чеканцев, С.Ю. Иванов // Труды 10-го Петербургского Межд. Форума ТЭК – 24-26 марта 2010. – г. С. Петербург: ХИМИЗДАТ, 2010. – с. 68-72.
11. **Занин, И.К.** Совершенствование процесса оксихлорирования Pt-Re-катализаторов риформинга методом математического моделирования / И.К. Занин, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, В.В. Мелехин, К.В. Молотов // Переработка углеводородного сырья: тез. доклада – Самарский. гос. техн. ун-т, 2009. – с. 104-105.
12. **Занин, И.К.** Повышение эффективности процесса окислительной регенерации катализаторов риформинга на установке ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ» методом математического моделирования // 9-ый Петербургский Межд. Форум ТЭК – г. Санкт-Петербург, 25-27 марта 2009. – с. 93-99.
13. **Занин, И.К.** Оптимизация процесса регенерации катализаторов риформинга на стадии оксихлорирования методом математического моделирования //Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов – г. Томск, ТПУ, 14-16 мая 2008. – Томск: Изд. ТПУ, 2008. – с. 210 (54505148).