

УДК 665.64.097.38

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ

С.Ю. Иванов, И.К. Занин*, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет

*ООО «КИНЕФ», г. Кириши, Ленинградская область

E-mail: JDbottle@gmail.com

Рассмотрены вопросы моделирования процесса регенерации платиновых катализаторов на основе экспериментальных данных с действующих установок. Показана адекватность математической модели экспериментальным данным, полученным методом дериватографического анализа. Выполненные расчеты показали возможность расчета процессов регенерации катализаторов риформинга бензинов и дегидрирования высших парафинов.

Ключевые слова:

Регенерация, кокс, математическое моделирование, платиновый катализатор, активность.

Key words:

Regeneration, coke, mathematical modeling, platinum catalyst, activity.

Введение

Большинство процессов нефтеперерабатывающей промышленности являются каталитическими. Широкое применения среди них находят платиновые катализаторы в виду их высокой активности в реакциях гидрирования и дегидрирования углеводородов [1]. Поэтому они используются в промышленных процессах каталитического риформинга, гидрирования, изомеризации, дегидрирования.

Основной причиной дезактивации катализаторов является закоксовывание и блокировка активных центров коксогенными структурами (КГС).

Наиболее распространенным способом восстановления активности является регенерация катализаторов в три стадии — выжиг кокса, оксихлорирование, осернение. Две последние стадии необходимы для восстановления дисперсного состояния и стабилизации активных центров контакта [2].

По своей структуре кокс, отлагающийся на поверхности катализатора, может быть аморфным или графитизированным в зависимости от соотношения С/Н в его составе. Знание структуры образующегося кокса позволяет подбирать оптимальные условия регенерации катализатора. Если соотношение С/Н велико (1,5...2) и кокс по структуре графитизированный, то его выжиг необходимо проводить при достаточно высоких температурах (около 800...900 °С) с целью достижения максимальной степени восстановления активной поверхности. Вместе с тем, поддержание таких температурных режимов приводит к спеканию нанодисперсных частиц активного металла и необратимой дезактивации Pt-контакта. Аморфный кокс (С/Н=0,2...1) удаляется при температурах 500...550 °С, что сохраняет структуру катализатора. Таким образом, контроль процесса регенерации и проведение его в оптимальных условиях позволят наилучшим образом восстановить активную поверхность катализатора и продлить общий срок его службы. Это особенно актуально для процессов нефтепера-

ботки и нефтехимии, использующих катализаторы на основе благородных металлов, имеющих высокую стоимость.

Цель работы

В ходе работы необходимо было провести анализ режимов процесса регенерации на основании экспериментальных данных и определить структуру образовавшегося на катализаторе кокса с использованием компьютерной моделирующей системы «Регенерация» с целью разработки рекомендаций о целесообразности проведения регенерации данного катализатора в дальнейшем.

Для решения подобных задач наиболее эффективно может быть использована математическая модель процесса регенерации, включающая описание физико-химических явлений, происходящих на каждой из стадий [3].

Нами была разработана компьютерная моделирующая система «Регенерация», позволяющая рассчитывать показатели стадий выжиг кокса, оксихлорирования и осернения катализаторов нефтепереработки.

Для стадии выжиг проводится определение перепада температур в реакторе, это позволяет оценить динамику горения кокса. Чем выше перепад температур, тем интенсивнее идет горение, т.к. выделяется большее количество тепла. Также проводится расчет содержания кокса и соотношения С/Н в его структуре на основе данных о составе газов регенерации. Расчет процесса осернения позволяет определить необходимое количество подаваемой серы, которое дает возможность снизить избыточную активность металлических центров и скорость реакций гидрогенолиза.

Проведенные на модели расчеты стадии выжиг кокса установки ЛЧ-35—11/1000 ООО «КИНЕФ» показали уплотнение структуры кокса с увеличением числа регенераций и уменьшение его массы (масса загруженного в реактор катализатора 79300 кг).

Таблица 2. Результаты расчета структуры и массы кокса на катализаторе установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000, 2001–2010 гг.

Годы	2001	2002	2003	2005	2006	2008	2009	2010
Масса кокса, кг	11686,72	12201,24	9101,54	13577,64	8568,30	7734,54	3720,53	7676,57
Соотношение С/Н	1,14	1,74	1,86	1,71	1,43	2,00	2,00	2,00

В основе расчета окислительного хлорирования лежит приведенная ниже (рис. 1) схема превращений. При расчете стадии окислительного хлорирования выполняется определение оптимальной подачи хлорагента в реактор с учетом температуры и давления в системе, рассчитывается конверсия хлороводорода, водно-хлорное отношение (мольное соотношение воды и хлора в системе в ходе регенерации).

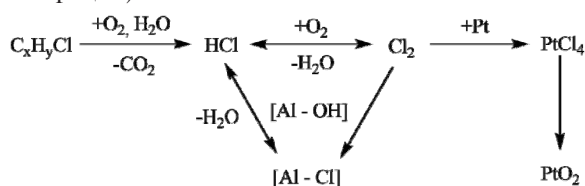
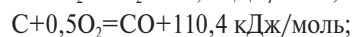
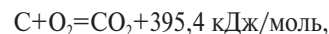


Рис. 1. Схема превращений при окислительном хлорировании

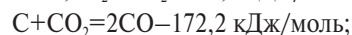
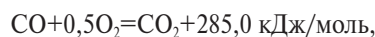
В отличие от процесса каталитического риформинга бензинов, технология переработки углеводородного сырья в процессе дегидрирования не подразумевает регенерацию Pt-контактов. По окончании сырьевого цикла проводится замена отработанных катализаторов на новые [4]. В результате промышленного эксперимента была проведена пробная регенерация катализатора дегидрирования (содержание Pt 0,4 мас. %, носитель — цеолит). Для оценки эффективности проведения данной регенерации было выполнено определение физико-химических характеристик катализатора [5]. Результаты показали успешность проведенной регенерации, характеристики регенерированного катализатора оказались близки к исходным. Дисперсность, которая является одним из ключевых показателей нанесенных катализаторов, сохранилась на достаточно высоком уровне (94 %).

Регенерация катализатора дегидрирования включала в себя стадию выжига кокса с постепенным подъемом температуры подаваемого в реактор воздуха. Ввиду сходной химической природы катализаторов риформинга и дегидрирования высших парафинов для оценки эффективности проведенной регенерации была использована компьютерная моделирующая система «Регенерация», первоначально разработанная лишь для катализаторов риформинга. Расчет на модели показателей стадии выжига кокса основывается на данных о составе газов регенерации, выделяющихся при горении КГС.

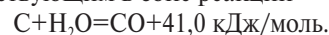
Основной горючей составляющей кокса на катализаторах является углерод. В общем случае его горение характеризуется следующими процессами [6]: 1) взаимодействие углерода с кислородом, в результате которого образуются моно- и диокси-



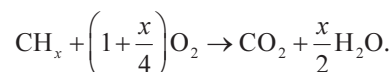
- 2) дальнейшие превращения образующихся оксидов



- 3) взаимодействие углерода с водяным паром, присутствующим в зоне реакции



Согласно литературным данным, реакцией (3) можно пренебречь при температурах до 700 °С, а лабораторные данные по анализу регенерационных газов подтверждают отсутствие в продуктах горения монооксида углерода. На основании этого брутто-реакцию горения кокса можно представить в следующем виде:



Количество затраченного при горении кислорода и количество образовавшегося при этом углекислого газа определяется по следующим формулам:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{G_V (C_{\text{O}_2}^0 - C_{\text{O}_2})}{100V_m} \text{ и } n_{\text{CO}_2} = \frac{G_V (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^0)}{100V_m},$$

где n_{O_2} и n_{CO_2} — количество израсходованного кислорода и образовавшегося углекислого газа, кмоль/ч; G_V — расход воздуха, нм³/ч; $C_{\text{O}_2}^0$, C_{O_2} и $C_{\text{CO}_2}^0$, C_{CO_2} — концентрация кислорода и углекислого газа в подаваемом воздухе и отходящих газах, об. %; V_m — молярный объем газа при нормальных условиях, м³/кмоль.

Количество водорода, входящего в структуру кокса, можно рассчитать по разности количества израсходованного кислорода и диоксида углерода: $N_{\text{H}} = 4(N_{\text{O}_2} - N_{\text{CO}_2})$, где N_{H} — количество атомов водорода в коксе, кмоль.

Количество моль образовавшегося CO_2 соответствует такому же количеству израсходованного кислорода, а один моль израсходованного на водород кислорода соответствует 4 молям атомов водорода. Таким образом, данная методика позволяет определить соотношение С/Н, и, тем самым, установить структуру кокса (графитизированный или аморфный).

В качестве исходных данных использовались результаты по составу газов регенерации (табл. 1).

Проведенный расчет показал, что соотношению С/Н для кокса, отлагающегося в процессе дегидрирования на Pt-катализаторе, составило 0,45, это указывает на аморфную структуру кокса с высоким индексом водорода. Это может быть обусло-

влено соблюдением «мягкого» технологического режима работы установки. Также расчетное значение содержания кокса на катализаторе составило 0,76 мас. %.

Таблица 2. Исходные данные для расчета на модели процесса регенерации катализатора дегидрирования на 16.10.2010

Время	Перепад тем-пературы в реакторе, °C	Расход воздуха, м³/ч	Содержание			
			кислорода		углекислого газа	
			в воздухе регенерации, об. %			
			Вход	Выход	Вход	Выход
11:00	7	592	0,4	0,3	1,0	1,1
12:00	5	733	0,8	0,6	2,4	2,7
13:00	4	493	0,2	0,2	4,9	5,0
14:00	8	741	0,1	0,1	4,3	4,5
15:00	15	867	0,1	0	6,2	6,2
16:00	22	1106	0,1	0	8,6	8,7
17:00	10	1299	0,6	0,4	9,7	9,8
18:00	6	1300	1,7	1,5	10,0	10,0
19:00	1	1311	3,3	2,7	9,4	9,6

Полученные результаты были сопоставлены с данными дериватографического анализа катализатора данного процесса. Сведения о среднем структурном составе кокса, образующегося на катализаторе, представлены в литературе [7].

Дериватографический анализ на приборе SDT Q600, проведенный для катализаторов дегидрирования высших парафинов (рис. 2), эксплуатировавшихся на установке в разное время, показал, что на всех катализаторах преобладают коксогенные структуры аморфного типа, о чем свидетельствуют пики тепловых эффектов при температурах в интервале 510...540 °C.

При этом графитизированного кокса на поверхности данных катализаторов слишком мало,

пик теплового эффекта, характерного для сгорания графитизированного кокса, должен быть примерно в области 900 °C [6].

Вместе с тем, графитообразный кокс образуется ступенчато по реакции поликонденсации из аморфного кокса, представляющего собой в первом приближении структуру замещенного алкилбензола [7]. В литературе [8] приводятся результаты исследований кинетики коксонакопления в ходе реакций дегидрирования высших парафинов, где определено, что графитообразный кокс накапливается на катализаторе многослойно, при этом структура кокса характеризуется в основном соотношением количества атомов водорода к углероду, называемым индексом водорода. Рыхлый или аморфный кокс имеет высокий индекс водорода, а графитообразный – низкий [7]. Индекс водорода для кокса процесса дегидрирования высших парафинов может изменяться в пределах от 0,2 до 2,0. Расчетное значение отношения C/H для катализатора дегидрирования (0,45) находится в данном интервале. На основании этого можно утверждать, что данное значение было рассчитано корректно и методику в дальнейшем можно применять для оценки эффективности проводимых регенераций катализаторов дегидрирования, и на основании результатов расчета выдавать рекомендации по поддержанию оптимального режима процесса.

Анализ температурного режима процесса регенерации показал, что перепады температур в реакторах при выжиге кокса носят экстремальный характер (рис. 3).

Для стадии выжига КГС характерны три этапа горения – три промежутка положительного перепада температур. Этапы горения длятся 5...8 ч каждый. На рис. 3 четко выражены два пика, соответствующие

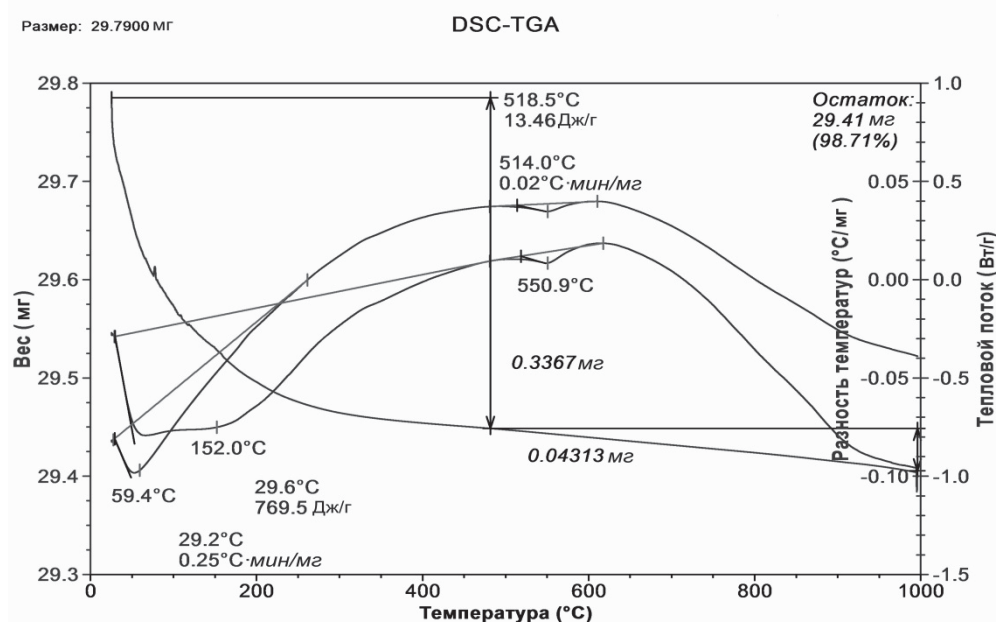


Рис. 2. Дериватограмма исследования катализатора дегидрирования

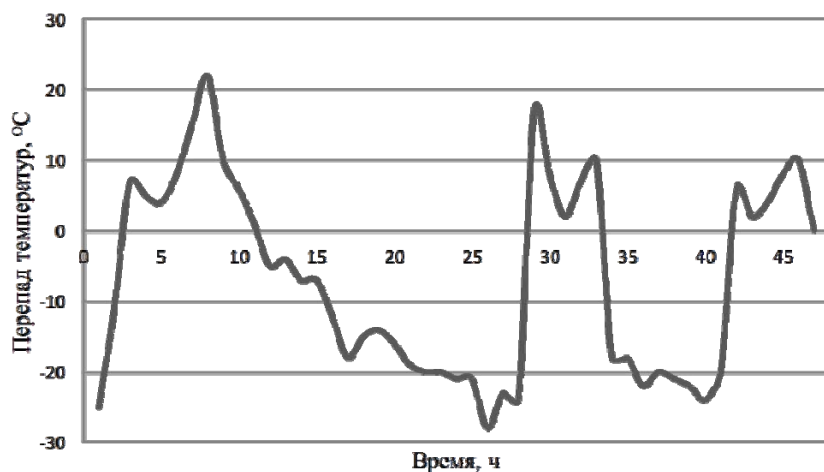


Рис. 3. Перепад температур в реакторе Р-4/1

шие каждому этапу — сначала выгорает кокс с большим индексом водорода, а затем — с меньшим.

Компьютерная моделирующая система позволяет контролировать горение и избегать критических температур. Также, величина перепада и его длительность указывают на структуру образовавшегося кокса — чем перепад выше и короче по времени, тем более высокое содержание водорода в структуре КГС.

Небольшая длительность горения и высокие значения перепадов температур также подтверждают образование кокса аморфной структуры, что соответствует результатам расчетов на модели.

Выводы

1. Показана возможность расчета процесса регенерации платиновых катализаторов дегидрирова-

ния высших парафинов при помощи существующей методики по расчету регенерации катализаторов риформинга. На основании сопоставления расчетных и экспериментальных данных доказана адекватность методики расчета.

2. Методика также применима для расчета процесса регенерации катализаторов риформинга бензинов и процесса дегидрирования высших парафинов.
3. Использование компьютерной моделирующей системы «Регенерация» возможно не только определение структуры кокса, но и для компьютерного сопровождения процесса регенерации катализаторов дегидрирования, что позволяет произвести комплексную оценку качества регенерации и спрогнозировать ресурс катализатора в новом сырьевом цикле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000. — 224 с.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования. — Томск: Изд-во ТПУ, 2004. — 170 с.
3. Долганов И.М., Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Моделирование промышленных нефтехимических процессов с использованием объектно-ориентированного языка Delphi // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 317. — № 5. — С. 57–61.
4. Способ реактивации катализатора для дегидрирования парафиновых углеводородов $C_{10}-C_{13}$: пат. 2400299 Рос. Федерация. № 2008131134/04, заявл. 28.07.2008, опубл. 27.09.2010, Бюл. № 27. — 6 с.
5. Романовский Р.В., Максимова Е. Анализ физико-химических свойств катализаторов как основа математического моделиро-

вания процесса дегидрирования высших парафинов // Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса: Матер. Всеросс. научной школы для молодежи. — Казань, 2010. — Т. 1. — С. 96.

6. Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. — М.: Химия, 1987. — 144 с.
7. Буянов Р.А. Закоксование и регенерация катализаторов дегидрирования. — Новосибирск: Наука, 1968. — 64 с.
8. Мартынова С.К., Гайдай Н.А., Костюковский М.М., Киперман С.Л., Шашкин Д.П. Механизм и кинетика дегидрирования высших n-парафинов на промотированных платиновых катализаторах // Кинетика и катализ. — 1982. — Т. 23. — № 4. — С. 907–912.

Поступила 26.01.2011 г.