

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОДАЧИ ХЛОРОВОДОРОДА В РЕАКТОРЫ РИФОРМИНГА НА ОСНОВЕ УЧЕТА КОКСОНАКОПЛЕНИЯ НА КАТАЛИЗАТОРЕ

С.А. Фалеев, И.К. Занин, Э.Д. Иванчина*, Е.С. Шарова*, В.И. Продан*

ООО «КИНЕФ», г. Кириши

*Томский политехнический университет

E-mail: sharova@sibmail.com; r.stine@mail.ru

Детально изучено действие хлорсодержащих соединений на активность и селективность катализатора процесса риформинга бензинов. Предложена методика, которая учитывает одновременное влияние различных факторов на содержание хлоридов на поверхности катализатора – мольного соотношения $H_2O : HCl$, коксонакопления, температуры процесса в течение сырьевого цикла.

Ключевые слова:

Математическое моделирование, платиновый катализатор, риформинг, активность, кокс.

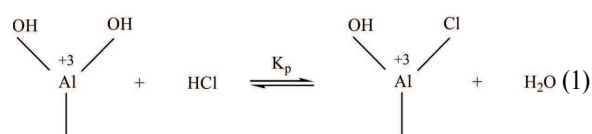
Key words:

Mathematical modeling, platinum catalyst, reforming, activity, coke.

Оптимизация качества моторных топлив обусловлена необходимостью разработки экономически и технически обоснованных способов их приготовления, обеспечивающих минимальные затраты на их производство. Эффективность процесса приготовления может быть во многом улучшена за счет оптимизации технологического режима, прежде всего за счет поддержания оптимальной активности Pt-Re-катализатора в ходе его эксплуатации. Основными управляющими параметрами процесса каталитического риформинга бензинов, с помощью которых можно влиять на активность катализатора во время сырьевого цикла, являются температура и количество подаваемого в реакторный блок хлорорганического компонента. Хлориды, адсорбируясь на поверхности катализатора, увеличивают активность его кислотных центров, что способствует увеличению скорости целевых и побочных реакций риформинга. При этом существует некоторое оптимальное количество хлоридов на поверхности катализатора, при котором достигается наибольшая селективность и качество целевого продукта. Количество хлорсодержащих соединений на поверхности катализатора определяется термодинамическим равновесием процесса хемосорбции атомов и зависит от мольного соотношения воды и хлороводорода в реакционном объеме, от температуры в слое катализатора [1, 2], а также от степени дезактивации каталитической поверхности вследствие коксообразования, отравления и старения катализатора.

Целью данной работы является разработка методики оптимальной подачи хлороводорода в реакторы риформинга в течение сырьевого цикла с учетом как непостоянства состава углеводородного сырья, так и изменения поверхности катализатора вследствие коксонакопления.

Для увеличения активности кислотных центров катализаторов риформинга применяют хлорирование, которое приводит к замещению поверхностных гидроксильных групп на хлориды:



Опыт промышленной эксплуатации установок каталитического риформинга показал, что недостаток хлоридов приводит к снижению активности катализатора в важных реакциях изомеризации алканов, что негативно сказывается на качестве производимого реформата. Кроме того, десорбция хлора с поверхности катализатора приводит к ускорению процесса редиспергирования платиновых центров, а значит, и к потере каталитической активности в реакциях дегидроциклизации парафинов и снижению селективности процесса. Наоборот, избыточная концентрация хлоридов может привести к увеличению кислотной активности катализатора и, как следствие, ускорению реакции гидрокрекинга парафинов, что будет вызывать снижение селективности процесса, увеличение доли легких углеводородов (метана и этана) в водородсодержащем газе и повышенный расход водорода. Для полиметаллических катализаторов риформинга оптимальным является содержание хлора в интервале 0,9...1,1 мас. %. Оптимальное содержание хлора на катализаторе обеспечивает максимальную селективность процесса. При этом стоит отметить, что как недостаток, так и избыток хлора приводит к снижению выхода стабильного катализатора.

Согласно уравнению химической реакции (1) хлорирование катализатора является обратимым процессом, равновесие которого по закону действующих масс будет определяться парциальными давлениями газообразных компонентов в системе:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{HCl}},$$

где K_p – константа равновесия химической реакции; P_{H_2O} , P_{HCl} – равновесные парциальные давления воды и хлороводорода соответственно.

Поскольку количество газообразных продуктов не изменяется, то константа равновесия может быть выражена через мольные доли компонентов в системе:

$$K_p = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{HCl}}}$$

В результате взаимодействия хлороводорода, содержащегося в реакционном объеме, с гидроксильными центрами катализатора происходит замена последних на хлорид-анион с образованием прочных ковалентных связей между поверхностными атомами алюминия и хлора. Данный процесс может быть рассмотрен как химическая адсорбция хлоридов на поверхности катализатора. Согласно теории адсорбции Ленгмюра количество хлора, накопленного на поверхности катализатора, можно рассчитать по уравнению

$$C_{\text{Cl}} = \frac{A_{\text{max}} K_p \frac{1}{M}}{1 + K_p \frac{1}{M}}$$

где C_{Cl} – концентрация хлоридов, адсорбированных на поверхности катализатора; A_{max} – общее количество активных центров на поверхности катализатора; M – мольное соотношение H_2O и HCl в реакционном объеме.

С помощью несложных алгебраических преобразований данное уравнение можно привести к следующему виду:

$$C_{\text{Cl}} = \frac{A_{\text{max}} K_p}{M + K_p} \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что количество хлоридов, адсорбированных на поверхности катализатора, обратным образом зависит от соотношения воды и хлороводорода в системе. Поэтому, изменяя расход хлороводорода или воды, можно регулировать концентрацию хлорсодержащих соединений на поверхности катализатора. Кроме этого, количество хлора будет зависеть от температуры процесса, которая влияет на значение константы равновесия химической реакции. Температура процесса и мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$ являются основными управляющими параметрами, изменением которых можно воздействовать на активность катализатора.

Константу равновесия можно оценить по термодинамическим параметрам компонентов, участвующих в реакции

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}, \quad (3)$$

где $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ – изменение свободной энергии в результате химической реакции; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; ΔH – энтальпия химической реакции; ΔS – энтропия химической реакции.

Подставляя выражение для энергии Гиббса в уравнение (3), получим следующее выражение для константы равновесия:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = e^{\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}}$$

Предварительная оценка термодинамических параметров на основе справочных данных [3] показала, что зависимость константы равновесия от температуры выглядит следующим образом:

$$K_p = e^{4,78 - \frac{4790}{T}}$$

Таблица 1. Термодинамические параметры компонентов реакции хлорирования катализатора риформинга ($T=500$ °C, $P=1,5$ МПа)

	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
H_2O	-93,9	214,5
HCl	-246,8	222,1
$\text{Al-OH} \rightarrow \text{Al-Cl}$	192,7	32,2

Основная сложность в процессе проведения термодинамических расчетов возникает при определении изменения энтальпии активных центров в результате замены гидроксильной группы на хлор. Энергия связи между атомами на поверхности катализатора может значительно отличаться от теоретического значения.

Допуская, что поверхность катализатора является неоднородной вследствие коксосообразования, можно предположить наличие на его поверхности активных центров с разной энергией связи между гидроксильной группой и алюминием. В этом случае замещаться на хлор будут в первую очередь гидроксильные группы, наименее связанные с алюминием, а значит, и тепловой эффект такой реакции изменится. В зависимости от объема переработанного сырья данное значение оказывается несколько ниже, чем теоретическое из табл. 1:

$$K_p = e^{4,78 - \frac{3680}{T}}$$

С использованием данного выражения рассчитаны значения константы равновесия в рабочем интервале температур установки Л-35-11/600. Полученные результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость константы равновесия реакции хлорирования катализатора от температуры

Дата	Средняя температура в первом реакторе, °C	K_p	Средняя температура в третьем реакторе, °C	K_p
14.01.2010	452	0,74	479	0,89
18.02.2010	455	0,76	483	0,91
18.03.2010	452	0,74	480	0,90
23.04.2010	455	0,76	481	0,90
21.05.2010	458	0,78	486	0,93
19.06.2010	463	0,80	491	0,96
24.07.2010	467	0,83	496	0,99
22.08.2010	471	0,84	499	1,01

Регулируя влажность циркулирующего водородсодержащего газа и поддерживая необходимое значение мольного отношения $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$, изменением подачи хлоридов в зону реакции можно регулиро-

вать содержание хлора на катализаторе непосредственно в условиях его эксплуатации. Так как катализаторы риформинга являются бифункциональными, а их повышенная кислотная активность за счет хлоридов оказывает значительное влияние на скорость реакций дегидроциклизации, изомеризации, гидрокрекинга парафинов и дегидроизомеризации циклопентанов и циклогексанов, то при условии сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора можно достичь наиболее высокой селективности и стабильности его работы.

Таблица 3. Подача хлороводорода в реакторный блок установки Л-35-11/600

Дата	Влажность водородсодержащего газа, ppm	Температура, °С	M	Подача HCl, ppm		
				Фактическая	С учетом образовавшегося кокса	С учетом старения катализатора
01.01.2011	23,3	484	21,7	1,0	1,0	1,2
03.02.2011	22,5	485	21,3	1,0	1,0	1,3
10.03.2011	24,9	485	22,4	1,0	1,0	1,3
13.04.2011	21,4	483	21,9	1,0	0,9	1,1
14.05.2011	23,8	485	21,9	1,0	1,0	1,3
30.05.2011	21,6	485	22,0	1,0	0,9	1,1
14.06.2011	20,6	490	22,9	1,0	0,8	1,0
10.07.2011	18,6	487	22,4	1,0	0,8	1,0
06.08.2011	19,4	486	22,2	1,0	0,8	1,0

Для поддержания сбалансированности кислотной и металлической активности необходимо проводить непрерывную подачу хлоридов в реакционную зону. В окислительной среде в процессе оксихлорирования хлор способствует формированию промежуточного активированного комплекса $Pt_n^+Cl_xO_yL_z$, а в восстановительной среде в сырьевых циклах хлор способствует работе на оптимальной активности в результате переноса водорода (спилловер водорода), что обеспечивает гидрирование промежуточных продуктов уплотнения (аморфный кокс) до углеводородов и удаление их с поверхности катализатора [4]. С использованием стандартной формулы для расчета мольного соотношения $H_2O:HCl$ рассчитано необходимое количество хлороводорода, которое требуется дополнительно подавать в реактор для оптимальной работы катализатора. Исходные данные и результаты расчета представлены в табл. 3. Полученные данные скорректированы с учетом старения поверхности катализатора и динамики отложения на ней коксогенных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Костенко А.В., Бесков В.С. Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья // Катализ в промышленности. – 2008. – № 6. – С. 41–46.
2. Костенко А.В., Мологов К.В., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Фалеев С.А., Абрамин А.Л. Разработка и применение технологических критериев оценки активности и стабильности Pt-катализаторов риформинга бензинов методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 6. – С. 18–22.
3. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 807 с.

По результатам можно сделать вывод, что подача хлороводорода в реакционную зону риформинга на протяжении всего сырьевого цикла не всегда являлась оптимальной. Как следствие, происходит снижение активности катализатора по сравнению с оптимальной, что и обуславливает снижение выхода целевого продукта в октанотоннах.

Следует отметить, что содержание хлоридов на поверхности катализатора риформинга является не только одним из важнейших, но и наиболее трудно контролируемым параметром на установках с неподвижным зернистым слоем катализатора. Количество поверхностно-адсорбированных хлоридов должно соответствовать оптимальному уровню, который для полиметаллических катализаторов равен 0,9...1,1 мас. % [5, 6], для монометаллических катализаторов – 0,7...0,8 мас. % [5, 6]. Однако в таком широком интервале селективность и стабильность катализатора будут также изменяться в широких пределах, т. е. будет происходить объективная потеря его ресурса.

Проведенные исследования показали возможность комплексного решения задачи оптимизации подачи хлорсодержащих соединений в реакторы установки Л-35-11/600 прежде всего за счет воздействия на основные управляющие параметры процесса – температуру и мольное соотношение хлороводород / водяные пары.

Выводы

1. Разработана методика подачи хлорсодержащих соединений в ходе сырьевого цикла на установке каталитического риформинга, заключающаяся в количественном учете сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора в зависимости от влажности системы. Методика позволяет оценивать содержание хлоридов в любой момент при известном технологическом режиме работы установки и составе сырья.
2. Результаты мониторинга работы установки каталитического риформинга Л-35-11/600 с учетом старения поверхности катализатора и динамики коксообразования показали неоптимальность подачи HCl в реакционную зону. При снижении влажности системы с 23,3 до 19,4 ppm с использованием разработанной методики рекомендуется подавать HCl в интервале от 1,2 до 1,0 ppm. При снижении подачи HCl на 0,5 ppm выход продукта снижается в среднем на 7...10 %.

4. Шарова Е.С., Фалеев С.А., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С., Кравцов А.В. Исследование состава и свойств Pt-катализаторов промышленного процесса риформинга бензинов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 89–92.
5. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов: Химия и химическая технология. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.
6. Баннов П.Г. Процесс переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224 с.

Поступила 26.06.2012 г.