

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА МЕЖДУ УСТАНОВКАМИ

Е.В. Францина, Н.С. Белинская

Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, evf@tpu.ru

Процессы дегидрирования и депарафинизации углеводородов среднедистиллятных фракций имеют большую важность в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, поскольку увеличивают глубину переработки нефти и позволяют получать бензиновые, керосиновые, дизельные фракции, которые используются в производстве углеводородного топлива, полимерных материалов, синтетических моющих средств, каучуков и т.п. [1] При этом в процессе дегидрирования водород образуется и его избыток тормозит целевую реакцию образования олефинов, вызывая смещение термодинамического равновесия в сторону исходных веществ. В то же время в процессе депарафинизации, наоборот, водород является необходимым реагентом в целевой реакции гидрокрекинга длинноцепочечных парафинов, обеспечивая требуемую конверсию сырья при производстве низкотемпературных дизельных фракций [2–3]. В этом исследовании авторы предложили способ интенсификации процессов дегидрирования и депарафинизации среднедистиллятных фракций при перераспределении водорода между установками на основе оценки влияния водорода на превращения углеводородов с использованием математических моделей [4].

В результате исследования установлено, что при повышении температуры от 470 до 490 °С и снижении мольного соотношения водород/сырье с 8,5/1 до 6/1 в реакторе дегидрирования выработка олефинов увеличивается на 1,45–1,55 % мас., что позволяет сократить потребление водорода на 25000 нм³/час. При этом выход диолефинов возрастает на 0,1–0,15 % мас., выход кокса на 0,07–0,18 % мас. в зависимости от состава сырья. Усиливающееся при этом коксообразование может быть компенсировано пода-

чей воды, участвующей в реакциях окисления промежуточных продуктов уплотнения. При подаче воды увеличивающимися порциями с ростом температуры концентрация кокса на катализаторе к концу цикла составляет 1,25–1,56 % мас. в зависимости от состава сырья, что на 0,3–0,6 % мас. меньше по сравнению с режимом без подачи воды. Использование дополнительных количеств водорода с установки дегидрирования на установке депарафинизации позволяет получать дизельную фракцию с улучшенными низкотемпературными свойствами. При увеличении подачи водорода с 10000 до 50000 нм³/час в реактор депарафинизации, температуры помутнения и замерзания получаемой дизельной фракции снижаются на 1–4 °С и 10–25 °С (при температуре 300 °С и 340 °С соответственно).

Однако, снижение мольного соотношения водород/сырье с 8,5/1 до 6/1 приводит к увеличению выхода побочных продуктов: выход диолефинов увеличивается на 0,1–0,15 % мас., выход кокса увеличивается на 0,07–0,18 % мас. в зависимости от состава исходного сырья, что связано с уменьшением содержания водорода, который участвует в реакциях гидрирования промежуточных продуктов уплотнения (кокс аморфной структуры). Этот эффект может быть компенсирован дополнительной подачей воды в реактор дегидрирования, которая участвует в реакциях окисления промежуточных продуктов уплотнения, предотвращая дезактивацию катализатора коксом. Расчеты с использованием модели показали, что при подаче воды путем увеличения доли одновременно с повышением температуры содержание кокса на катализаторе к концу производственного цикла составляет 1,25–1,56 мас. % в зависимости от состава исходного сырья, которое составляет на 0,3–0,6 мас. % ниже, чем без подачи воды.

Список литературы

1. J. Ancheyta, A. Alvarez-Majmutov and C. Leyva, *Hydrotreating of oil fractions: Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, Canada (2016).
2. S.V. Lysenko, A.B. Kulikov, M.I. Onishchenko, E.V. Rakhmanov and E.A. Karakhanov, *Moscow Univ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 71(1), 37 (2016).
3. T.-T. Bao, B. Zhou, J. Deng and Z.-J Wu, *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, 19(6), 721 (2014).
4. E.V. Frantsina, N.S. Belinskaya, E.D. Ivanchina // *Korean Journal of Chemical Engineering*, by DOI:10.1007/s11814-017-0284-x.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, shafrantanya@mail.ru

В процессе крекинга наряду с целевыми продуктами образуется кокс, который накапливается на поверхности катализатора. Вследствие экранизации активных центров коксовыми отложениями активность катализатора быстро снижается, однако после проведения стадии окислительной регенерации активность цеолитсодержащих катализаторов частично восстанавливается, при этом содержание кокса на катализаторе снижается с 0,40–0,65 % мас. до 0,01–0,10 % мас. при температуре 903–1003 К.

Целью данной работы является разработка модели процесса окислительной регенерации, учитывающей протекание диффузионного процесса на поверхности цеолитсодержащих катализаторов крекинга.

Объектом исследования является установка каталитического крекинга с непрерывной регенерацией микросферического цеолитсодержащего катализатора.

Окисление кокса в среде кислорода воздуха и водяного пара можно описать одновременно

протекающими последовательными и параллельными реакциями. При этом очень важно оценить термодинамическую вероятность протекания всех возможных реакций при условиях, близких к технологическому режиму работы регенератора действующей установки каталитического крекинга.

Термодинамическая вероятность протекания реакций в ходе окислительной регенерации при средней температуре 938 К и давлении 1 бар в регенераторе была оценена по значению изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_{938}^0$ (табл. 1). Результаты термодинамического анализа мо-

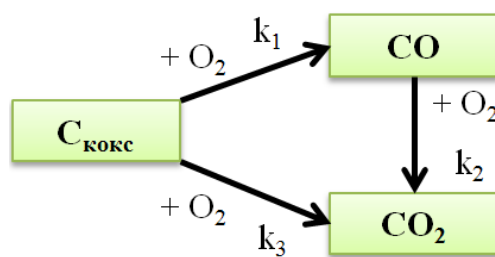


Рис. 1. Схема окисления кокса

Таблица 1. Значения термодинамических параметров реакций процесса окислительной регенерации при T=938 К, P=1 бар

Реакция	$\Delta_r H_{938}^0$, кДж/моль	$\Delta_r G_{938}^0$, кДж/моль
1. $2C_{\text{кокс}} + O_2 = 2CO$	-228,43	-384,35
2. $2CO + O_2 = 2CO_2$	-561,47	-406,24
3. $C_{\text{кокс}} + O_2 = CO_2$	-394,95	-395,29
4. $C_{\text{кокс}} + H_2O_{\text{пар}} = CO + H_2$	126,47	8,84
5. $C_{\text{кокс}} + CO_2 = 2CO$	166,52	10,94