

ТЕХНОЛОГИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Иванчина Э. Д., Е. С. Чернякова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Математическое моделирование каталитических процессов как научное направление основано в середине 60-70-х годов прошлого века и развивается до сих пор. Определяющую роль моделирование играет в развитии каталитических процессов. Большая часть промышленных процессов нефтепереработки и нефтехимии в различных технологических системах протекает вдали от равновесия, в то время как полнота реализации потенциала катализатора определяет ресурсоэффективность любого производства. Исследование закономерностей превращения углеводородов при реализации таких процессов представляет крупное научное направление, включающее проведение термодинамических, кинетических и гидродинамических расчётов. Экспериментальные и теоретические исследования закономерностей превращения реагентов в промышленном реакторе проводились многими учеными, например Слинько М.Г., Froment, Aris R, Островский Н.М., Пармон В.В., Носков А.С., Кравцов А.В. и др. М.Г. Слинько создала иерархическая схема построения математической модели реактора (элементарный акт химического превращения – термодинамика – кинетика – зерно – слой – аппарат – химико-технологическая система), а также сформулированы методологические аспекты построения математических моделей на основе сочетания натурного и вычислительного эксперимента [1]. Однако, теории математического моделирования многокомпонентных каталитических процессов, адекватной по своему научному потенциалу, нет. Это объясняется высокой сложностью математического описания каталитических процессов. Деактивация катализатора происходит в результате одновременно протекающих процессов коксообразования, отравления и старения. Контроль активности катализатора в промышленных условиях, как правило, затруднителен, так как требуется остановки производства. Не менее важная проблема, возникающая при моделировании многокомпонентных процессов, – выбор нужного уровня детализации механизма реакций. Хроматограмма бензиновой фракции нефти содержит более 180 компонентов. Агрегирование углеводородов этой фракции по реакционной способности заключается в выполнении последовательности этапов формирования реакционных серий: по принадлежности к гомологической группе (парафиновые, нафтеновые, ароматические углеводороды), числу атомов углерода в молекуле, числу заместителей в молекуле изоалканов. Задача ещё более усложняется при переходе к моделированию процессов превращения высших углеводородов C_{10+} . Зависимость реакционной способности олефинов от положения двойной связи в молекуле значительно увеличивает число реакционных серий при агрегировании. Для выявления термодинамических и кинетических закономерностей таких процессов необходимо использовать методы квантовой химии. Не менее сложным, но важным этапом построения математической модели многокомпонентного каталитического процесса является определение констант скоростей химических реакций или решение обратной кинетической задачи. На этом этапе решается многокритериальная оптимизационная задача с использованием экспериментальных лабораторных данных и промышленных установок. Трудности решения этой задачи обусловлены её некорректной постановкой.

Математическая модель любого многокомпонентного каталитического процесса представляет собой систему уравнений материального и теплового балансов, которая сочетает в себе большие массивы зависимых друг от друга параметров. Установив взаимосвязь всех влияющих величин, получим адекватную реальному производству модель, которая позволяет не только проводить мониторинг, но и прогнозировать срок службы каталитической системы. Ниже приведена математическая модель процесса риформинга с движущимся зернистым слоем катализатора:

$$G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} = -u \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} - \phi \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l} + \frac{1}{l} \int_0^l W_j(l) a_j(l) dl;$$

$$\rho_p^{cm} \cdot C_p^{cm} \cdot G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = -u \cdot \rho_p^{cm} \cdot C_p^{cm} \cdot G \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - \phi \cdot \rho_p^{кат} \cdot C_p^{кат} \cdot \frac{\partial T}{\partial l} + \sum_j Q \cdot \frac{1}{l} \int_0^l W_j(l) a_j(l) dl.$$

Начальные условия: $C_i=0$, $z=0$, $T=0$; при $C_i=C_{i,0}$, $l=0$, $T=T_{вх}$ (на входе в реактор); при $C_i=C_{i,0}$, $r=0$, $T=T_{вх}$, где W_j – суммарная скорость протекания реакций, моль/(м³·ч); $\rho_p^{кат}$, ρ_p^{cm} – плотность катализатора и смеси, кг/м³; G – расход сырья, м³/ч; Q_j – тепловой эффект химической реакции, Дж/моль; z – объём переработанного сырья, м³; ϕ – скорость движения катализатора, м/ч; u – линейная скорость потока, м/ч; l – длина слоя катализатора в реакторе, м; $C_p^{кат}$, C_p^{cm} – теплоёмкость катализатора и смеси, Дж/(кг·К); T – температура, К.

В практике проектирования реакторов для каталитических и других эндотермических процессов возникли ошибки из-за отсутствия математических моделей и, как следствие, системности знаний. Так для процесса каталитического риформинга бензинов все реакторы радиального типа отечественного и зарубежного производства были спроектированы с направлением газосырьевого потока от периферии к центру. И только применение метода математического моделирования позволило выполнить системный анализ эффективности изменения направления движения на противоположное [2]. Также имели место ошибки, при выборе каталитической системы, загружаемой в реакторы на предприятиях нефтеперерабатывающей отрасли, без учёта специфики технологии и состава перерабатываемого сырья. Эффективность каждого катализатора находится в определённом интервале технологических режимов по температуре, давлению, скорости подачи сырья, кратности циркуляции водород/углеводороды, а также содержанию хлора и воды, как астехиометрических

компонентов. За пределами оптимального интервала эффективность снижается, что влечет за собой уменьшение глубины риформирования.

Основной причиной дезактивации катализаторов нефтепереработки и нефтехимии является образование кокса. Дезактивация коксом зависит не только от его количества, но и от того, какие функции (металлические или кислотные) подавляются на катализаторе, так как одно и то же количество кокса в разной степени изменяет активность металлической или кислотной функций. Рост углеродистых отложений начинается с металлического центра. Быстрое накопление кокса на поверхности металла постепенно снижается и в дальнейшем изменяется незначительно. Устанавливается равновесие между углеродистыми отложениями и активностью металла в реакции гидрирования этих углеродистых отложений. Затем начинает снижаться доля кислотных центров, которые блокируются коксом тем больше, чем выше число крекинга, которое является мерой снижения активности кислотных центров в реакциях углеводородов, катализируемых ими. В этом случае увеличивается скорость гидрогенолиза, так как снижается скорость изомеризации, и из метилциклопентана образуются олефины.

Отклонение активности катализатора от оптимальной приводит к сдвигу равновесия реакции в сторону образования коксогенных структур, это можно регулировать с помощью компьютерной системы контроля, (рис. 1, 2).

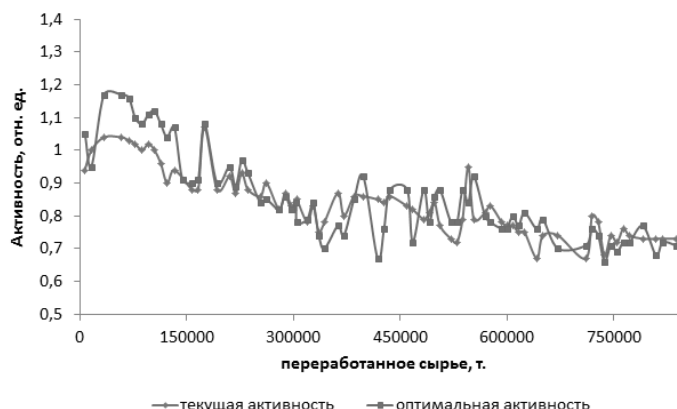


Рис. 1 Мониторинг работы промышленной установки каталитического риформинга бензинов

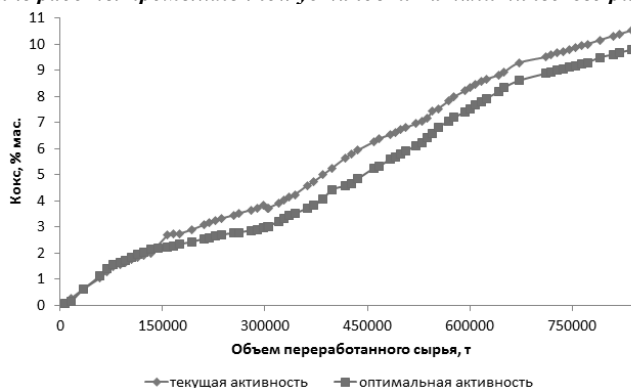


Рис. 2 Зависимость накопления кокса от объема переработанного сырья

На основании данных сравнительного расчёта, можно сделать вывод, что чем больше отклонение уровня текущей активности от уровня оптимальной, тем меньше основной продукции может быть произведено.

В целом, стало возможно решение актуальной проблемы современного производства высокооктановых моторных топлив путём управления каталитическими процессами на основе сочетания внутривзаводской базы данных и нестационарной кинетической модели, учитывающей физико-химические закономерности и технологические основы данного процесса. Это позволяет конкретно решать проблемы прогноза активности катализатора в процессе эксплуатации, подъём температуры при различных нагрузках по сырью. Разработан новый подход в решении проблемы управления полифункциональным процессом, для повышения эффективности производства высокооктановых бензинов, ароматических углеводородов, синтетических моющих средств.

Литература

1. Слинько М.Г. О сокращении сроков разработки и усовершенствования каталитических процессов //Катализ в промышленности. – 2006. – № 4.
2. Каракулов А.Г., Шарова Е.С., Иванчина Э.Д., Сваровский А.Я., Кульбов Д.А. Мониторинг установки каталитического риформинга бензинов Ачинского НПЗ с использованием компьютерной моделирующей системы //Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 32-34.