

УПРАВЛЕНИЕ АКТИВНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА ПОСРЕДСТВОМ ПОДДЕРЖАНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО ВОДНО-ХЛОРНОГО БАЛАНСА В РЕАКТОРЕ

П.А. Глик, В.А. Чузлов

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

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Нестационарный характер производственного процесса выражается в изменении активности катализатора в течение ресурсного цикла, а также на протяжении всего времени его старения. Соединения оседают на поверхности катализатора, блокируют активные центры, снижают их доступность для реакции, но при этом не меняют характер направленного действия этих центров. Активность катализатора определяется отношением текущей скорости реакции к скорости реакции при исходной загрузке, то есть при нулевой дезактивации. Наиболее важным условием для оптимального функционирования бифункционального катализатора риформинга является баланс кислотных и металлических центров [1].

Тем не менее, 15-20 % катализаторов, ежегодно используемых в промышленности, заменяются новыми из-за ресурсного истощения. В связи с этим, фактическое направление развития химической науки определяется в создании технологии сохранения активности катализаторов с целью увеличения их ресурса за счет использования прикладных математических моделей каталитических процессов, принимая во внимание условия эксплуатации катализаторов.

Для повышения эффективности использования ресурса катализатора риформинга необходимо осуществить расчет количества хлора, который необходим для поддержания высокой активности катализатора в условиях меняющегося состава сырья.

Промышленный опыт эксплуатации установок риформинга показал, что дефицит хлора приводит к преждевременному снижению активности катализатора в наиболее важной реакции изомеризации аланов, что отрицательно сказывается на качестве продукции. Дефицит хлора также способствует ускорению процесса дезактивации платиновых центров катализатора, что приводит к снижению активности катализатора в реакциях дегидроциклизации парафинов и снижению селективности процесса в целом. Напротив, избыток хлора способствует увеличению кислотной активности катализатора и, как следствие, ускорению реакции гидрокрекинга парафинов, которое приводит к снижению селективности процесса. При этом возрастает содержание легких алканов (метана, этана) в циркулирующем водородсодержащем газе (ВСГ) и увеличению объемов потребления чистого водорода.

Разработанная математическая модель нестационарного процесса каталитического риформинга обусловлена двумя факторами: постоянно меняющимися технологическими условиями и дезактивацией катализатора коксом.

Комплексное решение задачи оптимизации подачи хлорорганики в реакторы риформинга промышленной установки Л-35-11/600 определяется в основном за счет влияния на управляющие параметры процесса: температуру и мольное соотношение вода/хлороводород, которое выражается через константу равновесия реакции хлорирования катализатора:

$$\frac{C_{Cl}}{C'_{Cl}} = \left(\frac{K_p \frac{1}{M}}{1 + K_p \frac{1}{M}} \right) / \left(\frac{K'_p \frac{1}{M}}{1 + K'_p \frac{1}{M}} \right),$$

где C_{Cl}/C'_{Cl} – равновесное отношение хлорид-иона в приповерхностном слое катализатора и связанного иона хлора, K_p, K'_p – константа химического равновесия реакции хлорирования катализатора в газовой фазе и на поверхности катализатора, M – мольное соотношение вода/хлороводород.

В результате взаимодействия хлороводорода с гидроксильными группами в реакционном объеме происходит замещение последнего на анион хлора с образованием сильной ковалентной связи между атомами алюминия и хлора [2]. Этот процесс можно рассматривать как хемосорбцию атомов хлора на поверхности катализатора, которая рассчитывается следующим образом:

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

где A_{max} – предельная степень хемосорбции хлора катализатором.

Из уравнения следует, что величина поверхностной концентрации хлора находится в обратной зависимости от соотношения:

$$M = \frac{H_2O_{mol}}{HCl_{mol}}$$

В первом приближении считается, что изменение значения мольного соотношения вода/хлороводород M в диапазоне от 10 до 30 изменяет значение содержание хлора от 1,03 до 1,09, то есть содержание хлора пропорционально мольному соотношению.

Количество хлора в составе катализатора определяется исходя из равновесия реакции:

$$\text{Al-OH} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{Al-Cl} + \text{H}_2\text{O}$$

$$C_{\text{Cl}} = \frac{K_p^{\text{Cl}} A_{\text{max}} \frac{1}{M}}{\left(1 + K_p^{\text{Cl}} \frac{1}{M}\right)}$$

Результаты расчета подачи хлора при текущей и увеличенной подаче воды, а также текущие значения подачи хлора представлены в таблице.

Таблица 1

Подача хлора в первый реактор риформинга установки Л-35-11/600

Дата	$T_{\text{вх}},$ $^{\circ}\text{C}$	M	Расход воды, г/ч		Расход хлорорганики, г/ч		Текущий выход продукта % мас.	Выход катализата, % мас.	
			без учета кокса	с учетом кокса	без учета кокса	с учетом кокса		без учета кокса	с учетом кокса
01.01.2011	484	21,7	411,0	450,85	38,40	42,13	82,4	83,6	83,8
03.02.2011	485	21,3	396,9	436,16	37,78	41,52	82,7	84,1	84,4
10.03.2011	485	22,4	439,2	483,56	39,76	43,78	82,3	84,2	84,4
13.04.2011	483	21,9	377,5	415,97	34,95	38,52	82,3	83,5	83,8
14.05.2011	485	21,9	419,8	463,04	38,87	42,87	82,8	84,2	84,6
30.05.2011	485	22,0	381,0	420,62	35,12	38,77	82,3	83,6	83,9
14.06.2011	490	22,9	363,4	401,51	32,18	35,55	82,5	82,5	82,8
10.07.2011	487	22,4	328,1	362,86	29,70	32,85	83,1	83,1	83,4
06.08.2011	486	22,2	342,2	378,81	31,26	34,60	82,9	82,9	83,2

В таблице представлены реальные значения подачи воды и выход катализата, представлена подача воды в режиме коксонакопления, а также рассчитана подача хлора. Также представлены значения выходов риформата в случае подачи хлора и воды по реальным данным и в режиме коксонакопления, т.е. увеличенные расходы хлора и воды.

Таким образом, можно сделать вывод, что при оптимальной подаче воды с хлором наблюдается увеличение расчетного значения выхода риформата, а при учете коксонакопления выход риформата возрастает, но незначительно (последние два столбца).

Таким образом, подтверждено предположение, что при каждой температуре существует оптимальная подача воды, при которой будет обеспечиваться максимальная конверсия кокса. При этом расход воды в диапазоне 0,3 – 0,5 л/ч имеет наиболее благоприятные результаты. Оптимальное содержание хлора в реакторе находится в диапазоне 1-2 ppm, что составляет расход хлорорганики 30,0 – 45,0 г/ч. При этом содержание CO в реакционном объеме не превышает 0,6 ppm, что допустимо для работы катализатора.

Лабораторные исследования подтвердили аморфность структуры кокса дезактивированных образцов катализатора риформинга.

Расчет оптимального значения расхода воды и хлора позволяет увеличить срок службы катализатора. При увеличенной подаче воды концентрация кокса при коксонакоплении на один и тот же объем переработанного сырья существенно ниже, что достигается увеличенным значением степени конверсии кокса. В зависимости от влажности системы подача хлорорганики в реакторы установки Л-35-11/600 колеблется в диапазоне 1,0-4,0 мг/кг сырья.

Литература

1. Ancheyta-Juarez J, Villafuerte-Macias E. Kinetic modeling of naphtha catalytic reforming reactions // Energy Fuels. - № 14. - 2000. - p. 32-37.
2. Mohammad Reza Rahimpour. Progress in catalytic naphtha reforming process: A review // Applied Energy. - № 7. - 2013. - p.79-93.