

**ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ  
ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ**

**А.С. Луценко, Н.С. Белинская, Е.В. Францина**  
*Научный руководитель профессор Э.Д. Иванчина*

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

Деактивация катализатора – главная проблема каталитических промышленных процессов. По данным она поглощает до 90 % всех средств на разработку и эксплуатацию каталитических процессов. Технология и аппаратное оформление некоторых каталитических процессов полностью продиктованы дезактивацией. К ним относятся процессы: крекинг, изомеризация, все процессы дегидрирования, гидроочистки и др. [2]. Снижение активности катализатора является эквивалентным снижению мощности установок, снижение селективности – перерасходу сырья и энергии, снижению качества целевого продукта. Поиск решения данной проблемы затруднен как экспериментальными, так и методологическими трудностями. Кинетические эксперименты – длительны, затратны, иногда невозможны. Деактивация обычно вызывается одновременно несколькими явлениями (отравление, спекание, закоксование и др.).

Необходимость в надежных моделях дезактивации исключительно высока, возможно, даже выше, чем в кинетике целевых реакций, т.к. экспериментально определить оптимальный режим эксплуатации катализатора слишком дорого и затратно. Наибольшей надежностью обладают модели, построенные на основе детальных механизмов катализа, включая стадии дезактивации.

Деактивация катализатора гидродепарафинизации приводит к необходимости повышать температуру процесса по мере уменьшения величины активности катализатора (таблица 1), к уменьшению выхода целевой дизельной фракции, к увеличению выхода тяжелой и газовой фракций (таблица 2), а также к увеличению гидравлического сопротивления слоя катализатора. Очевидно, все это приводит к перерасходу энергии, снижению мощности установок.

*Таблица 1*

*Оценка степени дезактивации катализатора депарафинизации 2012 – 2016 гг.  
(данные мониторинга установок)*

2012 г.					
Дата	Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч	T (в P-3), °C	Выход ДФ, %	Выход продукта, %	Tф (ДФ), °C
29.03.12	327	337	58,2	88	-27
2014 г.					
26.03.14	323	354	51,9	87	-27
2015 г.					
05.01.15	321	352	50,7	90	-27
07.01.15	320	352	50,7	90	-27
Среднее за 2015 г.	320	352	50,7	90	-27
2016 г.					
15.08.16	320	355	50,7	90	-26

*Таблица 2*

*Выход фракций в процессе депарафинизации в период 2012 – 2016 гг. (данные мониторинга установок)*

Год	2012	2013	2014	2015	2016
Выход дизельной фракции, %	74 – 90	63 – 88	52 – 65	54 – 60	44 – 52
Выход бензиновой фракции, %	8 – 10	10 – 12	15 – 18	18 – 20	20 – 21
Выход остатка >340 °C	5 – 15	10 – 25	25 – 30	30 – 35	35 – 40

В настоящем исследовании для решения проблемы прогнозирования дезактивации катализатора и оптимизации условий процесса в динамике в зависимости от изменяющегося состава сырья и потребности в компонентах дизельного топлива определенной марки (летнее, зимнее арктическое) существующая математическая модель [1] была дополнена функцией дезактивации катализатора:

$$\begin{cases} G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m a_j \cdot W_j \\ G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho \cdot C_p} \sum_{j=1}^m Q_j \cdot a_j \cdot W_j \end{cases}$$

где z – объем переработанного сырья с момента загрузки свежего катализатора, м<sup>3</sup>; G – расход сырья, м<sup>3</sup>/час; z = G·t (t – время работы катализатора с момента загрузки свежего катализатора, ч); C<sub>i</sub> – концентрация i-го компонента, моль/л; V – объем слоя катализатора, м<sup>3</sup>; a<sub>j</sub> – активность катализатора в j-ой реакции; ρ – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>; Ср<sub>см</sub> – удельная теплоемкость смеси, Дж/(кг·К); Q<sub>j</sub> – тепловой эффект j-ой реакции, Дж/моль; T – температура, К; W<sub>j</sub> – скорость j-ой реакции, моль/(л·с), m – количество реакций.

Модель учитывает дезактивацию катализатора. Активность катализатора может быть определена как

отношение константы скорости в некоторый момент времени к константе скорости в начальный момент времени, когда на установку был загружен свежий катализатор.

$$a_j = \frac{k_{j,t}}{k_{j,0}}$$

где  $k_{j,0}$  – константа скорости  $j$ -ой реакции в начальный момент времени (на свежем катализаторе);  $k_{j,t}$  – константа скорости  $j$ -ой реакции в текущий момент времени.

$$a_j = A_j \cdot e^{-\alpha_j \cdot C_K}$$

где  $A_j$ ,  $\alpha_j$  – коэффициенты дезактивации;  $C_K$  – концентрация кокса, % мас.

Коэффициент дезактивации включает дезактивацию кислотных и металлических центров.

$$a_j = a_{i,j} + a_m$$

где  $a_k$  – активность кислотных центров катализатора;  $a_m$  – активность металлических центров катализатора. Модель проверена на адекватность сравнением расчетных данных с экспериментальными.

Уровень относительной активности катализатора на конец цикла (2016 год) составляет:

$$Akt = \frac{\Delta - \Delta T}{\Delta} = \frac{60 - 19}{60} = 0,68$$

где  $\Delta$  – максимально возможный температурный интервал процесса (330 – 390 оС);  $\Delta T$  – температура, компенсирующая дезактивацию. Активность свежего катализатора = 1.

Дезактивация катализатора в период с 01.01.2012 до 30.11.2016 г. составила 32 %.

С помощью математической модели проведен расчет оптимальной температуры для переработки сырья разного состава для получения продукта с ПТФ –26 °С при выходе продукта 86 %. Составы сырья и технологические параметры, используемые в расчетах, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Составы сырья процесса депарафинизации и технологические параметры

Состав сырья			Технологические параметры	
Фракционный состав, °С	Сырье-1	Сырье-2	Параметр	Значение
			10 %	256
50 %	307	314	Квенч ВСГ в Р-3, м <sup>3</sup> /ч	15000
90 %	360	353	Давление в Р-3, МПа	6,799
Плотность при 20 °С	852	831		
Н-парафины, % мас.	16,10	21,24		

Результаты расчета представлены на рисунке.

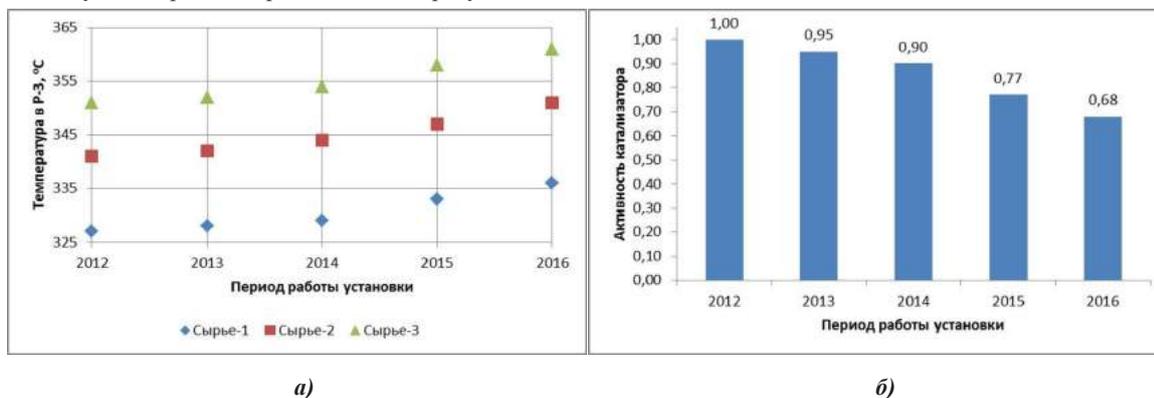


Рис. 1. а – температура в реакторе депарафинизации в зависимости от состава сырья и активности катализатора; б – активность катализатора депарафинизации

Повышение температуры в реакторе депарафинизации в период с 2012 по 2016 гг. за счет дезактивации катализатора составляет 10 °С при получении продукта с ПТФ – 26 °С и выходе 86 %.

#### Литература

1. Иванчина Э. Д., Белинская Н. С., Францина Е. В., Попова Н. В., Кошутин С. Н. Математическое моделирование и оптимизация процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций и атмосферного газойля // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2016. – №. 6. – С. 37 – 46.
2. Н.М. Островский. Проблемы исследования кинетики дезактивации катализаторов // Кинетика и катализ. – Москва, 2005. – №5. – С. 737 – 748.