

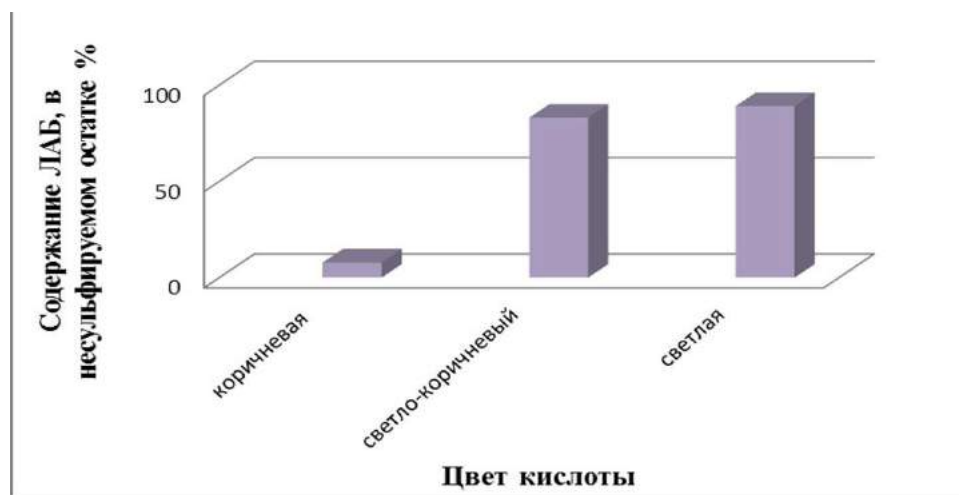


Рис. 1. Изменение цвета АБСК от содержания ЛАБ в несulfурируемом остатке

Сравнивая состав остатков между собой за разное время, можно отметить, что преимущественными соединениями являются ЛАБ ($C_{12}H_{25}$ и $C_{13}H_{27}$). Сравнивая по сырью ЛАБ, можно заключить, что чем выше содержание целевых компонентов в ЛАБ, (например, июнь 2016), тем меньше неиндифицированных соединений в несulfурируемом остатке будет.

Несulfурируемый остаток, полученный из самой светлой АБСК, преимущественно состоит из непревращенных ЛАБ и сероорганических соединений (сульфонов). АБСК в процессе «старения» приобретает более темный цвет (и продолжает темнеть), при этом количество ЛАБ уменьшается, превращаясь в сульфоны и нелинейные изомеры.

Литература

1. Олонцев И.Ф., Ветошкин Ю.С. Тенденции развития производства и рынка СМС и товаров бытовой химии в России в XXI веке. – «Бытовая Химия». – 2005. – №20. – 4-8 с.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭ-нефтехим. – 2011. – 429 с.
3. Color stabilization of alkylarenesulfonic acids. Pat. US2880235. Monsanto Chemicals. 2011

РАСЧЕТ СТАДИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова, В.И. Стебенева

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

К числу перспективных процессов глубокой переработки нефтяного сырья относится каталитический крекинг, являющийся одним из основных крупнотоннажных процессов современного нефтеперерабатывающего комплекса. Назначением процесса каталитического крекинга наряду с производством высокооктанового бензина является получение пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций, являющихся ценным сырьем для нефтехимии.

В технологии каталитического крекинга используется микросферический цеолитсодержащий катализатор. Состав катализатора во многом определяет состав и выход целевых продуктов крекинга. В работе [1], посвященной исследованию превращений углеводородов вакуумного газойля в условиях каталитического крекинга, было показано, что активность и селективность цеолитсодержащего катализатора определяется составом, кислотностью, размером и формой пор каналов катализатора. При этом на селективность процесса, состав и выход целевых продуктов крекинга наряду с типом цеолитсодержащего катализатора оказывают влияние и условия осуществления крекинга. Среди основных технологических параметров реакторно-регенераторного блока процесса каталитического крекинга являются расход и температура сырья и водяного пара, кратность циркуляции катализатора, расход воздуха на регенерацию, температура регенерации и катализаторного потока после регенерации.

С повышением температуры процесса значительно увеличивается скорость вторичных реакций крекинга с образованием высокого выхода бензина и газообразных продуктов, а также кокса, отлагающегося на поверхности цеолитсодержащего катализатора.

Целью данной работы является определение количества окисленного кокса в процессе регенерации цеолитсодержащего катализатора крекинга и степени его аморфности.

Объектом исследования является микросферический цеолитсодержащий катализатор крекинга, который содержит в своем составе ультрастабильный цеолит Y в декаатионированной форме, цеолит ZSM-5 в H-форме

и матрицу. Содержание кокса на катализаторе до регенерации составляет 0,40 -0,70 % мас., после регенерации – 0,01-0,06 % мас. Объем пор катализатора составляет не более 0,550 см³/г, насыпная плотность 700-840 кг/м³.

Методом исследования образца закоксованного катализатора крекинга является синхронный термогравиметрический анализ, выполненный с применением термоанализатора с масс-спектрометром SDT Q600 V20.9 Build 20. В среде воздуха со скоростью нагрева 10°C в минуту проводилось окисление кокса до температуры 1000 °C.

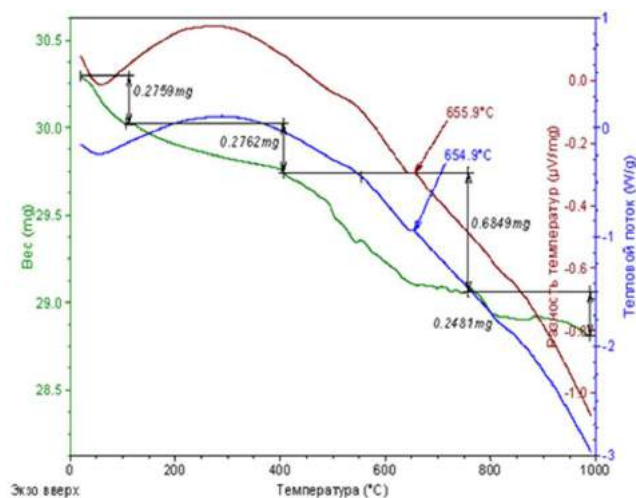


Рис. Результаты термогравиметрического анализа образца закоксованного катализатора

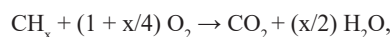
Результаты термогравиметрического анализа (рис. 1) показали, что при окислении кокса масса катализатора снижается с 30,29 до 28,95 мг, что составляет 4,42 % от первоначальной массы закоксованного катализатора. Кривые изменения теплового эффекта и массы проходят через три пика. Первый пик наблюдается в интервале температур 30,0-110,5 °C (температура пика – 63,2 °C), что связано с эндотермическим процессом испарения свободной влаги и десорбции углеводородов, накопленных в порах катализатора после зоны десорбции и лифт-реактора. Потеря массы образца составила 0,28 мг, что соответствует 0,90 % от массы катализатора.

Экзотермический процесс окисления кокса наблюдается в интервале температур 110,5 – 642,1 °C, температура пика – 289,5 °C, потеря массы – 0,89 мг (2,92 % мас.) и 642,1 – 815,5 °C, температура пика – 655,0 °C, потеря массы – 0,17 мг (0,60 % мас.).

Согласно результатам термогравиметрического анализа, в процессе каталитического крекинга на поверхности цеолитсодержащего катализатора образуется кокс аморфной структуры, при этом условия проведения регенерации катализатора каталитического крекинга поддерживаются на уровне 630-730 °C.

В данной работе выполнены расчеты, направленные на определение количества окисленного кокса и степени его аморфности по соотношению C/H в процессе регенерации по методике [2]. Данная методика расчета основана на результатах анализа состава дымовых газов (объемной концентрации CO, CO₂, O₂, N₂ и SO₂) после регенерации и расходе подаваемого воздуха на регенерацию.

В расчетах принято допущение, что весь углерод превращается в диоксид углерода, поэтому реакцию горения в общем виде можно представить следующим образом:



где x – отношение моль водорода к 1 моль углерода.

Методика расчета количества окисленного кокса заключается в определении:

1. Количества израсходованного кислорода и образовавшегося углекислого газа:

$$n_{\text{O}_2} = G_v(C_{\text{O}_2}^0 - C_{\text{O}_2})/100/V_m,$$

$$n_{\text{CO}_2} = G_v \cdot C_{\text{CO}_2}/100/V_m,$$

где n_{O_2} – количество израсходованного кислорода, кмоль/ч; G_v – расход воздуха, м³/ч; $C_{\text{O}_2}^0$ – концентрация кислорода в подаваемом воздухе, % об.; C_{O_2} – концентрация кислорода в отходящих газах, % об.; V_m – молярный объем газа при н.у., м³/кмоль; n_{CO_2} – количество образовавшегося углекислого газа, кмоль/ч; C_{CO_2} – концентрация углекислого газа в отходящих газах (суммарное содержание CO и CO₂), % об.

2. Количество атомов углерода и водорода в коксе:

$$N_H = (n_{\text{O}_2} - n_{\text{CO}_2}) \cdot 4,$$

$$N_H = (n_{\text{O}_2} - n_{\text{CO}_2}) \cdot 4,$$

где N_C – количество атомов углерода в коксе, кмоль/ч; N_H – количество атомов водорода в коксе, кмоль/ч.

3. Масса окисленного кокса:

$$M_{\varepsilon} = N_C \cdot M_C + N_H \cdot M_H,$$

где M_{ε} – масса окисленного кокса, кг; M_C, M_H – молярная масса соответственно углерода и водорода, кг/кмоль.

В таблице 1 представлены экспериментальные данные по составу дымовых газов и расходу воздуха, подаваемого на регенерацию.

Таблица 1

Состав дымовых газов и расход воздуха на стадии регенерации каталитического крекинга

Эксперимент	Расход воздуха, нм ³ /ч	Состав дымовых газов, % об.				
		CO	CO ₂	N ₂	O ₂	SO ₂
1	155391,9	0,0017	14,03	81,29	4,68	0,0049
2	153470,5	0,0025	13,11	81,68	5,20	0,0075
3	148799,8	0,0022	12,56	81,30	6,13	0,0078

В таблице 2 приведены результаты по расчету количества окисленного и остаточного кокса и его соотношение С/Н. Адекватность расчетов была оценена сравнением количества остаточного кокса на поверхности катализатора крекинга с помощью расчета и эксперимента.

Таблица 2

Результаты по определению количества окисленного кокса в технологии каталитического крекинга

Эксперимент	Масса окисленного кокса, кг	Остаточное содержание кокса на катализаторе, % мас.	Остаточное содержание кокса на катализаторе, % мас.	Абсолютная погрешность, % мас.	С/Н
		расчет	эксперимент		
1	12288,9	0,020	0,016	0,0040	1,6
2	11487,0	0,019	0,024	0,0050	1,3
3	10602,3	0,018	0,019	0,0001	1,4

Выполненные расчеты показали, что в условиях каталитического крекинга микросферический цеолитсодержащий катализатор подвергается обратимой дезактивации катализатора коксом аморфной структуры с соотношением С/Н = 1,3-1,6 при изменении температуры процесса 515–530 °С. Абсолютная погрешность расчетов составляет не более 0,0050 % мас. В дальнейшем представленная методика расчета количества окисленного кокса будет использована при разработке математической модели реакторно-регенераторного блока, что позволит скорректировать технологические режимы работы реактора и регенератора, а также проводить исследования направленные на продление сроков службы катализатора крекинга за счет снижения суточного расхода свежего катализатора в регенератор.

Литература

1. Conversion of Higher n-Alkanes under Deep Catalytic Cracking Conditions / P. V. Lipin, V. P. Doronin et al. // Petroleum chemistry. – 2010. Vol. 50, № 5. – P. 362-367.
2. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования: учебное пособие / Под ред. А.В. Кравцов и др. – Томск: Издательство ТПУ, 2004. – 170 с.