

Определены оптимальные условия гидрирования МАПД (C_3H_4) в ППФ на катализаторе КГС-3:

Параметр	Первый реактор	Второй реактор
Объемная скорость ППФ, $ч^{-1}$	2100	
$H_2 : C_3H_4$, моль/моль	1,1 : 1,0	1,6 : 1,0
Температура на входе в реактор, $^{\circ}C$	50	55
Давление в системе, атм	18	

При оптимальных режимах эксплуатации катализатор КГС-3 обеспечивает 100 %-ную конверсию МАПД с селективностью по пропилену 76,7 %. Ожидаемый межрегенерационный период работы катализатора равен 14 мес. По результатам опытно-промышленных испытаний рекомендовано использование данного катализатора для очистки углеводородных фракций, содержащих до 5 мас.% ацетиленовых и диеновых примесей.

Литература

1. Kennedy D.R., Webb G., Jackson, S.D. Lennon D. // Applied Catalysis A: General. Vol. 259. Issue 1. 2004. P. 109–120.
2. Пат. 6084140 США МКИ⁴ C07C 005/03. Catalyst for selective hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbon compound in olefin compound [Текст] Т. Kitamura, К. Takeuchi, J. Yazaki, Y. Satou, M. Sugeta; заявитель и патентообладатель Sud-Chemie Nissan Catalyst, Inc. — № 6084140; Заявл. 15.04.99; Опубл. 04.07.00; НКИ 585/259.
3. Пат. 7288686 В2 США МКИ⁴ C07C 005/03. Hydrogenation catalyst and hydrogenation process [Текст] J. Ryu; заявитель и патентообладатель Catalytic Distillation Technologies. — № 10/912252; Заявл. 05.08.04; Опубл. 30.10.07; НКИ 585/259.
4. Derrien Michel L. // Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 27. 1986. P. 613–666.
5. Пат. 2453365 (РФ). Катализатор селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов в C_2-C_{5+} углеводородных фракциях / Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Бикмурзин А.Ш., Ильясов И.Р., Шатилов В.М. 2012.
6. Назаров М.В., Ильясов И.Р., Ласкин А.И., Ламберов А.А., Шатилов В.М., Бикмурзин А.Ш. // Катализ в промышленности. 2013. № 2. С. 39–44.
7. Методика ASTM D1619—11 «Стандартный метод определения углерода и серы в катализаторах и носителях катализаторов».

УДК 66.097

ДИНАМИКА СВОЙСТВ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© 2013 г. Е.С. Шарова¹,
С.А. Фалеев²,
Э.Д. Иванчина¹,
М.С. Гынгазова¹,
Д.С. Полубоярцев³,
А.В. Кравцов

¹ Национальный исследовательский
Томский политехнический университет

² ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»», Кириши

³ ОАО «ТомскНИПинефть», Томск

Введение

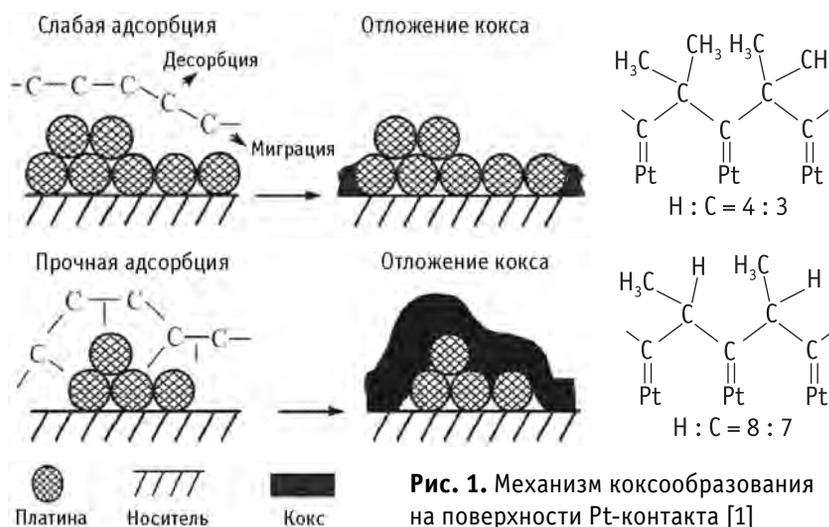
На сегодняшний день каталитический риформинг бензинов является одним из основных способов облагораживания прямогонных бензиновых фракций, характеризующихся низкими октановыми числами, с целью получения высокооктановых

компонентов автомобильного топлива. Важную роль в процессе риформинга бензинов играют катализаторы. Существует большое разнообразие катализаторов риформинга, отличающихся по форме, размерам и химическому составу. Каждый катали-

затор имеет свои каталитические характеристики и эффективно работает при определенных технологических условиях. Совокупностью этих характеристик, главным образом, и определяются выход и детонационная стойкость катализатора.

Ужесточение требований к качеству моторных топлив и наличие жесткой конкуренции со стороны зарубежных производителей катализаторов риформинга являются стимулом для создания новых версий отечественных катализаторов, обладающих улучшенными характеристиками и позволяющих получать продукт, соответствующий технологическим стандартам Евро-4 и Евро-5. Одним из основных направлений усовершенствования катализаторов риформинга является удлинение межрегенерационного цикла. В связи с этим важной задачей остается определение условий эффективной эксплуатации промышленных катализаторов, выявление нарушений технологического режима процесса риформинга, в том числе на стадиях регенерации и окислорирования катализаторов. Эффективным способом решения этой задачи является изучение динамики свойств катализаторов риформинга в процессе промышленной эксплуатации.

Исследования механизма накопления кокса на катализаторе (рис. 1) показали, что образование коксогенных структур приводит к уменьшению числа активных центров на поверхности контакта [1]. При этом углеводороды адсорбируются на поверхности катализатора и по реакции конденсации образуют поверхностные соединения с высоким содержанием



ем водорода — «обратимый» кокс, где соотношение $H : C = 4 : 3$. Эти соединения прочно удерживаются на поверхности, но находятся в квазиравновесии с газофазным водородом. Если с ростом температуры равновесие нарушается, то образуются соединения с низким содержанием водорода, связанные с металлом, которые необратимо адсорбируются на поверхности катализатора — графитный кокс ($H : C = 8 : 7$).

Это происходит в том случае, когда равновесие реакции коксообразования сдвигается в сторону образования кокса с увеличением соотношения $C : H$. Исследования показали, что данный процесс на стадии образования аморфного кокса обратим. Это дает возможность ведения процесса в оптимальном режиме [2–4], соответствующем термодинамическому равновесию реакционной системы, когда наблюдается равенство скоростей образования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения. Смещение равновесия в сторону образования графитообразного кокса с низким содержанием водорода, даже в малом количестве, снижает активность катализатора, а в ряде случаев делает невозможной его дальнейшую эксплуатацию. Как показали исследования [5], удельная поверхность закоксованного катализатора в среднем на 22 % меньше, чем у свежего.

Очевидно, что принципиально важным для работы катализатора является сохранение равномерной гидродинамики по сечению и высоте зернистого слоя, что обеспечивается равномерностью его загрузки и проницаемостью реакционной среды [6, 7]. Если на лабораторных установках эта задача решается достаточно надежно, то для промышлен-

Шарова Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики НИ ТПУ. E-mail: sharova@sibmail.com

Фалеев С.А. – начальник установки Л-35-11/600 000 «КИНЕФ», аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики НИ ТПУ. E-mail: Faleev_S_A@Kinef.ru

Иванчина Э.Д. – д-р техн. наук, проф. той же кафедры. Тел.: (3822) 56-34-43. Факс: (3822) 56-34-35. E-mail: ied@zmail.ru

Гыгазова М.С. – канд. техн. наук, ассистент той же кафедры. Тел.: (3822) 56-34-43. Факс: (3822) 56-43-20. E-mail: maria.gyngazova@gmail.com

Полубоярцев Д.С. – канд. техн. наук, главный специалист отдела концептуального проектирования и технико-экономического анализа проектов ОАО «ТомскНИПИнефть». Тел.: (3822) 72-71-30, доб. 2367. E-mail: PoluboyartsevDS@nipineft.tomsk.ru

Кравцов А.В. – д-р техн. наук, профессор

Таблица 1

Характеристики исследуемых катализаторов риформинга

Марка катализатора	Технология процесса	Содержание, мас. %		Насыпная плотность, кг/м ³	Срок эксплуатации, лет
		платины	других металлов		
PR-9. Сбалансированный Pt-Re катализатор	Со стационарным слоем катализатора	0,25	Re 0,25	720	10
R-98. Сбалансированный Pt-Re катализатор	То же	0,25	Re 0,25	721	5
ПК-П1. Сбалансированный Pt-Re катализатор	—” —	0,3	Re 0,3	690	6
R-134. Сбалансированный Pt-Sn катализатор	С непрерывной регенерацией катализатора	0,3	Sn 0,3	560	4

ных реакторов, имеющих большой диаметр, гидродинамическая неравномерность подачи сырья по сечению может достигать 5—15 %. Определяющей становится задача обеспечения максимальной эффективности работы катализатора путем сохранения оптимального режима его работы. Однако в условиях гидродинамической неоднородности сырьевого потока в слое катализатора возникают локальные перегревы и образуется избыточное количество аморфного и графитообразного кокса, что приводит к быстрому уменьшению активности Pt-контакта. В этом случае добиться эффективного протекания промышленного процесса возможно как непрерывным мониторингом технологического режима с обеспечением протекания химических реакций в области допустимого коксообразования по всему объему работающего катализатора, так и реконструкцией технологической схемы реакторного блока [8]. Оба варианта являются многофакторной задачей, решение которой в условиях действующего производства большой единичной мощности осуществимо только с применением метода математического моделирования.

Для анализа структуры отложений кокса на поверхности катализаторов в процессе риформинга нами исследованы образцы катализаторов из реакторов нескольких промышленных установок, в том числе с различной технологией процесса.

Экспериментальная часть

Основные характеристики исследованных образцов промышленных катализаторов риформинга бензинов приведены в табл. 1.

Для качественного и количественного анализа образцов использовали термоанализатор SDT Q-600, позволяющий одновременно регистрировать изменения массы образца (термогравиметрический анализ — ТГ) и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (дифференциальная сканирующая калориметрия/дифференциальный термический анализ). Условия проведения анализа: нагрев образцов в воздушной атмосфере до 1000—1200 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Результаты и обсуждение**Катализатор PR-9**

Катализатор PR-9 эксплуатировался в четырех реакторах промышленной установки Л-35-11/450К и после неполного восстановления в процессе оксихлорирования [9] быстро (в течение 5 мес.) дезактивировался. Результаты дериватографического анализа (ДТА) образцов данного катализатора, отобранных из разных реакторов, приведены в табл. 2. На рис. 2 представлена термограмма закоксованного катализатора риформинга из 4-го реактора (термограммы образцов из других реакторов имеют аналогичный вид). Из них следует, что поверхность катализатора сильно зауглерожена. На поверхности Pt-Re контакта присутствует остаточный кокс различной структуры: аморфной и графитизированной.

Результаты дериватографического анализа (см. рис. 2, табл. 2) позволяют сделать следующие выводы:

- При нагреве до температур 100—150 °С наблюдается эндотермический эффект, связанный с десорбцией поровой влаги, что сопровождается потерей массы на кривой ТГ.

Таблица 2

Содержание поровой влаги и кокса в катализаторе PR-9 (по данным ДТА)

Реактор	Поровая влага, мас. %	Содержание кокса, мас. %	
		аморфного	графитообразного
1	0,80	0,70	0,20
2	2,52	1,25	0,75
3	3,90	1,00	0,70
4	2,00	0,90	0,60

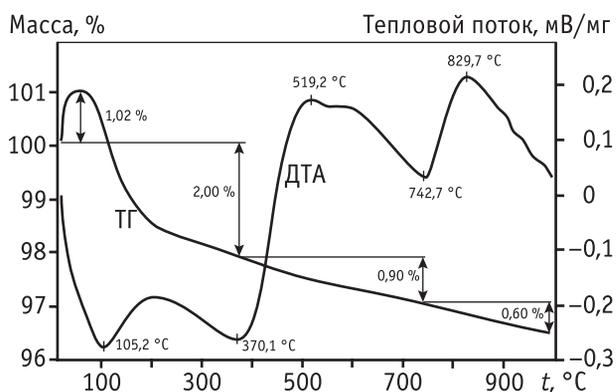


Рис. 2. Термограмма закоксованного катализатора риформинга марки PR-9 из 4-го реактора промышленной установки Л-35-11/450К (нагрев со скоростью 10 °С/мин в воздушной атмосфере)

- В области температур выше 400 °С начинается интенсивный экзотермический процесс выжига аморфного кокса. На кривой ДТА пик выжига такого кокса, имеющего низкую плотность, наблюдается для всех образцов в интервале температур 520—530 °С, что соответствует температурному интервалу промышленной регенерации. Одновременно с этим на кривой ТГ наблюдается равномерная потеря массы образца.

- Дальнейшее повышение температуры в условиях ДТА показывает наличие на поверхности контакта графитизированного кокса с температурой выгорания выше 800 °С. Очевидно, что в условиях промышленной регенерации весь кокс этого вида остается на поверхности платинового катализатора, уменьшая его активную поверхность от цикла к циклу.

Таким образом, эксплуатация промышленного катализатора должна происходить в условиях равновесия реакции образования и гидрирования коксогенных структур. Непрерывный мониторинг работы промышленной установки позволяет кон-

тролировать данное равновесие и поддерживать оптимальный режим в течение рабочего цикла. Регулирование температуры, давления и кратности циркуляции водородсодержащего газа позволяет уменьшить коксообразование на поверхности катализатора, что в итоге приводит к увеличению длительности межрегенерационного цикла. На рис. 3 приведены результаты расчета на математической модели текущей и оптимальной активности катализатора на промышленной установке Л-35-11/450К. Оптимальная активность соответствует температуре процесса, которая обеспечивает равновесие реакции образования аморфного кокса и его гидрирования водородом. В промышленных условиях при изменении расхода и состава углеводородного сырья это равновесие может быть сдвинуто в сторону образования графитообразного кокса. В этом случае с использованием математической модели необходимо проводить расчет равновесной температуры.

Проведенные исследования показывают, что эксплуатация катализатора осуществлялась в режиме, близком к оптимальному. Среднее отклонение текущей активности от оптимальной составляет около 6 % (см. рис. 3). Однако даже столь небольшое отклонение от оптимального режима сказывается на таких показателях работы катализатора, как скорость коксонакопления и выход целевого продукта. Например, суммарное количество кокса на катализаторе на 1,35 мас.% больше значения, соответствующего оптимальной активности. Этот вывод также подтверждается результатами расчета выхода катализата: при работе в режиме оптимальной активности выход был бы выше в среднем на 1—2 мас.%.

Таким образом, на Pt-катализаторах откладывается кокс различной природы, отличающийся значением С/Н, но под действием водорода про-

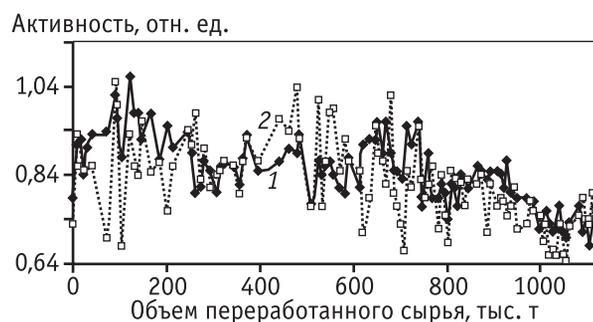


Рис. 3. Отклонение текущей активности катализатора PR-9 от оптимальной в рабочем цикле установки Л-35-11/450К: 1 – текущая активность; 2 – оптимальная активность

исходит гидрирование рыхлого (аморфного) кокса (коксогенных структур) до углеводородов. При определенных значениях нагрузки по сырью и температуры устанавливается равновесие реакций коксообразования и саморегенерации (гидрирования промежуточных продуктов уплотнения). Можно определить условия, при которых интенсивность процесса риформинга будет максимальна: увеличение давления водорода не увеличивает активность, а доля основных реагентов и соответственно производительность уменьшаются; уменьшение давления водорода приводит к увеличению коксообразования и сокращению срока службы катализатора. Эти условия, обеспечивающие равновесие, можно определить с использованием математической модели [10].

Катализатор R-134

Результаты дериватографического анализа образцов промышленного платиноолювянного катализатора R-134 процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора представлены на рис. 4. После выжигания аморфного кокса на кривой ДТА при нагреве выше 800 °С пика не наблюдается, что говорит об отсутствии на катализаторе графитообразного кокса, однако на кривой ТГ продолжается изменение массы образца.

Отсутствие графитообразного кокса обусловлено тем, что данный образец взят с установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора, где катализатор работает в режиме оптимальной активности. Причина изменения массы контакта при $t > 800$ °С, возможно, связана с фазовым переходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который сопровождается

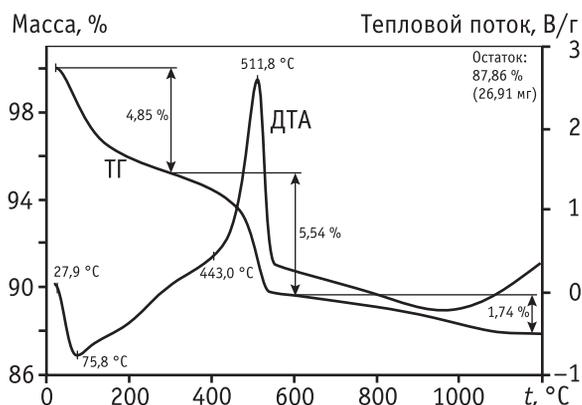


Рис. 4. Термограмма закоксованного катализатора риформинга R-134 (нагрев со скоростью 10 °С/мин в воздушной атмосфере) [5]

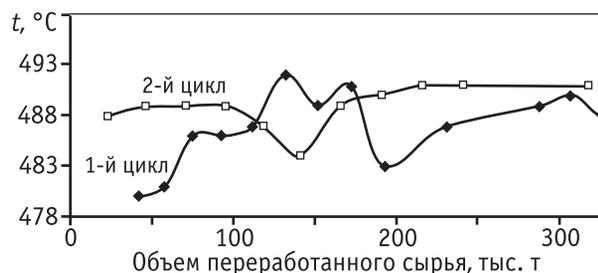


Рис. 5. Изменение температуры ввода сырья от объема переработанного сырья для двух сырьевых циклов (катализатор R-98)

Таблица 3

Содержание поровой влаги и кокса в катализаторе R-98 (по данным ДТА)

Реактор	Поровая влага, мас. %	Содержание кокса, мас. %	
		аморфного	графитообразного
1	5,50	3,10	–
2	5,45	5,80	1,35
3	5,48	2,28	–

плавной потерей массы. В рамках данной статьи этот эффект не рассматривается.

Катализатор R-98

Для анализа сбалансированного платинорениевого катализатора R-98 были отобраны пробы катализатора после окислительно-воздушной регенерации из всех реакторов промышленной установки риформинга ЛК-6У (табл. 3).

Результаты дериватографического анализа показали наличие на поверхности контакта в реакторе № 2 значительного количества кокса графитизированной структуры, что может быть связано с неравномерной загрузкой, обеспечивающей наличие проскоков и перегрев больших объемов катализатора. О необходимости пересыпки катализатора свидетельствуют также высокие температуры процесса (рис. 5).

Таким образом, при нестабильной работе промышленной установки целесообразны перезагрузка катализатора и дальнейший непрерывный мониторинг его работы с использованием математической модели.

Катализатор ПК-П1

Результаты дериватографического анализа образцов промышленного катализатора ПК-П1 представлены в табл. 4.

Таблица 4

Содержание поровой влаги и кокса в катализаторе ПК-П1 (по данным ДТА)

Реактор	Поровая влага, мас. %	Содержание кокса, мас. %	
		аморфного	графитообразного
1	1,39	8,05	1,25
2	2,33	7,98	1,30
3	2,45	8,13	1,57
4	4,77	5,48	1,47

Исследования данных образцов также подтвердили наличие большого количества кокса аморфной и графитизированной структуры в отработанных образцах катализатора ПК-П1. Это может быть связано с нарушением правил эксплуатации данного катализатора: во-первых, с нарушением технологии загрузки в реакторы, во-вторых, с нарушением режимов пуска установки, в-третьих, с неравномерной загрузкой по сырью, что приводит к байпасу сырья и локальным перегревам. Возможно также нарушение режимов регенерации катализатора после остановки реакторов. Все это приводит к образованию кокса высокоплотной структуры.

После детального рассмотрения всех перечисленных причин образования графитообразного кокса на катализаторе ПК-П1, который эксплуатировался на установке ЛЧ-35-11/600 ПО «Киришинефтеоргсинтез», было принято решение о замене внутренних устройств реакторов.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе эксплуатации промышленных установок каталитического риформинга бензинов при отклонении (около 6 %) текущей активности катализатора от оптимальной на его поверхности образуются коксогенные структуры (0,20—1,57 мас. %). Это связано с нарушением условий равновесия реакций коксообразования и гидрирования. Поддержание данных реакций в равновесии возможно при непрерывном мониторинге промышленной установки с использованием физико-химических моделей [2, 4, 8], которые позволяют контролировать и регулировать технологические условия процесса, а также уменьшить содержание кокса на катализаторе на 1—3 мас. % и тем самым продлить срок службы катализатора на 20—30 %.

Литература

1. *Марышев В.Б.* Риформинг углеводородов. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. I., С.-Пб.: АНО НПО «Мир и Семья»: АНО НПО «Профессионал». 2002. С. 861—872.
2. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Шарова Е.С., Фалеев С.А.* Анализ эффективности эксплуатации платиносодержащих катализаторов процесса риформинга бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 11. С. 18—23.
3. *Соловых А.И., Сомов В.Е., Краев Ю.Л., де Веки А.В.* Влияние серы на активность платиновой компоненты катализаторов риформинга в процессе их зауглероживания // Квантово-химический подход. Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 9. С. 17—20.
4. *Костенко А.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полу боярцев Д.С.* Оценка технологических параметров Pt-катализаторов риформинга методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 12. С. 26—31.
5. *Гынгазова М.С., Чеканцев Н.В., Короленко М.В., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В.* Оптимизация кратности циркуляции катализатора в реакторе риформинга с движущимся зернистым слоем сочетанием натурального и вычислительного экспериментов // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 35—41.
6. *Кленов О.П., Носков А.С.* Вычислительная гидродинамика в разработке каталитических реакторов // Катализ в промышленности. 2011. № 4. С. 52—62.
7. *Быков В.И., Цыбенова С.Б.* Параметрический анализ проточного реактора идеального смешения // ТОХТ. 2002. № 5. Т. 36. С. 12—24.
8. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полу боярцев Д.С.* Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования. Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 170 с.
9. *Мелехин В.В., Молотов К.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Занин И.К.* Повышение эффективности стадии оксихлорирования Pt-Re-катализаторов риформинга методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 12. С. 25—31.
10. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Бесков В.С.* Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 41—46.