

Регенерация катализаторов риформинга в каскаде реакторов

Математическое моделирование процесса

Рассмотрены вопросы математического моделирования процесса регенерации катализаторов в каскаде реакторов установок каталитического риформинга.

Проанализированы экспериментальные данные о температурных профилях в реакторах и компонентном составе газов регенерации.

Пребладающая часть эксплуатируемых установок каталитического риформинга бензиновых фракций разработана в середине 1970-х годов. С тех пор требования к их производительности, качеству продуктов и экологическим показателям изменились. Чтобы избежать крупных инвестиций при реконструкции этих установок, нефтеперерабатывающие предприятия все больше внимания уделяют применению катализаторов новых типов, их эффективному использованию, а также совершенствованию технологических схем и конструкции реакторов [1].

На современном уровне развития науки и техники совершенствование технологий производства бензинов невозможно без использования методов компьютерного моделирования. Каталитический риформинг относится к наукоемким для моделирования процессам вследствие многокомпонентности и нестационарности как основного процесса, так и процесса регенерации его катализатора. Детально разработано большое число простых математических моделей адиабатических реакторных систем с неподвижным слоем катализатора [2]. Для создания адекватной математической модели процесса регенерации катализаторов риформинга необходимо досконально изучить данные модели в сочетании со статистическими и экспериментальными данными, полученными на промышленных установках.

Наиболее надежными являются модели и методы агрегирования, разработанные для реакций с равновесным составом углеводородов на поверхности катализатора и регенерации последнего с использованием знаний о механизмах и кинетике таких превращений [3].

Цель данной работы — анализ регенерационных циклов установок риформинга с целью выработки рекомендаций по оптимизации процессов регенерации катализаторов и конструктивному оформлению реакторов. Это обусловлено высокой стоимостью платиновых катализаторов, используемых в данном процессе, и высокой экзотермичностью процессов регенерации. В последних наиболее ярко проявляются все неоднородности, которые могут возникать в слое катализатора в течение всего срока его службы в реакторах риформинга и приводить к преждевременному старению катализатора и потере им эксплуатационных свойств. Оптимальная компоновка реакторного блока с точки зрения его конструктивного оформления позволит достичь оптимальных технологических, экономических и экологических показателей при работе установки.

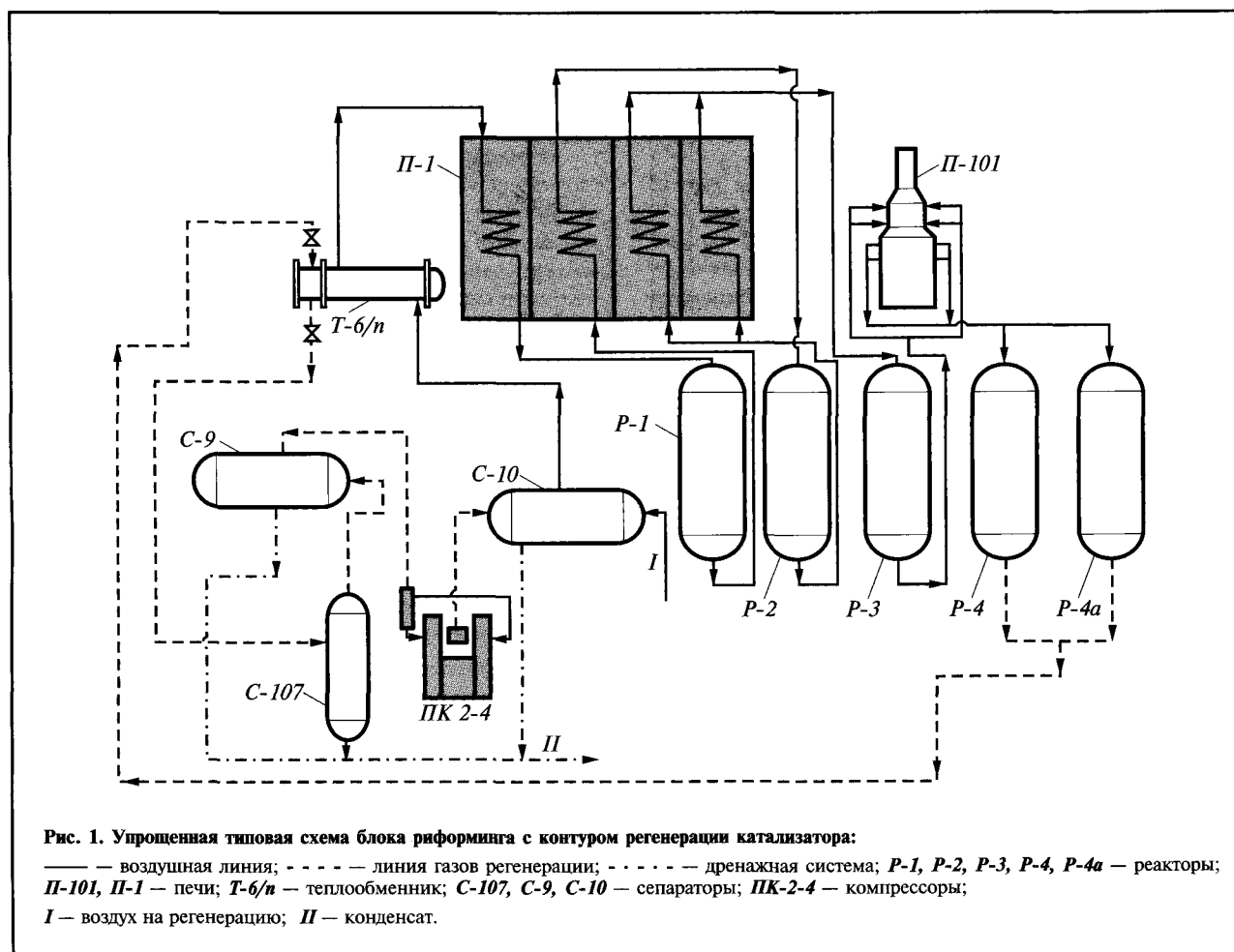
Рассмотрим компонентный состав газов регенерации установки Л-35/11-300, а также температурные профили в реакторах при регенерации катализаторов этой установки и установки Л-35/11-600 в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк, Республика Беларусь). Типовая схема установки каталитического риформинга с контуром регенерации катализатора приведена на **рис. 1**.

В реакторы блока риформинга на установке Л-35/11-300 в 1995 г. был загружен катализатор RG-482, на установке Л-35/11-600 в 2000 г. — катализатор R-56. За время работы первый претерпел девять окислительных регенераций, второй — две. Реакторные блоки установок различаются конструктивным оформлением. В них сочетаются реакторы как с радиальным, так и с аксиальным вводом газосырьевой смеси.

Для повышения стабильности работы установки Л-35/11-300 в ходе ее ремонта в 2001 г. в классическую схему реакторного блока с тремя ступенями риформирования был дополнительно включен реактор *P-1* конверсии нафтенатов между сырьевыми теплообменниками и печью (см. **рис. 1**). В результате этого, а также снижения объемной скорости подачи сырья в блок риформинга значительно увеличился цикл межрегенерационного пробега катализатора. В данный реактор был загружен катализатор АП-64, бывший до этого в эксплуатации.

Ключевые слова:

риформинг, реакторы, катализаторы, окислительная регенерация, состав газов, моделирование.



Регенерация катализатора осуществляется газозвушным способом. Выжиг кокса в реакторах проводится последовательно по схеме: P-1 → P-2 → P-3 → P-4 → P-4a. Первоначально система разогревается на азоте. Воздух на регенерацию подается компрессорами только в приёмный сепаратор C-10 риформинга, т.е. в первый по ходу процесса реактор, где смешивается с газами регенерации, циркулирующими в системе. Частично газы регенерации сбрасываются в атмосферу через свечи компрессоров ПК-2-4. Кратность циркуляции азота поддерживается постоянной.

Результаты статистического анализа и обработки данных об эксплуатации промышленных установок риформинга в ОАО «Нафтан» приведены в [4]. Рассмотрим более подробно данные о регенерации на установке Л-35/11-300 с мая 2001 г. по май 2004 г. и на установке Л-35/11-600 — с января 2001 г. по июль 2002 г. Для обработки этих данных был использован метод скользящей средней.

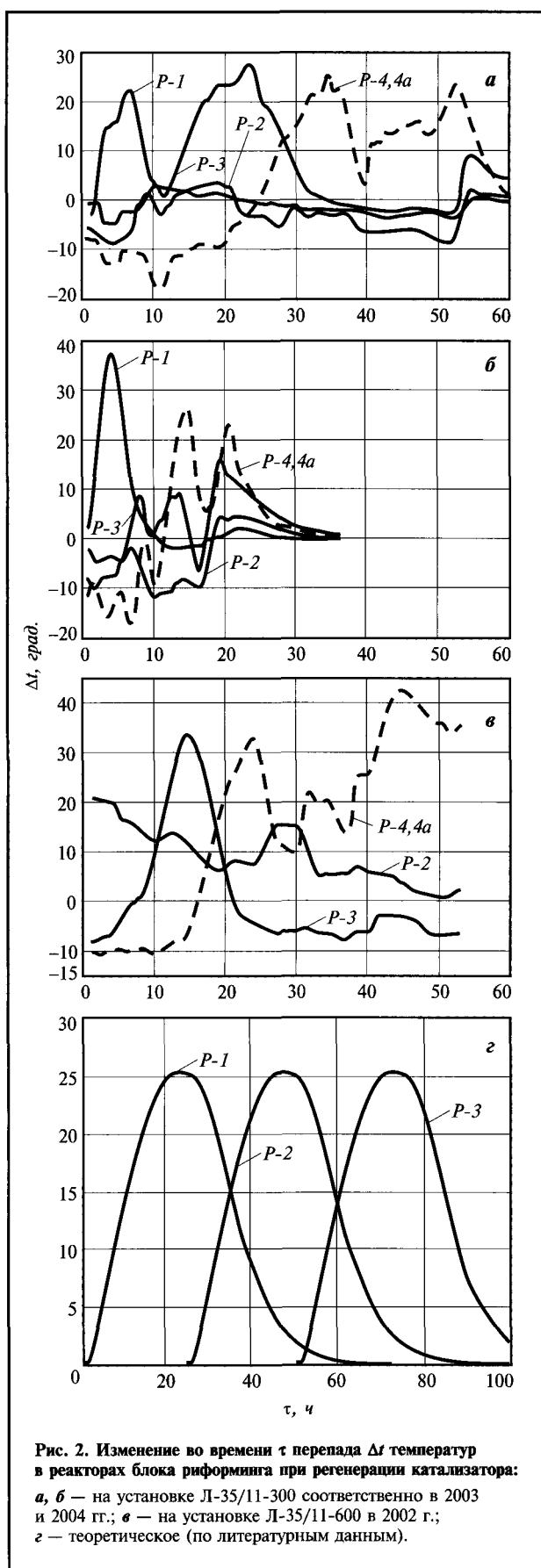
Результаты обработки представлены на рис. 2 в виде кривых изменения перепада температур Δt по реакторам во времени τ . По осям абсцисс отложено время с момента подачи воздуха на регенерацию (цена деления — 30 мин), по оси ординат — перепад температур между входом и выходом в реактор, т.е. там, где наиболее ярко выражен характер температурных профилей в ходе регенерации. На рис. 2, г для сравнения приведены из литературных источников классические кривые изменения перепада температур по

реакторам блока риформинга во времени с момента подачи кислорода; они имеют плавный и сглаженный характер.

На рис. 2, а–в хорошо видны изменения характера кривых регенерации. Анализируя их в сочетании с данными о расходе воздуха, подаваемого на регенерацию, и о концентрации кислорода, подаваемого на выжиг кокса (в статье не приведены), и сопоставляя эти кривые с классическими кривыми регенерации, можно отметить, что наблюдаемые изменения связаны с расходом воздуха на регенерацию и изменением температуры и состава смеси, подаваемой в реактор, т.е. с колебаниями регулируемых технологических параметров в процессе регенерации.

По характеру кривых и площади фигур, образуемых ими с осью абсцисс, можно судить о ходе коксообразования в каждом реакторе и о неоднородностях в слое катализатора, возникающих в процессе эксплуатации реакторного блока. Динамика изменения площади под кривыми регенерации при прочих равных условиях свидетельствует о сокращении активной поверхности катализатора и о происходящих с ним деструктивных процессах. Однако при этом надо учитывать время работы реакторного блока между регенерациями.

Из рис. 2, а и б видно, как повлияло на изменение перепада температур в реакторах блока риформинга на установке Л-35/11-300 при регенерации дооборудование этого блока дополнительным реактором P-1 конверсии нафтенов [4]. Коксообразование на второй и третьей ступенях ри-



форминга значительно снизилось при значительном увеличении межрегенерационного цикла, который составил ориентировочно два года.

Кривые регенерации на установке Л-35/11-600 (см. рис. 2, в) имеют аналогичный характер. На данной установке при регенерации в первый по ходу реактор P-2 осуществлялась постоянная подача дихлорэтана и одновременно с выжигом кокса проводилось оксихлорирование катализатора. В связи с этим перепад температур в данном реакторе положительный и реакция сгорания дихлорэтана носит экзотермический характер.

Выявлена следующая закономерность: кривые изменения перепада температур в последних по ходу реакторах P-4 и P-4а на начальном этапе выжига кокса лежат в отрицательной области, что при экзотермическом процессе регенерации исключено (см. рис. 2, а–в). Этот факт, как правило, имеющий место в первый период регенерации, обусловил необходимость тщательного анализа состава газов регенерации. Необходимость такого анализа возникает и при математическом моделировании процесса регенерации катализаторов риформинга в адиабатических реакторах с неподвижным слоем катализатора.

Погрешность измерения температур на выходе из реакторов исключалась, так как последний по ходу процесса реактор работает параллельно с другим реактором и ярко выраженный отрицательный перепад температур наблюдается для этих двух реакторов (см. рис. 2, а–б). Возникло предположение, что отрицательный перепад температур является следствием эндотермических процессов в последних реакторах, в которых регенерация значительную часть времени проводится без доступа кислорода (воздух подается только в первый по ходу реактор), и что в результате взаимодействия кокса с диоксидом углерода образуется оксид углерода.

Такая реакция, как известно, возможна и является эндотермической. По-видимому, в результате нее в начальный период регенерации должно было образоваться значительное количество оксида углерода. Для проверки этой гипотезы на установке Л-35/11-300 в начальный период регенерации был проведен отбор проб газов регенерации через каждые 2 ч. Результаты их анализа приведены в таблице.

Хроматографический анализ проводили в лаборатории инженерно-экологического центра «Белинэкомп» (г. Новополюк) на трех приборах. Оксид углерода определяли на приборе с молекулярными ситами СаХ и пламенно-ионизационным детектором (при данном типе детектора фиксируются все горючие компоненты газовой смеси), диоксид углерода — на приборе с активированным углем и детектором по теплопроводности — катарометром, кислород и азот — на приборе с молекулярными ситами 13Х и катарометром.

По результатам анализов, в начальный период регенерации в газах четко фиксируются значительные количества метана, оксида азота и легких углеводородов. Это обусловлено процессами крекинга, дегидрирования и уплотнения продуктов сорбции, т.е. коксовых отложений на катализаторе. Количества данных компонентов в значительной степени превосходят количество образующегося оксида углерода.

Компонент газов регенерации	Содержание (% об.) в пробе		
	1	2	3
H ₂	0,035	0,095	0,078
CO	0,044	0,008	0,017
CO ₂	12,422	0,96	4,835
N ₂	2,5	53,737	53,971
CH ₄	38,636	25,443	19,18
NO	34,092	8,082	15,344
C ₂₊	12,273	11,674	6,576
Σ*	85	45,2	41,1
1-Σ	15	54,8	58,9

* Суммарное содержание оксида и диоксида углерода, водорода и азота.

Интересно поведение всех этих продуктов в течение первых 6 ч регенерации. В первые 2 ч (см. таблицу, проба 1) активно выделяются углеводороды, оксиды азота, углерода и диоксид углерода. Содержание этих компонентов в газах регенерации составляет более 95%. При этом углеводороды и оксид азота составляют более 80%. В следующие 2 ч (проба 2) их содержание снижается менее чем до 50%. Содержание оксида углерода намного превышает допустимые нормы, но оно не настолько велико, чтобы объяснить этим отрицательный перепад температур в последних реакторах.

Между содержанием оксидов углерода, азота и соединений углеводородов наблюдается определенная корреляция. Естественно предположить, что именно протекающие с эндотермическим тепловым эффектом процессы крекинга, десорбции, дегидрирования и уплотнения коксовых отложений на поверхности катализатора в сочетании с реакцией взаимодействия углерода кокса с диоксидом углерода приводят в условиях отсутствия кислорода в газах регенерации на начальных этапах процесса к возникновению в реакторах отрицательных температурных градиентов.

По экспериментальным и литературным данным на основе законов сохранения массы и энергии, а также кинетических закономерностей процесса выжига кокса разработана математическая модель процессов регенерации катализаторов риформинга. Система включает уравнения материального баланса по газовой и твердой фазам и обобщенное уравнение теплового баланса в слое катализатора:

$$\begin{cases} U_s \frac{\partial c_{O_2}}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial c_{O_2}}{\partial \tau} = -W_{\text{экз}} \\ \frac{\partial c_k}{\partial \tau} = -W = -W_{\text{экз}} + W_{\text{энд}} \\ U_s \rho_g c_g \frac{\partial T}{\partial z} + [(1-\varepsilon)\rho_s c_s + \varepsilon \rho_g c_g] \frac{\partial T}{\partial \tau} = q_{\text{экз}} W_{\text{экз}} - q_{\text{энд}} W_{\text{энд}} \end{cases}$$

$$\text{где } W = k_1 c_{O_2}^n c_k^m - k_2 c_k^m$$

здесь U_s — скорость движения газового потока; c_{O_2} , c_k — концентрация соответственно кислорода и коксовых отло-

жений; z — координата по длине слоя катализатора; ε — порозность слоя катализатора; τ — время; $W_{\text{экз}}$, $W_{\text{энд}}$ — скорость соответственно экзо- и эндотермических реакций; W — общая скорость образования продуктов реакций; k_1 , k_2 — константы скорости экзо- и эндотермических реакций соответственно; ρ_g , c_g — плотность и теплоемкость газового потока; ρ_s , c_s — то же твердой фазы; T — абсолютная температура процесса; $q_{\text{экз}}$, $q_{\text{энд}}$ — удельная теплота соответственно экзо- и эндотермических реакций; n , m — показатели степени, зависящие от стехиометрических количеств реагентов.

В качестве одного из допущений при создании модели температура циркулирующих газов принята равной температуре в слое катализатора.

По результатам решения данной системы уравнений, их анализу и сопоставлению с экспериментальными данными, полученными на промышленных установках, можно вносить изменения в технологический процесс регенерации катализаторов риформинга с целью его совершенствования.

Подводя итог изложенному, можно сделать следующие выводы.

- Отрицательный перепад температур в начальный период регенерации катализатора риформинга может быть следствием: эндотермических процессов крекинга, десорбции, дегидрирования коксовых отложений; образования оксидов азота и углерода в условиях недостатка кислорода в последних по ходу процесса реакторах; экзотермических процессов, связанных с подачей дихлорэтана для оксихлорирования катализатора. Данное явление обязательно следует учитывать для адекватного математического моделирования процесса регенерации катализаторов риформинга в каскаде реакторов.

- В связи с отмеченным выше возникают основания для рассмотрения схемы параллельной подачи воздуха в реакторы риформинга при горении с учетом мирового опыта эксплуатации катализаторов в различных по ходу процесса реакторах.

- Учитывать высокую токсичность и высокое содержание в газах регенерации горючих компонентов, оксида углерода и оксидов азота в первые часы регенерации, целесообразно дополнительно рассмотреть схемы сброса и утилизации этих газов.

Данные рекомендации требуют дополнительного уточнения, в том числе с использованием математического моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуляев В. А., Ластовкин Г. А., Ратнер Е. М. и др. Промышленные установки каталитического риформинга. Л., Химия, 1994. — 232 с.
2. Масагутов Р. М., Морозов Б. Ф., Кутепов Б. И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М., Химия, 1987. — 144 с.
3. Островский Н. М. Кинетика дезактивации катализаторов. Математические модели и их применение. М., Наука, 2001. — 334 с.
4. Поздняков С. М., Абаев Г. Н. — Нефтепереработка и нефтехимия, 2003, № 9, с. 33—37.

Полоцкий государственный университет,
ОАО «Нафтан»