

МОДЕЛЬ РЕАКТОРА РИФОРМИНГА. I. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА

О.А. Реутова, О.В. Ирискина

The mathematical (kinetic) model for the cascade from three reforming reactors is offered. The model takes into account Pt-catalyst polyfunctionality and allows to calculate temperature and concentration profiles

1. Введение

В процессе становления математического моделирования химических процессов возникли два пути получения математических моделей [1, 2]:

- на основе теории управления, отражающей на установлении зависимости между входными и выходными данными (переменными) с помощью статистических методов;

- на основе анализа механизма и кинетики физических и химических стадий сложного процесса.

Первый подход оказался неплодотворным для анализа механизма химических реакций и решения конкретных задач проектирования химической аппаратуры. Второй путь позволил решить задачу масштабного перехода от лабораторных исследований к промышленным условиям и созданию наилучших конструкций реакторов.

Химический процесс и реактор являются сложными системами, имеющими разные уровни организации. На каждом уровне действуют свои законы, и поэтому их можно изучать вначале независимо.

Первой и основной моделью в системе частных моделей любого реактора является кинетическая – совокупность стадий реакций и уравнений, характеризующих зависимость скорости по стехиометрическому базису маршрутов от концентраций реагирующих веществ, температуры и давлений.

© 2000 О.А. Реутова, О.В. Ирискина

E-mail: reutova@univer.omsk.su

Омский государственный университет

Чем полнее кинетические данные, тем более достоверны предсказания о результатах протекания процесса и поведения реактора. Чтобы получить необходимый объем данных при исследовании скорости химической реакции, необходимо варьирование начального состава реагирующей смеси, что позволит проанализировать соответствующие концентрационные и температурные поля в промышленном реакторе.

2. О процессе каталитического риформинга

Каталитический риформинг - один из важнейших процессов современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Он широко используется в целях производства высокооктановых бензинов и индивидуальных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов), а также для обеспечения водородом процессов гидроочистки нефтяных продуктов.

Наиболее широкое применение нашли процессы риформинга со стационарным слоем катализатора, при этом длительность межрегенерационного цикла составляет 0,5 - 1 год и более [3, 4].

Технологический процесс риформинга, основные реакции которого эндотермичны, осуществляются в адиабатических реакторах. Реакторный блок - это обычно каскад из трех или четырех последовательно работающих реакторов с промежуточным подогревом парогазовой смеси в трубчатой печи (рис. 1).

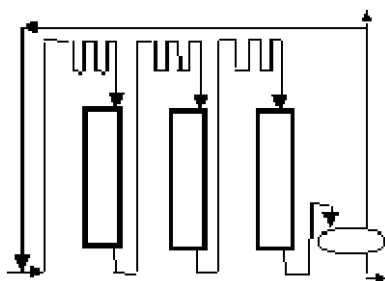


Рис. 1. Каскад реакторов риформинга

Температурные и концентрационные профили служат важной характеристикой работы реакционного блока, т.к. отражают кинетику протекания реакции на каждой ступени процесса.

Преимущественное протекание реакций дегидрирования нафтенов в первом реакторе вызывает наиболее резкое падение температуры в нем. Значительное развитие экзотермических реакций гидрокрекинга углеводородов приводит к наименьшему перепаду температур в последнем реакторе. С увеличением содержания нафтенов в сырье возрастают температурные перепады в реакторах.

Основные проблемы моделирования данного процесса определены многокомпонентностью сырья и сложными механизмами каталитических реакций. Эти реакции требуют присутствия в катализаторе различных типов активных центров, что определяет полифункциональную природу нанесенных металлических катализаторов риформинга.

Для катализаторов риформинга с нанесенными на $\gamma - Al_2O_3$ высокодисперсными моно- (Pt) или биметаллическими ($Pt - Re, Pt - Sn, Pt - In$) частицами можно выделить три вида активных центров ($Pt^0, Pt^{\sigma+}, KЦ$ - кислотные центры носителя), на которых протекают лимитирующие стадии целевых реакций.

Предвидение поведения реактора возможно прежде всего на основе достаточно полной модели риформинга, что требует:

- решения проблемы агрегирования многокомпонентного бензинового сырья;
- подробной кинетической модели целевых реакций с учетом бифункциональной природы катализатора;
- расчета концентрационных и температурного профилей реактора.

3. Кинетическая модель целевых реакций платформинга

Химизм каталитического риформинга - это десятки реакций, протекающих одновременно, с различными скоростями и на различных центрах катализатора. Основные из них - дегидрирование нафтенных, изомеризация, циклизация и гидрокрекинг парафинов и других углеводородов. При этом характер химических превращений предопределяется свойствами применяемых алюмоплатиновых катализаторов:

- наличием у катализаторов двух функций - «металлической» и кислотной;
- различным электронным состоянием (Pt^0, Pt^{n+}) нанесенного металлического компонента.

Бифункциональность катализатора $Pt/\gamma - Al_2O_3$ проявляется в том, что отдельные стадии одной и той же реакции идут на различных активных центрах ($Pt^0, Pt^{n+}, KЦ$).

Предполагают, что «металлические» активные центры проводят реакции гидрирования, дегидрирования и активацию спилловера водорода, а носитель - реакции кислотно-основного типа, при этом реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов требуют одновременного присутствия Pt и $\gamma - Al_2O_3$. Имеются данные [5] о специальных активных центрах ароматизации парафиновых углеводородов - платине в электронно-дефицитном состоянии (Pt^{σ}).

Кинетические и специальные импульсные эксперименты позволили обосновать агрегированную по гомологическому признаку схему превращений, учитывающую участие каждого вида активных центров катализатора платформинга ($Pt^0, Pt^{\sigma}, KЦ$) [5] (рис. 2).

Эта схема превращений была принята для определения математической структуры модели, в основу которой положены зависимости, установленные при исследовании кинетики риформинга индивидуальных углеводородов [6] : скорость любой реакции (r_i) пропорциональна мольной доле (Y_i) соответствующего вещества в смеси только углеводородов (без учета водорода): $r_i = k_i Y_i$.

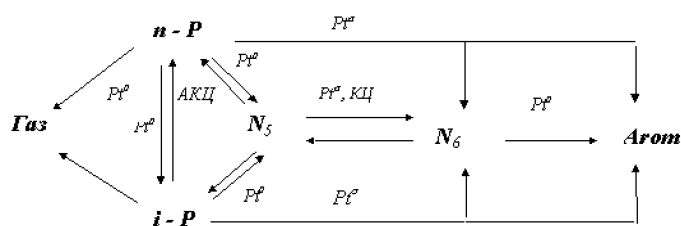


Рис. 2. Агрегированная схема превращения для реакций риформинга: где $n - P, i - P$ – парафины; N_5, N_6 – нафтены; $Arom$ – ароматика

4. Технологические параметры процесса для модели реактора

Исходя из промышленного опыта, реакционный блок, включающий три реактора, можно использовать при суммарном перепаде температур, не превышающем $\approx 120^{\circ}C$. Если же перепад температур существенно выше, то целесообразнее проводить процесс в четырехреакторном каскаде.

Решение вопроса о распределении катализатора между ступенями основано на анализе кинетики реакций и определяется выбором критерия оптимизации. Если максимизируется содержание ароматических углеводородов в катализате, то выгодным оказывается нарастание объемов катализатора от слоя к слою.

Для анализа модели заданы следующие технологические параметры:

- температура на входе в реактора, $^{\circ}C$ – 500; 494; 498;
- объемная скорость подачи сырья, час – 1 – 1,5;
- кратность циркуляции – 1500;
- плотность сырья, $кг/м^3$ – 700;
- пределы выкипания сырья, $^{\circ}C$ – 62 - 105;
- распределение катализатора в реакторах – 0,1:0,43:1.

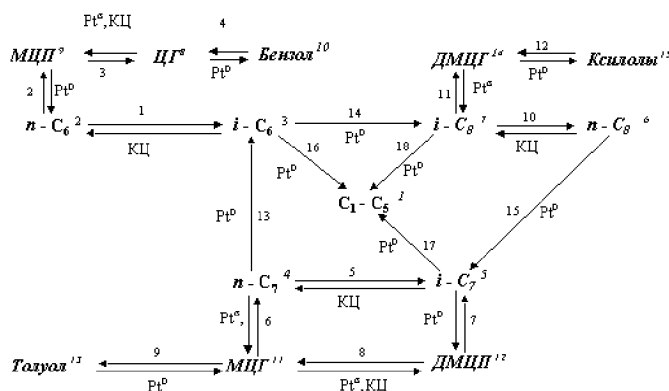
5. Количественный пример расчета для фракции 62 – 105 $^{\circ}C$

Применительно к компонентам сырья (фракция 62 – 105 $^{\circ}C$) представленную выше схему можно преобразовать (рис. 3).

По представленной схеме выписаны уравнения изменения концентрации углеводородов смеси (W_j) с учетом степени участия (S_i) в полифункциональном протекании реакции соответствующих активных центров: $W_j = \sum_j r_j S_{ij}$.

Для представленной модели разработана программа в ОФ ИК СО РАН, алгоритм которой представлен на рисунке 4.

Совместное численное решение уравнений по концентрации и температуре при заданных входных параметрах, а также значениях констант скоростей и энергий активаций позволяет получить профили в координатах «концентрация, температура – длина слоя катализатора» (рис. 5).

Рис. 3. Схема превращения для фракции 62 – 105⁰С

Как и отмечалось выше, в **первом** реакторе наблюдается наибольшее падение температуры (рис.6), обусловленное преимущественным протеканием в нем эндотермических реакций дегидрирования нафтенов. Это находит свое отражение практически в антибатном поведении резко выраженных концентрационных кривых для ароматических и шестичленных углеводородов. Одновременно наблюдается рост концентрации изопарафинов.

Во **втором** реакторе падение температуры также значительно вследствие продолжающихся реакций ароматизации и изомеризации углеводородов, причем концентрация последних на выходе из реактора достигает своего максимального значения.

В **третьем** реакторе получают значительное развитие экзотермические реакции гидрокрекинга углеводородов. Этот процесс определяется, прежде всего, изопарафинами, поскольку их концентрация на входе в третий реактор максимальна, которая, как следствие, резко падает к концу слоя. Перепад температур в реакторе - минимален. Продолжается рост концентрации ароматических углеводородов до максимального своего значения на выходе из реактора (рис. 6).

6. Компьютерный эксперимент по варьированию сырья

В реальных условиях на любой промышленной установке каталитического риформинга состав сырья меняется в довольно широких пределах. Данной проблеме посвящены специальные исследования по мониторингу промышленной установки Омского НПЗ, результаты которых будут опубликованы отдельно. Изменение состава сырья значительно влияет на выполнение задач риформинга - увеличения выхода риформата с заданным октановым числом. Поэтому для установления адекватности данной модели реальным условиям был проведен компьютерный эксперимент по варьированию состава сырья. Объектами исследования стали:

- прямогонный бензин фракции 62-105⁰С Новокуйбышевского НПЗ;

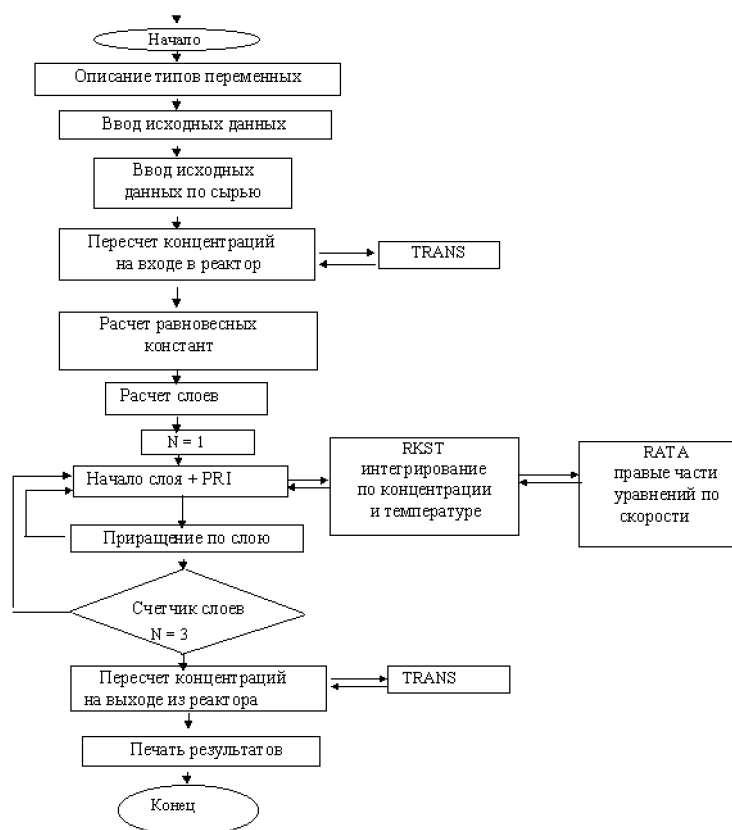


Рис. 4. Блок-схема программы для модели каскада из трех реакторов

- прямогонный бензин фракции 62-105⁰С Омского НПЗ.

Образцы значительно различались по содержанию нафтеновых и ароматических углеводородов, при этом результаты модели - составы и качество продуктов удовлетворительно соответствуют промышленным данным.

7. Компьютерный эксперимент по варьированию входных температур

Процесс риформирования проводят в реакторе в интервале температур 480-530⁰С. С повышением температуры увеличивается жесткость процесса и ускоряются основные реакции. В литературе [3] уделено большое внимание влиянию температуры. Для установок каталитического риформинга, реакционный блок которых состоит из трех реакторов, известны следующие зависимости входных температур (⁰С):

- понижающаяся - 497; 502; 510;
- повышающаяся - 502; 502; 502;
- равная 515; 502; 480.

При использовании сложных критериев оптимизации (например, максимум содержания ароматики в катализате при заданном его выходе) обнаруживается слабая зависимость от последовательности входных температур. Так, по-

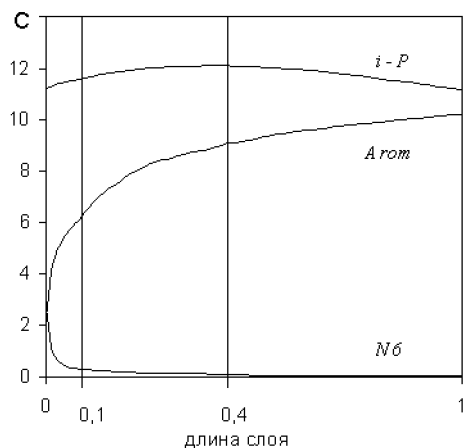


Рис. 5. Концентрационные профили в реакторе риформинга для ароматических, нафтяных и парафиновых углеводородов

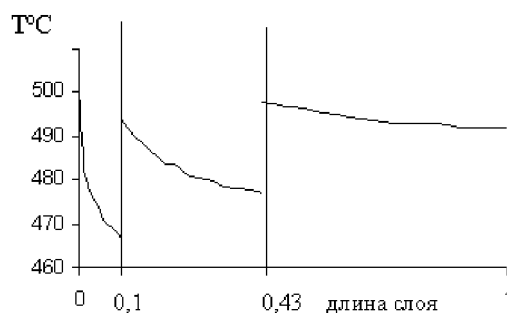


Рис. 6. Температурный профиль для каскада реакторов риформинга

вышающаяся и понижающаяся последовательности при $420^{\circ}\text{C} < T_{ex} < 520^{\circ}\text{C}$ обеспечивают примерно одинаковое значение критерия.

Проведенный эксперимент позволил выявить влияние всех трех зависимостей на выход ароматики и катализата в целом:

- наибольшее содержание катализата наблюдается при понижающейся температурной зависимости;
- наибольшее содержание в продуктах ароматики наблюдается при повышающейся температурной зависимости.

Таким образом, как и было показано выше, выбор того или иного температурного режима определяется поставленными целями процесса: для получения максимального содержания ароматических углеводородов оптимальной является повышающаяся, а для максимального содержания катализата — немонотонная зависимость входных температур.

8. Перспективы исследований

Наибольший интерес вызывает включение данной модели - как составляющей - в модель более высокого уровня, учитывающую дезактивацию полифункционального катализатора коксом, образующимся при переработке углеводородного сырья. При этом для модели реактора можно получить уже температурные и концентрационные поля в координатах «концентрация, температура - длина слоя катализатора, время процесса». Для модели данного уровня необходимо привлечь кинетические модели дезактивации коксом нанесенных алюмоплатиновых катализаторов риформинга [7]. Результаты моделирования будут представлены в последующей публикации.

Авторы благодарят профессора, д.т.н. Н.М. Островского (ОФ ИК СО РАН) за постановку проблемы, а также сотрудника ОАО «Омский НПЗ» Ю.Н. Коломыцева и к.х.н. К.С. Гуляева (ОФ ИК СО РАН) за консультативную помощь в работе.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 годы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Слинко М.Г. *Кинетика и катализ*. 1972. N 3. С.566–580.
2. Жоров Ю.М. *Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии*. М.: Химия, 1978.
3. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. *Каталитический риформинг бензинов*. Л.: Химия, 1985.
4. *Промышленные установки каталитического риформинга* / Под ред. Г.А. Ластовкина. Л.: Химия, 1984.
5. Ostrovskii N.M., Demanov Yu.K., Duplyakin V.K. *The role of elektron-deficient platinum in the mechanism of paraffin dehydrocyclization* // Proceedings of first Russia-Japan joint symposium on petroleum, natural gas and petrochemistry «RUJAS'93» (August 24-28, 1993). P.175–176.
6. Sokolov V.P. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1975. M.2. P.389.
7. Реутова О.А., Островский Н.М. *Кинетическая модель дезактивации коксом нанесенных алюмоплатиновых катализаторов* // Изв.ВУЗов, сер. Химия и хим. технология. 1993. Т.36. С.64.