

ОПТИМИЗАЦИЯ ВНУТРЕННИХ УСТРОЙСТВ РЕАКТОРОВ РИФОРМИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

А.В. КОСТЕНКО, А.В. КРАВЦОВ, Э.Д. ИВАНЧИНА, Е.Н. ИВАШКИНА

ООО «КИНЕФ», Томский политехнический университет

Промышленные реакторы с неподвижным слоем катализатора широко используются в нефтеперерабатывающей промышленности.

Известно, что эффективность работы радиального реактора определяется полнотой использования катализатора, которая зависит от равномерности распределения потока газосырьевой смеси по слою и в первую очередь по его высоте. От этого зависят необходимая селективность процесса, равномерные гидродинамические условия, а также, что особенно важно для процесса каталитического риформинга, равномерная дезактивация Pt-контакта.

В связи с этим на первом этапе применяют специальные методы загрузки катализатора. Так, в ИКСО РАН [1] разработаны загрузочные устройства, которые размещаются в реакторе и соединяются с приемным бункером-трубопроводом. Частицы катализатора равномерно распределяются по сечению реактора сжатым воздухом. Применение этой технологии в реакторах риформинга и гидроочистки позволило увеличить единичную загрузку реакторов на 10–12 % по сравнению с традиционным ручным методом.

При использовании технологии Техисар фирмы «Аксенс» в объем реактора устанавливается гибкое распределительное устройство, принимающее при загрузке форму поверхности верхнего слоя катализатора. В этом случае отсутствует мертвое пространство и сырье равномерно проходит через слой контакта [2].

Очевидно, что такое обеспечение равнозначности сырьевых потоков по сечению реактора позволяет перейти на втором этапе к кинетическим и технологическим исследованиям процесса.

При этом авторами данной статьи была поставлена задача проведения на основе пилотных испытаний в процессе риформинга бензиновой фракции нового катализатора ПР-51М [3,4] ряда исследований с применением нестационарной кинетической модели [5–7]:

- исследование влияния смены направления движения потока от периферии к центру на обратное в реакторах с радиальным вводом сырья на распределение полей концентраций и температур по объему реактора;
- расчет влияния переобвязки реакторов при различных вариантах реконструкции на технологические параметры ведения процесса и качество риформата;

- рассмотрение влияния состава сырья с целью подбора оптимального соотношения групповых составляющих для данного производства.

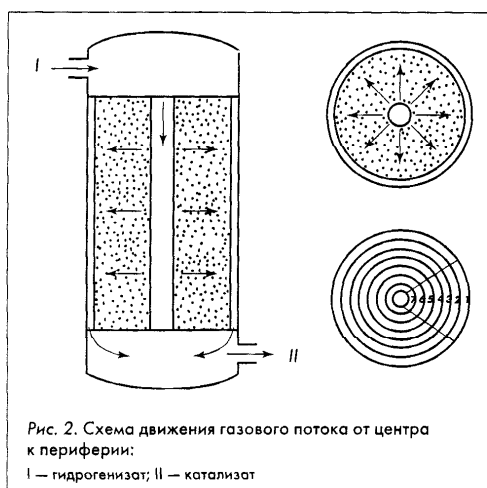
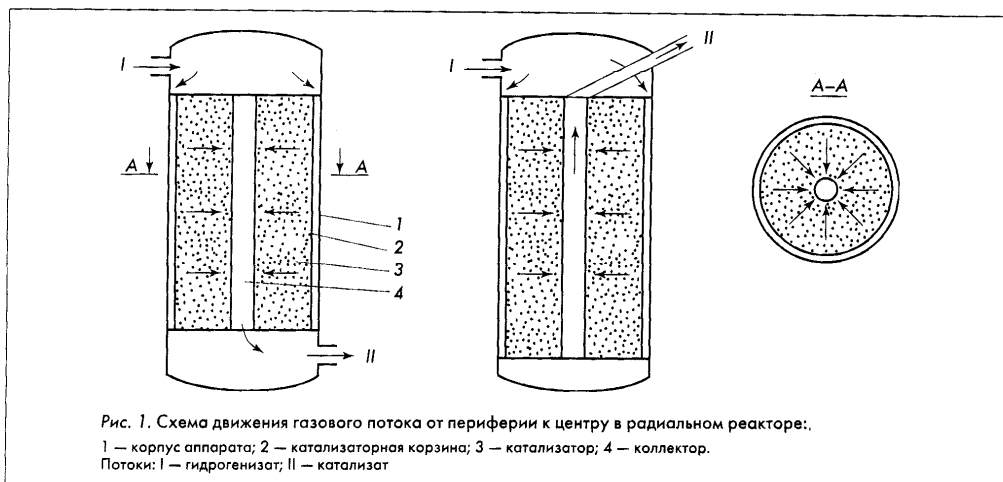
Известно, что фирмой «РИФИНГ» были проведены работы по переобвязке (конструкционного оформления смены направления движения газосырьевых потоков) только первого по ходу реактора в трехреакторной технологической схеме, так как в первом реакторе наблюдается наибольший эндотермический эффект, и на этой стадии процесса наиболее интенсивно протекают реакции дегидрирования нафтеновых углеводородов. Было сделано предположение, что определяющий эффект от переобвязки будет достигнут именно на этом этапе. Но результаты расчетов с применением нестационарной кинетической модели процесса показали, что суммарно эффективность работы реакторного блока каталитического риформинга бензинов во многом зависит и от показателей эксплуатации второго и третьего реакторов, хотя во втором и третьем реакторах протекают преимущественно реакции дегидроциклизации и изомеризации парафиновых углеводородов с меньшим теплоглоблением, чем реакции дегидрирования циклогексанов [9].

Вместе с тем, принципиально важно учитывать, что каталитические процессы нефтепереработки осуществляются, как правило, в условиях изменяющейся активности катализатора. Одна из причин дезактивации катализаторов в процессе риформинга — отложение кокса на поверхности Pt-контакта, которое неравномерно по слоям из-за существенного различия скоростей газового потока при движении в радиальном направлении и температуры вследствие неизотермичности процессов.

Расчеты по модели реактора с радиальным вводом сырья (рис. 1) с учетом изменения времени контакта при движении в радиальном направлении показали, что неравномерность отложения кокса усиливает неравномерность концентраций и температур по ширине слоя реактора.

Одним из возможных путей частичного устранения неравномерности распределения полей концентраций и температур является изменение направления сырьевых потоков от центра к периферии (рис. 2).

Активность катализатора колеблется в зависимости от изменения технологических параметров, а также свойств сырья. При движении по конусу изменяется объемная скорость и температура.



Для выравнивания тепловых нагрузок и температурных перепадов в реакционной зоне объем катализатора должен увеличиваться по ходу газосырьевой смеси. Кроме того, исходя из термодинамики, нарастание объема катализатора по направлению движения газосырьевой смеси создает оптимальные условия для протекания реакции дегидроциклизации парафинов. Для количественного обоснования этих данных авторами разработана многозонная математическая модель, которая позволяет рассчитать такие показатели процесса, как выход целевого продукта и его октановое число в зависимости от направления газосырьевой смеси по радиусу. С этой целью объем катализатора в реакторах был условно разбит на 7 зон с одинаковым шагом по радиусу (см. рис. 2).

Объем каждой зоны возрастает при радиальном движении от центра к периферии (следовательно снижается объемная скорость), температура умень-

шается вследствие эндотермичности процесса. Выход ароматических углеводородов сохраняется по ходу движения газосырьевой смеси при движении от одной условной зоны к другой. Модель представляет собой систему уравнений материального и теплового балансов по каждому углеводороду и всей совокупности реакций.

Изменение концентрации компонентов при движении газового потока в неподвижном слое катализатора в пределах каждой зоны в общем виде записывается следующим образом:

$$G_C \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G_C \frac{\partial C_i}{\partial V_n} = \sum W_j \quad (1)$$

где j — номер реакции, согласно схеме превращения сырья в продукт; n — номер зоны реактора; Z — приведенное время или общий объем переработанного сырья, m^3 ; G_C — газовый расход, $m^3/ч$; V — объем катализатора, m^3 ; C_i — концентрация веществ, моль/ m^3 ; $\sum W_j$ — сумма скоростей j -х реакций i -го компонента.

При $Z = 0$ $C_i = 0$; при $V_n = 0$ $C_i = C_i^0$ (на входе в зону).

В табл. 1 приведены результаты расчета на модели выхода катализата по зонам в случае изменения движения сырьевой смеси (о.ч. = 95 и.м., выход 86% мас., расход сырья 90 $m^3/ч$, температура входа 480°C). В каждой из семи зон рассчитывался выход бензина в тоннах для заданного октанового числа. Затем определялось среднее значение на зону. Например, для условий зоны 2 по сравнению с зоной 1 при увеличении объемной скорости с 0,6 до 0,8 $ч^{-1}$ снижается октановое число, которое по условию задано постоянным (95 и.м.), а также падает температура с 480 до 461°C, что приводит к снижению селективности катализатора в реакциях дегидроциклизации и выхода бензина с 60 до 58 т/ч.

При движении от центра к периферии для зоны 7 по сравнению с условиями зоны 6 объемная скорость снижается с 2,5 до 1,6 $ч^{-1}$, и соответственно возраста-

Таблица 1

Влияние направления движения сырьевого потока на выход катализатора

Номер зоны	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	От периферии к центру (см. рис. 1) по зонам 1, 2...7		От центра к периферии (см. рис. 2) по зонам 7, 6...1	
		температура на входе в зону, °С	выход бензина, т/ч	температура на входе в зону, °С	выход бензина, т/ч
1	0,6	480	60,0	422	57,0
2	0,8	461	58,0	445	56,5
3	1,0	451	57,0	469	55,2
...					
6	1,6	447	40,0	472	52,1
7	2,5	439	45,0	480	51,0
Среднее значение	1,3	456,2	52,0	451,4	54,4

ет время контакта, а значит, и степень превращения. Для эндотермических реакций увеличение выхода продуктов приводит к снижению температуры.

Изменение каталитической активности происходит за счет изменения числа активных центров катализатора при коксообразовании. Для количественного определения активности катализатора вводится параметр $a(Z)$, который соотносит число активных центров для конкретного значения времени t или объема переработанного сырья Z :

$$a(Z) = \frac{K(Z)}{K(Z_0)} \quad (2)$$

Кокс образуется преимущественно за счет поликонденсации ненасыщенных моноциклических углеводородов:

$$\frac{da(Z)}{dC_K} = \left(\sum_{i=1}^n K_j(x) \cdot C_i(x) \right) \cdot a_j, \quad (3)$$

$$G_C \frac{\partial C_K}{\partial Z} + G_C \frac{\partial C_K}{\partial V} = \sum W_j', \quad (4)$$

где W_j' — скорость j -й реакции коксообразования; $K_j(x)$ — константа скорости блокировки активных центров j -й реакции из $C_i(x)$ компонента; $C_i(x)$ — концентрация компонента i -й гомологической группы, содержащего x атомов углерода в углеводородной цепи; C_K — концентрация кокса на катализаторе.

Интегрирование уравнения (3) дает зависимость изменения активности катализатора в реакциях от содержания на нем кокса. Тогда скорость j -й реакции i -го компонента с учетом дезактивации катализатора представляется через a_j :

$$W_j = C_j \cdot K_j \cdot a_j, \quad (5)$$

где K_j — константа реакции на свежем контакте. На рис. 3 приведены зависимости концентрации кокса на катализаторе при движении потока в двух возможных направлениях.

Следует отметить, что неравномерность отложения кокса в случае направления газового потока от центра к периферии существенно ниже, чем при противоположном направлении. Расчеты на модели показали также, что сумма выхода ароматических углеводородов при направлении потока от центра к периферии на 2-4% выше, что объясняется более



Рис. 3. Зависимость концентрации кокса на поверхности катализатора в зависимости от объемной скорости движения потока в различных направлениях: 1 — прямое (от периферии к центру); 2 — обратное

равномерным снижением активности катализатора. Снижение коксообразования на 1-2% мас. позволит увеличить межрегенерационный цикл в 1,2-1,3 раза.

Для построения профилей распределения температур по высоте реактора риформинга при различных направлениях потока высоту реактора ($h = 8$ м) условно поделили на 7 зон и для каждой зоны нашли соответствующее значение $\frac{t_{ax} - t_1}{t_{ax} - t_{вых}}$.

В табл. 2 представлены данные для построения профилей температур.

Как видно из рис. 4, неравномерность поля температур, а, следовательно, конверсия углеводородов

Таблица 2

Распределение температур по высоте реактора

Высота, м	Температура t_1 , °С	
	направление потока от периферии	направление потока от центра
1,14	466,8	412,2
2,28	458,8	398,4
3,42	454,8	394,2
4,56	452,8	396
5,7	450,8	402
6,84	449,6	410,4
8,0	448,6	420

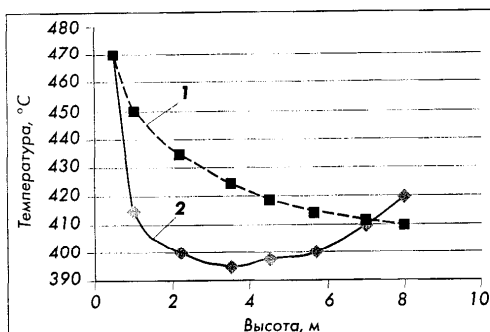


Рис. 4. Распределение температуры по высоте реактора: 1 — направление потока от периферии к центру; 2 — направление потока от центра к периферии

при движении от центра к периферии будет существенно ниже, так как уменьшение объемной скорости подачи сырья в некоторой степени компенсируется падением температуры вследствие преобладания эндотермических реакций на поверхности катализатора.

При радиальном движении газосырьевого потока от центра к периферии (см. рис. 4, кривая 2) наблюдается увеличение суммарного перепада ΔT по сравнению с традиционно принятым направлением движения газосырьевого потока (кривая 1).

С использованием компьютерной моделирующей системы «Активность» выполнена оценка изменения активности катализатора при смене направления движения сырья в реакторе. При этом определялась разность температур ΔT в ключевых точках — точках границ зон, на которые делится высота реактора. По значениям ΔT (см. рис. 4) установлена разность в активности катализатора при изменении схемы подачи сырья.

Колебание активности катализатора зависит от изменения технологических параметров (табл. 3), а также от свойств изменяющегося сырья. Влияние состава исходного гидрогенизата и технологических параметров на свойства получаемого риформата отражено в данных табл. 4.

При расчетах влияния состава сырья для заданного октанового числа предполагается, что все технологические параметры остаются неизменными (давление, температура). Это дает возможность просчитать, как состав сырья будет влиять на качество продукта. В данном случае расчеты проводились для двух типов сырья, которые по отношению парафинов к суммарному содержанию нафтеновых и ароматических углеводородов отличаются в 0,15 раз, а отношение нормальных парафинов к изо-парафинам — в 0,3 раза. Результаты расчетов приведены в табл. 5.

Также были проведены исследования влияния состава сырья на качество продукта в случае проведения смены направления газосырьевого потока в первом реакторе (см. табл. 5).

Таблица 3

Влияние смены направления движения газосырьевого потока в первом реакторе на качество продукта

Наименование	До реконструкции		После реконструкции	
	96	98	98,4	99,3
Октановое число, и.м.	96	98	98,4	99,3
Выход водорода, % мас.	2,6		2,7	
Концентрация водорода в ВСГ, % об.	86	83	86	83
Объемная скорость подачи сырья (ОСПС), ч ⁻¹	1,8	1,7	1,8	1,7
Температура входа, °C	493	498	493	498
Выход ароматических, % мас.	64,37	66,94	66,84	68,23
Кокс, % мас.	3,21	4,37	3,95	4,77
Выход риформата*, % мас.	86,7	85,0	86,3	84,9
Октан-тонны** на 1 т сырья	83,2	83,3	84,9	84,3

Примечание. Соотношение углеводородов в сырье: *n*-парафиновые/(нафтеновые+ароматические) 1,79; *n*-парафиновые/изо-парафиновые 0,89; кратность циркуляции ВСГ 1000 м³/м³ сырья; давление 1,25 МПа; переработано 180117 т сырья.

* Риформат — продукт процесса каталитического риформинга бензинов.

** Октан-тонны — тонна продукта/тонна сырья · ИОЧ.

Таблица 4

Влияние состава сырья на качество продукта без изменения направления движения газосырьевого потока

Наименование	Значение			
	98,9	98	100	100
Октановое число, и.м.	98,9	98	100	100
Парафиновые/(нафтеновые + ароматические)	1,55	1,79	1,55	1,79
<i>n</i> -Парафиновые/изо-парафиновые в сырье	0,6	0,89	0,6	0,89
Давление, МПа	1,5		1,2	
Температура входа, °C	498		503	
Выход водорода, % мас.	2,8	2,6	3	2,7
Концентрация водорода в ВСГ, % об.	83	83	80	80
Выход ароматических УВ, % мас.	66,54	66,94	69,67	69,75
Кокс, % мас.	3,44	4,37	4,8	5,91
Выход риформата, % мас.	86,39	85,01	85,4	83,88
Октан-тонны на 1 т сырья	85,4	83,3	85,4	83,9

Примечание. Кратность циркуляции ВСГ 1000 м³/м³ сырья; ОСПС 1,7 ч⁻¹; переработано 180117 т сырья.

Как видно из результатов проведенных исследований, рассмотренный вариант реконструкции позволяет увеличить выход катализата в среднем на 1-1,7%. Увеличение выхода водорода позволяет го-

Таблица 5

Влияние изменения состава сырья на качество риформата при изменении направления движения газосырьевого потока

Наименование	Значение	
Октановое число, и.м.	96,3	97,5
Парафиновые/(нафтеновые + ароматические) в сырье	1,79	1,55
n-Парафиновые/изо-парафиновые в сырье	0,89	0,6
Выход водорода, % мас.	2,6	2,7
Выход ароматических УВ, % мас.	62,89	63,22
Кокс, % мас.	0,32	0,23
Выход риформата, % мас.	87,87	88,43
Октан-тонны на 1 т сырья	84,62	86,22

Примечание. Кратность циркуляции ВСГ 1200 м³/м³ сырья; ОСПС 1,2 ч⁻¹; давление 1,2 МПа; температура входа 496°С; переработано 180117 т сырья.

ворить о селективном протекании целевых реакций дегидрирования и дегидроциклизации.

Смена движения потока от периферии к центру на обратную уменьшает неравномерность распределения поля температур, а, следовательно, конверсии углеводородов, так как снижение объемной скорости подачи сырья будет, в некоторой степени, компенсироваться падением температуры вследствие преобладания эндотермических реакций на поверхности катализатора.

Активность катализатора и ее колебание происходят под влиянием изменяющихся параметров поступающего на переработку сырья.

Из полученных результатов видно, что для сырья с меньшим содержанием нафтенных углеводородов роль начинают играть реакции, приводящие к превращениям n-парафинов в целевые продукты, т.е. реакции дегидроциклизации и гидрокрекинга. Выход ароматических углеводородов для данного сырья выше на 1-1,5%. Если судить по интегральному показателю, выраженному в октан-тоннах, целесообразно применять сырье с большим содержанием нафтенных, так как для него выход октан-тонн выше в среднем на 2-2,5 пункта на 100 т сырья.

Расчеты по влиянию состава сырья, проведенные для варианта со сменой направления газосырьевого потока, показали, что в случае переработки сырья с меньшим содержанием парафиновых углеводородов (парафиновые/(нафтеновые+ароматические)=1,55) увеличивается выход ароматических углеводородов на 0,3-0,5%, а величина октан-тонн — на 1,3-1,6 пунктов. Это говорит о том, что реакции превращения нафтенных углеводородов в целевой продукт идут с большей степенью превращения, чем реакции с участием парафинов.

Результаты исследований на модели показали, что преимущества реакторных устройств с направлением подачи сырья от центра к периферии основаны на трех принципиальных моментах. Во-первых,

нестационарность процесса коксоотложения определяет то, что поток от центра к периферии приводит к более равномерной дезактивации и, как следствие, к более высокому выходу целевого продукта за счет увеличения степени превращения парафинов и циклопентанов. Это также ведет к увеличению межрегенерационного цикла в 1,2-1,3 раза за счет снижения коксообразования. Во-вторых, высокие значения объемных скоростей в начальных зонах катализатора при движении от центра реактора к периферии (движение по раскрывающемуся конусу) компенсируются более высокими температурами. Однако профиль температур быстро падает, так как процесс протекает с поглощением тепла. Октановое число продукта при этом увеличивается на 1-2 пункта. В-третьих, при радиальном движении от центра к периферии снижается байпас верхних слоев катализатора и увеличивается суммарный перепад температуры по всей высоте слоя.

Таким образом, выполненный цикл исследований для сырья и технологии установки ЛЧ-35-11/600 может служить основой для разработки технического задания на проектирование реактора с радиальным движением газосырьевого потока от центра к периферии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кленов О.П., Носков А.С. Разработка и тестирование специальных методов загрузки катализатора. Применение в реакторах гидроочистки и риформинга // Катализ в промышленности. — 2003. — № 2.
2. Домерж Б. Технические решения для оптимизации установок риформинга // Матер. конф. «Нефтепереработка и нефтехимия». — М., 2003.
3. Технические предложения по реконструкции установки ЛЧ-35-11/600 ЗАО «Рязанская НПК» / Омский Институт проблем переработки углеводородов. — Омск, 2003.
4. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И. и др. Совершенствование катализаторов риформинга и технологии процесса. Новые разработки Института катализа. — Омск, 2003. — С. 67-73.
5. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Бесков В.С., Варшавский О.М. Построение интеллектуальных систем для прогнозирования работы промышленных установок нефтеперерабатывающих производств // Теоретические основы химической технологии. — 1996. — Т. 30, № 5. — С. 537-543.
6. Варшавский О.М., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Математическая модель для прогнозирования работы катализаторов риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2000. — № 1. — С. 42-46.
7. Варшавский О.М., Феркель Е.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Сравнительная оценка эффективности эксплуатации катализаторов риформинга при различных радиальных направлениях газосырьевого потока с использованием нестационарной кинетической модели // Материалы Международного форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты». — СПб, 2002. — С. 146.
8. Пат. 2124937 РИФИНГ России, 1997.
9. Костенко А.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Мельник Д.И. Совершенствование конструкции реакторных устройств в процессах переработки нефти и газа // Материалы Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». — Томск, 2004. — С. 280-282.
10. Костенко А.В. Совершенствование конструкции и повышение эффективности работы реакторного блока процесса каталитического риформинга углеводородного сырья: Дис. на соискание степени к.т.н. — Томск, 2006.