

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный
технический университет»

На правах рукописи

Касьянова Евгения Александровна

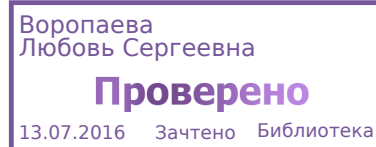
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЗАКОКСОВЫВАНИЯ
АЛЮМОНИКЕЛЬМОЛИБДЕНОВОГО
КАТАЛИЗАТОРА

Кафедра «Материаловедение и технология новых материалов»
Направление 22.04.01 – «Материаловедение и технология новых
материалов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание академической степени магистра

2016 г.



Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и технология новых материалов» Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Петров В.В.

Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет

Рецензент: специалист по контролю за проектно-исследовательскими работами ООО «РН-КНПЗ»

Кулик А.А.

Защита состоится «29» июня 2016г. в 12 часов на заседании государственной аттестационной комиссии в Комсомольском-на-Амуре государственном техническом университете по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, КнАГТУ.

С диссертацией можно ознакомиться на кафедре «Материаловедение и технология новых материалов» КнАГТУ.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Большого внимания требует проблема современной нефтепереработки, представляющая собой нестабильность катализаторов используемых в процессе гидроочистки топливных фракций, которая вызвана образованием на их поверхности продуктов уплотнения (кокса), блокирующих активные центры и, как следствие, снижающих эффективность каталитически активного компонента. Важность задачи определяется потребностью полноценного исследования кинетики образования коксовых отложений для восстановления главных эксплуатационных показателей того или иного каталитического материала. Известно, что высокоактивную фазу можно получить путем сульфидирования при высоких температурах, но высокотемпературная обработка приводит к спеканию структуры катализатора и потере важных краевых центров. Поэтому необходимо исследовать кинетику сульфидирования, так как катализаторы должны набирать номинальную активность (или максимально близкую к ней) за возможно короткий срок. Активность, меньшая от номинальной, автоматически приводит к сокращению длительности пробега до регенерации. Номинальная активность обеспечивается структурой катализатора гидроочистки. При недостаточной фактической активности имеющегося катализатора гидроочистки его заменяют на новый, характеризующейся большей номинальной активностью.

Ключевыми факторами его активности и селективности, являются сохранение химического и фазового состава катализатора, его структурных и текстурных характеристик, в первую очередь – природы и концентрации каталитически активных центров. Известно, что наивысшая активность катализатора гидроочистки достигается при переходе из оксидов в сульфиды. Предварительно сульфидированный катализатор не только обладает высокой активностью, но и меньшей склонностью к коксообразованию.

В процессе совершенствования катализаторов гидроочистки для повышения активности требовалось внедрять в его структуру большее количество серы. Как правило, катализаторы загружают в реактор в оксидной форме. В таком случае катализатор сульфидируют чистым прямогонным сырьем или в смеси с серосодержащим агентом. Метод осернения сырьем требует самые большие сроки до того момента, когда фактическая активность катализатора приблизится к номинальной. Поэтому в настоящее время им практически не пользуются. Введение в сырье установки сульфидирующих агентов позволяет резко сократить время до получения товарной продукции. Большое промышленное распространение получили диметилдисульфид (DMDS) и *ди-трет*-бутилполисульфид (TBPS). Данные сульфидирующие агенты характеризуются наибольшим содержанием серы, следовательно, для активации катализатора потребуются минимальный объем осерняющего агента. При выборе осерняющего агента должны учитываться такие факторы, как содержание серы в его объеме и плотность,

В связи с этим в настоящей работе на примере оксидного алюмоникельмолибденового катализатора гидроочистки КГШ - 08 исследован путь его сульфидирования в лабораторной каталитической установке и влияние процесса сульфидирования на кинетику выгорания образующихся коксовых отложений на катализаторе гидроочистки топливных фракций.

Цель исследования: показать влияние процесса сульфидирования на кинетику коксовых отложений на катализаторе гидроочистки топливных фракций и пригодность для анализа закоксованности сульфидированных катализаторов гидроочистки метода синхронного термоанализа.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- отработка универсальной методики процесса сульфидирования катализаторов гидроочистки;
- разработка методических рекомендаций по технологии проведения процесса закоксовывания сульфидированных катализаторов гидроочистки;
- исследование процесса регенерации катализаторов методом термогравиметрического анализа (ТГА);
- получение кинетических характеристик процесса регенерации катализаторов гидроочистки.

Объектом исследования является алюмоникельмолибденовая каталитическая система марки КГШ - 08 (сферические гранулы диаметром $1,8 \pm 0,3$, насыпная плотность $0,45 \pm 0,05$ г/см³, содержание MoO_3 – 17,4-18 % мас., NiO – 4,2-4,5% мас., Na_2O – не более 0,05 % мас.), предназначенная для гидроочистки топливных фракций.

Научная новизна:

- разработана методика закоксовывания сульфидированного алюмоникельмолибденового катализатора (КГШ – 08);
- установлено, что кинетические характеристики процесса конверсии коксовых отложений, полученные методом ТГА, позволяет более рационально планировать и проводить процесс их регенерации в производственных условиях.

Теоритическая и практическая значимость работы:

- предложена методика сульфидирования катализатора гидроочистки ТБПС и ДМДС в лабораторной каталитической установке высокого давления, позволяющая снизить коксуемость катализатора;

- определены методические параметры проведения экспериментальных исследований (масса образца – около 30 мг, среда - воздух, расход воздуха – 150 мл/мин, три скорости нагрева: 5 Кмин, 10 Кмин, 30 Кмин), обеспечивающие кинетический режим выполнения термического анализа для идентификации сажевых частиц на приборе фирмы Netzsch STA 409 PC Luxx;

- полученные данные по кинетическим характеристикам процесса регенерации могут быть использованы в численном моделировании процессов выхода летучих веществ, для расчета массового и энергетического баланса процесса гидроочистки.

Личный вклад:

- собраны и проанализированы литературные данные;
- выполнена экспериментальная часть работы (проведение процессов сульфидирования и закоксовывания алюмоникельмолибденового катализатора);
- осуществлен анализ полученных результатов, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту.

Достоверность результатов обеспечивается применением унифицированных методик проведения эксперимента на современном оборудовании, проходящим регулярную проверку, а также подтверждается литературными данными.

Структура и объем работы. Магистерская работа состоит из введения, 3 глав, общих выводов и списка литературы. Работа изложена на 78 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц, 21 рисунок и список литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулирована цель работы, новизна и задачи, направленные на достижение поставленной цели.

В **первой главе** диссертации представлен литературный обзор, посвященный проблеме закоксованности катализатора в процессе гидроочистки. Обобщены литературные данные о назначении процесса гидроочистки. Приведены сведения о современных промышленных катализаторах гидроочистки и о методах их активации. Проанализированы возможные механизмы сульфидирования катализаторов гидроочистки и выбор осерняющих агентов.

Сделаны выводы о сохраняющейся потребности в изучении выбора способа сульфидирования катализатора с целью снижения его коксуемости и изучении механизмов каталитического выгорания кокса на поверхности катализаторов.

Во **второй главе** описан исследуемый объект - алюмоникельмолибденовая каталитическая система (КГШ – 08). Приведено описание экспериментальной установки и параметров проведения процесса сульфидирования катализатора гидроочистки, процесса его коксования и термогравиметрического анализа.

Эксперимент по сульфидированию катализатора проводили в каталитической проточной лабораторной установке высокого давления для испытаний катализаторов. В качестве сульфидирующих агентов использовали *ди-трет*-бутилполисульфид и диметилдисульфид.

Закоксовывание. Для процесса закоксовывания использовали прямогонное дизельное топливо. Испытание катализатора проводили при температуре в пределах 380 – 420 °С, так как выбранный интервал рабочих температур близок к условиям эксплуатации.

Термогравиметрический и дифференциально – термический анализы осуществляли на приборе STA 409 PC Luxx. Навеску исследуемого материала массой около 30 мг подвергали прокаливанию в токе воздуха с тремя скоростями подъема температуры 5 К/мин, 10 К/мин, 30 К/мин. При этом в автоматическом режиме фиксировали изменение массы образца.

Расчет кинетических параметров проводили по точкам термогравиметрической кривой (ТГ) изменения массы образца при динамическом нагреве. Анализ формы кинетических кривых выполняли на основании неізотермического метода Киссинджера по модели свободной кинетики, позволяющий провести расчеты без знания кинетической модели. Этот метод позволяет получить значение энергии активации для серии экспериментов при различных скоростях нагрева.

Уравнение Киссинджера выглядит следующим образом:

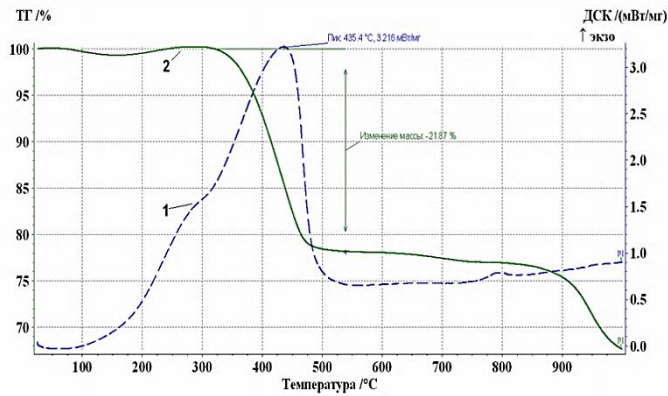
$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m},$$

Энергия активации считается по наклону участка, который равен $(-E_a/R)$.

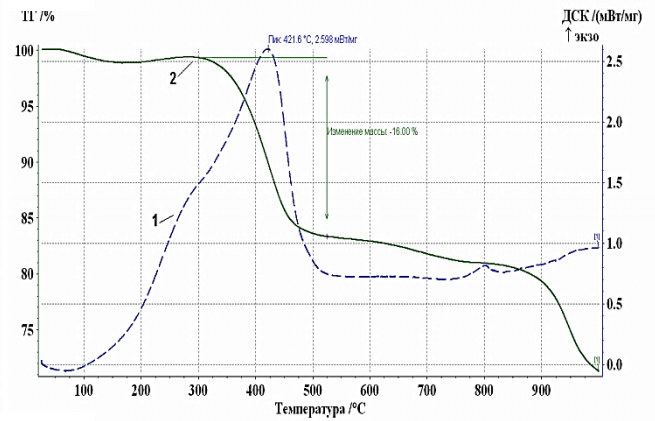
В **третьей главе** приведены результаты экспериментальных и теоритических исследований процесса окислительной регенерации закоксованного катализатора.

Кинетические характеристики определяются на основе ТГ и ДСК данных при трех разных скоростях нагрева: 5 °С, 10 °С и 30 °С в минуту.

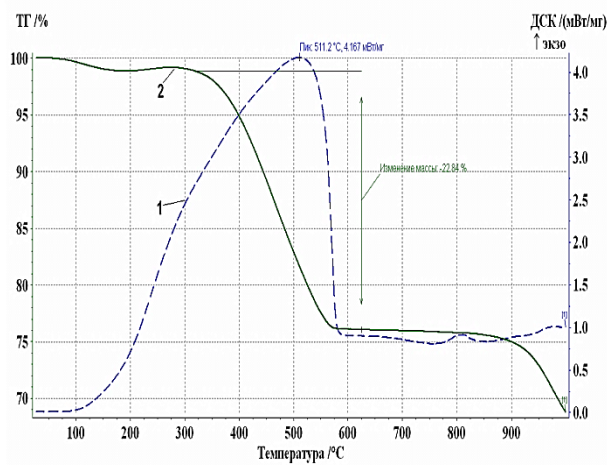
а)



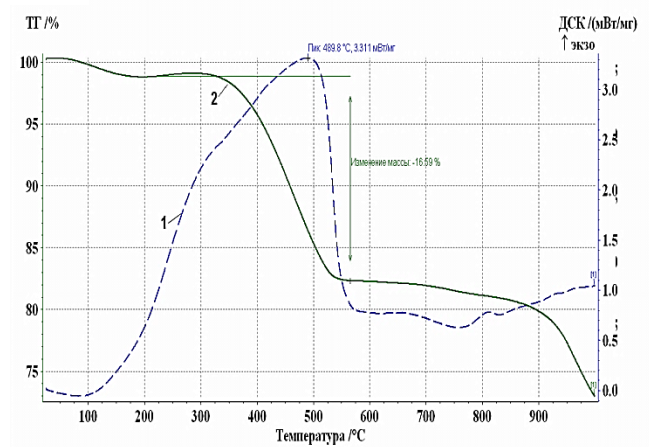
а)



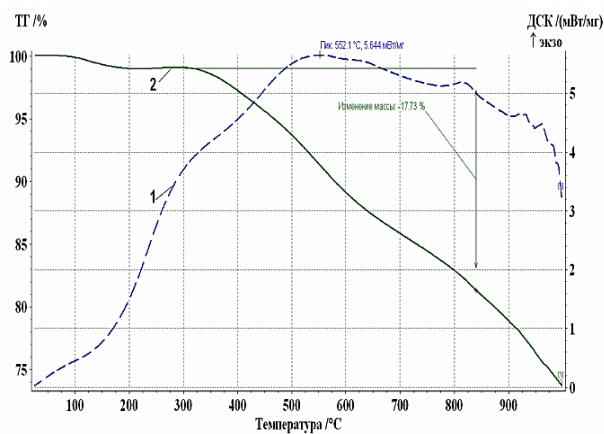
б)



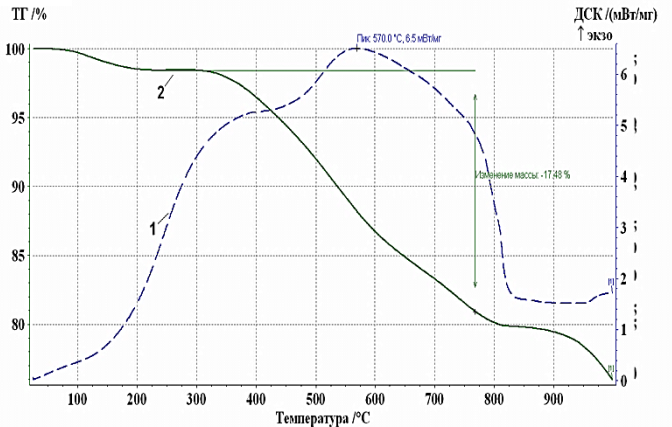
б)



в)



в)



1 – кривая ДСК;
2 – термогравиметрическая кривая.
Рисунок 3.1 – Кривые ТГА и ДСК для
образца катализатора №5 (ТБПС):
а) при скорости нагрева 5 К/мин,
б) при скорости нагрева 10 К/мин,
в) при скорости нагрева 30 К/мин

1 – кривая ДСК;
2 – термогравиметрическая кривая.
Рисунок 3.2 – Кривые ТГА и ДСК для
образца катализатора № 17 (ДМДС):
а) при скорости нагрева 5 К/мин,
б) при скорости нагрева 10 К/мин,
в) при скорости нагрева 30 К/мин

Из рисунков 3.1 – 3.2 видно, то при увеличении скорости нагрева с 5 К/мин до 30 К/мин, происходит выгорание навески при более высокой температуре и за более короткое время. В связи с этим на разных температурных стадиях выгорают разные компоненты смеси, вследствие чего характер кривой меняется.

Видно, что процесс регенерации катализатора происходит в несколько стадий, которые соответствуют количеству пиков на ТГ и ДСК - сигналам анализа.

На ТГ – кривых выделены диапазоны температур, при которых происходят изменения массы, иллюстрируемые экстремумом данной зависимости.

Сведем данные в таблицу 3.1 – 3.6 для образцов катализатора № 5 и № 17 для скоростей нагрева 5 К/мин, 10 К/мин, 30 К/мин.

Таблица 3.1– ТБПС Значения массы при различных температурах и расчетные значения конверсии (скорость нагрева 5 К/мин)

$t, ^\circ\text{C}$	319.3	339.3	359.3	379.3	399.3	419.3	439.3
$m_i, \text{г}$	99.99	99.41	98.17	96.06	92.99	89.08	84.77
α	0	0.027	0.083	0.18	0.321	0.5	0.697
$t, ^\circ\text{C}$	459.3	479.3	499.3	519.3	534.3		
$m_i, \text{г}$	80.79	78.85	78.41	78.22	78.16		
α	0.88	0.968	0.989	0.997	1		

Таблица 3.2 – ТБПС Значения массы при различных температурах и расчетные значения конверсии (скорость нагрева 10 К/мин)

$t, ^\circ\text{C}$	316.2	336.2	356.2	376.2	396.2	416.2	436.2
$m_i, \text{г}$	98.88	98.50	97.85	96.75	95.24	93.27	92.17
α	0	0,017	0,045	0,093	0,159	0,246	0,294
$t, ^\circ\text{C}$	456.2	476.2	496.2	516.2	536.2	556.2	576.2
$m_i, \text{г}$	88.50	85.90	83.39	81.02	78.85	77.04	76.13
α	0,455	0,568	0,678	0,782	0,877	0,956	0,996
$t, ^\circ\text{C}$	596.2	616.2	621.2				
$m_i, \text{г}$	76.07	76.047	76.045				
α	0,999	1	1				

Таблица 3.3 – ТБПС Значения массы при различных температурах и расчетные значения конверсии (скорость нагрева 30 К/мин)

$t, ^\circ\text{C}$	302.3	322.3	342.3	362.3	382.3	402.3	422.3
$m_i, \text{Г}$	99.05	98.95	98.68	98.29	97.78	97.15	96.51
α	0	$5.675e^{-3}$	0.021	0.043	0.072	0.108	0.144
$t, ^\circ\text{C}$	442.3	462.3	482.3	502.3	522.3	542.3	562.3
$m_i, \text{Г}$	95.83	95.14	94.40	93.59	92.69	91.74	90.78
α	0.183	0.222	0.264	0.31	0.361	0.415	0.469
$t, ^\circ\text{C}$	582.3	602.3	622.3	642.3	662.3	682.3	702.3
$m_i, \text{Г}$	89.87	89.02	88.25	87.55	86.92	86.33	85.77
α	0.521	0.569	0.613	0.653	0.688	0.722	0.754
$t, ^\circ\text{C}$	722.3	742.3	762.3	782.3	802.3	822.3	837.3
$m_i, \text{Г}$	85.19	84.66	84.05	83.46	82.83	82.08	81.43
α	0.787	0.817	0.851	0.885	0.921	0.963	1

Таблица 3.4 – ДМДС Значения массы при различных температурах и расчетные значения конверсии (скорость нагрева 5 К/мин)

$t, ^\circ\text{C}$	304.8	324.8	344.8	364.8	384.8	404.8	424.8
$m_i, \text{Г}$	98.32	97.93	96.87	94.94	92.13	88.39	83.82
α	0	0.016	0.059	0.137	0.251	0.403	0.588
$t, ^\circ\text{C}$	444.8	464.8	484.8	504.8			
$m_i, \text{Г}$	78.94	75.32	74.05	73.66			
α	0.786	0.933	0.984	1			

Таблица 3.5 – ДМДС Значения массы при различных температурах и расчетные значения конверсии (скорость нагрева 10 К/мин)

$t, ^\circ\text{C}$	262.1	282.1	302.1	322.1	342.1	362.1	382.1
$m_i, \text{Г}$	98.07	98.02	97.99	97.94	97.73	97.25	96.45
α	0	$1.972e^{-3}$	$3.155e^{-3}$	$5.126e^{-3}$	0.013	0.032	0.064
$t, ^\circ\text{C}$	402.1	422.1	442.1	462.1	482.1	502.1	522.1
$m_i, \text{Г}$	95.41	94.15	92.70	91.15	89.55	87.89	86.24
α	0.105	0.155	0.212	0.273	0.336	0.401	0.466
$t, ^\circ\text{C}$	542.1	562.1	582.1	602.1	622.1	642.1	662.1
$m_i, \text{Г}$	84.57	82.95	81.41	79.98	78.68	77.50	76.42
α	0.532	0.596	0.657	0.713	0.765	0.811	0.854
$t, ^\circ\text{C}$	682.1	702.1	722.1	742.1	747.1		
$m_i, \text{Г}$	75.40	74.42	73.54	72.85	72.71		
α	0.894	0.933	0.967	0.994	1		

Таблица 3.6 – ДМДС Значения массы при различных температурах и расчетные значения конверсии (скорость нагрева 30 К/мин)

$t, ^\circ\text{C}$	182.3	202.3	222.3	242.3	262.3	282.3	302.3
$m_i, \text{Г}$	98.84	98.65	98.48	98.26	98.03	97.81	97.61
α	0	$9.327e^{-3}$	0.018	0.028	0.04	0.051	0.06
$t, ^\circ\text{C}$	322.3	342.3	362.3	382.3	402.3	422.3	442.3
$m_i, \text{Г}$	97.43	97.19	96.88	96.50	96.02	95.43	94.80
α	0.069	0.081	0.096	0.115	0.138	0.167	0.198
$t, ^\circ\text{C}$	462.3	482.3	502.3	522.3	542.3	562.3	582.3
$m_i, \text{Г}$	94.13	93.37	92.50	91.54	90.52	89.47	88.44
α	0.231	0.269	0.311	0.358	0.408	0.46	0.511
$t, ^\circ\text{C}$	602.3	622.3	642.3	662.3	682.3	702.3	722.3
$m_i, \text{Г}$	87.46	86.54	85.69	84.90	84.16	83.46	82.79
α	0.559	0.604	0.646	0.684	0.721	0.755	0.788
$t, ^\circ\text{C}$	742.3	762.3	782.3	802.3	822.3	842.3	
$m_i, \text{Г}$	82.12	81.47	80.77	80.08	79.30	78.47	
α	0.821	0.853	0.887	0.921	0.959	1	

Начальная фаза и продолжительность процесса испарения влаги на ТГ и ДТГ кривых не имеет ярко выраженных пиков. Данный процесс происходит в диапазоне температур 20 - 120 °С. Изменение массы образца в начальной стадии происходит в незначительной мере в виду небольшого содержания влаги. Следующая стадия, происходит в диапазоне температур от 200 - 400 °С и температура максимальной скорости выхода летучих веществ варьируется в диапазоне от 300 до 340 °С. Основная потеря массы происходит на данной стадии.

Последняя стадия процесса термического разложения - это догорание коксового остатка, которая характеризуется очень незначительным изменением массы образца.

По выбранным диапазонам температур, при которых происходят изменения массы на ТГ - кривых строим зависимости процесса конверсии коксовых отложений от температуры нагрева образца.

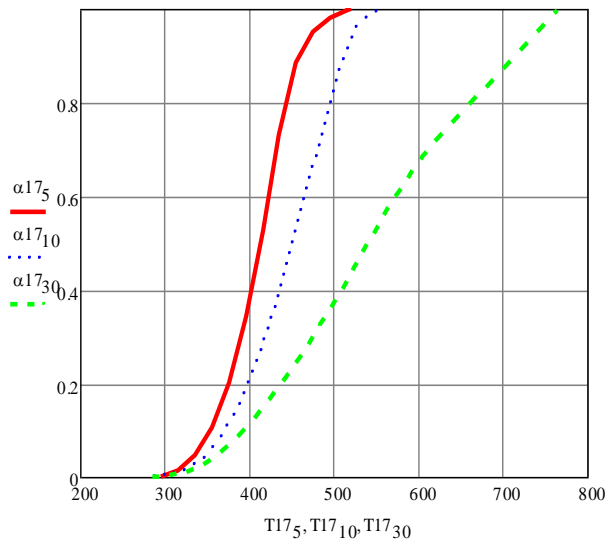


Рисунок 3.3 – Зависимость степени конверсии для процесса сгорания коксовых отложений на образце катализатора № 17 сульфидированного ДМДС продолжительностью коксования 2,5 часа

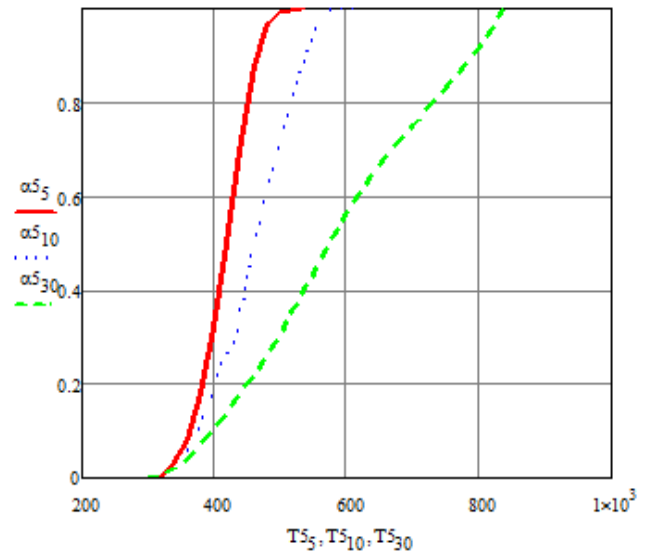


Рисунок 3.4 – Зависимость степени конверсии для процесса сгорания коксовых отложений на образце катализатора № 5 сульфидированного ТБПС продолжительностью коксования 2,5 часа

Как видно из рисунков 3.3 и 3.4 все модели, при всех трех скоростях нагрева довольно точно описывают кривую конверсии и графически трудноразличимы. Методом интерполяции находим значение температуры при трех скоростях нагрева, соответствующих значениям конверсии: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.

Таблица 3.7 – Значения температур при разных скоростях нагрева и заданных значениях конверсии (ДМДС)

Конверсия	Температура для скорости нагрева 5 К/мин	Температура для скорости нагрева 10 К/мин	Температура для скорости нагрева 30 К/мин
0,1	627,817	646,317	666,733
0,2	648,997	673,046	710,781
0,3	663,074	692,965	749,338
0,4	675,276	709,869	783,112
0,5	686,093	725,313	814,400
0,6	696,258	739,904	847,158
0,7	706,171	754,787	885,582
0,8	718,234	770,557	935,281
0,9	733,941	788,595	989,139
1	794,100	836,400	1039,400

На основе данных, приведенных в таблице 3.7, рассчитаны кинетические характеристики по формулам, приведенных в пункте 2.5 для величины конверсии 0,1. Полученные результаты свели в таблицу 3.8.

Таблица 3.8– Конверсия 0,1(ДМДС)

Скорость нагрева β , К/мин	Температура, К	1000/T	T^2	$\frac{\beta}{T^2}$	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$
5	627,817	1,592820838	394154,1855	1,26854E-05	11,27505953
10	646,317	1,547228372	417725,6645	2,39392E-05	-10,6399951
30	666,733	1,499850765	444532,8933	6,74866E-05	-9,60358195

Таблица 3.9 – Значения температур при разных скоростях нагрева и заданных значениях конверсии (ТБПС)

Конверсия	Температура для скорости нагрева 5 К/мин	Температура для скорости нагрева 10 К/мин	Температура для скорости нагрева 30 К/мин
0,1	635,741	651,233	670,919
0,2	655,14	678,611	724,112
0,3	669,362	709,966	771,004
0,4	681,159	722,41	809,784
0,5	692,323	737,181	847,168
0,6	702,453	754,945	889,378
0,7	712,607	773,373	942,215
0,8	723,576	792,96	1004,206
0,9	736,908	814,962	1063,808
1	807,3	894,2	1110,3

На основе данных, приведенных в таблице 3.9, рассчитаны кинетические характеристики для величины конверсии равной 0,1 (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Конверсия 0,1(ТБПС)

Скорость нагрева β , Кмин	Температура, К	1000/T	T^2	$\frac{\beta}{T^2}$	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$
5	635,741	1,572967608	404166,6191	1,23711E-05	- 11,30014458
10	651,233	1,535548721	424104,4203	2,35791E-05	- 10,65514989
30	670,919	1,490492891	450132,3046	6,66471E-05	- 9,616099447

Графические результаты математической обработки измерений для величины конверсии 0,1 представлены на рисунках 3.5 и 3.6.

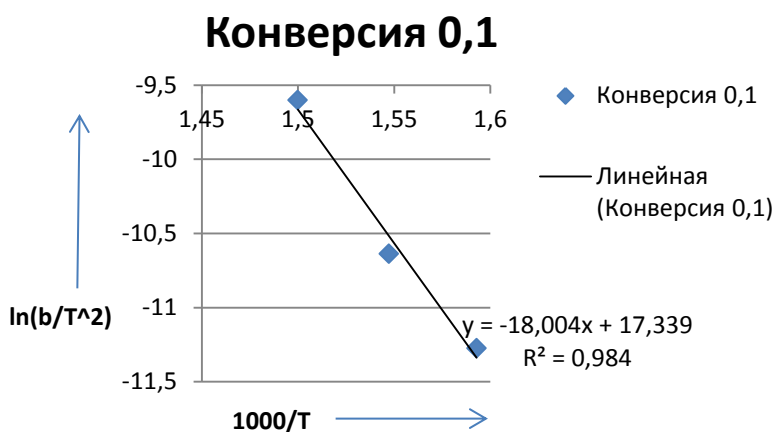


Рисунок 3.5 - График Киссинджера для образца катализатора № 17, сульфидированного ДМДС продолжительностью коксования 2,5 часа для величины конверсии 0.1

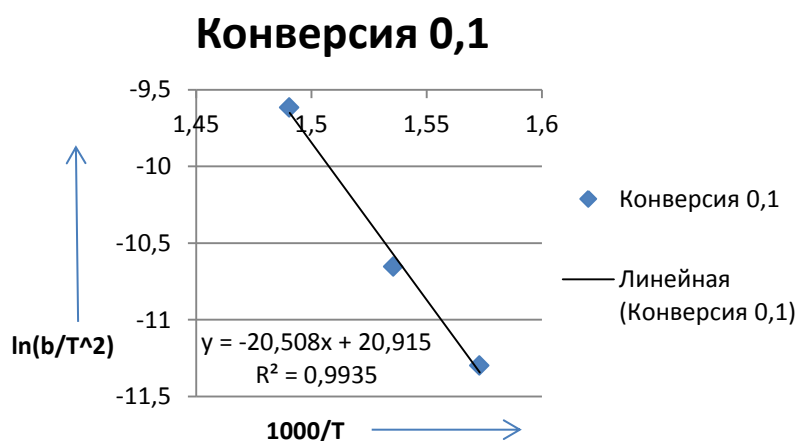


Рисунок 3.6 - График Киссинджера для образца катализатора № 5, сульфидированного ТБПС продолжительностью коксования 2,5 часа для величины конверсии 0.1

По тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) - 1000/T$ по уравнению Аррениуса была найдена кажущаяся энергия активации. Из рисунка 3.5 видно величина - E_a / R равна -18,004, тогда рассчитанная величина кажущейся энергии активации процесса составляет 149,68 Дж/моль. Из рисунка 3.6 видно величина - E_a / R равна -20,508, тогда рассчитанная величина кажущейся энергии активации процесса составляет 170,5053 Дж/моль.

Аналогичным образом осуществили построение графиков и расчет энергии активации для остальных значений конверсии при разных скоростях нагрева.

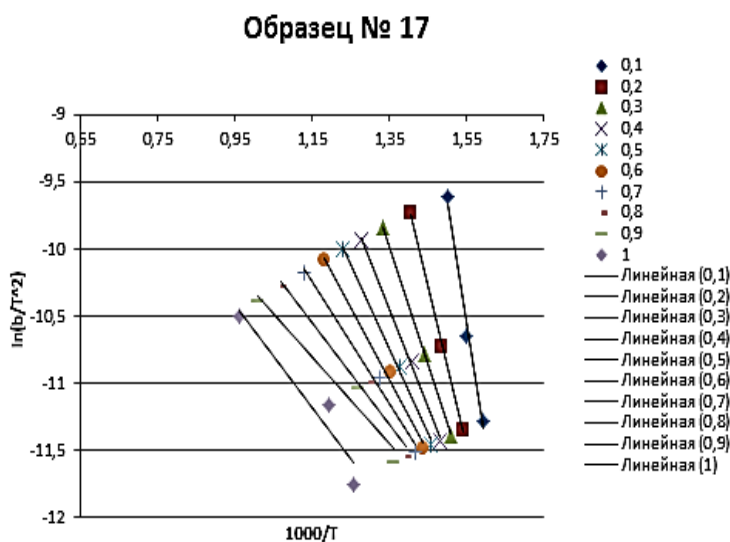


Рисунок 3.7 – Графики Киссинджера для катализатора сульфидированного ДМДС продолжительностью коксования 2,5 часа при разных значениях конверсии

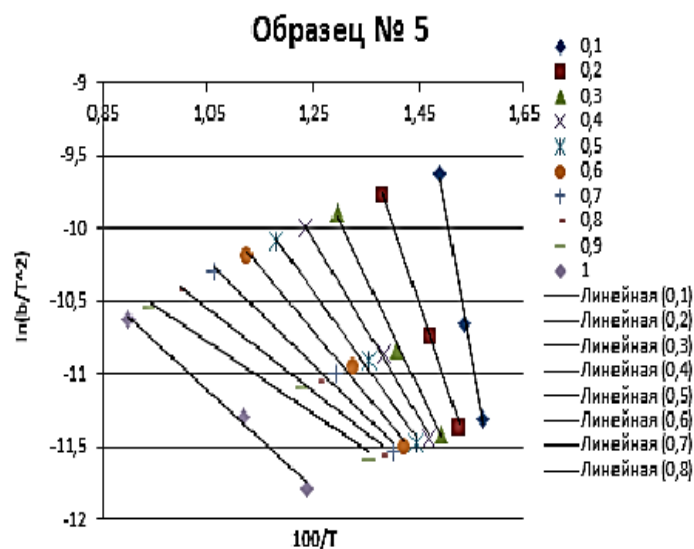


Рисунок 3.8 – Графики Киссинджера для катализатора сульфидированного ТБПС продолжительностью коксования 2,5 часа при разных значениях конверсии

Исходя из полученных данных, наиболее активным в процессе удаления коксовых отложений является катализатор КГШ – 08, сульфидированный ДМДС. Так как при значениях температур: 794, 1 К при скорости нагрева 5 К/мин, 836,4 К при скорости нагрева 10 К/мин и 1039,4 К при 30 К/мин, конверсия достигает 100 %. А 100% конверсия катализатора сульфидированного ТБПС достигает при значениях температур: 807,3 К при скорости нагрева 5 К/мин, 894,2 К при скорости нагрева 10 К/мин и 1110,3 К при 30 К/мин.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что регенерация удаляет значительное количество коксовых отложений из дезактивированного образца, что положительно сказывается на его активности. Результаты математической обработки значений энергии активации для всех образцов катализаторов представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 - Расчетные значения энергии активации по методу Киссинджера

Время закоксовывания	Конверсия	Сульфидирующий агент			
		ТБПС		ДМДС	
		Энергия активации, кДж/моль	R ²	Энергия активации, кДж/моль	R ²
1	2	3	4	5	6
0,5	0,1	90,2069	0,9987	176,3482	0,8825
	0,2	89,4528	0,9963	192,3194	0,9902
	0,3	88,1533	0,9777	167,5686	0,9944
	0,4	80,3440	0,9967	139,5255	0,9882
	0,5	73,6196	0,9997	118,6574	0,9780
	0,6	67,2070	0,9957	104,7480	0,9601
	0,7	61,9625	0,9893	95,1038	0,9436
	0,8	57,2285	0,9841	89,7828	0,9336
	0,9	53,3376	0,9805	89,9408	0,9288
	1	53,8913	0,9787	140,1158	0,9105
	Среднее	71,5404		131,4111	
1,0	0,1	93,5408	0,9460	148,9868	0,9813
	0,2	95,5528	0,9866	131,2946	0,997
	0,3	83,9132	0,9996	116,2546	1
	0,4	72,5379	0,9967	101,7301	0,9992
	0,5	62,7889	0,9894	91,2461	0,9957
	0,6	58,1890	0,9799	83,4642	0,9919

Продолжение таблицы 3.11

1	2	3	4	5	6
1,0	0,7	55,6543	0,9691	77,0932	0,9863
	0,8	54,5695	0,9505	72,0981	0,9843
	0,9	51,5965	0,9445	71,4837	0,9847
	1,0	50,4594	0,9595	51,8926	0,8885
	<i>Среднее</i>	67,8802		89,3652	
1,5	0,1	151,2150	0,9868	167,1114	0,9354
	0,2	139,2013	0,9856	136,8983	0,9768
	0,3	126,6980	0,9756	110,2602	0,9968
	0,4	119,2227	0,9635	92,1024	0,9996
	0,5	110,7897	0,9670	78,6886	0,9958
	0,6	105,7623	0,9538	70,2607	0,9891
	0,7	99,8677	0,9357	64,0153	0,9743
	0,8	98,1883	0,9257	62,3367	0,9154
	0,9	98,8689	0,9221	84,8776	0,6158
	1,0	95,1782	0,9146	78,9897	0,9067
	<i>Среднее</i>	114,4992		94,5541	
2,0	0,1	86,7399	0,9978	179,3412	0,9821
	0,2	89,7980	0,9857	131,5025	0,9978
	0,3	81,9926	0,9778	102,1790	0,9999
	0,4	62,8563	0,9976	83,3644	0,9956
	0,5	52,1121	0,9999	70,5284	0,9905
	0,6	44,6694	0,9997	61,5427	0,9826
	0,7	38,0298	0,9977	54,5789	0,9745
	0,8	31,3595	0,9903	48,5412	0,9547
	0,9	26,2872	0,9755	43,8039	0,9122
	1,0	38,5611	0,9825	66,8295	0,7957
	<i>Среднее</i>	55,2406		84,2212357	
2,5	0,1	170,5035	0,9935	149,6852	0,9840
	0,2	90,3898	0,999	100,2335	0,9991
	0,3	63,9953	0,9964	73,8906	0,9997
	0,4	51,1851	0,9981	60,4768	0,9977
	0,5	42,9983	0,9927	51,8377	0,9956
	0,6	35,9971	0,9908	44,7168	0,9924
	0,7	29,2519	0,9855	37,8993	0,9873
	0,8	23,6699	0,9766	31,2855	0,9738
	0,9	20,3077	0,9701	26,7053	0,9546
	1,0	28,0356	0,9942	31,9806	0,9213
	<i>Среднее</i>	55,6335		60,8712	
3,0	0,1	87,3302	0,9890	124,3441	0,9801
	0,2	57,3474	0,9745	81,1787	0,9980
	0,3	44,0766	0,968	62,2976	0,9999
	0,4	36,3537	0,9649	51,7280	0,9995
	0,5	29,5587	0,9585	44,4616	0,9985
	0,6	22,9973	0,9415	37,8794	0,9976

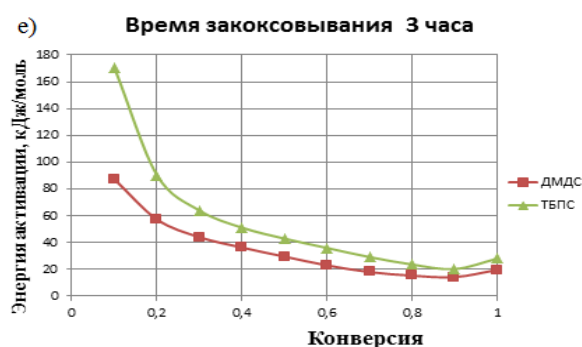
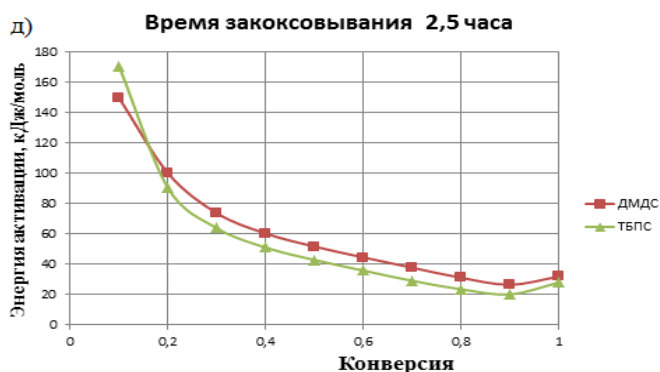
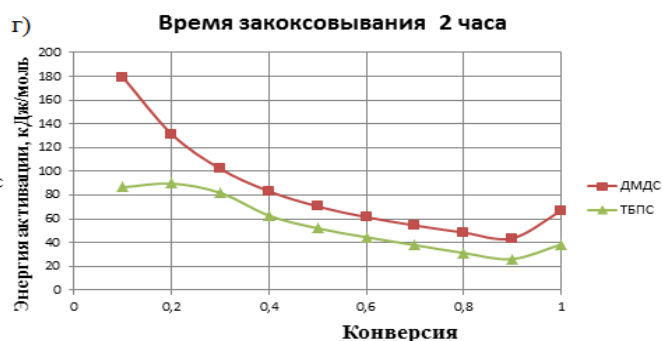
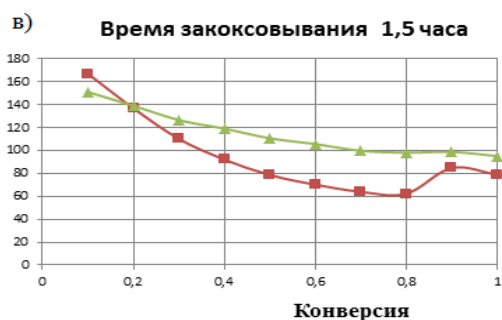
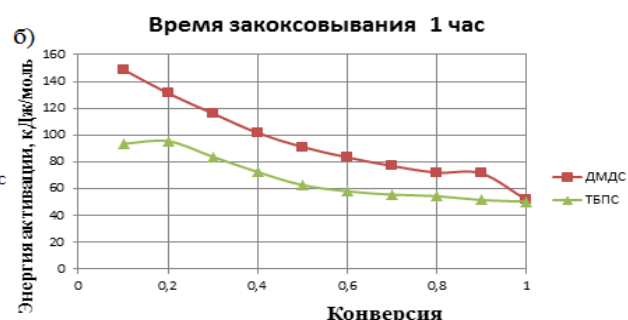
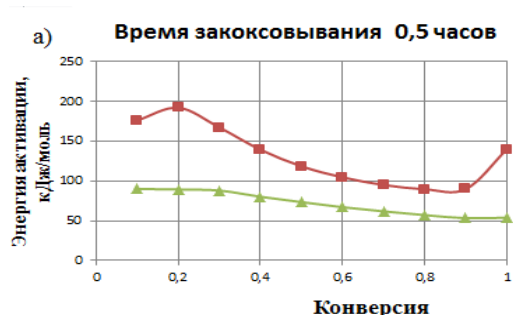
Продолжение таблицы 3.11

1	2	3	4	5	6
3,0	0,7	18,0430	0,9191	31,3936	0,9944
	0,8	15,3801	0,9092	25,5971	0,9878
	0,9	14,2776	0,9053	22,1061	0,9803
	1,0	19,6376	0,9812	22,9275	0,9917
	Среднее	34,5003		50,3914	
3,5	0,1	90,0738	0,9831	135,8674	0,9965
	0,2	64,6213	1	79,3114	0,9994
	0,3	51,1768	0,9977	59,1299	1
	0,4	43,2511	0,9964	48,6651	1
	0,5	37,3390	0,9947	41,3355	0,9999
	0,6	31,5807	0,9913	34,8339	0,9999
	0,7	25,8831	0,9832	28,5436	1
	0,8	21,2406	0,9719	23,3781	0,9997
	0,9	18,7355	0,9596	20,6494	0,9994
	1	22,3738	0,9993	24,7108	0,9980
	Среднее	40,6276		49,6425	
4,0	0,1	52,5960	0,9557	95,2036	0,9472
	0,2	45,0693	0,9752	62,5337	0,9891
	0,3	39,8747	0,9815	49,1074	0,9964
	0,4	35,6678	0,9837	41,4727	0,9979
	0,5	31,2423	0,9846	35,0003	0,9988
	0,6	26,5574	0,9815	28,7755	0,9998
	0,7	22,1094	0,9763	23,0563	0,9999
	0,8	18,9309	0,9732	19,0498	0,9990
	0,9	17,3479	0,9799	17,2000	0,9996
	1	17,5691	0,9971	20,8540	0,9848
	Среднее	30,6965		39,2254	
4,5	0,1	108,1817	0,9875	101,8714	0,9647
	0,2	73,9197	0,9958	69,1192	0,9777
	0,3	57,9435	0,9970	54,7576	0,9781
	0,4	49,8524	0,9960	46,6041	0,9710
	0,5	44,0883	0,9936	40,0003	0,9611
	0,6	38,7124	0,9915	34,0782	0,9528
	0,7	33,3383	0,9915	28,4762	0,9492
	0,8	28,2775	0,9935	23,7780	0,9497
	0,9	24,4547	0,9931	20,4458	0,9369
	1	27,0920	0,9946	30,3560	0,9658
	Среднее	48,5861		44,9487	
5,0	0,1	97,9056	0,9903	75,5790	0,9987
	0,2	96,4544	0,9904	65,8385	0,9856
	0,3	95,4579	0,9965	50,7586	0,9757
	0,4	94,3439	0,9554	45,8675	0,9567
	0,5	90,5789	0,9328	41,5756	0,9767
	0,6	88,3467	0,9459	40,2567	0,9456

Продолжение таблицы 3.11

1	2	3	4	5	6
5,0	0,7	87,3467	0,9565	37,8690	0,9564
	0,8	86,5678	0,9738	35,8524	0,9976
	0,9	84,3456	0,9856	32,9673	0,9846
	1	84,1460	0,9349	30,7573	0,9435
	<i>Среднее</i>	90,5493		45,7322	
5,5	0,1	57,4879	0,9257	96,3453	0,9997
	0,2	49,8881	0,9700	95,3438	0,9945
	0,3	44,4083	0,9874	93,3658	0,9470
	0,4	39,8423	0,9951	90,5733	0,9978
	0,5	35,2954	0,9979	88,7810	0,9124
	0,6	30,3502	0,9988	85,2849	0,9456
	0,7	25,6752	0,9988	85,4378	0,9457
	0,8	21,8724	0,9991	85,3473	0,9462
	0,9	19,7382	1	87,0348	0,9332
	1	24,3342	0,9912	83,6946	0,9775
	<i>Среднее</i>	34,8892		89,1208	

По данным, приведенным в таблицы 3.11, строим графические зависимости энергий активации от конверсии для всех образцов сульфидированных катализаторов.



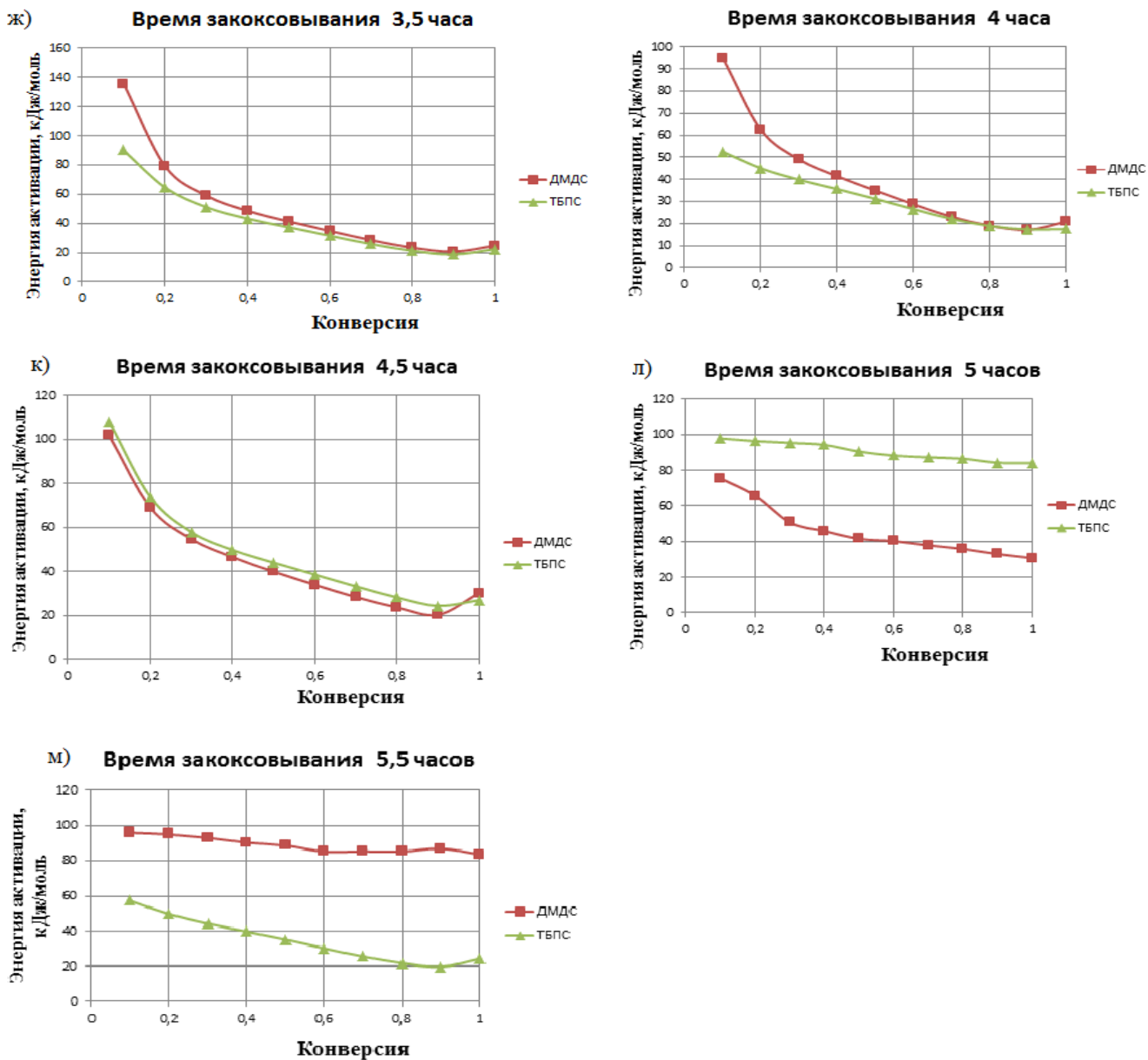


Рисунок 3.9 –Кривые зависимости энергии активации от конверсии для всех образцов катализаторов

с продолжительностью коксования:

а - 0,5 ч; б – 1 ч; в - 1,5 ч; г - 2 ч; д - 2,5 ч; е - 3 ч; ж - 3,5 ч;

и - 4 ч; к - 4,5 ч; л - 5 ч; м - 5,5 ч

На рисунке 3.9 видно, что в зависимости от длительности закоксовывания энергия активации неодинакова для всех графиков, что указывает на наличие многоступенчатого механизма выгорания коксовых отложений. Видимое значение энергии активации колеблется от 14 до 170 кДж. Разница в значениях объясняется тем, что в данной работе используется специальная методика исследования процесса удаления коксовых отложений на алюмоникельмолибденовых катализаторах.

В целом, проведенные исследования и расчеты показывают, что энергия активации реакции зависит от величин конверсий. При конверсии коксовых отложений на разных температурных стадиях выгорают разные компоненты, вследствие чего характер кривой меняется.

Общие выводы по работе

1. Разработана методика закосовывания катализатора КГШ - 08.
2. Подобраны параметры проведения экспериментальных исследований по удалению коксовых отложений на катализаторах гидроочистки (масса образца – около 30 мг, среда - воздух, расход воздуха – 150 мл/мин, скорости нагрева: 5 Кмин, 10 Кмин, 30 Кмин), обеспечивающие кинетический режим выполнения термического анализа для идентификации сажевых частиц на приборе STA 409 PC Luxx.
3. По данным термогравиметрического анализа определены температурные интервалы процесса регенерации сульфидированного катализатора КГШ - 08.
4. На основе обобщенных кинетических уравнений процесса регенерации, построены зависимости параметров конверсии этого процесса от температуры.
5. Сформирован банк данных по кинетическим характеристикам процессов удаления коксового остатка (значения конверсий, среднеквадратичное отклонение, энергия активации) и на их основе проведен анализ кинетических показателей.