

5. Обнаружена способность полистирольных носителей в нанесенных катализаторах к дезинтеграции (при повышенных температурах) в высококипящих органических субстратах (терфенил, терциклогексан) с образованием высокодисперсной суспензии каталитически активных металлов, что может быть использовано при создании композитных материалов для хранения водорода.

Литература

1. *Somorjai G.* Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley, 1994.
2. *Reyes P.* et al. Catal. Lett., 1996, Vol. 37. № 3—4. P. 193.
3. *Gates B.C.* Chem. Rev., 1995, Vol. 95. № 3. P. 511.
4. *Fraga M.A., Jordao E., Mendez M.G., Freitas M.M.A., Faria J.L., Figueriedo J.L.* J. Catal., 2002, 209. 355—364.
5. *Woehrl D., Pomogailo D.* Advanced Functional Molecules and Polymers (Ed. H. Nalva), Gordon & Breach Publ. Group (2003).
6. *Tsyurupa M.P., Maslova L.A., Andreeva A.I., Mrachkovskaya T.A., Davankov V.A.* Reactive Polymers, 1995, 25/1, 69—78.
7. *Долуда В.Ю.* Сверхсшитый полистирол, содержащий Pd, Pt-эффективный катализатор процессов гидрирования. XII Менделеевская школа-конференция студентов-химиков. Москва, 2001.
8. *Sidorov S.N., Volkov I.V., Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Valetsky P.M., Bronstein L.M., Karlinsey R., Zwanziger J.W., Matveeva V.G., Sulman E.M., Vakina N.L., Wilder E.A., Spontak R.J.* J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 10502—10510.
9. *Stytsenko V.D.* Appl. Catal., A, 1995, 126, 1—26.
10. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 242 с.
11. *Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Богдан В.Ю.* Пат. РФ № 2281154.

УДК 66.011

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ УВЕЛИЧЕНИЯ РЕСУРСА РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ НА ОСНОВЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКТОРА

© 2012 г. **Е.Н. Ивашкина,
Е.В. Францина,
Р.В. Романовский,
И.М. Долганов,
Э.Д. Иванчина,
А.В. Кравцов**

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Введение

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности широко распространены процессы каталитического дегидрирования углеводородов. Отличительной их особенностью является нестационарность, обусловленная дезактивацией

катализаторов. Основное требование, предъявляемое к использованию катализаторов в промышленных условиях, — долговременное поддержание максимальной активности, селективности и стабильности, регенерируемости и механической

прочности. Как правило, подобные требования являются взаимоисключающими и предполагают поиск оптимальных условий эксплуатации катализаторов. Согласно мировому опыту [1–3], решение проблемы связано с разработкой кинетических моделей дезактивации катализаторов и внедрением в производство построенных на их основе компьютерных интеллектуальных систем для хранения, анализа информации, а также прогнозирования технологических показателей промышленных каталитических процессов. Повышение эффективности работы катализаторов возможно и экономически целесообразно за счет оптимизации режимов эксплуатации установок.

В статье приводятся результаты моделирования промышленного каталитического процесса дегидрирования высших парафинов C_9 – C_{14} — ключевой стадии в производстве линейных алкилбензолов. Описаны основные этапы разработки методики для увеличения ресурса катализатора: 1) термодинамический анализ протекающих реакций методами квантовой химии, 2) оценка параметров кинетической модели решением обратной кинетической задачи, 3) выбор уравнения дезактивации катализатора коксом, 4) разработка способа увеличения ресурса катализатора дегидрирования с использованием нестационарной модели на основе количественного учета добавляемой в реактор воды. Оценка адекватности нестационарной кинетической модели реальному процессу выполнена по данным с промышленной установки дегидрирования парафинов.

Ранее предложенная авторами математическая модель процесса дегидрирования высших алканов на платиновом катализаторе [4] учитывала превращение алканов до алкенов и алкадиенов, а также их изомеризацию, дегидроциклизацию и крекинг. Эта модель внедрена и используется на промыш-

ленной установке для мониторинга и прогнозирования работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов. Однако дальнейшие исследования показали: чтобы поддержать устойчивое равновесие в реакции коксообразования и гидрирования побочных промежуточных продуктов уплотнения, необходима дифференцированная подача воды, как промотора, в реакционную зону. Но выбранный уровень формализации механизма протекающих реакций при построении этой модели не позволял учесть образование алкенов и алкадиенов с двойной связью в различных положениях. Предположение о термодинамической вероятности протекания реакций изомеризации алканов не учитывало также их превращение в качестве сырьевых компонентов. Уточнение схемы превращений веществ при дегидрировании высших парафинов позволило не только увеличить чувствительность математической модели к составу перерабатываемого сырья и повысить ее адекватность, но и учесть влияние подачи воды в реакционную зону на активность катализатора.

Разработка математической модели процесса дегидрирования высших парафинов

В основу построения математической модели реактора была положена известная иерархическая структура [5, 6]: молекулярный уровень (термодинамика и кинетика реакций) — зерно катализатора (кинетические уравнения и внутримолекулярные процессы) — слой катализатора (наблюдаемая кинетика и гидродинамика процесса) — технологическая схема (оптимальные условия эксплуатации).

Первым этапом исследований стала оценка термодинамических параметров реакций в ходе процесса и выбор уровня формализации схемы превращений. Для термодинамического расчета процесса дегидрирования высших парафинов C_9 – C_{14} был использован метод квантово-химического моделирования. После анализа возможных методов расчета (полуэмпирические, неэмпирические, DFT, ab initio) было определено, что из широко применяемых полуэмпирических методов для расчета органических молекул наиболее приемлем метод PM3, превосходящий метод MNDO/AM1 по точности предсказываемой энтальпии образования и энергии Гиббса [7]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Ивашкина Е.Н. — канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива ИПР ТПУ. Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: IvashkinaEN@rambler.ru

Францица Е.В. — аспирант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: evf86@sibmail.com

Романовский Р.В. — аспирант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: ravix@sibmail.com, rvr@tpu.ru

Долганов И.М. — аспирант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: dolganovim@sibmail.com

Иванчина Э.Д. — д-р техн. наук, проф. той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: ied@zmail.ru

Кравцов А.В. — д-р техн. наук, проф., зав. той же кафедрой. Тел.: (3822) 56-46-08, 56-34-35, 56-34-43. E-mail: kravtsov@tpu.ru

Результаты расчетов показали, что реакции ароматизации являются наиболее термодинамически вероятными ($\Delta G_r \approx -330$ кДж/моль). Протекание реакций изомеризации алканов, образование диенов с куммулированными двойными связями ($\Delta G_r \approx -5$ кДж/моль) маловероятно. Наличие изомерных алкенов в продукте обусловлено процессами дегидрирования изоалканов, присутствующих в сырье. Все остальные термодинамически вероятные реакции имеют примерно одинаковый изобарно-изотермический потенциал ($\Delta G_r \approx -70$ кДж/моль). К основным побочным реакциям относится крекинг ($\Delta G_r \approx -140$ кДж/моль) и коксообразование ($\Delta G_r \approx -510$ кДж/моль).

На основе расчетов была выбрана схема превращений (рис. 1), включающая представления о механизме каталитической дегидроциклизации алканов, согласно которым ароматизация *n*-алканов происходит через образование алкенов, алкадиенов и циклоалканов. Такое направление реакции является основным как на оксидных, так и на металлических катализаторах [8]. При этом вещества были объединены в группы псевдокомпонентов по реакционной способности, которая оценивалась по изобарно-изотермическому потенциалу ΔG_r . Значения термодинамических параметров внутри одной гомологической группы практически не отличаются друг от друга. Это свидетельствует об одинаковой реакционной способности углеводородов, позволяя объединить их в один псевдокомпонент при формализации

схемы превращений. В выбранной схеме 11 групп псевдокомпонентов участвуют в 22 типах химических реакций. Подобный уровень формализации механизма позволил сократить математическое описание протекающих реакций и время решения составленных для них уравнений материального и теплового баланса, а также сохранить чувствительность относительно сырьевых компонентов и информативность относительно продуктов протекающих реакций.

Кинетическая модель процесса, построенная на основе формализованной схемы, и кинетические параметры реакций представлены в табл. 2, 3. Значения констант скоростей реакций были получены решением обратной кинетической задачи. При наличии данных о составе сырья и продуктов процесса дегидрирования углеводородов и условий его проведения (температура, давление, скорость подачи сырья в реактор) определяются константы скоростей реакций с точки зрения минимума функционала:

$$\Phi[K(x,t)] = \sum_I [C(x,t) - z_I(x,t)]^2,$$

где $z_I(x,t)$ — функция распределения состава продукта, наблюдаемая в одном эксперименте; $C(x,t)$ — распределение концентраций углеводородов в момент времени t , рассчитанное по уравнениям модели; x — порядковый номер углеводорода; t — время.

При этом значения констант скоростей являются эффективными, так как учитывают процессы тор-

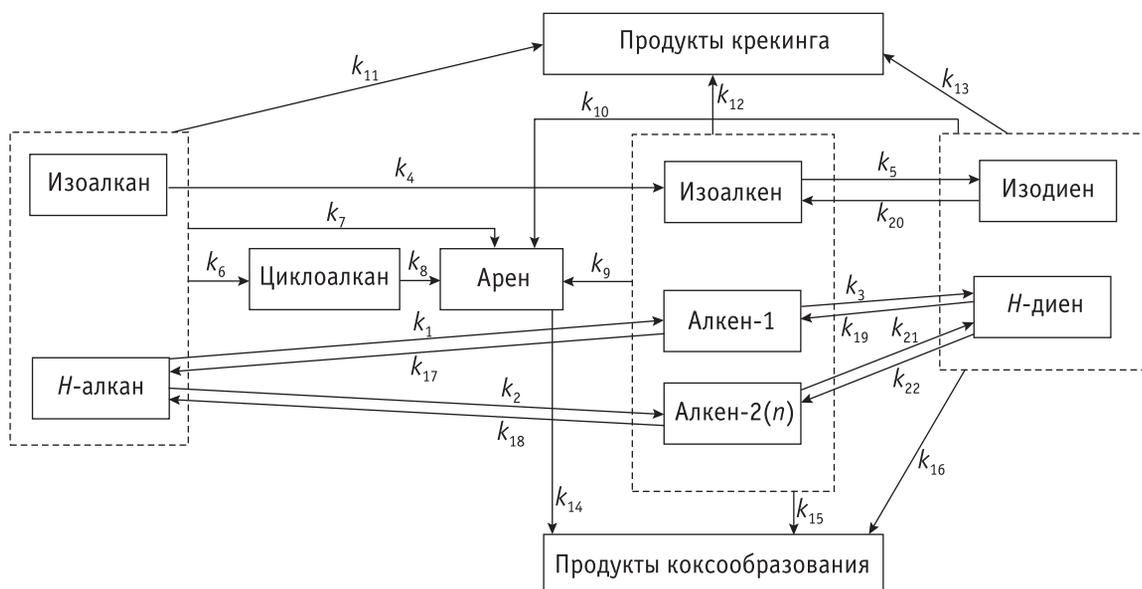


Рис. 1. Формализованная схема превращения углеводородов C_9-C_{14} : k_1-k_{22} — константа скорости соответствующей реакции

Таблица 1

Средние значения термодинамических характеристик реакций в процессе дегидрирования высших углеводородов C_9-C_{14} ($T = 753$ К, $P = 0,20$ МПа)

Номер реакции	Реакция	Изменение энергии Гиббса, ΔG_r , кДж/моль	Изменение энтальпии, ΔH_r , кДж/моль	Изменение энтропии, ΔS , кДж/(моль·К)
1	Алкан \leftrightarrow алкен-1 + H_2	-47,94	49,89	0,13
2	Алкан \leftrightarrow алкен-2(n) + H_2	-70,34	33,04	0,14
3	Алкен-2(n) \leftrightarrow алкадиен (кумм) + H_2	-5,44	90,37	0,13
4	Алкен-2(n) \leftrightarrow алкадиен (сопр) + H_2	-69,26	32,49	0,14
5	Алкен-2(n) \leftrightarrow алкадиен (изол) + H_2	-47,69	49,89	0,13
6	Алкен-1 \leftrightarrow алкадиен (кумм) + H_2	-8,28	78,56	0,13
7	Алкен-1 \leftrightarrow алкадиен (сопр) + H_2	-67,49	29,59	0,13
8	Алкен-1 \leftrightarrow алкадиен (изол) + H_2	-47,29	49,92	0,13
9	Изоалкан \rightarrow изоалкен + H_2	-81,14	24,50	0,14
10	Изоалкен \leftrightarrow изоалкадиен + H_2	-67,91	33,38	0,14
11	Алкен \leftrightarrow изоалкен	-2,27	0,94	0,0009
12	Алкан \leftrightarrow изоалкан	3,06	2,51	0,0009
13	Алкан \leftrightarrow циклоалкан + H_2	-64,21	-33,12	0,04
14	Алкан \rightarrow арен + $4H_2$	-331,21	-58,68	0,36
15	Алкен \leftrightarrow циклоалкан	-7,86	-64,51	-0,07
16	Алкен \rightarrow арен + $3H_2$	-289,29	-90,07	0,27
17	Циклоалкан \rightarrow арен + $3H_2$	-333,12	-25,52	0,36
18	Алкадиен \rightarrow арен + $2H_2$	-251,07	-137,45	0,15
19	Изоалкан \rightarrow циклоалкан + H_2	-76,48	-37,15	0,05
20	Изоалкан \rightarrow арен + $4H_2$	-353,6	-49,66	0,40
21	Изоалкен \rightarrow арен + $3H_2$	-289,56	-67,64	0,30
22	Изоалкен \rightarrow циклоалкан	-12,44	-55,13	-2,04
23	Алкан \rightarrow продукты крекинга	-137,77	84,03	1,05
24	Алкен \rightarrow продукты крекинга	-137,76	84,05	0,14
25	Алкадиен \rightarrow продукты крекинга	-137,22	83,26	0,17
26	Изоалкан \rightarrow продукты крекинга	-138,74	84,39	0,16
27	Изоалкен \rightarrow продукты крекинга	-140,03	81,69	0,16
28	Изоалкадиен \rightarrow продукты крекинга	-137,75	98,31	0,16
29	Арен \rightarrow продукты коксообразования	-510,66	-425,15	0,56
30	Алкен \rightarrow продукты коксообразования	-508,64	-423,12	0,56
31	Алкадиен \rightarrow продукты коксообразования	-509,35	-424,17	0,56

можения и отличаются от «истинных» наличием знаменателя

$$K_j^{\text{эф}} = \frac{K_{0j} e^{-\frac{E_j}{RT}}}{1 + B_{H_2} P_{H_2} + B_i P_i},$$

где E_j — энергия активации, оцененная по формулам Баландина и Сабо; B_{H_2} , P_{H_2} , B_i , P_i — адсорбционные коэффициенты и парциальные давления водорода и i -го компонента в смеси соответственно.

В табл. 2 приводятся кинетические параметры для нанесенного платинового катализатора, ис-

Таблица 2

Значения основных кинетических параметров процесса дегидрирования высших парафинов C₉–C₁₄

Константа скорости реакции	Значение эффективной константы скорости реакции	Константа скорости реакции	Значение эффективной константы скорости реакции
k_1	$4,1556 \text{ с}^{-1}$	k_{12}	$1,79 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$
k_2	$4,1556 \text{ с}^{-1}$	k_{13}	$1,63 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$
k_3	$0,0031 \text{ с}^{-1}$	k_{14}	$0,0007 \text{ с}^{-1}$
k_4	$0,0020 \text{ с}^{-1}$	k_{15}	$2,67 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$
k_5	$0,0033 \text{ с}^{-1}$	k_{16}	$0,0007 \text{ с}^{-1}$
k_6	$3,3 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$	k_{17}	$13,7602 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
k_7	$3,14 \cdot 10^{-13} \text{ с}^{-1}$	k_{18}	$13,7602 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
k_8	$0,0001 \text{ с}^{-1}$	k_{19}	$0,0097 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
k_9	$1,34 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$	k_{20}	$0,0081 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
k_{10}	$0,0013 \text{ с}^{-1}$	k_{21}	$0,0031 \text{ с}^{-1}$
k_{11}	$6,68 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$	k_{22}	$0,0077 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$

пользуемого на промышленной установке. Носителем является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, массовая доля платины в составе катализатора 0,92 %.

При составлении модели реактора и определении кинетических параметров описываемых реакций необходимо оценить влияние внутридиффузионных осложнений на процесс. Модуль Тиле и фактор эффективности использования внутренней поверхности зерна катализатора зависят от геометрических характеристик катализатора и константы скорости рассматриваемой реакции [9].

В данном случае фактор эффективности и модуль Тиле рассчитывали для зерна катализатора сферической формы. Результаты расчета показали, что модуль Тиле для реакций дегидрирования парафинов и олефинов, а также реакции дегидроциклизации изопарафинов остается довольно высоким. Максимальная степень использования зерна катализатора для данных реакций наблюдается при массовом содержании кокса 0,27 %. При этом фактор эффективности составляет около 50 %. Таким образом, реакции дегидрирования парафинов и олефинов, а также реакции дегидроциклизации изопарафинов протекают в переходной области. В этом случае скорость реакции рассчитывается с учетом внутридиффузионных осложнений, как наблюдаемая величина. Модуль Тиле реакций изомеризации парафинов, гидрокрекинга и дегидроциклизации диолефинов значительно меньше единицы. Степень использования зерна катализатора для

таких реакций достигает 99 %. Следовательно, реакции изомеризации парафинов, гидрокрекинга и дегидроциклизации диолефинов протекают в кинетической области.

Для оценки внешнедиффузионных осложнений и обоснования выбора модели реактора были рассчитаны значения теплового и диффузионного критерия Пекле. Расчеты показали ($Pe = 2494$), что конвективные потоки переноса тепла и вещества в слое катализатора значительно преобладают над диффузионными и гипотеза о том, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения, подтверждается. На основании этого при моделировании предполагалось, что внешнедиффузионные осложнения отсутствуют.

Общий вид уравнений математической модели процесса дегидрирования с учетом теплового баланса выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^N r_j, i = 1 \dots M, j = 1 \dots N, \\ G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\sum_{j=1}^N (\Delta H_j r_j)}{c_p \rho}, \end{cases}$$

где G — часовой расход сырья, $\text{м}^3/\text{ч}$; C_i — концентрация i -го углеводорода, $\text{моль}/\text{м}^3$; V — объем катализатора, м^3 ; r_j — скорость j -й реакции, $\text{моль}/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$; z — «приведенное время» или суммарный объем переработанного сырья после регенерации катали-

Таблица 3

Кинетическая модель процесса дегидрирования *n*-парафинов

Группа веществ	Зависимость концентрации веществ от времени
Парафины	$\frac{dC_{C_nH_{2n+2}}}{dt} = -k_1 C_{C_nH_{2n+2}(n\text{-алкан})} + k_{17} C_{C_nH_{2n}(\text{алкен-1})} C_{H_2} - k_2 C_{C_nH_{2n+2}(n\text{-алкан})} +$ $+ k_{18} C_{C_nH_{2n}(\text{алкен-2}(n))} C_{H_2} - k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})} - k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})} - k_{11} C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})}$
Изопарафины	$\frac{dC_{C_nH_{2n+2}}}{dt} = -k_4 C_{C_nH_{2n+2}(\text{изоалкан})} - k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})} - k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})} - k_{11} C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})}$
Олефины-1	$\frac{dC_{C_nH_{2n}}}{dt} = k_1 C_{C_nH_{2n+2}(n\text{-алкан})} - k_{17} C_{C_nH_{2n}(\text{алкен-1})} C_{H_2} - k_3 C_{C_nH_{2n}(n\text{-алкен})} +$ $+ k_{19} C_{C_nH_{2n-2}(n\text{-алкадиен})} C_{H_2} - k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} - k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} - k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})}$
Олефины-2(<i>n</i>)	$\frac{dC_{C_nH_{2n}}}{dt} = k_2 C_{C_nH_{2n+2}(n\text{-алкан})} - k_{18} C_{C_nH_{2n}(\text{алкен-2}(n))} C_{H_2} - k_{21} C_{C_nH_{2n}(\text{алкен-2}(n))} -$ $- k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} - k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} - k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} + k_{22} C_{C_nH_{2n-2}(n\text{-алкадиен})} C_{H_2}$
Изоолефины	$\frac{dC_{C_nH_{2n}}}{dt} = k_4 C_{C_nH_{2n+2}(\text{изоалкан})} - k_5 C_{C_nH_{2n}(\text{изоалкен})} + k_{20} C_{C_nH_{2n-2}(\text{изоалкадиен})} C_{H_2} -$ $- k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} - k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} - k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})}$
Диолефины	$\frac{dC_{C_nH_{2n-2}}}{dt} = k_3 C_{C_nH_{2n}(\text{алкен-1})} - k_{19} C_{C_nH_{2n-2}(n\text{-алкадиен})} C_{H_2} + k_{21} C_{C_nH_{2n}(\text{алкен-2}(n))} -$ $- k_{13} C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{ алкадиен})} - k_{22} C_{C_nH_{2n-2}(n\text{-алкадиен})} C_{H_2} - k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{ алкадиен})} - k_{16} C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{ алкадиен})}$
Изодиолефины	$\frac{dC_{C_nH_{2n-2}}}{dt} = k_5 C_{C_nH_{2n}(\text{изоалкен})} - k_{20} C_{C_nH_{2n-2}(\text{изоалкадиен})} C_{H_2} - k_{13} C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{ алкадиен})} -$ $- k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{ алкадиен})} - k_{16} C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{ алкадиен})}$
Циклические углеводороды	$\frac{dC_{C_nH_{2n}}}{dt} = k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})} - k_8 C_{C_nH_{2n}(\text{циклоалкан})}$
Ароматические углеводороды	$\frac{dC_{C_nH_{2n-6}}}{dt} = k_8 C_{C_nH_{2n}(\text{циклоалкан})} + k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})} C_{H_2} + k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} +$ $+ k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{ алкадиен})} - k_{14} C_{C_nH_{2n-6}(\text{арен})}$
Углеводородные газы	$\frac{dC_{\text{продукты крекинга}}}{dt} = k_{11} C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})} + k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} + k_{13} C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{ алкадиен})}$
Кокс	$\frac{dC_{\text{продукты коксообразования}}}{dt} = k_{14} C_{C_nH_{2n-6}(\text{арен})} + k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} + k_{16} C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{ алкадиен})}$
Водород	$\frac{dC_{H_2}}{dt} = k_1 C_{C_nH_{2n+2}(n\text{-алкан})} - k_{17} C_{C_nH_{2n}(\text{алкен-1})} C_{H_2} + k_2 C_{C_nH_{2n+2}(n\text{-алкан})} - k_{18} C_{C_nH_{2n}(\text{алкен-2}(n))} C_{H_2} +$ $+ k_3 C_{C_nH_{2n}(\text{алкен-1})} - k_{19} C_{C_nH_{2n-2}(n\text{-алкадиен})} C_{H_2} + k_{21} C_{C_nH_{2n}(\text{алкен-2}(n))} + k_4 C_{C_nH_{2n+2}(\text{изоалкан})} -$ $- k_{22} C_{C_nH_{2n-2}(n\text{-алкадиен})} C_{H_2} + k_5 C_{C_nH_{2n}(\text{изоалкен})} - k_{20} C_{C_nH_{2n-2}(\text{изоалкадиен})} C_{H_2} + k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})} +$ $+ 3k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} + 4k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})} + 3k_8 C_{C_nH_{2n}(\text{циклоалкан})} + 2k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{ алкадиен})}$

Примечание. Начальные условия: $t = 0$, $C_i = C_{0i}$, где i – соответствующий углеводород (алкан, алкен, алкадиен и т.д.).

затора, m^3 , $z = Gt$ (приведенное время или параметр дезактивации); t – время, ч; M – количество компонентов; N – количество реакций; T – темпера-

тура процесса, К; ΔH_j – тепловой эффект реакции, Дж/моль; c_p – теплоемкость смеси, Дж/кг·К; ρ – плотность смеси, кг/м³.

Начальные и граничные условия:

$$z = 0: C_i = 0, T = T_{\text{нач}};$$

$$V = 0: C_i = C_{i, \text{вх}}, T = T_{\text{вх}}.$$

Проверка модели на адекватность показала, что ее можно использовать для оптимизационных расчетов, поскольку ее погрешность не превышает 4 % (табл. 4), что сопоставимо с погрешностью метода хроматографического анализа, традиционно используемого для определения концентраций компонентов в продуктовой смеси.

Учет нестационарности процесса при разработке математической модели

Главной чертой кинетических, физико-химических и химико-технологических систем является нелинейность [10]. Нелинейность промышленных процессов нефтепереработки и нефтехимии обусловлена дезактивацией катализатора и, как следствие, нестационарностью протекания химических реакций.

Нестационарность процесса дегидрирования парафинов вызвана двумя факторами: постоянно меняющимися технологическими условиями и закоксовыванием катализатора [11].

В данной работе при описании процесса дезактивации катализатора дегидрирования учитывали снижение его активности за счет отложения на нем коксогенных соединений, что приводит к блокировке активных центров и, соответственно, из-за их неоднородности — к снижению селективности [12].

При описании дезактивации (для определения вида зависимости, связывающей активность с концентрацией кокса $a = f(C_C)$) Pt-катализатора процесса дегидрирования высших углеводородов были сделаны следующие допущения:

1. Образование кокса в процессе дегидрирования происходит по механизму «компенсированного распада» через «ряд промежуточных полуразрушенных форм углеводорода» вплоть до углерода, способного внедряться в приповерхностный слой металла или графитизироваться. Данный механизм характерен для металлов платиновой группы [12].

2. Для описания дезактивации можно воспользоваться моделью бесконечного коксообразования, когда рост коксовых отложений возможен на всей их поверхности [11].

Поскольку исследуемый катализатор является нанесенным (платина нанесена на оксид алюми-

Таблица 4

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений концентраций продуктов процесса дегидрирования высших парафинов C_9-C_{14} ($T = 753 \text{ K}$, $P = 0,20 \text{ МПа}$, фактор эффективности 80 %)

Компонент	Концентрация компонентов, мас. %		Погрешность расчета, %
	Расчет	Эксперимент	
Алкан	86,94	86,93	0,01
Алкен	9,28	9,27	0,11
Алкадиен	0,49	0,5	2,00
Изоалкан	2,71	2,69	0,74
Изоалкен	0,28	0,29	3,45
Изоалкадиен	0,02	0,02	0,00
Арен	0,28	0,29	3,45
Продукты коксообразования	$55,72 \cdot 10^{-3}$	$55,94 \cdot 10^{-3}$	0,40
Продукты крекинга	6,17	5,94	3,77
Водород	93,83	94,06	0,25

ния), данное допущение сделано для того, чтобы при моделировании не учитывать различие скоростей образования кокса на металлических и кислотных центрах катализатора. Сделанное допущение позволяет признать эти скорости равными.

Дериватографический анализ катализатора (см. рис. 2) показал: на его поверхности образуется кокс аморфной структуры, что является промежуточной формой при образовании графитообразного кокса.

После обработки экспериментальных данных с учетом сделанных допущений выявилась зависимость активности катализатора дегидрирования от концентрации кокса на его поверхности, которая и была заложена в математическую модель процесса:

$$a_j = \exp(-b_j C_C),$$

где a_j — активность катализатора, 0...1; b_j — кинетический коэффициент дезактивации j -реакции, $j = 1 \div 22$ (см. рис. 1), C_C — концентрация кокса, мас. %.

Правильность разработанной нестационарной модели процесса, включающей модель дезактивации, оценивали сравнением расчетных концентраций компонентов продуктовой смеси с данными лабораторных измерений на конец сырьевого цикла.

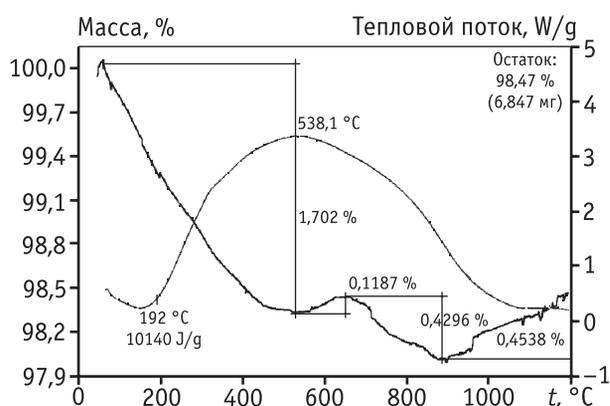


Рис. 2. Дериватограмма платинового катализатора дегидрирования высших углеводов C_9-C_{14} . Массовая доля Pt – 0,92 %, носитель – $\gamma-Al_2O_3$

Концентрация кокса на конец цикла, рассчитанная на модели и полученная с использованием метода дериватографии, совпадают с точностью до 0,01 %.

Анализ влияния подаваемой воды на процесс

Широко известным способом повышения эффективности промышленных процессов дегидрирования парафинов является подача воды или водяного пара в реакционную зону как инертных разбавителей или для снижения количества кокса, образующегося на поверхности катализатора [13, 14]. В связи с этим вторым фактором, приводящим к нестационарности процесса, является периодическая подача воды в реактор дегидрирования. Причем оптимальное количество подаваемой в реактор воды должно обеспечивать устойчивое равновесие реакции коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения и увеличиваться с повышением температуры, а также концентрации диолефинов. Кроме того, количество подаваемой воды зависит от типа катализатора и углеводородного состава сырья и рециркулирующего водородсодержащего газа.

Анализ экспериментальных данных, полученных на промышленной установке дегидрирования, показал, что существует зависимость оптимального количества воды от температуры. Причем отклонения от этого оптимального значения как в большую, так и в меньшую сторону ухудшают качество получаемого продукта.

С использованием разработанной математической модели, учитывающей нестационарность

протекания процесса дегидрирования парафинов, последовательно рассматривались возможные варианты действия воды на процесс дегидрирования и на основании проведенных расчетов предложена методика определения оптимальной динамики подачи воды в реактор в зависимости от температуры процесса. Предложенная методика была программно реализована и внедрена на установке производства синтетических моющих средств.

Вода как инертный разбавитель системы

Как показали результаты расчета, конверсию процесса можно увеличить, повышая температуру или количество подаваемой воды (рис. 3). Однако, как следует из результатов расчета термодинамики данного процесса, чтобы повысить конверсию парафинов в олефины разбавлением сырьевой смеси водой, ее количество должно быть существенно больше, чем предусмотренное в данной технологии (подается 4 л/ч воды, что соответствует разбавлению сырье : вода = 20 : 1).

Вода как реагент в реакции гидрирования коксогенных структур

В данной работе было проверено предположение, что вода может действовать как реагент в реакции гидрирования промежуточных коксогенных структур (КГС). Термодинамические расчеты реакции гидрирования графитообразного кокса водой до CO и CO₂ показали, что при $t_{cp} = 470\text{ °C}$ ($\approx 750\text{ K}$) и $p = 0,2\text{ МПа}$ эта реакция не протекает (конверсия кокса составляет приблизительно 0,05 и 0,87 % со-

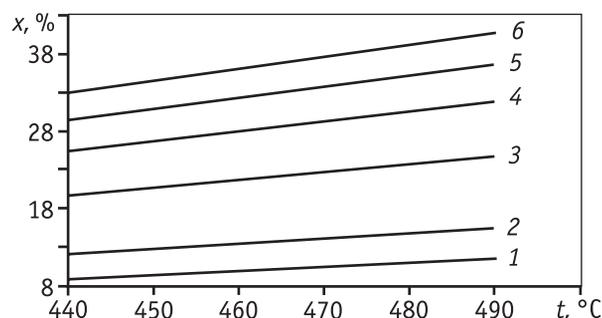


Рис. 3. Зависимость конверсии парафина в олефин от температуры процесса при различном разбавлении сырья водой
Без воды (1), сырье/вода 1/1 (2), 1/5 (3), 1/10 (4), 1/15 (5), 1/20 (6)

ответственно). Однако графитообразный кокс образуется ступенчато по реакции поликонденсации из аморфного кокса, представляющего собой в первом приближении структуру замещенного алкилбензола. Ранее при исследовании кинетики коксообразования в ходе реакции дегидрирования высших парафинов [15] было установлено, что структура аморфного кокса не имеет определенного состава и характеризуется в основном соотношением количества атомов водорода к углероду, называемым индексом водорода, значение которого колеблется от 0,2 до 2. Для данного процесса было высказано предположение, подтвержденное результатами дериватографического анализа проб катализатора (см. рис. 2), что состав аморфного кокса соответствует формуле $CN_{0,5}$.

Далее рассматривались возможности протекания реакции гидрирования аморфного кокса водой с учетом принятого для него состава. В качестве модели КГС с указанным соотношением углерода к водороду ($CN_{0,5}$) выбрана структура, представленная на рис. 4.

Методами квантово-химического моделирования проведен термодинамический анализ реакции конверсии коксогенной структуры водой. Для реакции $C_{28}H_{14} + 28H_2O = 28CO + 35H_2$ рассчитаны термодинамические характеристики при средней температуре процесса. Рассчитанное значение энергии Гиббса ($\Delta G_r = -2100$ кДж/моль) указывает на возможность протекания данной реакции при заданных технологических условиях процесса дегидрирования.

Для рабочего температурного интервала от 723 до 773 К была рассчитана константа равновесия реакции и степень конверсии коксогенной структуры водой (рис. 5).

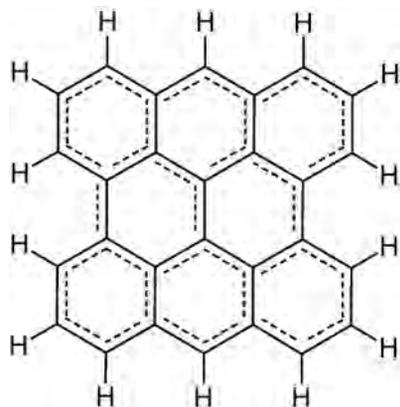


Рис. 4. Модель коксогенной структуры

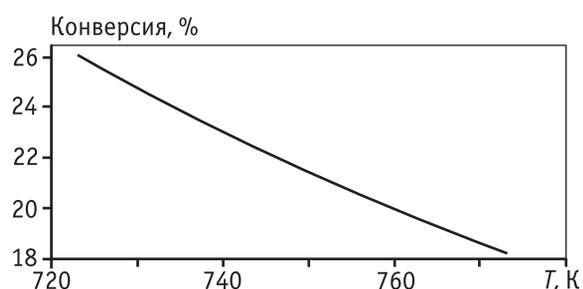


Рис. 5. Зависимость конверсии реакции гидрирования коксогенных структур от температуры процесса

Как видно из полученных данных, увеличение рабочей температуры процесса снижает конверсию реакции гидрирования кокса водой, следовательно, скорость накопления кокса увеличивается, что приводит к большему его отложению на катализаторе и является нежелательным. Для решения этой проблемы было предложено повышать подачу воды в ходе реакционного цикла, поддерживая тем самым конверсию аморфной КГС на максимально возможном уровне, что позволит снизить коксонакопление и продлить срок службы катализатора. Исходя из этого разработана методика расчета оптимального количества подаваемой в реактор воды, основанная на необходимости поддерживать конверсию реакции гидрирования КГС водой во всем интервале температур постоянной и равной значению, соответствующему первоначальному. Тогда отношение константы равновесия при изменении температуры к константе равновесия при начальной температуре должно быть равно 1:

$$\frac{K_{i+1}}{K_1} = \left(\frac{n_{CO(i+1)}^*}{n_{CO(i)}^*} \right)^{63} \left(\frac{n_{H_2O} - n_{CO(i)}^*}{n_{H_2O(i+1)} - n_{CO(i+1)}^*} \right)^{28} \times \left(\frac{n_{H_2O} + 1,25n_{CO(i)}^*}{n_{H_2O(i+1)} + 1,25n_{CO(i+1)}^*} \right)^{35} = 1,$$

где K_{i+1} — константа равновесия при T_{i+1} , Па²¹; K_1 — константа равновесия при T_1 , Па²¹; $n_{H_2O(i+1)}$ — начальное количество вещества H_2O при T_{i+1} , моль; n_{H_2O} — начальное количество вещества H_2O при T_1 , моль; $n_{CO(i+1)}^*$ — равновесное количество вещества CO при T_{i+1} , моль; $n_{CO(i)}^*$ — равновесное количество вещества CO при T_1 , моль; $(n_{H_2O(i+1)} - n_{CO(i+1)}^*)$ — равновесное количество вещества H_2O при T_{i+1} , моль; $(n_{H_2O} - n_{CO(i)}^*)$ — равновесное количество вещества H_2O при T_1 , моль; $(n_{H_2O(i+1)} + 1,25n_{CO(i+1)}^*)$ — равновесное количество вещества H_2 при T_{i+1} , моль;

Таблица 5

Динамика коксонакопления при постоянной (4 л/ч) и увеличивающейся (от 4 до 9 л/ч) подаче воды в реактор дегидрирования при загрузке катализатора КД-3М (0,92 мас.% Pt) и фиксированном составе сырья

$t, ^\circ\text{C}$	Коксонакопление при увеличивающейся подаче воды		Кокс при постоянной (4 л/ч) подаче воды, мас. %
	подача воды, л/ч	кокс, мас. %	
467	4,00	0,009	0,009
468	4,00	0,302	0,302
469	4,00	0,431	0,431
470	4,00	0,517	0,517
471	4,20	0,521	0,574
472	4,58	0,566	0,623
473	5,01	0,614	0,675
474	5,36	0,653	0,717
475	5,62	0,680	0,747
476	6,04	0,725	0,795
477	6,35	0,757	0,829
478	6,51	0,774	0,847
479	6,87	0,810	0,886
480	7,28	0,849	0,929
481	7,50	0,871	0,951
482	7,74	0,893	0,976
483	8,00	0,917	1,001
484	8,28	0,943	1,029
485	8,59	0,971	1,058
486	8,93	1,001	1,090

$(n_{\text{H}_2\text{O}} + 1,25n_{\text{CO}(i)})$ — равновесное количество вещества H_2 при T_1 , моль.

Подбор начального количества подаваемой воды в реакционную зону $n_{\text{H}_2\text{O}(i+1)}$ при температуре T_{i+1} проводился из условия выполнения указанного выше равенства.

С использованием разработанной методики были проведены расчеты и выданы рекомендации по подаче воды в реактор дегидрирования в зависимости от температуры процесса (табл. 5).

При изменении типа загруженного катализатора и углеводородного состава перерабатываемого сырья необходимо проводить корректирующие рас-

четы на программе для определения оптимальной динамики подачи воды в реактор дегидрирования, так как количество кокса, образующегося на поверхности катализатора, сильно зависит от состава перерабатываемого сырья (рис. 6).

Рассчитанная на модели оптимальная динамика подачи воды в реактор увеличивает ресурсоэффективность технологии дегидрирования высших углеводородов $\text{C}_9\text{—C}_{14}$ за счет уменьшения процесса дезактивации и, соответственно, продления срока службы катализатора. Для текущего рабочего цикла оптимальная динамика подачи воды с 4 л/ч при начальной температуре 740 К до 9 л/ч

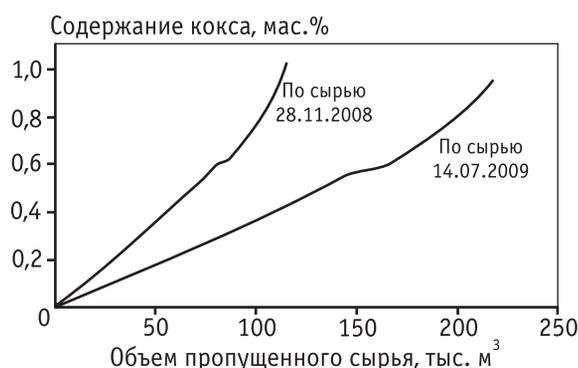


Рис. 6. Динамика коксонакопления при разных составах сырья

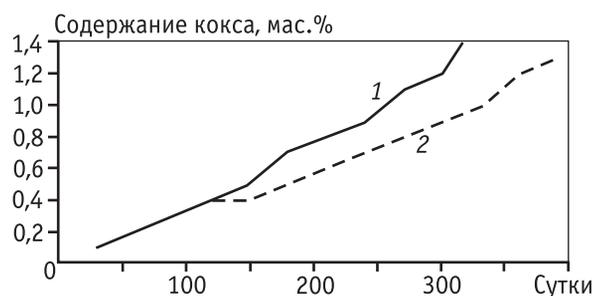


Рис. 7. Темпы коксонакопления на поверхности катализатора дегидрирования при постоянной (1) и увеличивающейся (2) подаче воды

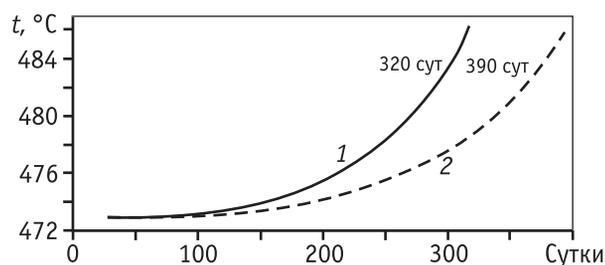


Рис. 8. Темпы подъема температуры в реакторе дегидрирования при постоянной (1) и увеличивающейся (2) подаче воды

при конечной температуре 760 К позволит увеличить его длительность до 390 дней по сравнению с постоянной подачей воды в реактор, при которой длительность рабочего цикла составляет 320 дней (см. рис. 7, 8).

Выводы

1. Разработана математическая модель процесса дегидрирования высших парафинов, учитывающая образование олефинов с различным положением двойной связи, диолефинов с сопряженными и изолированными связями, углеводов циклической структуры.

2. Установлено, что подаваемая в процессе вода действует как реагент в реакции гидрирования образующегося аморфного кокса.

3. Разработана и программно реализована методика расчета оптимальной динамики подачи воды в реактор дегидрирования, позволяющая повысить ресурсоэффективность технологии в целом.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».
Гос. контракт № 14.740.11.0548.

Литература

1. Слинко М.Г., Тимошенко В.И. // Катализ в промышленности. 2005. № 5. С. 3–9.
2. Lahiri S.K., Khalife N., Lenka C., Al-Balyaa M. // Нефтегазовые технологии. 2008. № 7. С.71–77.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Костенко А.В., Юрьев Е.М., Бесков В.С. // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 41–46.
4. Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Францина Е.В., Романовский Р.В. // Катализ в промышленности. 2010. № 1. С. 21–26.
5. Слинко М.Г., Сахаровский Ю.А. // Катализ в промышленности. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2002. № 1. С. 3–8.
6. Кальнер В.Д. Из истории катализа. Москва: Калвис, 2005. 568 с.
7. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Рамазанова Д.Н. // Журнал структурной химии. 2005. Т. 46. № 4. С. 618–624.
8. Скарченко В.К. Дегидрирование углеводов. Киев: Наукова думка, 1981. 328 с.
9. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
10. Слинко М.Г. // Катализ в промышленности. 2006. № 1. С. 21–27.
11. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. Москва: Наука, 2001.
12. Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 334 с.
13. Pat. 3907921 (US) Water injection in a dehydrogenation process / Hoatson Jr. II, James Erickson Robert Page William R. W. H., 09.23.1975.
14. Pat. 7687676 B1 (US) Dehydrogenation process with water and temperature control / Christopher J. Vogel, Dean E. Rende, Andrea G. Bozzano, Paul G. Wing, 30.03.2010.
15. Мартянова С.К., Гайдай Н.А., Костюковский М.М., Киперман С.Л., Шашкин Д.П. // Кинетика и катализ. 1982. Том XXIII. Вып. 4. С. 907–912.