

рованных азотом (до 40—60 %) продуктов окисления метана, получаемых в процессе работы энергетических машин типа дизеля или газовой турбины. Для забалластированного азотом СГ в зависимости от условий проведения реакции (давления, температуры и объемной скорости подачи газовой смеси) повторяются те же закономерности, что и для СГ, не содержащего азот, хотя значения конверсии СО при увеличении концентрации балластного азота существенно уменьшаются. В условиях сильно забалластированного азотом синтез-газа для максимального съема метанола оптимально $H_2/CO \approx 2,5$, при этом процесс следует проводить в области умеренных температур (220—240 °С) при давлении не ниже 5 МПа. Проведенные исследования послужат основой для создания энергонезависимых устано-

вок по переработке углеводородных газов в метанол и моторные топлива.

Литература

1. Коэ Э. Технология GTL для удаленных и труднодоступных месторождений // Газохимия. 2009. № 3. С. 22—26.
2. Пат. 2299175 (РФ) МПК⁷ С 01В 3/34 Способ получения синтез-газа и установка для его реализации / В.М. Батенин, Ю.Л. Долинский, Л.С. Толчинский. 2007.
3. Пат. 2250872 (РФ) МПК⁷ С 01 В 3/32 Комбинированный способ производства электроэнергии и жидкого синтетического топлива с использованием газотурбинных и парогазовых установок / В.М. Батенин, В.М. Масленников, Л.С. Толчинский. 2005.

УДК 665.658.4

ЕДИНЫЙ КРИТЕРИЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ n-ПАРАФИНОВ

Томский политехнический университет

© 2010 г. **Р.В. Романовский, Е.В. Францина, Е.М. Юрьев, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов**

Процесс дегидрирования высших n-парафинов — главное звено производства синтетических моющих средств. Ужесточение экологических

нормативов повышает требования к обеспечению эффективности этого производства. При эксплуатации катализатора происходит его дезактивация вследствие старения, закоксования и отравления. Систематического изучения характеристик (активности, селективности, производительности и т.д.) катализаторов дегидрирования после эксплуатации в промышленных реакторах не проводилось. Однако такие исследования актуальны для российских и зарубежных НПЗ ввиду внедрения новых катализаторов как отечественного, так и импортного производства, строительства новых мощностей ЛАБ-ЛАБС (из линейного алкилбензола — ЛАБ получают линейную алкилбензосульфокислоту — ЛАБС, сырье в производстве моющих средств) и решения проблем экологической безопасности.

Реализация потенциала катализаторов зависит

Романовский Р.В. — аспирант кафедры химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: ravix@sibmail.com.

Францина Е.В. — аспирант кафедры химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: evf86@sibmail.com.

Юрьев Е.М. — канд. техн. наук, инженер кафедры химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-34-35. E-mail: emyu@vtomske.ru.

Ивашкина Е.Н. — канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: ivashkinaen@vtomske.ru.

Кравцов А.В. — докт. техн. наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-46-08, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: kravtsov@tpu.ru.

Иванчина Э.Д. — докт. техн. наук, профессор кафедры химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: ied@zmail.ru.

от гидродинамических режимов в реакторе и технологических условий. При этом фактическая (текущая) и «равновесная» (оптимальная) активность катализаторов для разных промышленных катализаторов изменяются в широком интервале. Под равновесной (оптимальной) активностью понимается ее значение, которое устанавливается при выравнивании скорости дезактивации и саморегенерации контакта [1]. Отклонение текущей активности от оптимальной должно стать качественным критерием, определяющим эффективность использования катализаторов при практической реализации их потенциала.

Определение оптимальных технологических параметров для повышения конверсии *n*-парафинов в реакторах возможно на основе разработанного единого критерия оценки состояния катализаторов дегидрирования высших *n*-парафинов в период эксплуатации, позволяющего прогнозировать реальные сроки службы катализаторов в зависимости от технологических режимов и состава перерабатываемого сырья.

Патентный поиск показал, что данные [2–4] о практическом использовании процесса дегидрирования, его закономерностях, свойствах применяемых катализаторов и особенностях исследования причин их дезактивации не позволяют решить эту задачу.

В период эксплуатации свойства Pt-катализаторов дегидрирования заметно изменяются: удельная поверхность уменьшается в результате термической обработки и накопления кокса (при этом изменяется его пористая структура и уменьшается число активных центров), а также отравления вредными примесями [5].

Выполненные с использованием математического моделирования исследования дезактивации катализатора подтвердили существование оптимальной области прохождения реакций саморегенерации на Pt-центрах. В условиях термодинамического равновесия реакционной системы наблюдается равенство скоростей образования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения. Таким образом, снижение удельной поверхности вследствие коксообразования обратимо, так как катализатор работает при повышенных температурах в водородсодержащей среде. Это означает возможность ведения процесса в оптимальной области, соответствующей термодинамическому равновесию реакций образования и гидрирования коксогенных структур.

Согласно теории «активных центров», поверхность катализатора на стадии формирования при приготовлении и эксплуатации (регенерации и сырьевого цикла) является открытой системой (реакционная смесь влияет на образование активной поверхности), формирование которой определяется технологическими условиями, составом сырья и концентрацией промоторов.

При этом дезактивация катализатора — неравновесный, нестационарный процесс образования коксогенных структур на его поверхности [6].

Функционирование поверхности катализатора обеспечивается квазистационарными состояниями, соответствующими оптимальной (стационарной) активности катализатора в сырьевом цикле. В этом случае в неравновесном процессе дезактивации устанавливается термодинамическое равновесие между реакциями коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения. Длительное поддержание стационарного состояния в ходе реакций при неравновесных условиях дезактивации возможно регулированием температуры и времени контакта [1].

В общем случае для неравновесного процесса формирования активной поверхности катализатора необходимо и достаточно выполнение следующих условий [7]:

- нелинейность реакционной системы, т.е. степень воздействия на реакционный процесс не пропорциональна изменению параметров регулирования (времени контакта, температуре, расходу промоторов);
- неравновесность реакционной системы и квазистационарных состояний;
- обратимость химических реакций.

Исходя из этих условий, проточный промышленный химический реактор дегидрирования высших парафинов с радиальным вводом сырья (рис. 1) может быть представлен как открытая система, находящаяся в состоянии, далеком от равновесия. При радиальном вводе сырья вследствие конусообразного движения сырьевого потока возникают градиенты концентраций и температур и, как следствие, конвективные потоки, которые образуют гидродинамические неравномерности, приводящие к возникновению байпаса и «мертвых» зон в слое. В этом случае гидродинамический фактор (возникновение турбулентностей) дополнительно к кинетическому фактору (коксообразованию и дезактивации катализатора) вызывает объективную необходимость

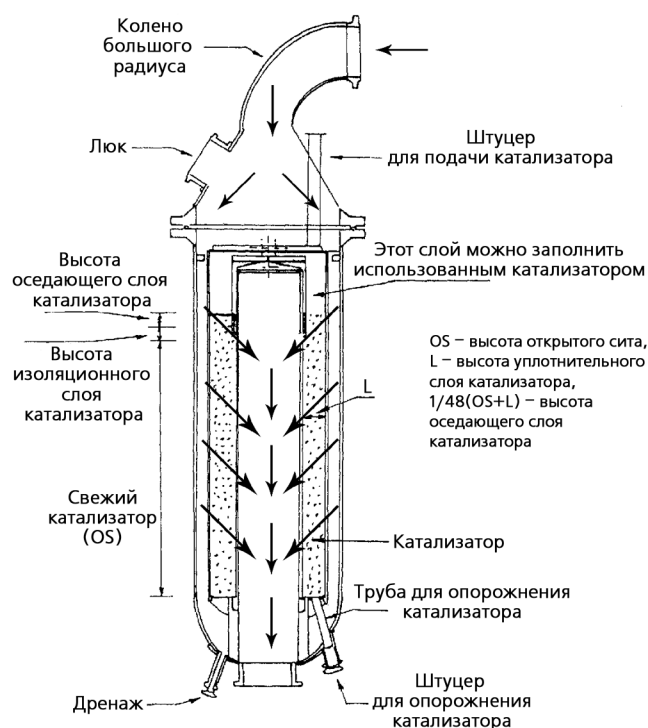
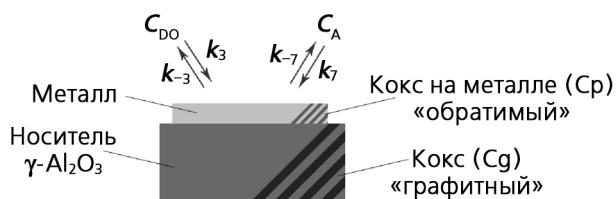
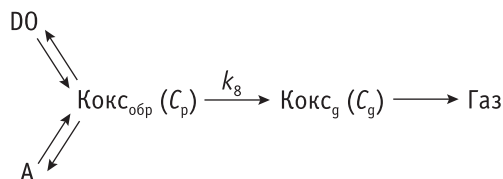


Рис. 1. Реактор дегидрирования

организации этой сложной системы и регулирования не только режима работы, но и конструктивных параметров слоя катализатора (объема катализатора и раскладки по зонам, линейной скорости сырьевого потока, размера отверстия в перфорированной трубе).

Рассмотрим схему коксообразования на Pt-катализаторах дегидрирования (рис. 2 и 3).

Рис. 2. Структура кокса (C_{DO} – концентрация диолефинов, C_A – концентрация ароматических соединений)Рис. 3. Условная схема коксообразования (DO – диолефины, А – ароматические соединения, C_p и C_g – концентрации обратимого и графитизированного кокса)

«Обратимый» кокс имеет отношение $H/C \approx 1,5 \div 2$, «графитный» – 0,2.

Кинетическая модель процесса коксообразования:

$$dC_p / dt = k_3 C_{DO} + k_7 C_{Ap} - k_{-3} C_p C_{H_2} - k_{-7} C_p C_{H_2}, \quad (1)$$

$$dC_g / d\tau = k_g C_p. \quad (2)$$

Математическая модель реактора дегидрирования построена с учетом факторов нестационарности промышленного процесса дегидрирования, связанных с отложением на поверхности катализатора коксогенных соединений. За основу выбрана экспоненциальная зависимость активности катализатора от содержания кокса:

$$a_j = A / \exp(\alpha_j C_k), \quad (3)$$

где a_j – относительная активность катализатора, равная отношению скоростей реакций, протекающих на закоксованном и на свежем катализаторе; A – энтропийный фактор процесса; α_j – коэффициент отравления, зависящий от соотношения кислотного и основного факторов в данном типе реакций; C_k – концентрация кокса на катализаторе [уравнения (1) и (2)].

С учетом квазистационарности процесса коксообразования:

– при $a < a_{\text{опт}}$ (где $a = k/k_0$ – активность катализатора, k и k_0 – константы скоростей целевой реакции на свежем и дезактивированном катализаторе, $a_{\text{опт}}$ – оптимальная активность) образуется обратимый кокс $C_n H_{1,5n}$;

– при $a \leq a_{\text{опт}}$ образование графитизированного кокса не происходит,

– при $a > a_{\text{опт}}$ начинается процесс образования графитизированного кокса.

Из кинетической модели $C_g = C_0 e^{-k_3 \tau}$ следует, что при $a > a_{\text{опт}}$ начинается экспоненциальный рост кокса на носителе.

С учетом вышесказанного кинетическая модель дегидрирования *n*-парафинов, приведенная в [8], дополнена обратимой стадией образования и распада коксогенных структур (рис. 4).

Для моделирования этой схемы была составлена система нелинейных дифференциальных уравнений материального и теплового баланса, решение которой позволило установить распределение концентраций реагентов и температур по слою катализатора в зависимости от технологических условий работы реактора:

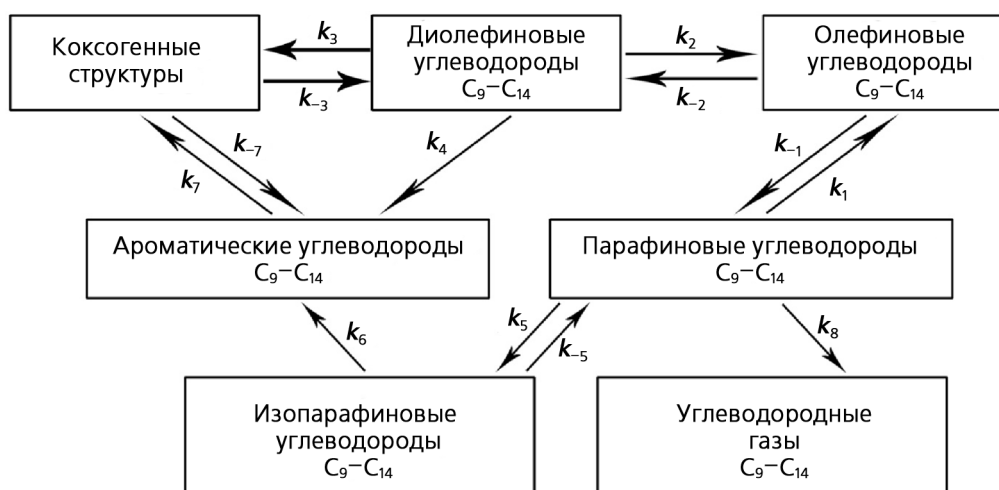


Рис. 4. Формализованная схема превращений в реакторе дегидрирования

$$G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = (1-\varepsilon) \sum_{j=1}^N r_j, \quad (4)$$

где $i = 1 \dots M, j = 1 \dots N$, 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 ; ε — порозность слоя катализатора, $\varepsilon = 0 \dots 1$; r_j — скорость j -й реакции; $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$; z — «приведенное время» или суммарный объем переработанного сырья после регенерации катализатора, м^3 , $z = Gt$; t — время, ч ; M — количество компонентов; N — количество реакций.

Уравнение теплового баланса реактора в дифференциальной форме:

$$G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = -(1-\varepsilon) \frac{\sum_{j=1}^N (\Delta H_j r_j)}{c_p}, \quad (5)$$

где T — температура процесса, К ; ΔH_j — тепловой

эффект реакции, $\text{Дж}/\text{моль}$; c_p — теплоемкость смеси, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} C_i &= 0, T = T_{in} \text{ при } z = 0; \\ C_i &= C_{i,in}, T = T_{in} \text{ при } v = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Каждый каталитический процесс дегидрирования характеризуется определенными кинетическими параметрами. В результате оценки кинетики процесса на поверхности современного катализатора КД-4 были получены результаты, приведенные в табл. 1.

В соответствии с решением системы дифференциальных уравнений методом конечных разностей [уравнения (4)–(6)] для заданных условий процесса были получены расчетные значения выхода целевых

Таблица 1

Кинетические параметры и энтальпии процессов на катализаторе КД-4

Процесс	Предэкспоненциальный множитель, 10^6	Энергия активации прямой реакции, $\text{кДж}/\text{моль}$	Энтальпия, $\text{кДж}/\text{моль}$
Дегидрирование н-парафинов	572500	163,6	173
Дегидрирование олефинов	1250000	168,9	85
Коксование диолефинов	12000	192,0	-21
Изомеризация н-парафинов	230	165,0	-10
Ароматизация изопарафинов	3400000	175,0	237
Гидрокрекинг н-парафинов	5000	251,2	-35
Ароматизация диолефинов	10	135,0	-18
Коксование ароматики	12000	192,0	-21

Таблица 2

Адекватность математической модели

Дата	Выход (эксперимент./расчет.), мас. %	
	олефинов	диолефинов
10.10.2008	9,40/9,35	0,52/0,51
24.10.2008	9,62/9,58	0,50/0,55
10.11.2008	9,69/9,50	0,56/0,54
23.11.2008	9,84/9,85	0,61/0,58
10.12.2008	9,87/9,91	0,58/0,59
23.12.2008	9,76/9,84	0,62/0,58
10.01.2009	9,67/9,82	0,56/0,59
24.01.2009	9,59/9,63	0,54/0,57
25.01.2009	9,59/9,64	0,54/0,57

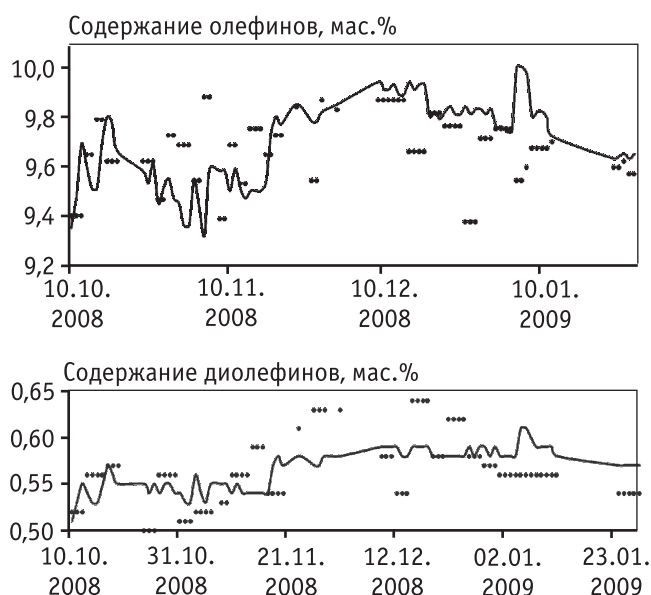


Рис. 5. Содержание олефинов и диолефинов в продуктах реактора дегидрирования (точки – экспериментальные, кривые – расчетные данные)

и побочных продуктов процессов в реакторе дегидрирования (рис. 5). Это позволило сопоставить результаты эксперимента и расчета и оценить адекватность математической модели реальному процессу. Погрешность расчета на математической модели не превысила погрешность хроматографического анализа, используемого для экспериментального определения содержания продуктов реактора дегидрирования (табл. 2).

Как видно из графиков и табл. 2, при данных кинетических параметрах программа позволяет моделировать процесс дегидрирования с удовлетворительной точностью. Среднеквадратичные отклонения по содержанию олефинов 0,16 мас. %, диолефинов 0,033 мас. % — соответственно 1,7 и 5,8 % от средней величины.

Так как сырье процесса дегидрирования состоит

из ряда n -парафинов $C_9—C_{14}$, можно получать продукт с заданными характеристиками при разных технологических параметрах: указанные парафины обладают разной реакционной способностью в реакции дегидрирования [9, 10], а состав сырья дегидрирования постоянно изменяется. Значит, например, что заданный уровень выхода целевого продукта — моноолефинов — можно получить при разных температурах. Ведется поиск оптимального режима, в котором при сохранении заданного выхода целевого продукта можно снижать температуру и, как следствие, содержание коксогенных структур на катализаторе дегидрирования.

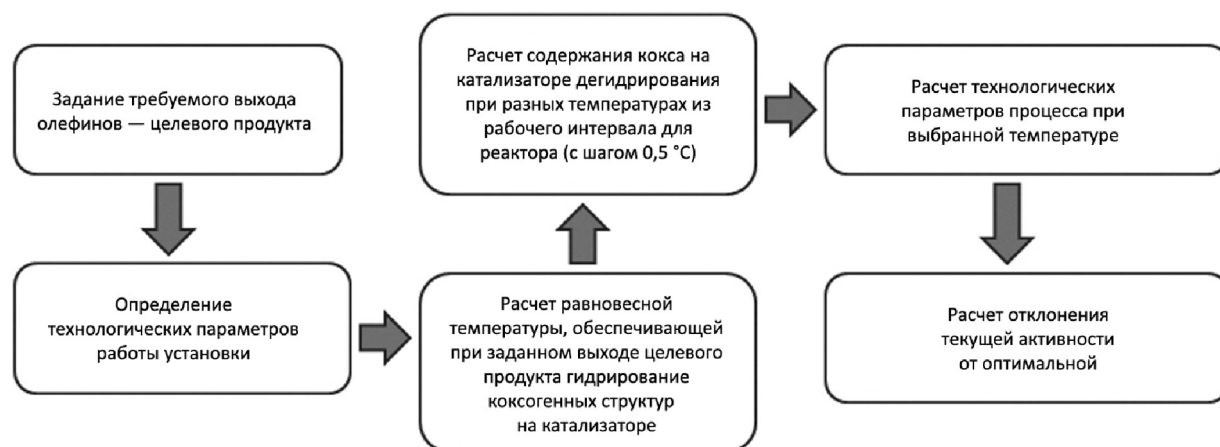


Рис. 6. Блок-схема расчета оптимального режима работы реактора дегидрирования

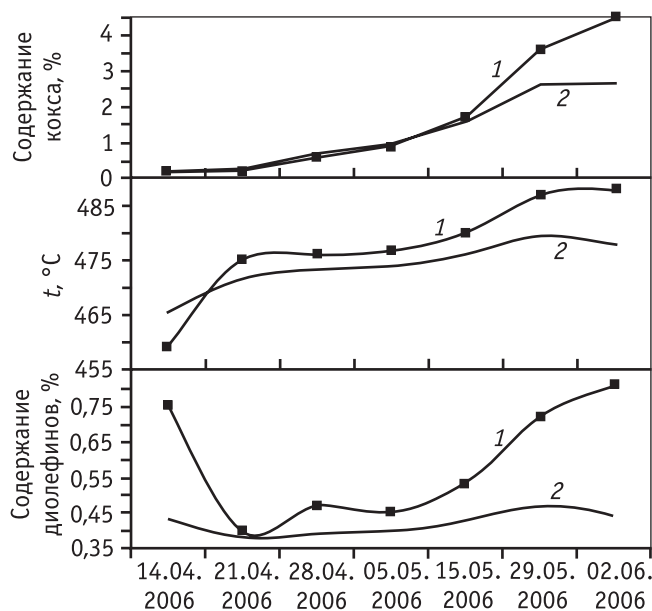


Рис. 7. Зависимости содержания кокса на катализаторе дегидрирования КД-2, температуры, выхода диолефинов в цикле 2006 г. от времени: 1 – текущий, 2 – оптимальный режимы

Предлагаемая схема расчета оптимального режима работы катализатора дегидрирования представлена на рис. 6.

Расчеты для промышленных катализаторов дегидрирования, использовавшихся в России в течение последних 7 лет и в настоящее время, позволили спрогнозировать оптимальные условия их эксплуатации и оценить экономический эффект.

Зависимости, построенные для катализатора КД-2 представлены на рис. 7.

Приведенные графические зависимости показывают, что дегидрирование в оптимальном режиме позволяет не только снизить температуру по сравнению с наблюдаемым реальным режимом, но и понизить количество образующихся на катализаторе коксогенных структур. Кроме того, образующаяся смесь характеризуется содержанием меньшего количества побочных продуктов — диолефинов.

Разработанная модель была использована для сравнения эффективности катализаторов дегидрирования. Ниже приведена общая зависимость, характеризующая коксонакопление на разных катализаторах при одинаковых параметрах ведения цикла (рис. 8).

Графические зависимости, приведенные на рис. 9, характеризуют дегидрирование на катализаторах КД-3 и КД-4 в оптимальном режиме.

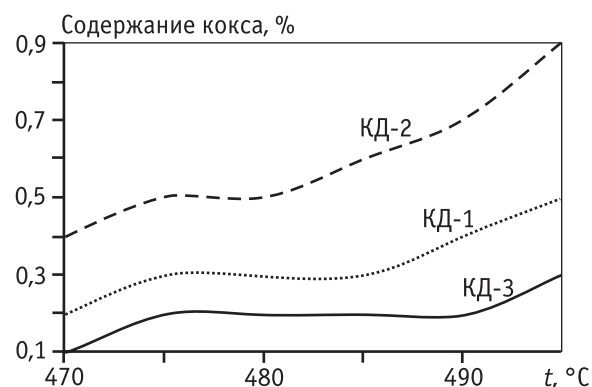


Рис. 8. Зависимость содержания кокса на поверхности катализаторов от температуры в первой половине цикла

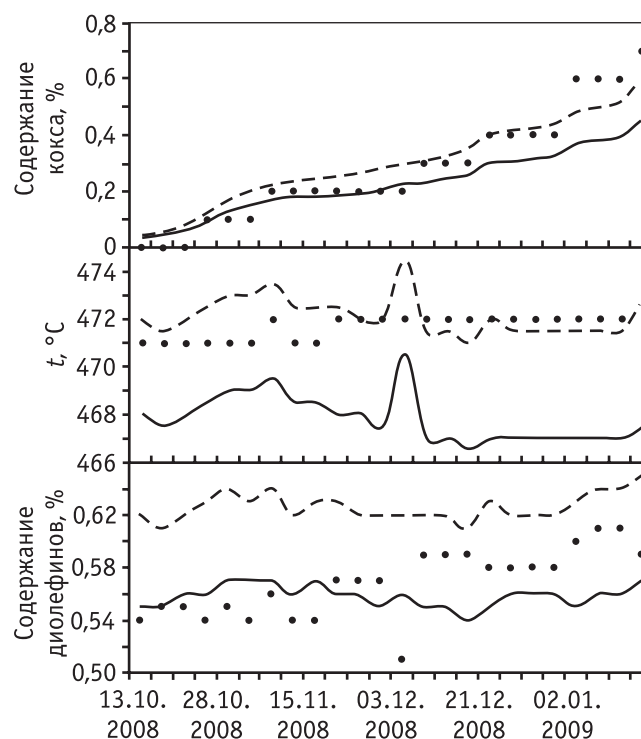


Рис. 9. Сравнение катализаторов КД-3 и КД-4 по содержанию кокса на катализаторе, по температуре в реакторе дегидрирования, по содержанию диолефинов в продуктовой смеси в цикле 2008 г. Расчеты: штриховая линия – оптимальный КД-3, сплошная линия и точки – оптимальный и текущий КД-4

Приведенные зависимости показывают, что наиболее выгодным является использование катализатора КД-4, который обеспечивает максимальное приближение к оптимальной активности и в оптимальном режиме демонстрирует лучшие показатели процесса — наименьшую скорость закоксования,

более низкий уровень температуры процесса и побочных продуктов, диолефинов.

Выводы

1. Критерием оценки эффективности катализаторов дегидрирования является отклонение текущей активности катализатора от оптимальной. При оптимальной активности наблюдается снижение коксообразования, выхода побочных продуктов и подъема температуры при требуемом в соответствии с производственными показателями выходе целевого продукта;

2. Предложенная математическая модель позволяет адекватно описывать процесс дегидрирования с погрешностью, не превышающей погрешность хроматографического метода определения содержания компонентов;

3. С использованием предложенной модели рассчитывается режим работы реактора дегидрирования, соответствующий минимальному отклонению текущей активности от оптимальной. Приближение текущей активности к оптимальной также характеризуется сниженной скоростью закоксования и подъема температуры и сниженным выходом побочных продуктов при заданном выходе целевых продуктов. В результате увеличивается продолжительность рабочего цикла катализатора без перезагрузки.

Литература

1. *Островский Н.М.* Кинетика дезактивации катализаторов. Математические модели и их применение. М.: Наука, 2001.
2. Пат. (Польша) № 271798, МКП В 01 J, 1989.
3. Пат. (Япония) № 5-42298, МКП В 01 J 23/44, С 07 С 7/167, 11/04 //С 07 В 61/00, 1988.
4. Пат. (РФ) № 2074027, МПК В 01 J 23/58, 37/02, С 07 С 7/167 //В 01 J 23/58, 1997.
5. *Bowker M. et al.* // *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 57—65.
6. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Зуев В.А.* и др. Анализ и прогноз эффективности работы реакторного блока процесса дегидрирования н-парафинов с применением математической модели // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2008. № 2. С. 16—22.
7. *Стромберг А.Г.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 1999.
8. *Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Функ А.А.* и др. Формализация схемы превращений углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} на поверхности платиновых катализаторов // *Изв. Томского политехнического университета*, 2009. Т. 314. № 3. С. 85—89.
9. *Баннов П.Г.* Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001.
10. *Закумбаева Г.Д.* Превращение н-алканов C_6-C_{10} на полифункциональном катализаторе КТ-22 // *Нефтехимия*. 2008. № 2. С. 87—91.

Книги издательства «Калвис»

ВИНИЛХЛОРИД: ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

М.Р. Флид, Ю.А. Трегер

Винилхлорид — один из наиболее крупнотоннажных продуктов органического синтеза. Сведения о нем изложены в двух книгах.

В первой книге рассмотрены научные и прикладные аспекты способов получения винилхлорида, приведены основные кинетические и технологические закономерности процесса его получения гидрохлорированием ацетилена, а также процессов прямого и окислительного хлорирования этилена и пиролиза дихлорэтана, являющихся составными частями производства винилхлорида по сбалансированной схеме. Описаны катализаторы, используемые в этих процессах. Приведены разные модификации промышленных технологических процессов получения винилхлорида и параметры их работы. Рассмотрена сырьевая база для производства винилхлорида.

Во второй книге рассмотрены варианты переработки отходов производства. Приведены данные о влиянии винилхлорида на человека и окружающую среду. Изложены тенденции развития технологии производства винилхлорида.

Издание будет интересно научным и инженерно-техническим работникам институтов и предприятий химической промышленности, а также студентам химико-технологических факультетов и вузов.

По вопросам приобретения обращаться:

ЗАО «Калвис»: тел.: (495) 955-01-97, e-mail: podpiska@kalvis.ru

«БИБКОМ» (Центральный коллектор библиотек): 115193, ул. Петра Романова, д. 12 Тел.: (495) 995-95-77, e-mail: ckbib@ckbib.ru