

УДК 665.658.4

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕЖИМОВ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ C_9-C_{14} НА ОСНОВЕ УЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА

© 2013 г. **Р.В. Романовский,**
Е.Н. Ивашкина, Е.В. Францина,
И.М. Долганов, Э.Д. Иванчина,
А.В. Кравцов, С.Ю. Иванов

Томский политехнический университет

Введение

Высокая активность платиновых катализаторов в реакциях гидрирования и дегидрирования углеводородов позволяет использовать их в промышленных процессах каталитического риформинга, гидрирования, изомеризации и дегидрирования.

Эксплуатация таких катализаторов сопровождается постепенным снижением их активности. Основной причиной дезактивации является закоксовывание и блокировка активных центров коксогенными структурами. В этой связи актуальной является проблема восстановления каталитической активности платины. Авторами ранее проведено исследование [1] снижения интенсивности дезактивации катализатора дегидрирования коксом путем подачи в реактор оптимального количества воды и установлено, что подаваемая в процессе вода действует как реагент в окислении образующегося

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

Наиболее распространенным способом регенерации активности катализаторов риформинга вне сырьевого цикла является трехстадийный процесс, включающий выжиг кокса, оксихлорирование и осернение [2, 3]. Таким образом, активный компонент катализатора последовательно освобождается от «закрывающих» его коксогенных структур, диспергируется и стабилизируется. При этом стадия оксихлорирования имеет особую значимость, так как простой выжиг кокса с поверхности катализатора не сопровождается возвратом дисперсности активного компонента к исходному состоянию. Как следует из работы [4], распределение платины по поверхности имеет ключевое значение для восстановления каталитических свойств. В этой работе на примере процесса дегидрирования выших парафинов проиллюстрирована возможность восстановления активности Pt-катализаторов дегидрирования при соответствующем подборе оптимальных параметров на стадии оксихлорирования катализатора.

В современной технологии известны процессы регенерации катализаторов дегидрирования, например непрерывная регенерация в процессе дегидрирования алкилароматических углеводородов [5].

Технология производства линейных алкилбензолов не предусматривает регенерацию платиносо-

Романовский Р.В. – аспирант кафедры химической технологии топлива ИПР ТПУ. Тел.: (3822) 56-34-43. E-mail: rvr@tpu.ru

Ивашкина Е.Н. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры того же университета. Тел. тот же. Факс: (3822) 56-34-35. E-mail: ivashkinaen@rambler.ru

Францина Е.В. – ассистент той же кафедры того же университета. Тел. тот же. E-mail: evf86@sibmail.com

Долганов И.М. – ассистент той же кафедры того же университета. Тел. тот же. E-mail: dolganovim@tpu.ru

Иванчина Э.Д. – д-р техн. наук, проф. той же кафедры того же университета. Тел. тот же. E-mail: ied@tpu.ru

Кравцов А.В. – д-р техн. наук, проф.

Иванов С.Ю. – магистрант кафедры химической технологии топлива ИПР ТПУ. Тел.: (3822) 56-34-43. E-mail: jdbottle@gmail.com

державших катализаторов (катализаторы дегидрирования высших парафинов до настоящего времени вообще не подвергались регенерации), так как имеющееся компрессорное оборудование не предназначено для компримирования газов регенерации. Однако в технологии риформинга бензинов используются близкие по фазовому и химическому составу катализаторы, что позволяет считать восстановление активности катализаторов дегидрирования выполнимой задачей, так как регенерация катализаторов риформинга — процесс хорошо изученный и отработанный [2—3].

По своей структуре кокс, отлагающийся на поверхности катализатора, может быть аморфным или графитизированным в зависимости от соотношения С/Н в его составе. Знание структуры образующегося кокса позволяет подбирать оптимальные условия его окисления. Если соотношение С/Н велико (1,5—2) и кокс по структуре графитизированный, то его выжиг необходимо проводить при достаточно высоких температурах (около 800—900 °С) с целью достижения максимальной степени восстановления активной поверхности. Вместе с тем поддержание таких температурных режимов недопустимо, так как приводит к спеканию нанодисперсных частиц активного металла и необратимой дезактивации Pt-контакта. Аморфный кокс (С/Н = 0,5÷1) удаляется при температурах 500—550 °С с сохранением структуры катализатора. Таким образом, контроль процесса регенерации и проведение его в оптимальных условиях позволяют наилучшим образом восстановить активную поверхность катализатора и продлить общий срок его службы, что ведет к повышению ресурсоэффективности производства в целом. Это особенно актуально для процессов с дорогостоящими катализаторами, к которым относятся платиновые контакты процесса дегидрирования высших парафинов.

Следует заметить, что в комплектации установки получения олефинов на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ» (г. Кириши) отсутствует возможность восстановления активности катализаторов путем регенерации, что приводит к необходимости их утилизации после отработки. Комплексное производство линейных алкилбензолов включает в себя стадии дегидрирования парафинов, гидрирования побочных продуктов и алкилирования бензолов олефинами. По данной технологии полуфабрикаты синтетических моющих средств получают на более чем 40 производствах в мире [6], а в России на сегод-

няшний день действует только одна установка мощностью 50 тыс. т/год.

Целью настоящей работы стало определение условий восстановления активности катализаторов дегидрирования парафинов C_9 — C_{14} и выдача рекомендаций по соответствующей реконструкции промышленной установки.

Экспериментальная часть

Изучение процесса регенерации проводили на катализаторах дегидрирования высших парафинов двух типов (КД-1 и КД-2), отличающихся материалом носителя и количественным составом активной части (табл. 1).

Технологическая схема производства линейных алкилбензосульфонов, включающая процесс дегидрирования, приведена на рис. 1.

Эксперименты по регенерации катализаторов дегидрирования проводили на промышленной линии регенерации катализаторов установки риформинга Л-35-11/600. Катализаторы КД-1 и КД-2, загруженные в реактор в количестве 2400 кг подвергали процедурам регенерации по двум программам, реализуемым в процессе каталитического риформинга (табл. 2).

Термогравиметрический анализ (ТГА) катализаторов проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600 в токе воздуха (100 мл/мин) при повышении температуры со скоростью 10 °С/мин.

Таблица 1
Характеристики образцов катализаторов

Характеристика	КД-1	КД-2
Содержание, мас. %:		
Pt	1,06	0,99
Sn	0,57	0,42
Na+K	0,22	0,15
Cu	0,33	0,09
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	140	37
Средний объем пор, см ³ /г	0,640	0,151
Средний размер пор, нм	18	16
Состав носителя	γ -Al ₂ O ₃	Ядро Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ с нанесением α -Al ₂ O ₃ и содержанием MgSiO ₃ и SiO ₂

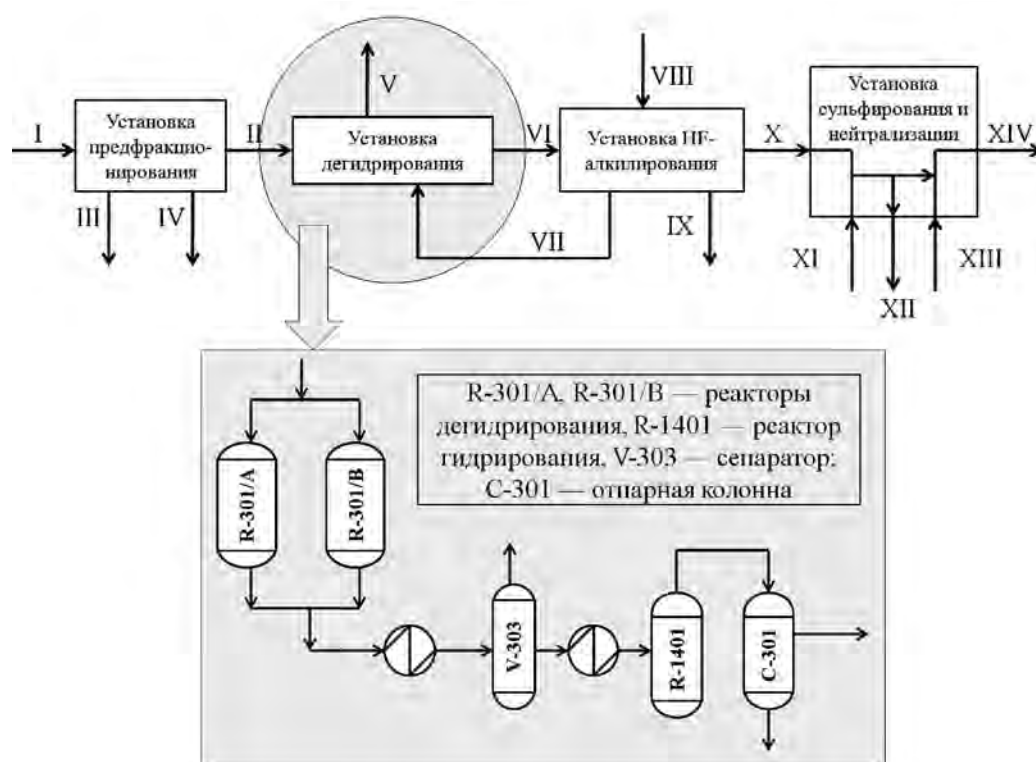


Рис. 1. Технологическая схема производства линейных алкилбензосульфонов: I – *n*-парафины с установки Парекс; II – *n*-парафины C_{10} – C_{13} ; III – фракция *n*-парафинов C_{14} – C_{17} ; IV – фракция *n*-парафинов C_{18} и выше; V – водород-содержащий газ; VI – смесь *n*-парафинов и моноолефинов; VII – рециркулирующие *n*-парафины; VIII – бензол с установки ЛГ-35-8/300Б; IX – тяжелый алкилат; X – алкилбензол; XI – сера с установки элементарной серы; XII – линейная алкилбензолсульфокислота (ЛАБС); XIII – щелочь; XIV – алкилбензосульфонат натрия

Таблица 2

**Программы регенерации катализаторов
КД-1 и КД-2**

Этап регенерации	Наличие этапа в программе регенерации	
	КД-1	КД-2
Удаление кокса (контролируемый выжиг)	Да	Да
Диспергирование платины (оксихлорирование)	Да	Нет
Стабилизация активных центров (сульфидирование)	Да	Да

Результаты и их обсуждение

Результаты опытного пробега регенерированных катализаторов

Катализатор КД-1 после восстановления активности в соответствии с программой регенерации

был загружен в реактор дегидрирования и отработал в сырьевом цикле (рис. 2) в стандартных условиях проведения процесса – 465–495 °С, 0,2 МПа, 24 ч⁻¹ – в течение 50 сут при средней продолжительности сырьевого цикла на свежем катализаторе этого типа, равной 180 сут. Выработка целевого продукта (моноолефинов) в течение опытного пробега соответствовала уровню выработки на свежем катализаторе (9 мас.%).

Катализатор КД-2, загруженный в реактор дегидрирования после процедуры регенерации, обладал низкой активностью: выработка моноолефинов была около 6 мас.%, что существенно ниже планового значения, принятого на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ» (не менее 9,0 мас.%). Продолжительность опытного пробега составила всего 5 сут при средней продолжительности сырьевого цикла на свежем катализаторе этого типа, равной 235 сут (рис. 3). Увеличить активность катализатора путем существенного повышения температуры процесса не удалось (рабочий температурный диапазон свежего КД-2 – 471–485 °С). В течение первых трех

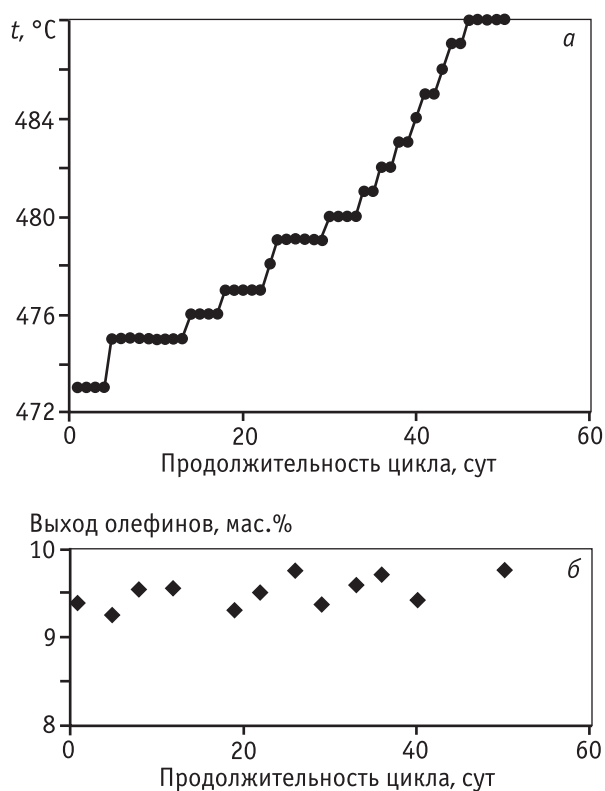


Рис. 2. Зависимости температуры (а) и выработки целевого продукта дегидрирования (б) от продолжительности сырьевого цикла для катализатора КД-1 после регенерации

суток осуществлялось увеличение температуры до 471°C («выход на режим»).

Из рис. 3 видно, что проведение процедуры регенерации катализатора КД-2 не привело к восстановлению его первоначальной активности. Наиболее вероятно, что причина этого кроется непосредственно в процедуре регенерации (см. табл. 2), в связи с чем проведен поэтапный анализ результатов регенерации, начиная с высокотемпературного выжига кокса.

Результаты ТГА

Результаты термогравиметрического анализа катализатора КД-2, исследованного после проведения процедуры регенерации с последующим 5-суточным опытным пробегом, указывают на наличие кокса, количество которого сравнимо с количеством кокса на нерегенерированном катализаторе: более 3 мас.% на поверхности нерегенерированного катализатора (рис. 4) и более 1 мас.% — на поверхности катализатора после регенерации и пробега (рис. 5).

Температурный интервал максимумов теплового потока на образцах (см. рис. 4, 5) указывает, что кокс

на поверхности этих катализаторов является аморфным, так как максимальное значение температуры находится в диапазоне $510\text{--}550^\circ\text{C}$ [7]. Этот кокс образуется из ароматических и олефиновых углеводородов со скоростью

$$W_K = \frac{dC_K}{dt} = k_{1K}C_A + k_{2K}C_{DO} - (k_{-1K} + k_{-2K})C_K,$$

где k_{1K} , k_{2K} , k_{-1K} , k_{-2K} — константы скоростей прямых и обратных реакций коксообразования соответственно; C_A , C_{DO} , C_K — концентрации ароматических и олефиновых углеводородов и коксогенных структур соответственно. Отношение энергий активации дегидрирования парафинов к энергиям активации реакций коксообразования на катализаторах КД-1 и КД-2 составляет около 0,6—0,8. Содержание кокса (по результатам ТГА) на отработанном катализаторе КД-1 (после 100—110 сут эксплуатации) составляет 7,0—7,5 мас.%, а на отработанном КД-2 — 3,0—3,5 мас.%. Константы скоростей образования

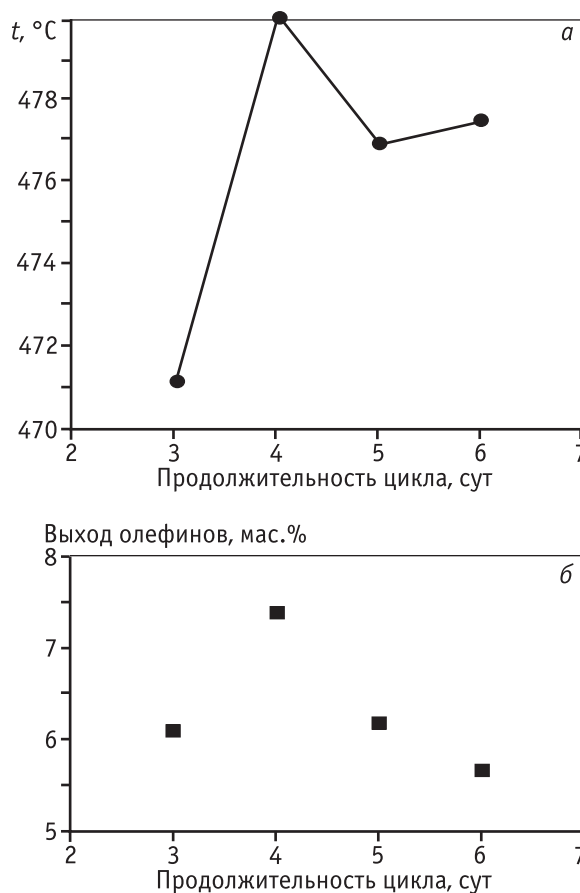


Рис. 3. Зависимости температуры (а) и выработки целевого продукта дегидрирования (б) от продолжительности сырьевого цикла для катализатора КД-2 после регенерации

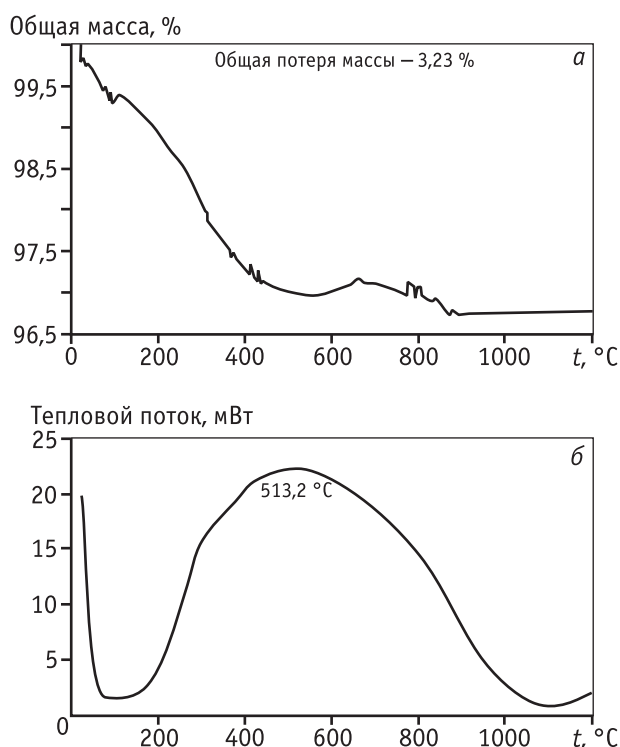


Рис. 4. Зависимость массы (а) и теплового потока (б) от температуры при термогравиметрическом анализе образца катализатора КД-2 после пробега в сырьевом цикле на свежем катализаторе

Таблица 3

Константы скоростей образования кокса из диолефиновых и ароматических углеводородов

Образование кокса	Константа скорости реакции при 480 °C, с ⁻¹	
	КД-1	КД-2
Из диолефинов	$1,102 \cdot 10^{-3}$	$2,009 \cdot 10^{-4}$
Из ароматических соединений	$1,344 \cdot 10^{-4}$	$2,049 \cdot 10^{-4}$

кокса из диолефиновых и ароматических углеводородов приведены в табл. 3.

Ввиду существенного количества кокса на катализаторе КД-2, подвергнутом процедуре регенерации и пробегу в реакторе, необходимо было проверить, является ли кокс на регенерированном катализаторе остаточным после предыдущего сырьевого цикла или он образовался вследствие «жестких» условий, в которых предпринимались попытки вывода этого катализатора на режим (см. рис. 3).

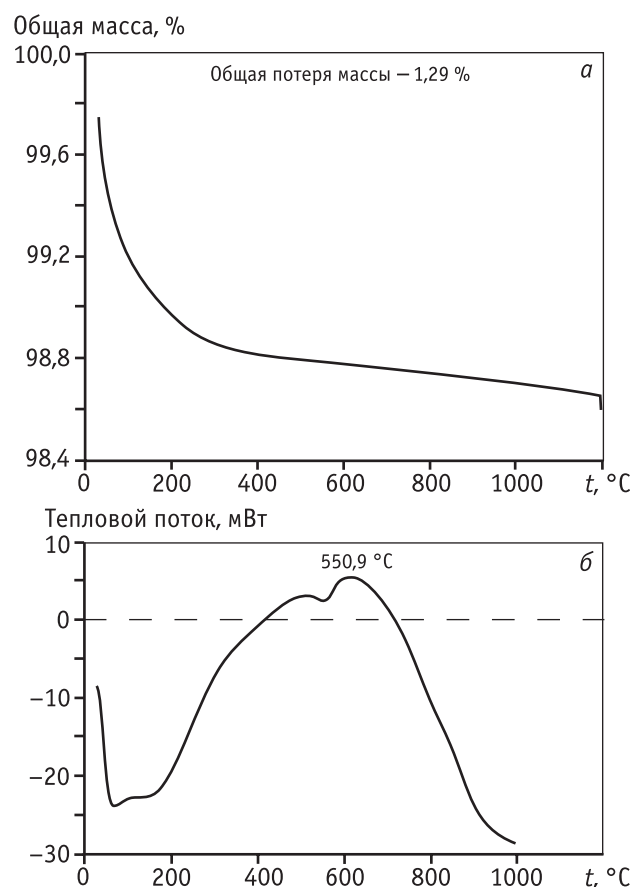


Рис. 5. Зависимость массы (а) и теплового потока (б) от температуры при термогравиметрическом анализе образца регенерированного катализатора КД-2

Анализ режимов окислительной регенерации катализаторов дегидрирования парафинов

В первую очередь были сопоставлены режимы выжига кокса с поверхности обоих катализаторов. Для выжига кокса были использованы аппараты блока риформинга, причем регенерируемый катализатор был загружен в два реактора, обозначенных Р/1 и Р/2. Сопоставление выполнено с целью выявления возможного несоблюдения режима выжига при восстановлении катализаторов дегидрирования.

В ходе выжига кокса с поверхности платинового катализатора дегидрирования основными контролируемыми параметрами являются скорость подъема температуры и содержание кислорода в подаваемой азотно-воздушной смеси. По данным о перепаде температур между входом и выходом из реактора можно идентифицировать моменты горения кокса и оценить их интенсивность. На рис. 6 и 7 представлены параметры выжига кокса с поверхностей катализаторов КД-1 и КД-2. Расход воздуха

на входе в реактор регулируется по значению перепада температуры в зоне горения, который не должен превышать 40 °С. При этом значение расхода воздуха изменяется в интервале от 1100 до 1300 м³/ч, содержание кислорода в газах регенерации на входе в реактор изменяется в пределах от 0,1 до 3,3 об.%, на выходе — от 0,3 до 2,7 об.%.

Профили перепадов температур в данных случаях аналогичны, горение протекает в два этапа, максимальное значение перепада во время горения составляет около 20 °С. Длительность регенерации катализатора КД-1 на 25 ч больше, чем в случае КД-2. Расчеты, проведенные на основе состава регенерационных газов, указывают на аморфную структуру образовавшегося на катализаторах кокса: для катализатора КД-1 масса выгоревшего кокса составила 1,6 мас.% от массы катализатора, соотношение С/Н — 0,55; для катализатора КД-2 масса выгоревшего кокса составила 0,76 мас.% от массы катализатора, соотношение С/Н — 0,45.

Увеличение температуры подаваемой азотно-воздушной смеси в ходе двух исследованных процедур регенерации было равномерным, резкие скачки отсутствовали. На рис. 7 представлены температурные режимы проведенных процессов. Температурный интервал горения кокса совпадает с температурным интервалом выжигания кокса в катализаторах риформинга (около 310—520 °С). Пиковая температура выжигания кокса составила в обоих случаях 510 °С, время выдержки катализатора при данной температуре в случае катализатора КД-1 было большим (4 ч), чем у катализатора КД-2 (1 ч), что вызвано более сильной дезактивацией первого катализатора коксом.

Содержание кислорода в газе, подаваемом для выжигания кокса, составляло в среднем до 10 об.%. (см. рис. 7) и в обоих случаях поддерживалось на одном уровне.

В целом режимы выжигания кокса с поверхностей обоих катализаторов совпадают и соответствуют практически полному сгоранию образовавшегося кокса, что подтверждено результатами ТГА регенерированных образцов катализаторов. В частности, проведен ТГА образцов КД-2, прошедших практически одинаковую обработку в реакторах Р/1 и Р/2 установки риформинга (рис. 8, 9).

Образцы из реакторов Р/1 и Р/2 показывают значение общей потери массы около 1,69 и 1,61 % соответственно, причем большая часть массы теряется в области температур от 20 до 200 °С. Потеря массы при температурах до 200 °С относится, вероятно, к

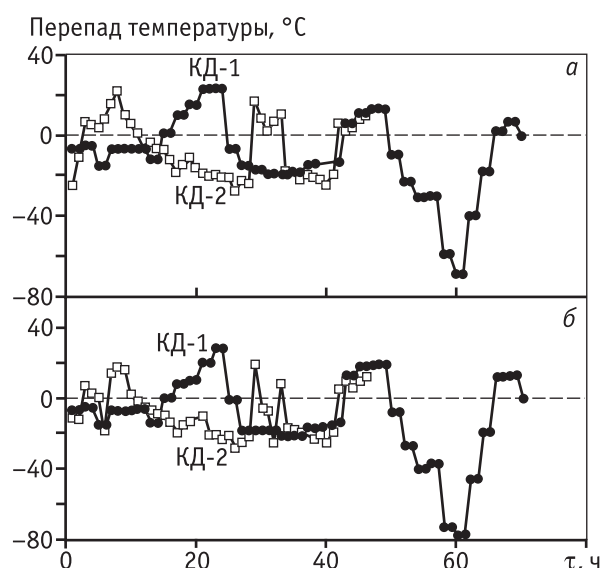


Рис. 6. Перепады температур газа на входе и выходе в реакторах Р/1 (а) и Р/2 (б) установки риформинга при регенерации катализаторов дегидрирования КД-1 и КД-2

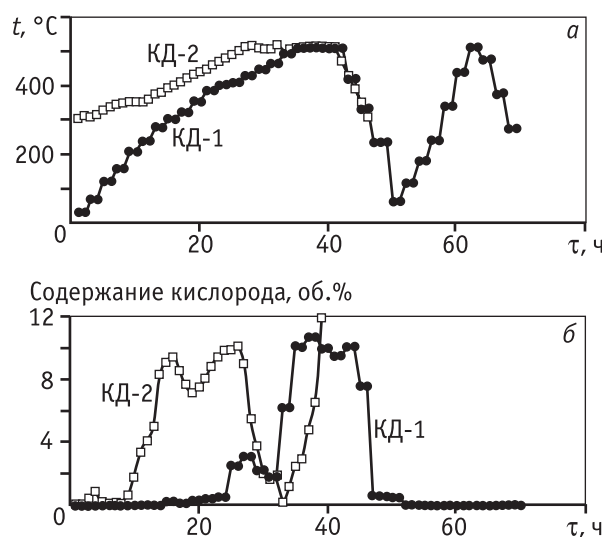


Рис. 7. Температурный режим (а) и содержание кислорода в газе, подаваемом на регенерацию катализаторов дегидрирования (б)

уносу влаги и адсорбированных газов. Экстремальные значения теплового потока при прокаливании наблюдаются при температурах 289,5 и 249,5 °С соответственно. Это не позволяет отнести потерю массы к выжигу коксогенных структур, а, напротив, подтверждает, что в ходе регенерации партии катализатора КД-2 кокс был выжжен практически полностью. Таким образом, масса остаточного кокса в составе регенерированного катализатора незначительна.

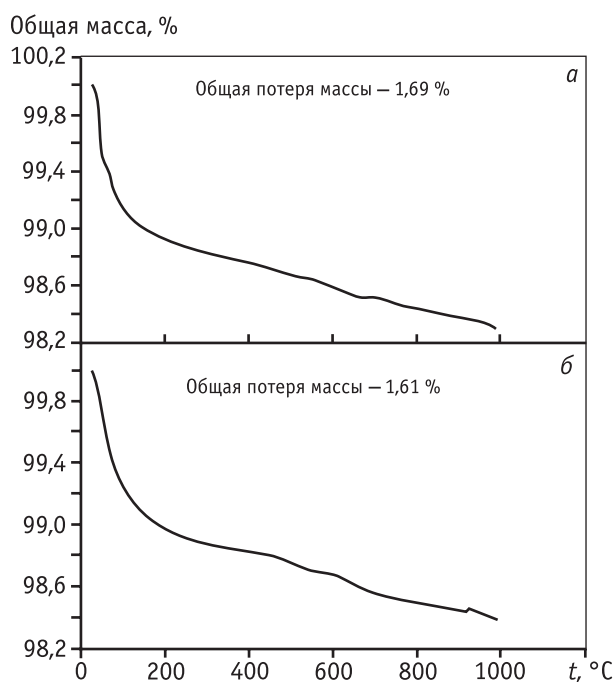


Рис. 8. Зависимость масс образцов катализатора КД-2 из реакторов Р/1 (а) и Р/2 (б) от температуры при термогравиметрическом анализе. Нагрев со скоростью 10 °С/мин в токе воздуха

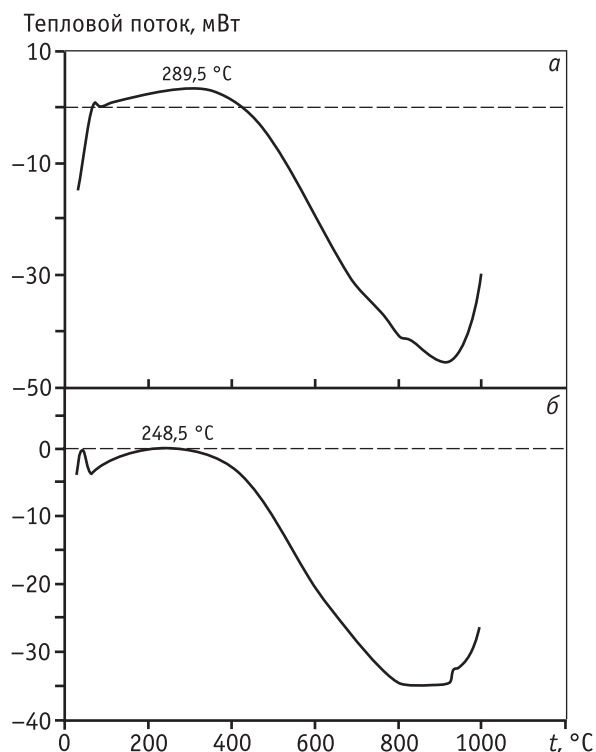


Рис. 9. Зависимость тепловых потоков от температуры для образцов катализатора КД-2 из реакторов Р/1 (а) и Р/2 (б). Данные ТГА. Нагрев со скоростью 10 °С/мин в токе воздуха

Стадия оксихлорирования

Так как стабилизация активных центров катализаторов КД-1 и КД-2 путем сульфидирования проводилась практически одинаково, становится очевидным, что активность катализатора КД-2 не была восстановлена по причине отсутствия стадии оксихлорирования в программе его регенерации (см. табл. 2). Технология производства линейных алкилбензолов не предусматривает регенерацию катализаторов, так как имеющееся компрессорное оборудование не предназначено для компримирования газов регенерации. Поэтому стадия регенерации проводилась на установке риформинга. В то же время известно, что оксихлорирование целесообразно проводить непосредственно перед пуском установки.

При оксихлорировании формирование энергонасыщенного активного центра на поверхности Pt-контакта происходит через образование и распад промежуточного активированного комплекса с хлором. При этом очевидно, что увеличение числа энергетически оптимальных (по А.А. Баландину) центров катализа целевых реакций можно достичь, уменьшая размеры кристаллитов контакта, т.е. формируя наноструктуру поверхности катализатора, что и является целевым назначением этой стадии.

Для восстановления высокодисперсного состояния платины нужно строго контролировать показатели оксихлорирования. Дисперсность платины 50—70 % достигается регулированием подачи хлорагента и концентрации кислорода. Металлы переводятся в окисленное состояние, активные компоненты диспергируются и перераспределяются по поверхности носителя. При температурах 500—520 °С образуются поверхностные комплексы $\text{Pt}_n^\sigma\text{Cl}_x\text{O}_y\text{L}_z$, которые являются предшественниками платины в дисперсном состоянии, где L — число поверхностных гидроксильных групп. Кроме того, восстанавливается необходимый уровень содержания хлора на носителе — кислотном промоторе.

В процессе окислительного хлорирования активных металлов происходят следующие реакции (рис. 10) [4]:

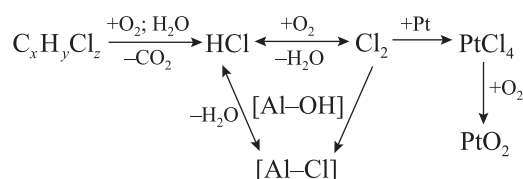


Рис. 10. Схема превращений при оксихлорировании Pt-катализатора

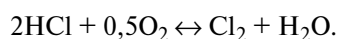
PtCl_4 и PtO_2 в окислительной атмосфере термодинамически неустойчивы и на этой стадии регенерации образуют оксихлориды платины, стабилизированные химической связью с поверхностью оксида алюминия.

В условиях процесса оксихлорирования также протекает реакция образования химических связей $\text{Al}-\text{Cl}$ вместо связей $\text{Al}-\text{OH}$. Реакции ионного обмена с гидроксильными группами носителя отсутствуют. Поэтому конверсия хлористого водорода в хлор — это один из важнейших показателей эффективности проведения стадии оксихлорирования катализатора [8].

Диспергирование металлических центров в Pt -катализаторах при оксихлорировании протекает через образование промежуточного комплекса — оксихлорида платины, который, в свою очередь, образуется при взаимодействии платиновых центров именно с хлором, а не с хлороводородом. Поэтому принципиально важно, чтобы концентрация хлора в зоне реакции была оптимальной, то есть требуется максимально возможная с технико-экономической точки зрения конверсия HCl в Cl_2 . В случае недостаточного восстановления металлических центров на стадии оксихлорирования последние утратят или значительно снизят способность к саморегенерации в сырьевом цикле, что вызовет значительный сдвиг равновесия реакции гидрирования аморфных коксогенных структур на поверхности Pt -контакта в сторону образования углеродных соединений и обусловит высокую скорость дезактивации катализатора. В итоге возможность компенсации потери активности путем увеличения температуры на входе в реакторы или иными приемлемыми технологическими способами будет утрачена значительно раньше, и возникнет необходимость вновь проводить регенерацию катализатора.

Оптимизация процесса оксихлорирования с использованием математической модели

Одним из способов, позволяющих эффективно решать данную задачу, является компьютерное сопровождение процесса регенерации катализатора с применением метода математического моделирования. При этом конверсия HCl в Cl_2 рассчитывается по термодинамическому равновесию реакции:



Константа равновесия этой реакции выражается через значения парциального давления компонентов:

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{HCl}}^2 P_{\text{O}_2}^{0,5}}.$$

При окислительном хлорировании вследствие значительного разбавления газа инертными компонентами (N_2 , CO_2) и высокой концентрации кислорода при малом его потреблении парциальное давление кислорода может быть принято постоянным, тогда уравнение термодинамического равновесия запишется следующим образом:

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{HCl}}^2} = K_P P_{\text{O}_2}^{0,5} = \text{const}.$$

Из этого уравнения можно рассчитать равновесную конверсию хлороводорода при условиях проведения процесса ($x = 2P_{\text{Cl}_2}/P_{\text{HCl(исходн)}}$) через мольное отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{HCl}$.

На рис. 11, 12 приведены численные оценки конверсии хлористого водорода в хлор в процессе оксихлорирования в 2008 и 2009 гг. на установке Л-35-11/450к риформинга, полученные с использованием уравнения термодинамического равновесия.

Исследования технологических режимов работы установки Л-35-11/450к в различных сырьевых циклах показали, что длительность и эффектив-

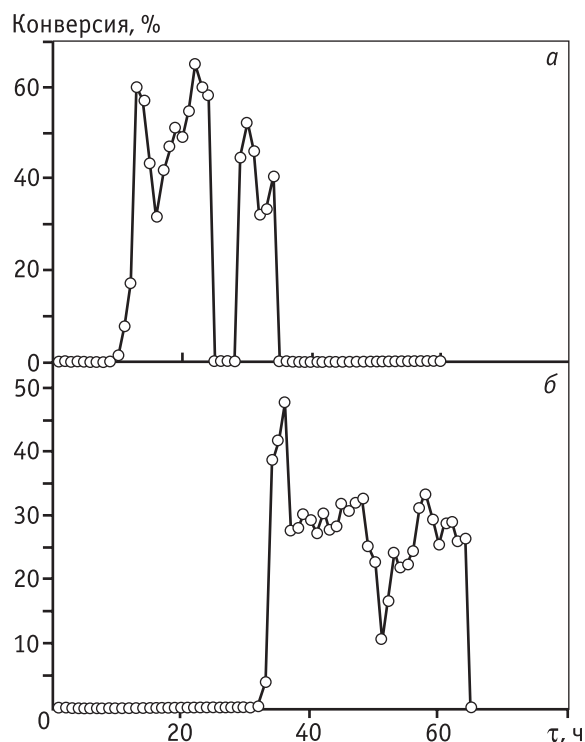


Рис. 11. Конверсия HCl в Cl_2 при оксихлорировании на установке Л-35-11/450к в 2008 г. (а) и 2009 г. (б)

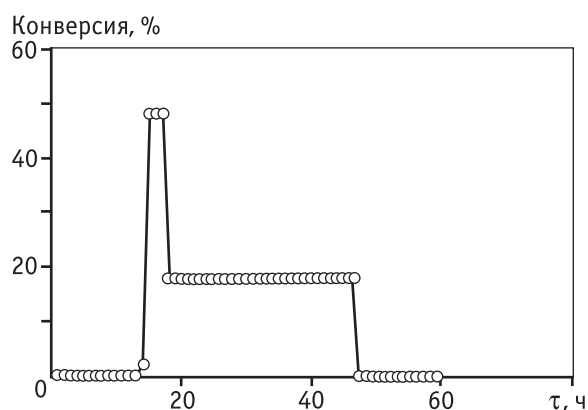


Рис. 12. Теоретическая конверсия HCl в Cl_2 в процессе оксихлорирования на установке Л-35-11/450к в 2009 г. (при 1,2 МПа)

ность сырьевого цикла зависят в том числе от конверсии HCl в Cl_2 . Дополнительные исследования показали взаимосвязь технологических режимов работы в сырьевом цикле и режимов регенерации. Так, проведение оксихлорирования не по рекомендации (см. рис. 11, а) привело к утрате активности и высокому уровню закоксовывания катализатора всего за два месяца. Напротив, учет рассчитанного нами на модели и рекомендованного режима конверсии (см. рис. 11, б) позволил регенерировать катализатор так, что он стабильно работал в течение трех лет.

Таким образом, анализ проведенных экспериментов и промышленного опыта показывает, что диспергирование платины на поверхности катализатора является таким же обязательным условием восстановления его активности, как и выжиг кокса. Невыполнение этого условия в процессе регенерации делает весьма затруднительным и последующее сульфидирование катализатора с целью стабилизации, так как повышается вероятность дезактивировать катализатор.

Рекомендации по проведению регенерации на промышленной установке получения моноолефинов

Доход от продажи товарного продукта установки риформинга мощностью по сырью 600 тыс. т/год по приблизительной оценке составляет 1 млн долл. США в сутки. Для проведения регенерации катализатора дегидрирования с помощью установки риформинга работу этой установки необходимо прервать на 5–7 сут, что означает потери доходов в 5–7 млн долл. США. Более экономичным способом восстановления активности катализатора дегид-

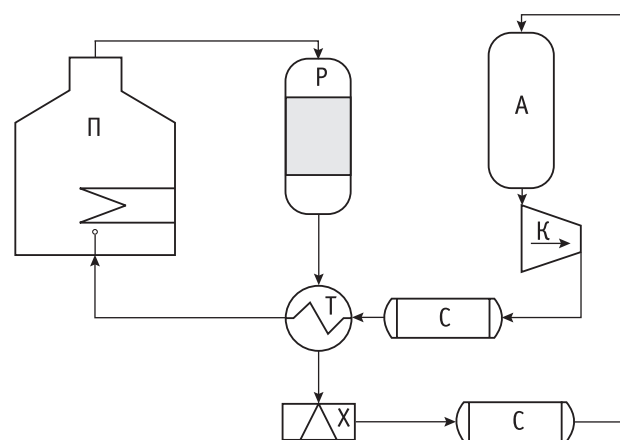


Рис. 13. Схема регенерации катализатора дегидрирования высших парафинов: П – печь; Р – реактор; Т – теплообменник; Х – холодильник; С – сепаратор; К – компрессор; А – адсорбер

рирования парафинов станет реконструкция установки получения моноолефинов, заключающаяся в дооборудовании ее линией регенерации — выжига кокса и оксихлорирования.

Схема линии выжига кокса представлена на рис. 13.

Выжиг кокса предлагается проводить в том из двух реакторов дегидрирования, который в данный момент не занят в сырьевом цикле (см. рис. 1, реакторы R-301/А и R-301/В).

Предлагаемый вариант реконструкции установки позволит увеличить ресурс работы катализатора дегидрирования на 30–35 % по сравнению с существующей схемой. Ежедневный выпуск линейного алкилбензола (ЛАБ) на установке составляет около 180 т, средняя стоимость этой продукции составляет более 40 тыс. руб./т. Таким образом, реконструкция с добавлением контура регенерации позволит с одной и той же партией катализатора получать (приблизительно) на 720 млн руб. больше доходов.

Выводы

1. Известные факты необходимости проведения стадии оксихлорирования при регенерации платиносодержащих катализаторов риформинга подтверждены теоретически и экспериментально для катализаторов дегидрирования в технологии получения линейных алкилбензолов.

2. Показано, что для рассмотренной технологии производства линейных алкилбензолов, не предусматривающей регенерацию платиносодержащих ка-

тализаторов, необходимо дооборудование технологической схемы линией выжига кокса и оксихлорирования с заменой компрессорного оборудования. При этом предложен вариант модернизации установки дегидрирования с добавлением оборудования для регенерации катализаторов дегидрирования.

Литература

1. *Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В.* Разработка методики увеличения ресурса работы катализатора дегидрирования высших парафинов на основе нестационарной кинетической модели реактора // Катализ в промышленности. 2012. № 1. С. 40—50.
2. *Луговской А.И., Шапиро Р.Н., Вашенко П.М., Рабинович Г.Б.* Совершенствование окислительной регенерации полиметаллических катализаторов на установках риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. 1984. № 5. С. 6.
3. Способ регенерации катализаторов риформинга на оксиде алюминия или на сульфированном оксиде алюминия [Текст]: пат. 2157728 Рос. Федерация: B01J23/96, C10G35/085 / Шапиро Р.Н., Жарков Б.Б., заявка 99120837/04 от 07.10.1999, дата публикации — 20.10.2000, заявители Шапиро Р.Н., Жарков Б.Б. (RU).
4. *Мелехин В.В., Молотов К.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Занин И.К.* Повышение эффективности стадии оксихлорирования Pt-Re-катализаторов риформинга методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2009. № 12. С. 10—14.
5. Regeneration and stabilization of dehydrogenation catalyst [Текст]: пат. 5695724 США: B01J802 / Shiou-Shan Chen и др., дата публикации 5.12.1997.
6. Tamilnadu Petroproducts Limited [Электронный ресурс]. — Режим доступа: — <http://www.tnpetro.com>
7. *Буянов Р.А.* Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 334 с.
8. *Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н.* Каталитический риформинг бензинов: Химия и технология. Л.: Химия, 1985. 224 с.

УДК 66-9.094.3.097

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЖИМЫ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

© 2013 г. **Е.В. Овчинникова**¹,
В.А. Чумаченко¹,
Н.Н. Валуйских²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

² ОАО «Акрон», г. Великий Новгород

Введение

Синтез формальдегида из метанола на оксидных железо-молибденовых (Fe-Mo) катализаторах — это крупнотоннажный, хорошо освоенный промышленный процесс. Высокий экзотермический эффект реакции окисления метанола и необходимость обеспечения условий безопасности процесса обус-

ловливают его реализацию в трубчатых реакторах при низких исходных концентрациях метанола, ниже нижнего предела взрываемости смеси метанол — воздух [1]. В свою очередь низкие исходные концентрации метанола и высокая металлоемкость трубчатых аппаратов приводят к относительно низ-