

**ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕСУРСА РТ-  
 КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРИ СНИЖЕНИИ КРАТНОСТИ ЦИРКУЛЯЦИИ  
 ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА**

**В.В. Платонов, М.А. Волков**

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Одним из важнейших параметров процесса дегидрирования парафинов – одной из основных стадий производства линейных алкилбензолов – является мольное соотношение водород/сырье или связанная с этим соотношением кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ). Известно, что увеличение мольного соотношения водород/сырье способствует снижению коксоотложения на платиносодержащем катализаторе и увеличению срока его службы. В то же время увеличение объема циркулирующего на установке газа тормозит целевую реакцию и обуславливает увеличение энергетических затрат.

Очевидно, что такой важный параметр как мольное соотношение водород/сырье при эксплуатации уже действующих установок должен выбираться на основе технико-экономического анализа, выполненного с учетом влияния кратности циркуляции водородсодержащего газа на выход и качество получаемых продуктов в условиях изменяющегося состава сырья и активности катализатора. Однако опубликованные экспериментальные данные о влиянии кратности циркуляции водородсодержащего газа на показатели процесса дегидрирования немногочисленны и часто противоречивы [1–2].

В данной работе необходимо было определить возможность гидрирования отложившегося кокса на Рт-катализаторе. Проведенный термодинамический анализ рассматриваемого процесса показал, что реакции коксообразования из ароматических и диеновых углеводородов протекают как в прямом и обратном направлении.

При этом рассматривались следующие реакции гидрирования коксогенных структур (КГС):

1)  $\text{КГС} + \text{H}_2 \rightarrow \text{арены}$ ; 2)  $\text{КГС} + \text{H}_2 \rightarrow \text{диолефины}$ .

Энергии Гиббса отдельных веществ были рассчитаны с применением компьютерной системы молекулярного моделирования. В расчетах использован полумпирический метод РМЗ. Полученные результаты приведены в табл. 1.

*Таблица 1.*

*Энергии Гиббса для компонентов и реакций гидрирования промежуточных коксогенных структур*

Соединение	Энергия Гиббса $\cdot 10^{-3}$ при $T=753 \text{ K}$ , кДж/моль	$\Delta G$ гидрирования $\cdot 10^{-3}$ , кДж/моль	
		до аренов	до диолефинов
Графен C32H14	-386,5	-65,7	-47,9
Графен C42H18	-503,8	-89,0	-65,8
Графен C80H22	-947,1	-181,7	-134,5
Графен C100H26	-1183,4	-227,6	-168,6
Фуллерен C20	-294,2	12,0	23,8
Фуллерен C60	-682,7	-163,9	-128,5
Фуллерен C80	-911,5	-217,3	-170,1
Гексагональная структура C28H42	-383,0	-14,6	-2,8
Гексагональная структура C42H58	-567,1	-26,2	-2,5
Гексагональная структура C78H100	-1041,6	-61,5	-20,2

Как показано в табл. 1, многие реакции типов «диолефины $\rightarrow$ КГС+H<sub>2</sub>» и «арены $\rightarrow$ КГС+H<sub>2</sub>» характеризуются небольшими по модулю значениями энергии Гиббса, что указывает на возможность их протекания как в прямом, так и в обратном направлении. Особенного внимания заслуживают реакции с участием гексагональных структур, которые в наибольшей степени относятся к аморфному коксу (т.к. обладают соотношениями С:Н в интервале от 0,67 до 0,78). Это позволяет говорить о возможности достижения равновесия между образованием промежуточных коксогенных структур и их гидрированием.

Учитывая стехиометрию реакций гидрирования кокса водородом до ароматической структуры и окисления до СО, были проведены прогнозные расчеты показателей процесса дегидрирования с использованием разработанной на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики математической модели [3], а именно был определен расход воды в реактор, компенсирующий снижение мольного соотношения водород/сырье с 7/1 до 6/1.

В первом случае мы задавались постоянной концентрацией олефинов в продуктовой смеси реактора дегидрирования на уровне 8,7 % мас. и постоянным составом перерабатываемого сырья. При этих условиях на модели была определена концентрация кокса на катализаторе и диолефинов в продуктовом потоке реактора дегидрирования при различных мольных соотношениях водород/сырье и температуре, табл. 2.

Как видно, при снижении мольного соотношения водород/сырье с 7/1 до 6/1 усиливается интенсивность реакций коксообразования и увеличивается концентрация побочных продуктов.

Для подавления побочных реакций требуется подавать воду в реактор дегидрирования увеличивающимися порциями к концу сырьевого цикла.

При снижении мольного соотношения водород/сырье с 7/1 до 6/1 рекомендуемый расход воды будет выше, т.к. процесс коксообразования будет протекать более интенсивно. Так, для сырья постоянного состава расход воды для компенсации снижения мольного соотношения приведен в табл. 2.

Таблица 2.

**Показатели процесса дегидрирования в зависимости от температуры и мольного соотношения водород/сырье**

T, °C	Диолефины, мас. %		Кокс, мас. %		Олефины, масс. %		Рекомендуемый расход воды при l=7/1, л/ч	Рекомендуемый расход воды для компенсации снижения мольного соотношения до l=6/1, л/ч
	l=6/1	l=7/1	l=6/1	l=7/1	l=6/1	l=7/1		
467	0,54	0,53	0,1	0	9,04	8,72	4,0	4,0
468	0,53	0,53	0,2	0	8,96	8,80	4,0	4,0
469	0,52	0,54	0,4	0	8,89	8,88	4,0	4,0
470	0,53	0,55	0,5	0,1	8,97	8,96	4,0	4,0
471	0,54	0,56	0,6	0,2	9,08	9,04	4,0	4,0
472	0,56	0,57	0,8	0,4	9,20	9,14	4,0	4,0
473	0,57	0,59	0,9	0,5	9,32	9,24	4,0	4,0
474	0,58	0,60	1,0	0,6	9,44	9,35	4,0	4,5
475	0,60	0,61	1,2	0,7	9,57	9,47	4,5	5,0
476	0,62	0,63	1,3	0,8	9,71	9,60	5,0	5,5
477	0,64	0,65	1,5	1,0	9,90	9,74	6,0	6,5
478	0,66	0,67	1,6	1,1	10,10	9,89	7,0	7,5
479	0,69	0,69	1,7	1,3	10,30	9,90	7,5	8,5
480	0,71	0,71	1,8	1,4	10,54	9,92	8,5	9,5
481	0,75	0,73	1,9	1,6	10,82	9,95	9,5	10,5
482	0,80	0,77	2,0	1,7	11,24	9,97	10,5	12,0

Так, увеличение расхода воды позволит сохранить срок службы катализатора на уровне 280–300 суток с увеличением среднесуточной выработки олефинов на 2,5–3,0 % отн.

Таким образом, в настоящее время процесс дегидрирования n-парафинов имеет огромное значение, так как n-олефины, образующиеся в результате данного процесса, применяются в качестве сырья для получения линейных алкилбензолов и алкилбензолсульфонатов, являющихся продуктами производства целого ряда важнейших химических веществ. Особо важными среди них являются поверхностно-активные вещества и различные синтетические моющие средства, которые содержат безвредные компоненты и обладают высокой биологической разлагаемостью.

Применение математических моделей, основанных на физико-химических закономерностях превращения углеводородов на поверхности катализатора, позволяют выработать рекомендации по оптимизации технологического режима с сохранением качества получаемой продукции.

По результатам исследований можно предложить, что одним из вариантов повышения эффективности процесса дегидрирования высших парафинов является оптимизация работы реакторного блока путем снижения мольного соотношения водород/сырье с 7:1 до 6:1 при неизменном расходе сырья, составляющем 75 м<sup>3</sup>/час, что достигается при определенном изменении расхода деминерализованной воды в реактор, профили которого в зависимости от объема и состава перерабатываемого сырья, а также от достигаемой выработки целевых продуктов – линейных алкилбензолов – изменяются.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ.

#### Литература

1. Буюнов Р.А. Закоксовывание катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 334 с.
2. Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов; Академия наук Украинской ССР, Институт газа; под ред. К. Е. Махорина. – Киев: Наукова думка, 1981. – 328 с.
3. Kravtsov A. V. , Ivanchina E. D. , Ivashkina E. N. , Frantsina E. V., Kiselyova S. V., Romanovsky R. V. Thermodynamic Stability of Coke-Generating Compounds Formed on the Surface of Platinum Dehydrogenation Catalysts in Their Oxidation with Water // Petroleum Chemistry, 2013 - Vol. 53 - №. 4. - p. 267-275

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПРИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ НЕФТИ

С.Н. Гизатуллина

Научный руководитель доцент Н.В. Ушева

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия**

На сегодняшний день научно-техническую политику в нефтяной и газовой промышленности определяют требования, предъявляемые к объему добычи и качеству углеводородного сырья, поступающего от промыслов на заводскую переработку, а также в товарные парки. Наличие мощной сырьевой базы, дефицит нефтепродуктов и развитие рыночных отношений создают объективные предпосылки для расширения