

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ Pt-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ N-ПАРАФИНОВ ПРИ ПОНИЖЕННОМ МОЛЬНОМ
СООТНОШЕНИИ ВОДОРОД/СЫРЬЕ**

П.А. Глик¹, В.В. Платонов², К.О. Фефелова¹

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²ООО «КИНЕФ», Россия, г. Кириши, Шоссе Энтузиастов, 1, 187110

E-mail: glik.pavel@mail.ru

**RESEARCH OF Pt-CONTAINING CATALYST'S ACTIVITY OF DEHYDROGENATION
PROCESS OF HIGHER N-ALKANES AT THE LOWERED MOLAR RATIO HYDROGEN/RAW**

P.A. Glik¹, V.V. Platonov², K.O. Fefelova¹

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.N. Ivashkina

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²ООО «KINEF», Russia, Kirishi, Shosse Entuziastov, 1, 187110

E-mail: glik.pavel@mail.ru

***Annotation.** Describes a process for the dehydrogenation of higher n-alkanes. Characterized by a complex process dependent on many technological parameters. The influence of the molar ratio of hydrogen/raw materials quality and quantity of the resulting product. The dependence of the activity of the dehydrogenation catalyst from the molar ratio of hydrogen/raw material. The effect of feedstock for monitoring and control of water flow. Recommendations on the supply of water to the reactor under reduced molar ratio of hydrogen/raw material.*

Ввиду повышенного спроса на поверхностно-активные вещества (ПАВ), причем с каждым годом спрос только увеличивается, актуальным является проведение оптимизации процесса дегидрирования высших n-парафинов, как ключевой стадии комплексного производства. Поскольку процесс дегидрирования осуществляют на дорогостоящих платиносодержащих катализаторах (содержание Pt – 0,90-1,1 % масс.), то основной задачей оптимизации является увеличение производительности реактора дегидрирования по целевым продуктам – олефинам, при сохранении высокой активности катализатора более продолжительный период.

В качестве основных технологических параметров, которые влияют на концентрацию олефинов в продуктовом потоке, а также определяют скорость дезактивации катализатора, являются температура, состав сырья, расход деминерализованной воды в реактор, тип и марка катализатора, а также мольное соотношение водород/сырье. Ранее было показано, что регулирование расхода воды в реактор дегидрирования должно осуществляться в зависимости от интенсивности коксонакопления [1]. Вместе с тем, до настоящего времени не рассматривались условия работы катализатора при относительно низком значении мольного соотношения водород/сырье.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Поэтому целью данной работы стало определение оптимального расхода воды в реактор дегидрирования высших парафинов при работе промышленной установки в условиях пониженного мольного соотношения водород/сырье.

Мольное соотношение водород/сырье при проведении процесса дегидрирования поддерживается в диапазоне 6/1–8/1. Анализ производственных данных показал за длительный период времени, что при мольном соотношении водород/сырье равном 7/1, концентрация олефинов в продуктивном потоке реактора дегидрирования не превышала 8,5–8,8 % масс. Поскольку процесс протекает с увеличением объема системы, то при повышении данного мольного соотношения до 8/1 наблюдалось снижение концентрации олефинов в продуктах процесса до 7,2–7,4 % масс. Таким образом, уменьшение расхода водородсодержащего газа в реактор дегидрирования обеспечит увеличение выхода олефинов, вместе с тем это приведет к увеличению скорости побочных реакций коксообразования, компенсировать которое позволяет оптимизация расхода деминерализованной воды [2].

Для решения данной задачи была использована компьютерная моделирующая система PDA (Pacol-Define-Alkylation), в основе которой лежит программно-реализованная нестационарная математическая модель процесса дегидрирования [3]. С помощью программы на усредненном составе сырья были рассчитаны показатели процесса дегидрирования при пониженном мольном соотношении водород/сырье (6/1), полученные результаты были апробированы на действующем заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ» в г.Кириши. Совместно с технологами предприятия был разработан план производственного эксперимента на промышленной установке получения олефинов. Результаты эксперимента с высокой точностью подтвердили адекватность математической модели (рис.1).

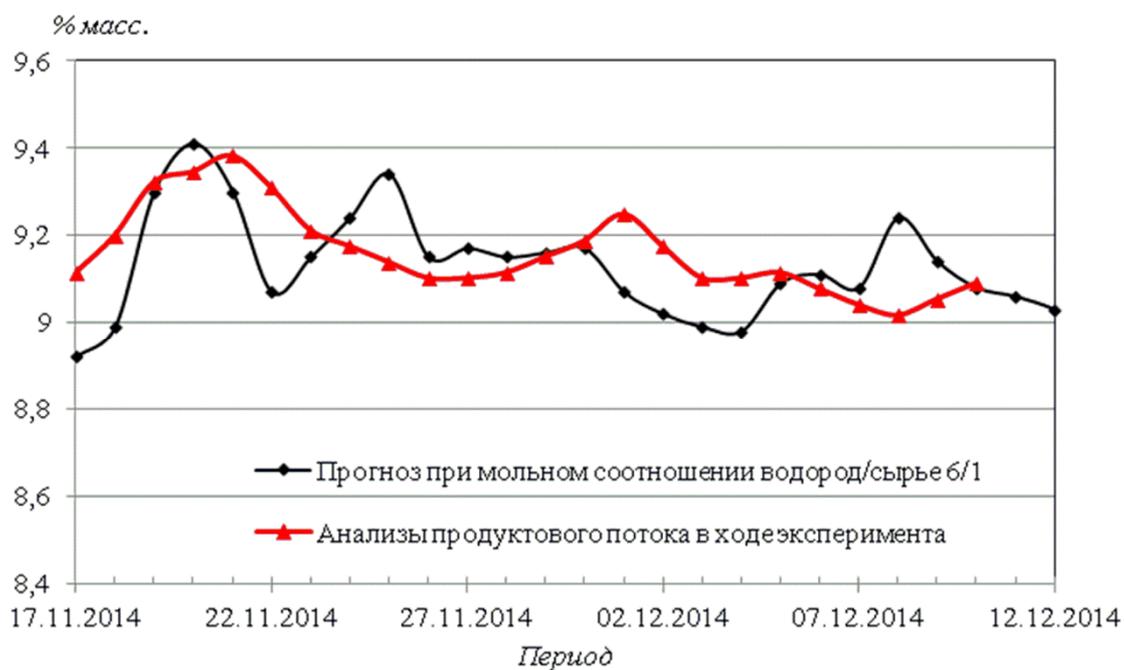


Рис. 1. Концентрация олефинов в продуктивном потоке согласно прогнозному расчету и лабораторным анализам в ходе эксперимента

Согласно рис. 1, расхождение рассчитанных на модели и полученных экспериментально значений концентрации олефинов не превышают 0,10–0,15 % масс. Отклонение модели от реальных значений проведения эксперимента не превысило 1,5 %.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

На основании результатов численного и опытно-промышленного эксперимента были выработаны рекомендации по изменению подачи деминерализованной воды в реактор при повышении в реакторе температуры в ходе сырьевого цикла. Для двух типов сырья с разным содержанием n-парафинов C10–C13 ($L = (C10+C11)/(C12+C13)$) были рассчитаны зависимости расходов воды в реактор с учетом температурного режима (рис. 2), при котором проводился эксперимент.

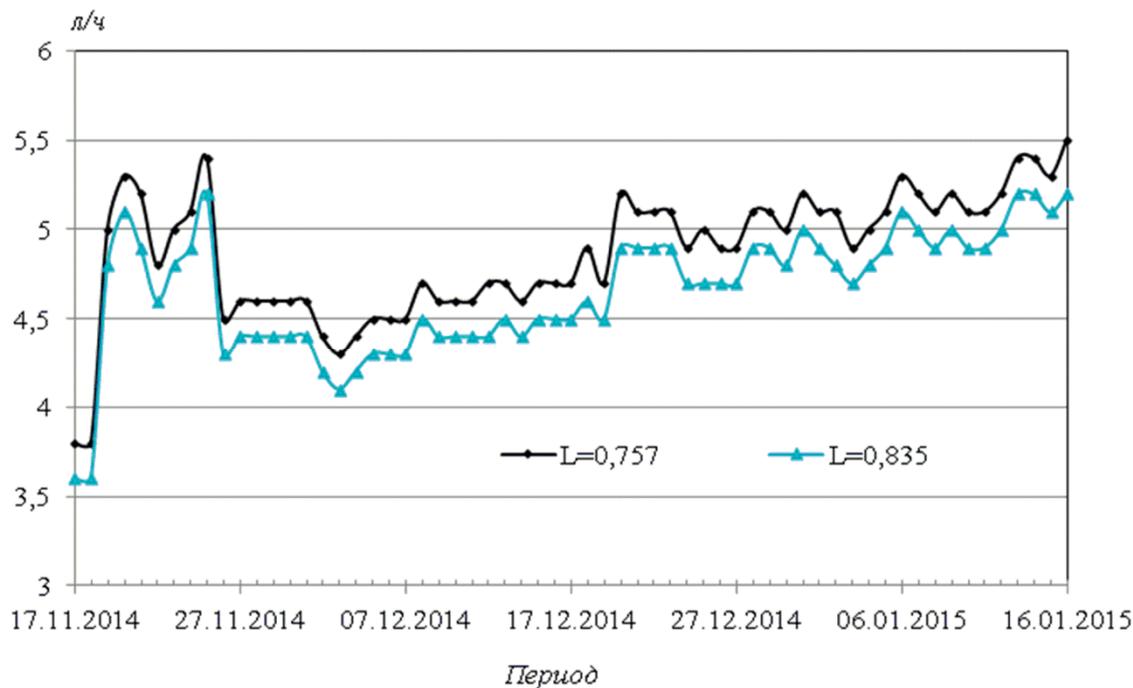


Рис. 2. Динамика подачи воды в реактор дегидрирования для различных типов сырья при температурном режиме ведения эксперимента

В результате проведенных расчетов и экспериментов на действующем производстве удалось не только выявить закономерности изменения активности катализатора дегидрирования при различном мольном соотношением водород/сырье, но и выработать рекомендации по оптимизации расхода воды в реактор для различного по составу сырья. Данные рекомендации обеспечили увеличение выхода олефинов на 3-5 % при сохранении прежней скорости дезактивации катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2486168 РФ. МПК C07C 5/333, C07C 11/02. Способ управления активностью катализатора процесса дегидрирования высших n-парафинов / И.А. Козлов, А.Б. Андреев, и др. Заявлено 10.04.2012; Опубл. 27.06.2013, Бюл. № 41. – 10 с.
2. Кравцов А.В. , Иванчина Э.Д. , Ивашкина Е.Н. , Францина Е.В. , Киселёва С.В. , Романовский Р.В. Термодинамическая устойчивость коксогенных соединений, образующихся на поверхности платиносодержащих катализаторов дегидрирования, при окислении их водой // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 4. – С. 302–311.
3. Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Романовский Р.В. Разработка математической модели управления активностью катализатора дегидрирования парафинов в производстве линейных алкилбензолов // Химическая технология. – 2014. – Т. 238. – С. 129–139.