

Исследование влияния режима эксплуатации катализатора дегидрирования на его регенеративную способность

П.А. Глик¹, В.В. Платонов²

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

¹*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, glik.pavel@mail.ru

²*ООО «КИНЕФ»*

187110, Россия, г. Кирishi, platonovvv91@gmail.com

Производство моющих средств на основе жирных кислот органического происхождения не позволяют удовлетворить общую потребность в продукте, обладающем высокими поверхностноактивными свойствами. В то время производство синтетических моющих средств (СМС) на основе линейных алкилбензолов позволяет справиться с поставленной задачей.

Наиболее уязвимым звеном производства СМС является дегидрирование *n*-парафинов, т.к. платиносодержащий катализатор этого процесса подвержен дезактивации коксогенными соединениями в процессе эксплуатации. В ходе проведенных численных исследований с применением математической модели было установлено, что при проведении процесса при мольном соотношении водород/сырье, равном 6/1, можно обеспечить увеличение концентрации целевых продуктов – олефинов в продуктовом потоке до 10,5–11,5 % вместо 8,5–9,0 %. При этом необходимо обеспечить увеличенную подачу деминерализованной воды в реактор для компенсации дезактивации катализатора коксом.

Дегидрирующая функция катализатора (КД) высших парафинов C_9-C_{14} обеспечивается наличием в его составе Pt (около 0,92 % мас). Также катализатору присущи кислотные свойства, которые определяются наличием свободной фазы Al_2O_3 – носителя. Именно кислотные свойства определяют срок службы катализатора, поскольку кислотность свидетельствует о возможности разрушения коксогенных структур на поверхности катализатора при окислении их водой.

В работе были проведены исследования двух образцов катализатора дегидрирования: КД-О – образец отработавшего сырьевой цикл катализатора, КД-С – свежий катализатор дегидрирования из партии, что и КД-О. Образец КД-О эксплуатировался в течение всего цикла 2013–14 гг. Полученные образцы были исследованы с использованием различных методов анализа: ТГА, ИК-спектроскопии и РФА (РСА).

Термогравиметрический анализ отработавшего образца катализа-

тора позволил определить содержание коксогенных структур на поверхности на конец цикла (3,55 % мас). Метод ИК-спектроскопии позволил обнаружить на поверхности катализатора влагу (H_2O), а также CO_2 , CO , что свидетельствует о протекании ре-акций полного и частичного окисления кокса в результате подачи в реактор воды.

Наиболее значимыми оказались результаты рентгенофазового анализа. С помощью данного метода анализа было обнаружено, что на протяжении всего цикла кислотные свойства катализатора постепенно ухудшаются, что обусловлено снижением доли свободной фазы оксида алюминия. Результаты РФА представлены в таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав образцов катализатора дегидрирования

Фаза \ Образец	КД-С (White)	КД-О (Black)
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	54,92	55,99
$MgAl_2O_4$	12,12	15,74
$\alpha-Al_2O_3$	9,82	2,34
$\gamma-Al_2O_3$	0,30	0,10
SiO_2	9,77	11,00
$MgSiO_3$	13,07	14,83
В сумме	100,0	100,0

Результаты анализов позволили определить значительное снижение доли свободного оксида алюминия, а также необратимость перехода модификаций Al_2O_3 в фазы $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ и $MgAl_2O_4$. Таким образом, в результате регенерации катализатора возможно удалить только аморфную структуру кокса (1,1 % мас.), но невозможно полностью удалить графитированную структуру, а также восстановить прежние кислотные свойства катализатора. То есть регенерация катализатора является нецелесообразной. Моделирование процесса дегидрирования позволяет создать наиболее благоприятные условия проведения процесса в течение всего цикла с целью продления срока службы катализатора ввиду отсутствия возможности его регенерации.

Список литературы

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2011. – 429 с.