

УДК 66.011

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СОЧЕТАНИЕМ ЭКСПЕРИМЕНТА И ВЫЧИСЛЕНИЙ

Р.В. Романовский, Е.Н. Ивашкина, И.М. Долганов, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов, Е.В. Францина

Томский политехнический университет
E-mail: rvr@tpu.ru

Предложен способ количественной оценки активности, селективности и стабильности Pt-катализаторов дегидрирования высших парафинов. Используются результаты промышленных экспериментов в широком диапазоне изменения технологических условий и углеводородного состава перерабатываемого сырья. Показано влияние химического состава и структурных характеристик образцов катализаторов на их кинетические свойства.

Ключевые слова:

Дегидрирование, платиновые катализаторы, математическое моделирование, физические методы анализа, кинетические константы.

Key words:

Dehydrogenation, Pt catalysts, mathematical modeling, physical methods of analysis, kinetic constants.

Дегидрирование парафинов для получения соответствующих олефинов имеет фундаментальное значение для нефтехимической промышленности. Впервые об успешном проведении этого процесса было заявлено в 1935 г. Для дегидрирования легких углеводородов использовались Cr/Al катализаторы. В 1960 г. было предложено использовать для дегидрирования парафинов с длинной цепью благородные металлы – в частности, Pt для производства биоразлагаемых моющих средств. Потребность в таких моющих веществах определила развитие процесса каталитического дегидрирования длинноцепочечных парафинов ($n\text{-C}_{10}\text{--C}_{13}$). В дальнейшем более широкое распространение получили биметаллические платиновые катализаторы, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. По сравнению с монометаллическими катализаторами типа $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ биметаллические катализаторы типа $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивают более высокую селективность и стабильность в процессах дегидрирования парафинов [1].

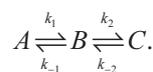
Процесс дегидрирования высших парафинов осуществляется в реакторе радиального типа при температуре 460...495 °C и давлении 0,2 МПа на содержащем платину катализаторе [2]. Характеристики процесса сильно зависят от типа используемого катализатора, поэтому выбор лучшего из них определяет эффективность производства в целом.

Решить проблему выбора и тестирования катализаторов позволяет метод математического моделирования. Вместе с тем, возникает сложность с определением кинетических параметров реакций, входящих в уравнения математической модели. Проблема заключается в отсутствии экспериментальных данных, необходимых для определения предэкспоненциальных множителей k_0 и энергий активации E_a предполагаемых реакций. Поэтому разработчики математических моделей промышленных каталитических процессов широко используют методы, позволяющие путем сопоставления данных промышленной эксплуатации катали-

заторов и расчетных значений решить обратную кинетическую задачу (ОКЗ) и, тем самым, определить эффективные значения кинетических параметров.

В математической форме любую систему уравнений модели можно представить в виде $A\vec{K}=\vec{C}$, где \vec{C} – вектор измеренных концентраций продуктов, \vec{K} – вектор констант скоростей реакций, протекающих в процессе, A – некоторый оператор, алгебраический или дифференциальный [3]. Это уравнение – прямая кинетическая задача.

Тогда можно записать $\vec{K}=A^{-1}\vec{C}$, где A^{-1} – обратный оператор для A . Это уравнение – обратная кинетическая задача. Ее решение является некорректно поставленным или неединственным. Первая причина этого в том, что обратный оператор, даже если его удастся определить, не обладает свойством непрерывности, потому что значения концентрации меняются в эксперименте с некоторой погрешностью. Рассмотрение второй причины можно провести на примере протекания обратной реакции:



Изменение концентраций каждого вещества во времени контакта может быть представлено системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = k_{-1}C_B - k_1C_A; \\ \frac{dC_B}{d\tau} = k_1C_A - k_{-1}C_B - k_2C_B + k_{-2}C_C; \\ \frac{dC_C}{d\tau} = k_2C_B - k_{-2}C_C. \end{cases}$$

При $\tau=0$ $C_A = C_A^0$, $C_B = C_B^0$, $C_C = C_C^0$.

Таким образом, имеется система из трех кинетических уравнений с четырьмя неизвестными параметрами, которые подлежат определению – k_{-1} , k_1 , k_{-2} , k_2 . Математически это означает неедин-

ственность решения или некорректность постановки задачи. Из некорректности следует невозможность решения обычными способами без регулирующего алгоритма.

Сущность регуляризации состоит в замене обратного оператора A^{-1} на приближенный без потери сущности задачи. Для получения точного решения необходимо использовать регуляризационный алгоритм. В роли такого алгоритма используется функционал А.Н. Тихонова:

$$\Phi(\vec{K}) = \sum_{l=1}^N \|\vec{C}_p - \vec{C}_3\| + \Omega,$$

где l – число опытов для определения C_9, C_3 – экспериментальное значение концентрации вещества в продукте, C_p – рассчитанное по модели значение концентрации вещества, Ω – стабилизирующая поправка.

$$\Omega = \alpha \|\vec{C}_p\|^2.$$

Таким образом, решение ОКЗ заключается в определении значений \vec{K} из условия минимума функционала А.Н. Тихонова.

В ходе решения обратной кинетической задачи для процесса дегидрирования высших парафинов для каждого конкретного катализатора определяются кинетические параметры реакций, включенных в математическую модель процесса. Очевидно, что кинетические параметры реакций определяются химическим составом катализатора и набором структурных физических свойств, таких как удельная поверхность, порозность и др. [4]. Поэтому данные параметры, определенные в ходе решения ОКЗ, можно подтвердить инструментальным анализом физических свойств образцов катализаторов. Установление связи между конкретными физическими свойствами катализаторов и кинетическими параметрами реакций, происходящих на их поверхности, обеспечивает более высокий уровень подтверждения адекватности математической модели.

Таблица 1. Исходные данные для решения ОКЗ (для одного опыта)

Состав сырья, мас. %	Парафины: $C_9 - 0, C_{10} - 11,58, C_{11} - 27,57, C_{12} - 34,23, C_{13} - 23,67, C_{14} - 0,18$. Циркулирующий линейный алкилбензол: 0,18
Водородсодержащий газ (дегидрирование), об. %	Водород – 92,82, углеводородные газы – 7,18
Водородсодержащий газ (гидрирование), об. %	Водород – 98, углеводородные газы – 2 ($C_2 - 0,02, C_3 - 1,28, C_4 - 0,26, C_5 - 0,43$)
Параметры в реакторах	Давление, МПа: дегидрирование – 0,19, гидрирование – 13,7. Температура, °С: дегидрирование – 471, гидрирование – 185. Соотношение водород/сырье: 6,98/1 (дегидрирование). Соотношение водород/диолефины: 1,18/1 (гидрирование)

Число опытных пробегов составляет 10.

В табл. 1 приведены типичные исходные данные для решения ОКЗ, а в табл. 2 – кинетические параметры некоторых реакций процесса дегидрирования высших парафинов ряда C_9-C_{14} на разных образцах катализаторов, определенные решением ОКЗ. Все образцы представляют собой платиновые катализаторы дегидрирования трех марок, отличающиеся между собой составами носителей и нанесенных слоев и способами приготовления.

Таблица 2. Кинетические константы реакций процесса дегидрирования, моль·л⁻¹

Реакция превращения	Углеводород	KD-1	KD-2	KD-3
парафинов в моноолефины	C_9	1,704	0,739	0,830
	C_{10}	3,067	1,330	1,494
	C_{11}	4,256	1,845	2,074
	C_{12}	5,620	2,436	2,738
	C_{13}	6,814	2,954	3,320
моноолефинов в диолефины	C_9	1,238	0,777	0,790
	C_{10}	2,229	1,400	1,423
	C_{11}	3,092	1,942	1,974
	C_{12}	4,083	2,564	2,607
	C_{13}	4,951	3,109	3,161
C_{14}	6,188	3,887	3,951	
	диолефинов в кокс	C_{9-14}	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$

Скорости целевой реакции дегидрирования парафинов до моноолефинов уменьшаются в ряду от первого образца к третьему, аналогичная тенденция характерна и для скоростей двух побочных реакций, ведущих к снижению качества целевого продукта и к закоксуванию катализатора.

В табл. 3 приведено сравнение вычисленных значений концентраций целевого и побочного продуктов реакций дегидрирования, полученных на основе решения ОКЗ, с экспериментальными данными в рабочем цикле с загрузкой KD-2.

Таблица 3. Сравнение вычисленных и экспериментальных концентраций целевого и побочного продуктов реакций дегидрирования на катализаторе KD-2

Пробег катализатора (сут)	Концентрация олефинов/диолефинов, мас. %	
	Расчет	Эксперимент
3	9,90/0,20	9,64/0,20
67	10,23/0,19	9,87/0,20
115	10,21/0,20	9,67/0,20
180	10,40/0,25	10,21/0,24

В обсуждение выявленных решением ОКЗ закономерностей целесообразно включить их сопоставление с результатами экспериментальных исследований образцов катализаторов. В соответствии с этим была проведена серия экспериментов, направленных на определение набора некоторых физических свойств образцов катализаторов трех марок – KD-1, KD-2 и KD-3.

Для определения количественного элементного состава образцов методом сканирующей электрон-

ной микроскопии было использовано оборудование Нано-Центра ТПУ – растровый электронный микроскоп JSM-7500FA. Принцип определения элементного состава основан на анализе характеристического рентгеновского излучения. Обычно для получения информации о структуре поверхности с помощью растрового электронного микроскопа используют вторичные и/или отражённые электроны. Облучение образца пучком электронов приводит не только к образованию вторичных и отражённых электронов, но также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения. В частности, такое излучение генерируется в случае, когда электронный луч выбивает электроны с внутренних оболочек элементов образца, заставляя электрон с более высокого энергетического уровня перейти на нижний уровень энергии с одновременным испусканием кванта рентгеновского излучения, анализ которого позволяет определить элементный состав микрообъёма образца. В данной работе с микроскопом JSM-7500FA использованы энергодисперсионные анализаторы.

Результаты анализа показали (табл. 4), что все образцы представляют собой платину и промоторы, нанесенные на носитель Al_2O_3 . При этом в ряду катализаторов от KD-1 к KD-3 снижается содержание основного дегидрирующего компонента – платины. Это позволяет снизить себестоимость производства катализатора. Однако качество работы катализаторов определяется в равной степени содержанием как основного компонента – платины – так и содержанием дополнительных компонентов [5], и промышленные исследования на установке дегидрирования высших парафинов показывают, что в этом же ряду катализаторов характеристики (активность, селективность и срок жизни) повышаются.

Таблица 4. Массовое содержание элементов в катализаторах дегидрирования высших парафинов

Содержание, мас. %	KD-1	KD-2	KD-3
C	4,11	5,46	7,45
O	46,61	48,50	44,11
Na+K	0,22	0,15	0,91
Al	46,91	43,69	44,43
Cl	0,16	0,74	1,55
Cu	0,33	0,09	0,11
Sn	0,57	0,42	0,50
Pt	1,06	0,99	0,92
Σ	99,97	100,04	99,98

Повышение селективности катализатора подразумевает сдерживание побочных реакций, таких как крекинг, изомеризация, полимеризация и др. на кислотных центрах катализатора. Сильные Льюисовские кислотные центры, существующие на поверхности алюминия, становятся слабыми при введении в катализатор щелочного металла как показано на рис. 1

В исследованном ряду катализаторов (табл. 4) существенно повышается содержание щелочных

металлов – натрия и калия. Образцы KD-1 и KD-2 содержат относительно небольшие количества щелочных металлов, тогда как KD-3 содержит их намного больше. Очевидно, щелочные элементы вводятся в катализатор для блокирования кислотных центров катализатора, активации водорода в процессе и снижения интенсивности коксообразования.

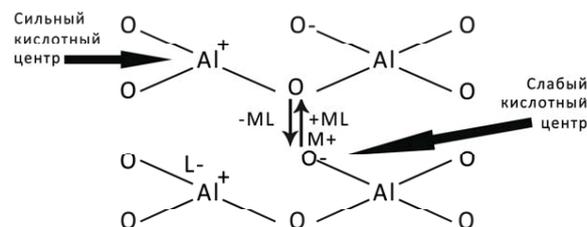


Рис. 1. Возможный механизм превращения сильных кислотных центров на поверхности $\gamma-Al_2O_3$

Хлор в составе образцов входит в соединения промотирующих металлов, используемые при приготовлении катализатора.

Таблица 5. Основные эксплуатационные характеристики катализаторов дегидрирования различных марок, определенные решением ОКЗ

Параметр	KD-1	KD-2	KD-3
Содержание кокса при моделировании с одинаковыми параметрами процесса, мас. %	1,3	0,4	0,3
Средняя продолжительность цикла (сут)	180	200	250
Стоимость партии катализатора (15 т) по сост. на 2007 г.	Нет данных	31,362 млн р.	26,415 млн р.
Температура в реакторе, °C	472...490	470...485	467...480
Средний за цикл выход, мас. %:			
• олефинов;	10,36	12,39	12,96
• диолефинов	0,75	0,62	0,60

Анализ эксплуатационных характеристик трех платиновых катализаторов различных марок (табл. 5), показал, что:

1. KD-1 является катализатором «старого» поколения, о чем свидетельствует более высокий температурный интервал проведения процесса, необходимый для выработки заданного количества целевого продукта. Это в конечном итоге привело к высокой скорости закоксования катализатора и уменьшению срока его эксплуатации. Вместе с тем у этого катализатора (KD-1) отмечается высокая дегидрирующая способность, что подтверждается относительно высоким выходом олефинов, но и диолефинов.
2. KD-2 отличается высокой селективностью и стабильностью по сравнению с KD-1. При загрузке KD-2 поддерживался более мягкий температурный режим (плавный подъем температуры, компенсирующий дезактивацию катализатора). Это позволило при высокой селективности по моноолефинам эксплуатировать катализатор более длительное время. Вместе с тем,

уровень побочных продуктов наблюдался гораздо ниже, чем при работе KD-1.

3. Для KD-3 характерен более низкий температурный профиль, что приводит к существенному продлению его срока эксплуатации при высоком выходе целевого продукта и низкой концентрации побочного продукта по сравнению с катализаторами KD-1 и KD-2.

Различные эксплуатационные характеристики работы катализаторов дегидрирования обусловлены разным химическим составом, структурными характеристиками, а также природой носителей.

В этой связи возникла необходимость проведения дополнительных экспериментальных исследований с целью определения структурных физико-химических характеристик катализаторов дегидрирования – удельной поверхности, объема и размеров пор, фаз, степени кристалличности, формы кристаллической решетки и дисперсности металла на поверхности катализатора.

В результате проведения экспериментальных исследований были получены следующие результаты (табл. 6). Для определения удельной поверхности (по БЭТ), среднего объема пор и размера пор (методом азотной порометрии), а также дисперсности металла на поверхности катализатора (хемосорбцией CO) использовалось оборудование ООО «НИОСТ» – автоматизированная система для анализа площади поверхности и исследования пористой структуры материалов с применением методов физической сорбции ASAP 2020. Определение фаз, степени кристалличности и формы кристаллической решетки выполнялось также на оборудовании ООО «НИОСТ» – рентгеновском дифрактометре XRD-7000 S.

Таблица 6. Физико-химические характеристики катализаторов дегидрирования

Характеристики образцов	KD-1	KD-2	KD-3
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	140	37	40
Средний объем пор, см ³ /г	0,640	0,151	0,110
Размер пор, Å	183	164	110
Фазы	γ -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ , Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ , MgSiO ₃ , SiO ₂	α -Al ₂ O ₃ , Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ , MgSiO ₃ , SiO ₂
Степень кристалличности, %	60	83	83
Форма кристаллической решетки	кубическая	гексагональная	гексагональная
Дисперсность металла на поверхности катализатора, %	95	54	64

Размер пор и площадь удельной поверхности всех трех катализаторов относятся к материалам, свойства которых определяются мезопорами, – размер пор находится в диапазоне 2...100 нм.

Анализ удельной поверхности показал, что катализаторы KD-2 и KD-3 имеют каталитически ме-

нее активную поверхность по сравнению с KD-1. Это можно подтвердить данными о происхождении оксидов алюминия, а именно: KD-1 получен из бемита (AlO(OH)·nH₂O), а KD-2 и KD-3 – из байерита (Al(OH)₃).

Снижение дисперсности платины в катализаторах объясняется повышением в их составе количества щелочных металлов. Более низкая дисперсность металлической фазы катализаторов KD-2 и KD-3 также может быть связана с изменениями структуры носителя. Все катализаторы являются высокотемпературными и хорошо окристаллизованными.

Полученные результаты количественного элементного анализа образцов катализатора предполагают соответствующие изменения каталитических свойств – активности, селективности и скорости дезактивации. Для решения ОКЗ использована разработанная компьютерная моделирующая система для выполнения расчета параметров работы установки дегидрирования и гидрирования в процессе получения линейных алкилбензолов. Эта система учитывает различия в свойствах катализаторов через кинетические параметры, соответствующие каждому конкретному образцу. С другой стороны, аналогичные изменения свойств наблюдаются и при компьютерном моделировании – динамика соответствующих коэффициентов и констант, используемых при расчетах работы установки с загруженным катализатором определенного типа коррелирует с динамикой изменения содержания соответствующих промоторов (табл. 7).

На рис. 2 показаны скорости подъема температуры при работе установки с разными катализаторами, но одинаковым сырьем. Разный состав и структурные свойства катализаторов обуславливают разные скорости закоксования их поверхности, что проявляется в неодинаковости темпов подъема входной температуры в реакторе дегидрирования. Смягчение температурных профилей дегидрирования обеспечило продление срока службы катализаторов до 10 мес. вместо 6–7 мес. (KD-3 в сравнении с KD-1).

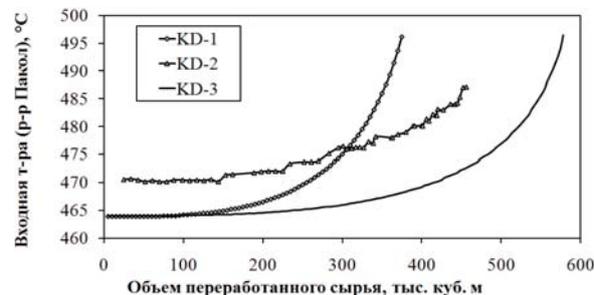


Рис. 2. Скорости подъема температур на различных катализаторах дегидрирования

Энергии активации для KD-1, KD-2 и KD-3 в реакциях дегидрирования парафинов составляют 165,7, 164,3 и 163,6 кДж/моль соответственно, а в реакциях дегидрирования олефинов – 169,0, 169,0 и 168,9 кДж/моль соответственно.

Коэффициент w в табл. 7 относится к уравнению активности катализаторов дегидрирования различных марок a_n , определяют по формуле

$$a_n = \frac{1}{wC_k + 1}, \text{ где } a - \text{ активность катализатора в } n\text{-й}$$

реакции; w – коэффициент дезактивации катализатора, кг катализатора/мг кокса; C_k – концентрация кокса, мг кокса/кг катализатора.

Таблица 7. Значения коэффициента w для катализаторов различных образцов

Превращения	KD-1	KD-2	KD-3
Основные	0,55	0,50	0,22
Олефинов в диолефины	0,30	0,25	0,00
Диолефинов в ароматику	0,09	0,01	0,10
Изомеризация парафинов	0,06	0,05	0,15
Изопарафинов в ароматику	1,90	0,60	0,60
Крекинг n-парафинов	0,18	0,10	0,10

Установлены зависимости между химико-физическими свойствами платиновых катализаторов дегидрирования (табл. 4, 6) и их кинетическими характеристиками (табл. 2, 7). Так, результаты анализа свойств образцов катализаторов коррелируют с их кинетическими свойствами (активность, се-

лективность, устойчивость к образованию кокса), что подтверждает соответствие промышленного и вычислительного экспериментов.

Выводы

1. Проведены экспериментальные анализы на элементный состав и физические свойства платиновых катализаторов дегидрирования (удельная поверхность по БЭТ, порозность, фазовый состав, степень кристалличности, дисперсность металла на поверхности катализатора).
2. Сформированы предпосылки для прогнозирования эксплуатационных свойств Pt-катализаторов дегидрирования на основе их химического состава и структурных характеристик.
3. Полученные результаты используются для компьютерного прогнозирования оптимальных режимов эксплуатации Pt-катализаторов дегидрирования (включая взаимосвязанные этапы: выявление и систематизирование физико-химических закономерностей превращения углеводородов; формализация механизма протекания целевых и побочных реакций; оценка кинетических параметров реакций решением обратной кинетической задачи; учет закономерностей дезактивации катализатора вследствие коксообразования, отравления и старения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Songbo He, Chenglin Sun, Ziwu Bai, Xihai Dai, Bin Wang. Dehydrogenation of long chain paraffins over supported Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalysts: A study of the alumina support effect // Applied Catalysis A: General. – 2009. – № 356. – P. 88–98.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2001. – 625 с.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н. Системный анализ химико-технологических процессов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 96 с.
4. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. – Новосибирск: Наука, 1987. – 537 с.
5. Gokak D.T., Basrug A.G., Rajeswar D., Rao G.S., Krishnamurthy K.R. Lithium promoted Pt–Sn/Al₂O₃ catalysts for dehydrogenation of n-decane: Influence of lithium metal precursors // React. Kinet. Catal. Lett. – 1996. – V. 59. – № 2. – P. 315–323.

Поступила 06.04.2011 г.