

**Таблица 1.** Рассчитанные при помощи модели константы скорости реакций

Группа углеводородов (УВ)	Содержание, % мас.	
	Вакуумный газойль (ВГ)	Смесь ВГ и остатков вторичных процессов (ВГ+остатки)
Насыщенные УВ	73,1	63,2
Ароматические УВ	23,3	29,2
Смолы	3,6	7,6
Соотношение $C_{нас}/C_{АУ+смолы}$	2,72	1,72

пользовано жидкостно-адсорбционное хроматографическое разделение по методике ВНИИ НП [1] (таблица 1).

Так, при вовлечении остатков вторичных процессов в качестве сырья каталитического крекинга значительно возрастает содержание ароматических УВ и смол (29,2 и 7,6 % мас.) что оказывает влияние на выход целевых продуктов и кокса (рисунок 1).

Расчеты с применением математической модели [2] показали, что при вовлечении остатков вторичных процессов значительно увеличивается отбор по коксу (на 2,8 % мас.) и снижается выход целевых продуктов – бензина и газа (на 2,9 и 1,3 % мас.) соответственно. Вместе с тем, возрастает октановое число бензина с 90 п. – для ВГ и 92,4 п. – для ВГ+остатки, вследствие уве-

личения содержания ароматических УВ в его составе (23,3 и 26,4 % мас.)

Таким образом, вовлечение остатков вторичных процессов в качестве сырья каталитического крекинга способствует увеличению содержания кокса на катализаторе, что приводит к снижению его активности и степени конверсии сырья и увеличению выработки тяжелых продуктов (легкого и тяжелого газойлей, шлама). Бензины крекинга при этом характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов при интенсивном протекании реакций dealкилирования ароматических УВ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МД-4620.2018.8

### Список литературы

1. Абрютин Н.Н., Абушаева В.В. Арефьев О.А. и др. *Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темяко, Л.И. Хотынцевой.* – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
2. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Стебенева В.И., Шафран Т.А., Киселева С.В., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В. // *Катализ в промышленности*, 2017. – 17(6). – С.477–486.

## МОНИТОРИНГ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ ЦИКЛАХ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ

К.О. Фефелова, Н.С. Белинская, Е.В. Францина  
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, fks@mail2000.ru*

Дегидрирование парафинов – это основная реакция получения моноолефинов. Направление протекания реакции зависит от параметров, влияющих на термодинамическое равновесие. Кроме целевой реакции протекает ряд побочных реакций, наибольший отрицательный эффект из которых имеют реакции коксообразования и крекинга [1].

Для сравнительного анализа были рассмотрены 5 сырьевых циклов, технологические условия которых представлены в таблице 1.

Анализ сырьевых циклов был проведен по основным показателям – выход олефинов и содержание кокса на поверхности катализатора. Средняя концентрация олефинов в рассмотренных сырьевых циклах возрастает. Это связано

**Таблица 1.** Технологические условия сырьевых циклов работы катализаторов

Период	Длительность, сутки	Катализатор	T, °C	P, МПа	l	Выход олефинов, % мас.	Кокс, % мас.	Вода, л/ч
2008	32	КД-1	472–495	0,2	7/1	8,68	6,41	9,0
2007–2008	243	КД-2	468–487	0,19	7/1	8,71	2,53	9,0
2008–2009	280	КД-3	469–487	0,19	7/1	8,77	0,8	4,0–9,0
2013–2014	384	КД-3	469–487	0,18–0,20	7/1; 7,5/1; 8/1	8,65	0,89	4,0–9,0
2014–2015	432	КД-3	470–489	0,17–0,19	7/1; 6/1	8,82	1,51	4,0–14,0

с работой реактора при пониженном давлении и при более низком мольном соотношении водород/сырье. Снижение мольного соотношения способствует смещению равновесия реакции дегидрирования в сторону образования продуктов. Давление и мольное соотношение имеют одинаковое влияние на показатели процесса дегидрирования. Концентрация кокса на конец цикла работы катализаторов марок КД-1 и КД-2 гораздо больше значений концентраций для циклов работы катализатора КД-3 в трех последних сырьевых циклах. Это связано с режимом подачи деминерализованной воды в реактор (постоянный и повышающийся режимы) и с различными составами катализатора, а именно с различными структурами носителей и содержанием Pt и промоторов (ионы щелочных металлов, меди, хлора и др.). Содержание кокса на поверхности катализатора марки КД-3 возрастает в сырьевых циклах. Так для цикла 2014–2015 гг. характерна наибольшая концентрация кокса – 1,51 % мас., что объяснимо большей длительностью цикла, а также более низким давлением и пониженным мольным соотношением.

Более полное исследование образовавшегося на поверхности катализаторов кокса было проведено при помощи термогравиметрического анализа (ТГА). На полученных в ходе ТГА кривых наблюдаются температурные интервалы,

в пределах которых происходило уменьшение массы образцов катализаторов. Из термограмм было выявлено, что для всех катализаторов характерны пики тепловых эффектов в интервале 440–600 °C. Пик теплового эффекта в этой области свидетельствует о сгорании кокса аморфного типа. Графитообразный кокс практически не образуется на поверхности катализатора, о чем свидетельствует отсутствие теплового пика в области 900–1000 °C.

Количество образовавшегося кокса для исследуемых катализаторов различно. Так на катализаторе КД-1 количество кокса – 7,3 %, КД-2 – 3,21 %, КД-3 – 1,53 %, 3,55 % и 8,01 % для последних трех циклов соответственно. Это связано с различной структурой катализаторов и режимами эксплуатации катализаторов (низкое давление и пониженное мольное соотношение). Различия в результатах объясняются и длительностью сырьевых циклов катализаторов

Из анализа сырьевых циклов работы катализаторов следует, что на процесс образования кокса на поверхности катализаторов влияет непосредственно сама структура катализатора, а также технологические условия их эксплуатации. Следовательно, структура коксогенных структур на поверхности катализаторов будет различна, а именно будет различным соотношение C : H в молекуле кокса.

### Список литературы

1. Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Францина Е.В., Платонов В.В. Повышение ресурса использования сырья на установках получения

олефинов // *Фундаментальные исследования*, 2013. – №8–3. – С.605–609.