

На правах рукописи



Романовский Ростислав Владимирович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МОНООЛЕФИНОВ
C₉–C₁₄ В РЕАКТОРАХ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА**

05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор,

Иванчина Эмилия Дмитриевна

Официальные оппоненты:

Косинцев Виктор Иванович

доктор технических наук, профессор,
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
профессор-консультант кафедры ОХТ

Загоруйко Андрей Николаевич

доктор технических наук, Институт
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
ведущий научный сотрудник группы
комплексных технологических проектов

Ведущая организация:

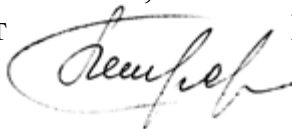
ООО «Научно-исследовательская
организация «Сибур-Томскнефтехим»

Защита состоится «15» мая 2012 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43 , корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Автореферат диссертации разослан «__» апреля 2012 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Одним из значимых и быстро развивающихся каталитических производств в мире сегодня является производство синтетических моющих средств на основе линейных алкилбензолов. Производство является многостадийным, и на разных стадиях используются разные типы катализаторов, так что общая эффективность производства определяется их активностью и стабильностью. Вместе с тем, катализаторы на этапе получения моноолефинов C_9 – C_{14} содержат платину и имеют высокую стоимость, поэтому ресурсоэффективность производства определяющим образом зависит от выбора наиболее эффективного из них. С другой стороны, эффективность производства зависит от состава используемого сырья, технологических условий и степени диффузионных осложнений в неподвижном слое катализатора, поэтому для решения многофакторной задачи прогнозирования работы установок технологической линии производства линейных алкилбензолов необходимо использовать метод математического моделирования.

Ранее на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики была разработана модель производства моноолефинов C_9 – C_{14} , учитывающая реакционную способность компонентов сырья и активность катализаторов¹. Дальнейшие исследования показали, что существует возможность оптимизировать расход промоторов в реакторы, что позволяет продлить срок службы катализатора дегидрирования и повысить селективность катализатора гидрирования.

Кроме того, повышение уровня эксплуатации катализатора возможно путем определения оптимальных параметров регенерации катализаторов при дезактивации коксом. Таким образом, необходимо осуществлять подбор и тестирование наиболее эффективных катализаторов производства моноолефинов, а также поиск и внедрение способов повышения их ресурсоэффективности за счет оптимизации и восстановления каталитической активности.

Исследования, результаты которых приведены в работе, выполнены при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (2010–2011 гг., ГР № 14.740.11.0548-0720), РФФИ (2011 г. ГР № 1-07-98001-р_сибирь_а) по теме «Методы прогнозирования ресурсоэффективности нефтехимических процессов в сложных технологических условиях».

Цель и задачи работы

Цель работы – совершенствование процессов получения моноолефинов C_9 – C_{14} путем тестирования и определения оптимальных режимов эксплуатации катализаторов производства линейных алкилбензолов на основе использования математической модели с учетом физико-химических закономерностей процессов в реакторах с неподвижным слоем катализатора.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выполнить формализацию механизма превращений углеводородов C_9 – C_{14} в реакторе дегидрирования и построить на его основе математическую модель процесса с учетом обратимости коксообразования.

¹ Ивашкина Е.Н. Моделирование процесса получения n-моноолефинов путем дегидрирования высших парафинов C_9 – C_{14} на промышленной установке: Дис. к.т.н. – Томск, 2007.

2. Установить кинетические закономерности превращения углеводородов C_9-C_{14} на платиновых катализаторах дегидрирования решением обратной кинетической задачи по экспериментальным данным.

3. Разработать методику выбора и тестирования катализаторов дегидрирования парафинов C_9-C_{14} и прогнозирования их работы, основанную на установлении взаимосвязи физико-химических характеристик, кинетических параметров и диффузионных осложнений процесса в неподвижном слое катализатора, с использованием экспериментальных данных.

4. Установить технологические режимы работы реактора дегидрирования, при которых обеспечивается равновесие между образованием промежуточных углеродных структур и их гидрированием, и катализатор имеет оптимальную активность, что обеспечивает продление срока его службы.

5. Определить условия поддержания устойчивого равновесия обратимой реакции отравления никельсодержащего катализатора гидрирования диолефинов C_9-C_{14} для обеспечения его максимальной селективности.

6. Определить условия максимально эффективного восстановления активности катализаторов дегидрирования парафинов C_9-C_{14} путем окислительной регенерации активной поверхности.

7. Предложить вариант реконструкции установки получения моноолефинов линией выжига кокса и оксихлорирования для регенерации катализаторов дегидрирования парафинов C_9-C_{14} .

Научная новизна

1. Впервые определены кинетические параметры превращения углеводородов C_9-C_{14} в процессе дегидрирования на платиновых катализаторах и установлена их взаимосвязь с химическим составом (содержанием ионов щелочных металлов, платины, олова, меди), фазовым составом и характеристиками носителя (удельная поверхность, пористая структура) и диффузионными осложнениями в неподвижном слое катализатора. Установлено, что при повышении содержания ионов Na^+ и K^+ снижается интенсивность образования кокса, в результате чего срок службы катализатора продлевается на 25–30%. Переход от Al_2O_3 к носителю кордиеритного типа снижает в 5,5 раз значение константы скорости образования коксогенных структур из диенов и повышает константу скорости образования коксогенных структур из ароматических углеводородов в 1,5 раза.

2. Установлено, что при оптимальной температуре в реакторе дегидрирования достигается равновесие между образованием и гидрированием промежуточных коксогенных структур, в результате чего отложение углеродистых соединений на поверхности катализатора снижается на 25–30%. Промышленный эксперимент по подаче серосодержащего соединения на установке гидрирования диолефинов показал, что обратимое отравление никельсодержащего катализатора позволяет повысить его селективность и обеспечивает прирост выхода моноолефинов на 5–7%. При повышении температуры процесса на 20 °C оптимальный расход диметилдисульфида в реактор необходимо увеличить в 1,4–1,6 раза, в зависимости от состава сырья, при прочих равных условиях.

3. Установлены физико-химические закономерности протекания процессов восстановления активности катализаторов дегидрирования парафинов C_9-C_{14} после дезактивации коксом при последовательном проведении стадий выжига кокса, окислительного хлорирования и сульфидирования катализатора, что обеспечило

возможность продления срока его службы. При этом показана необходимость реконструкции реакторного блока линией выжига кокса и оксихлорирования, что обеспечит прирост ресурсоэффективности катализатора дегидрирования на 30–40% с заданной производительностью по целевому продукту.

Практическая ценность

1. Методика выбора и тестирования катализаторов дегидрирования внедрена в компьютерную моделирующую систему производства линейных алкилбензолов (свидетельство о государственной регистрации №2010616250). Рассчитаны варианты проведения процесса дегидрирования на различных катализаторах, проведен сравнительный анализ их эффективности. Компьютерная моделирующая система внедрена на производстве линейных алкилбензолов ООО «КИНЕФ», г. Кириши. Показано, что выбор наиболее эффективного из имеющихся катализаторов с учетом текущего состава сырья и условий процесса позволяет обеспечить наибольший выход товарного продукта в сырьевом цикле при наименьших затратах. Кроме того, показано, что при ведении процесса дегидрирования в условиях оптимальной активности катализатора дегидрирования продолжительность сырьевого цикла можно увеличить дополнительно на 25–30%.

2. На основе термодинамических расчетов и промышленного эксперимента по дифференцированной подаче сернистого соединения в реактор гидрирования побочных продуктов производства линейных алкилбензолов создана методика количественного расчета оптимального режима обратимого отравления никельсодержащего катализатора гидрирования диолефинов C_9 – C_{14} серосодержащим соединением (свидетельство о государственной регистрации №2010617380). Экспериментально подтверждено, что методика позволяет повысить селективность катализатора гидрирования, обуславливая повышение выхода целевого продукта при одновременном снижении выхода побочного продукта.

3. На базе математических моделей регенерации платиновых катализаторов и производства линейных алкилбензолов выполнено сравнение двух различных подходов к регенерации катализаторов дегидрирования парафинов C_9 – C_{14} . На основе результатов экспериментальных пробегов регенерированных катализаторов в промышленных условиях, а также анализа образцов регенерированных катализаторов, получены рекомендации по оптимальному режиму восстановления активности катализаторов. Рекомендации согласованы с руководством завода по производству линейных алкилбензолов ООО «КИНЕФ», г. Кириши. Предложена схема реконструкции действующего узла дегидрирования парафинов C_9 – C_{14} , обеспечивающая возможность восстанавливать активность катализаторов дегидрирования на установке. Проведение регенерации по оптимальной методике увеличивает ресурс регенерированного катализатора, а реконструкция узла дегидрирования сокращает затраты на внутризаводскую логистику и позволяет избежать простоя установки получения моноолефинов и установки каталитического риформинга.

На защиту выносятся:

1) уточненная формализованная схема превращений углеводородов в реакторе дегидрирования парафинов C_9 – C_{14} с учетом обратимости реакций коксообразования на поверхности катализатора;

2) кинетические параметры превращений углеводородов в реакторе дегидрирования парафинов C_9 – C_{14} полученные решением обратной кинетической

задачи и сопоставленные с физико-химическими характеристиками катализаторов и диффузионными осложнениями процесса в неподвижном слое катализатора;

3) методика выбора и тестирования катализаторов дегидрирования парафинов C_9-C_{14} и прогнозирования их работы, основанный на взаимосвязи физико-химических характеристик, кинетических параметров и диффузионных осложнений процесса в неподвижном слое катализатора;

4) установленные условия, необходимые для поддержания устойчивого равновесия реакций коксообразования и гидрирования коксогенных структур, обеспечивающие продление срока службы катализатора дегидрирования при работе на оптимальной активности;

5) установленные условия, необходимые для поддержания устойчивого равновесия реакций обратимого отравления никельсодержащего катализатора гидрирования диолефинов C_9-C_{14} для обеспечения его максимальной селективности;

6) физико-химические закономерности восстановления активности катализаторов процесса дегидрирования парафинов C_9-C_{14} , полученные путем анализа режимов восстановления их активности, и схема реконструкции установки линией регенерации катализатора, позволяющая повысить срок службы катализаторов;

7) технологические рекомендации по повышению эффективности эксплуатации катализаторов получения моноолефинов: программно-реализованный алгоритм расчета режима работы реактора дегидрирования, соответствующего гидрированию промежуточных коксогенных структур на поверхности катализатора в условиях процесса и продлению срока службы катализатора; программно-реализованная методика расчета оптимального расхода отравляющего серосодержащего соединения в реактор гидрирования диолефинов C_9-C_{14} , позволяющая повысить селективность никельсодержащего катализатора и обеспечить увеличение выхода целевого продукта.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008), V Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2008), X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2009), VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2009), XV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2009), 9-м и 10-м Петербургских международных форумах ТЭК (Санкт-Петербург, 2009 и 2010), II Международной научно-практической конференции молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений» (Томск, 2010), XI и XII Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2010 и 2011), XV Международном симпозиуме им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири, «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2011), I Российском нефтяном конгрессе (Москва, 2011), Российском конгрессе по катализу

«РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011), 6-м Международном форуме по стратегическим технологиям IFOST-2011 (Китай, Харбин, 2011).

Получены 5 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Публикации.

Основные результаты диссертационного исследования представлены в 41 работе, включая 11 статей в журналах из списка ВАК.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, приложения и списка использованной литературы из 135 наименований. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 85 рисунков, 37 таблиц.

Содержание работы

Во введении представлено обоснование актуальности выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна полученных в ходе исследования результатов и их практическая значимость, указаны защищаемые автором положения.

Первая глава посвящена анализу современного состояния процессов получения моноолефинов, используемых в России и за рубежом. Особое внимание уделено применяемым катализаторам, их химическому и фазовому составу, активности, селективности и стабильности. Рассмотрены способы восстановления активности катализаторов гидрогенизационных и дегидрогенизационных процессов в нефтепереработке. Отражены современные достижения в области обратимого отравления катализаторов нефтепереработки с целью повышения их селективности.

Показано, что, несмотря на наличие возможности повысить ресурсоэффективность промышленных процессов нефтепереработки и нефтехимии путем применения методов математического моделирования, примеры успешного применения этих методов для выбора и тестирования катализаторов дегидрирования парафинов C_9 – C_{14} и для расчета оптимальных режимов поддержания высокой селективности катализаторов гидрирования отсутствуют. Кроме того, показано, что активность отработанных платиновых катализаторов дегидрирования возможна и требует дополнительных разработок.

Вторая глава посвящена исследованию физико-химических свойств платиновых катализаторов дегидрирования в их связи с кинетическими характеристиками процесса дегидрирования парафинов C_9 – C_{14} .

Приведены результаты лабораторного определения физико-химических свойств катализаторов дегидрирования трех марок, отличающихся содержанием платины (КД-1 – 1,06 мас. %, КД-2 – 0,99 мас. %, КД-3 – 0,92 мас. %, табл. 1, 2), в дальнейшем использованные для сопоставления катализаторов по кинетическим и эксплуатационным характеристикам. Установлено, что носитель катализаторов КД-2 и КД-3 представляет собой кордиерит с нанесением α - Al_2O_3 , тогда как носитель катализатора КД-1 – γ - Al_2O_3 . В ряду катализаторов КД-1–КД-3 сильно изменяются величины удельной поверхности и порометрические характеристики, что оказывает существенное влияние на гидродинамику неподвижного слоя. Диаметр гранул всех образцов составляет 2 мм.

Таблица 1

Физико-химические характеристики гранулированных катализаторов дегидрирования различных марок

Характеристики образцов	КД-1	КД-2	КД-3
Фазы	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, MgSiO_3 , SiO_2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, MgSiO_3 , SiO_2
Удельная поверхность (по БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$	140	37	40
Средний объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,640	0,151	0,110
Размер пор, $\text{\AA}$	183	164	110
Содержание элементов, мас. %			
Pt^0 , Pt^σ	1,06	0,99	0,92
Sn^0 , Sn^{2+} , Sn^{4+}	0,57	0,42	0,50
Na^+ , K^+	0,22	0,15	0,91
Cu^{2+}	0,33	0,09	0,11
Al^{3+}	46,91	43,69	44,43
O^{2-}	46,61	48,50	44,11
C	4,11	5,46	7,45
Cl^-	0,16	0,74	1,55
Σ	99,97	100,04	99,98

Результаты анализа количественного элементного состава катализаторов дегидрирования показали, что все они содержат платину, нанесенную с промоторами на носитель. Массовые доли промоторов и основного активного компонента – платины – изменяются. Промышленным экспериментом подтверждено, что при сохранении заданного выхода целевого продукта (моноолефинов) в ряду катализаторов от КД-1 к КД-3 повышается стабильность катализатора, т.е. смягчается температурный профиль ведения процесса в сырьевом цикле и увеличивается ресурс катализатора (табл. 2).

Таблица 2

Эксплуатационные характеристики исследуемых платиновых катализаторов дегидрирования

Характеристики образцов	КД-1	КД-2	КД-3
Активность, кг продукта/ кг катализатора·час	5,34	2,14	2,17
Удельная каталитическая активность, $\text{моль}/\text{м}^2\cdot\text{с}\cdot 10^8$	4,42	6,78	6,45
Селективность, %	65–70	71–75	75–80
Средний срок службы, сут.	130–175	150–240	260–330
Температура в реакторе, °С	470–495	469–487	467–484
Содержание кокса в конце сырьевого цикла, мас. %	6–8	3–4	1-2

Для установления соответствия между составами и структурными характеристиками катализаторов и кинетическими параметрами процессов на их поверхности использована математическая модель процесса дегидрирования парафинов $\text{C}_9\text{--C}_{14}$. На основе термодинамического анализа превращений, которые могут протекать в реакторе дегидрирования, а также результатов определения физико-химических свойств катализаторов, составлен формализованный механизм превращений. Набор брутто-реакций процесса дегидрирования приведен в табл. 3.

Таблица 3

Брутто-реакции процесса дегидрирования парафинов $\text{C}_9\text{--C}_{14}$

Тип реакции	Уравнение реакции
Дегидрирование н-парафинов до н-моноолефинов	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2$

Дегидрирование н-моноолефинов до диолефинов	$C_n H_{2n} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} C_n H_{2n-2} + H_2$
Коксообразование из диолефинов	$C_n H_{2n-2} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} K$
Дегидроциклизация диолефинов	$C_n H_{2n-2} \xrightarrow{k_4} C_6 H_5 - C_{n-6} H_{2n-9} + H_2$
Изомеризация парафинов	$C_n H_{2n+2} \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} i - C_n H_{2n+2}$
Дегидроциклизация изопарафинов	$i - C_n H_{2n+2} \xrightarrow{k_6} C_6 H_5 - C_{n-6} H_{2n-9} + 3H_2$
Коксообразование из аренов	$C_6 H_5 - C_{n-6} H_{2n-9} \xrightleftharpoons[k_{-7}]{k_7} K$
Крекинг парафинов	$C_n H_{2n+2} + H_2 \xrightarrow{k_8} C_{n-m} H_{2(n-m)+2} + C_m H_{2m+2}$

В соответствии с формализованным механизмом поставлена и решена обратная кинетическая задача. При ее решении использованы данные многолетней промышленной эксплуатации катализаторов. Результатом стала база данных по катализаторам дегидрирования, позволяющая определять кинетические параметры на их активной поверхности в заданных технологических условиях. Пример набора констант скоростей превращений в реакторе дегидрирования приведен в табл. 4.

Таблица 4

Кинетические константы превращений в реакторе дегидрирования, с⁻¹ (480 °С, 0,2 МПа)

Реакция превращения	Углеводород	КД-1	КД-2	КД-3
парафинов в моноолефины	C ₉	0,556	0,303	0,309
	C ₁₀	1,002	0,545	0,557
	C ₁₁	1,390	0,756	0,773
	C ₁₂	1,836	0,999	1,021
	C ₁₃	2,226	1,211	1,237
	C ₁₄	2,782	1,514	1,547
моноолефинов в диолефины	C ₉	0,475	0,320	0,344
	C ₁₀	0,855	0,576	0,620
	C ₁₁	1,187	0,799	0,861
	C ₁₂	1,567	1,055	1,136
	C ₁₃	1,900	1,279	1,378
	C ₁₄	2,375	1,599	1,722
диолефинов в кокс	C ₉₋₁₄	1,102·10 ⁻³	2,009·10 ⁻⁴	2,036·10 ⁻⁴
изомеризация парафинов	C ₉₋₁₄	3,270·10 ⁻⁴	3,351·10 ⁻⁴	3,598·10 ⁻⁴
ароматизация парафинов	C ₉₋₁₄	0,404	0,851	0,934
ароматических соединений в кокс	C ₉₋₁₄	1,344·10 ⁻⁴	2,049·10 ⁻⁴	2,201·10 ⁻⁴
ароматизация диолефинов	C ₉₋₁₄	2,112·10 ⁻³	2,072·10 ⁻³	2,042·10 ⁻³

Установлено, что:

– скорость основных реакций дегидрирования падает при переходе от катализатора КД-1 к катализаторам КД-2 и КД-3 со снижением содержания платины как главного активного компонента и уменьшением удельной поверхности и размера пор.

– при переходе от КД-2 к КД-3 удельная поверхность и размеры пор изменяются слабо, но с другой стороны – мольное соотношение Sn:Pt повышается от 0,70 до 0,89, а также увеличивается доля ионов щелочных металлов Na⁺ и K⁺. Основная роль олова состоит в повышении дисперсности платины и возрастании

доли кокса, отлагающегося на носителе, а не на металлических центрах Pt. Основная роль щелочных металлов – частичное подавление образования кокса.

– повышение содержания ионов Na^+ и K^+ в качестве промоторов позволяет обеспечивать увеличение на 15% ресурса катализатора дегидрирования за счет конверсии промежуточных продуктов коксования при одновременном снижении содержания Pt без потери производительности катализатора по целевому продукту. При этом константы скоростей коксообразования из диолефиновых и ароматических углеводородов от КД-1 к КД-3 падают в 5,5 раз и увеличиваются в 1,5 раза соответственно. Итоговое содержание кокса на поверхности КД-1 составляет до 7,5 мас. %, а на катализаторах КД-2 и КД-3 – 3,2 мас. % и 1,5 мас. % соответственно, что также коррелирует с общими объемами пор.

– ослабление интенсивности коксообразования поддерживается снижением массовой доли добавки меди, усиливающей дегидрирующие свойства платины.

Результаты прогнозных расчетов продолжительности сырьевых циклов и температурных профилей получения моноолефинов в условиях моделирования работы установки с одинаковым составом сырья на разных катализаторах приведены на рис. 1 и подтверждают повышение стабильности катализаторов в результате увеличения массовой доли щелочных металлов и снижения концентрации меди.

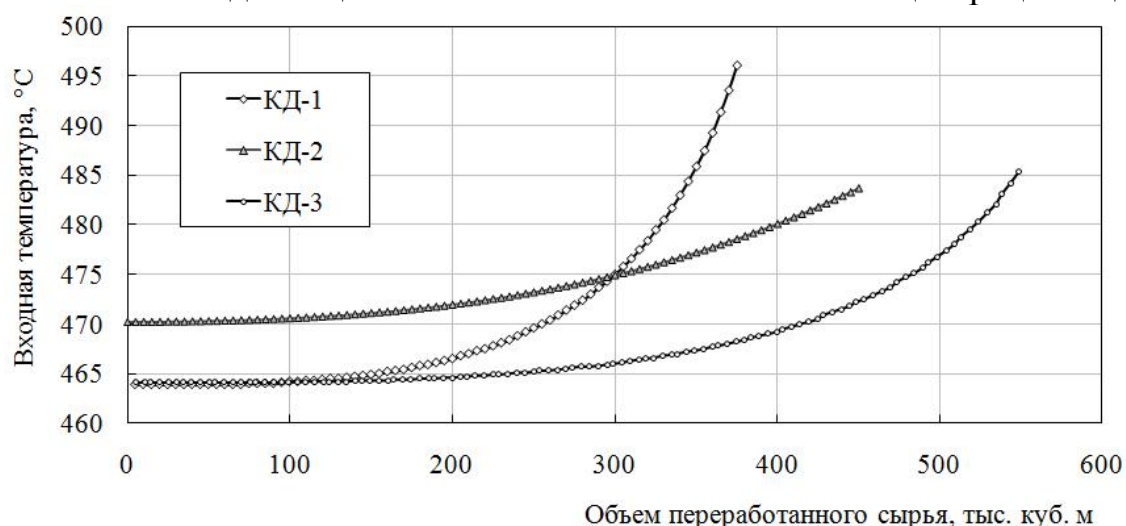


Рис. 1. Скорости подъема температур на различных катализаторах дегидрирования

Внутридиффузионные осложнения в неподвижном слое катализатора зависят от его структурных (линейный размер гранулы катализатора и средний размер пор) и кинетических (константы скорости) характеристик и определяются по отношению констант скоростей превращений к соответствующим коэффициентам диффузии.

С использованием данных о кинетических и физико-химических свойствах катализаторов были определены степени использования их внутренней поверхности для всех трех марок катализаторов и установлены макрокинетические области протекания реакций. Для того были рассчитаны модули Тиле и факторы эффективности использования зерна катализатора для всех превращений (табл. 5).

Таблица 5

Факторы эффективности использования зерна катализаторов дегидрирования КД-1–3 по компоненту C_{11} при объеме пропущенного сырья 200 тыс. м^3

Превращение	Фактор эффективности η , мас. %		
	КД-1	КД-2	КД-3

Дегидрирование парафинов	38,6	47,1	39,9
Дегидрирование олефинов	41,3	46,2	38,3
Коксообразование из диолефинов	99,8	100,0	99,9
Изомеризация парафинов	99,9	99,9	99,9
Дегидроциклизация изопарафинов	60,8	45,0	36,9
Коксообразование из ароматических УВ	100,0	99,9	99,9
Крекинг парафинов	100,0	100,0	100,0
Дегидроциклизация диолефинов	99,6	99,5	99,3

В результате падения константы скорости по основной реакции при переходе от КД-1 к КД-2 фактор эффективности использования зерна катализатора возрастает, несмотря на уменьшение среднего размера пор. При переходе к КД-3 несущественно изменяется константа скорости основной реакции, а средний размер пор снижается в 1,5 раза, благодаря чему фактор эффективности падает. Аналогичные зависимости прослеживаются для остальных компонентов реакционной смеси и изменяются со снижением активности катализатора в ходе сырьевого цикла.

Полученные результаты позволяют решать проблему выбора катализаторов получения моноолефинов на более глубоком уровне, чем до нынешнего момента. Влияние промотирующих добавок согласуются с современными исследованиями в этой области. Корреляция физико-химических свойств катализаторов с их эксплуатационными характеристиками и, главное, с параметрами математической модели процесса дегидрирования дает возможность оценить, какой из имеющихся катализаторов позволит получить заданный выход целевого продукта и обеспечит наибольший ресурс в конкретных условиях, и в частности – при текущем составе сырья.

Третья глава посвящена оптимизации активности катализаторов получения моноолефинов C_9-C_{14} в течение сырьевого цикла. В главе рассмотрен как реактор дегидрирования парафинов, так и реактор гидрирования диолефинов, побочного продукта дегидрирования. В первую очередь описано создание и программная реализация алгоритма расчета режима реактора дегидрирования, который характеризуется равновесием между образованием и гидрированием промежуточных углеродных структур на поверхности катализатора, что соответствует его оптимальной активности. Как логическое продолжение описана разработка методики определения оптимального расхода сернистого соединения в реактор гидрирования диолефинов C_9-C_{14} с целью повышения селективности никельсодержащего катализатора по основному продукту – моноолефинам.

Благодаря тому, что скорость дегидрирования парафинов C_9-C_{14} при различных температурах процесса является разной, заданный уровень выхода целевого продукта – моноолефинов – можно получить при разных температурах. Этот факт позволяет поставить задачу поиска оптимального режима, в котором при сохранении заданного выхода целевого продукта можно снижать температуру и, как следствие, содержание коксогенных структур на катализаторе дегидрирования.

Алгоритм расчета оптимального режима основан на том, чтобы при учете состава сырья на каждую конкретную дату определять температуру проведения процесса, соответствующую минимальной интенсивности коксообразования. Таким образом, зауглероживание активных центров платины замедляется, и катализатор

сохраняет свою активность дольше. На рис. 2 приведен пример эксплуатации катализатора в обычном режиме и в оптимальном (по расчету на модели).

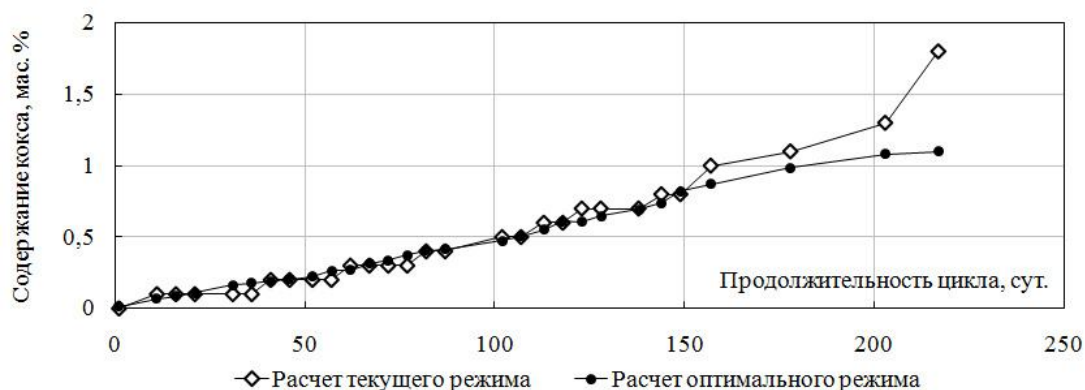


Рис. 2. Сравнение интенсивностей коксообразования на катализаторе КД-2 в текущем режиме и в оптимальном

Рис. 2 показывает, что при поддержании оптимальной активности катализатора дегидрирования срок его службы можно продлить приibl. на 30% от изначального.

Гидрирование диолефинов – неотъемлемая часть технологии получения линейных алкилбензолов. Созданная нестационарная математическая модель стала основой для разработки рекомендаций по оптимизации режима осернения никельсодержащего катализатора гидрирования.

Показано (рис. 3), что неизменная подача соединений серы в реактор гидрирования приводит к ухудшению свойств катализатора, увеличению выхода побочных продуктов и последующему ухудшению качества товарного продукта. В результате теряется до 5% олефинов от потенциала (0,5 мас. % при заданном выходе 9%), что оказывает соответственное влияние на итоговое количество товарного продукта.



Рис. 3. Эффективность реактора гидрирования при постоянной подаче серосодержащего соединения

В феврале 2011 г. на действующей установке гидрирования диолефинов завода «ЛАБ-ЛАБС» ООО «КИНЕФ» проведен промышленный эксперимент по дифференцированной подаче серы в реактор гидрирования с контролем расхода диметилдисульфида в реактор, выхода серы в газовой и жидкой фазе продукта и выхода основного (моноолефины) и побочного (диолефины) продукта. Результаты эксперимента в совокупности с оценкой термодинамики осернения и расчетом равновесия обратимого отравления никельсодержащего катализатора гидрирования

подтвердили необходимость учитывать нестационарность процесса и позволили получить зависимость оптимального количества диметилдисульфида для осернения от технологических условий процесса и состава перерабатываемого сырья:

$$x(\text{ДМДС}) = \frac{1}{2} \cdot l \cdot \omega(\text{ДО}) \cdot K(T) \cdot 10^6,$$

где $x(\text{ДМДС})$ – мольная доля диметилдисульфида в сырьевом потоке углеводородов; l – мольное соотношение водород/диолефины; $\omega(\text{ДО})$ – массовая доля диолефинов в сырье; $K(T)$ – константа равновесия реакции $\text{NiS} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + \text{Ni}$. Таким образом, критерием оптимального содержания диметилдисульфида в потоке жидкого углеводородного сырья является возможность достижения равновесия в гетерогенной системе $\{\text{Ni}, \text{NiS}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}\}$.

Решение задачи определения оптимального расхода диметилдисульфида позволяет решить две связанные друг с другом проблемы производства моноолефинов: с одной стороны, конверсия побочных диолефинов в моноолефины обуславливает увеличение выхода целевого продукта – линейного алкилбензола; с другой стороны, снижение количества диолефинов положительно влияет на качество выпускаемого линейного алкилбензола, что повышает стоимость товарного продукта.

Таким образом, построена расчетная методика определения оптимального расхода диметилдисульфида в реактор гидрирования в зависимости от технологических условий процесса и состава перерабатываемого сырья, табл. 6, рис. 4, 5.

Таблица 6

Варианты состава сырья процесса гидрирования

Компонент	Содержание, %. мас.		
	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Парафины	88,64	88,33	87,57
Олефины	9,49	8,69	9,47
Диолефины	0,31	0,30	0,39
Изопарафины	1,04	1,94	1,69
Изонепредельные углеводороды	0,13	0,21	0,21
Ароматические углеводороды	0,39	0,54	0,68

Расчеты на модели показали, что при повышении температуры и мольного соотношения водород/алкадиены, расход диметилдисульфида в реактор гидрирования необходимо увеличивать, это позволяет повысить выход целевого продукта на 3–5% и снизить концентрацию побочных продуктов, т.е. получать линейный алкилбензол более высокого качества и, соответственно, более высокой цены.

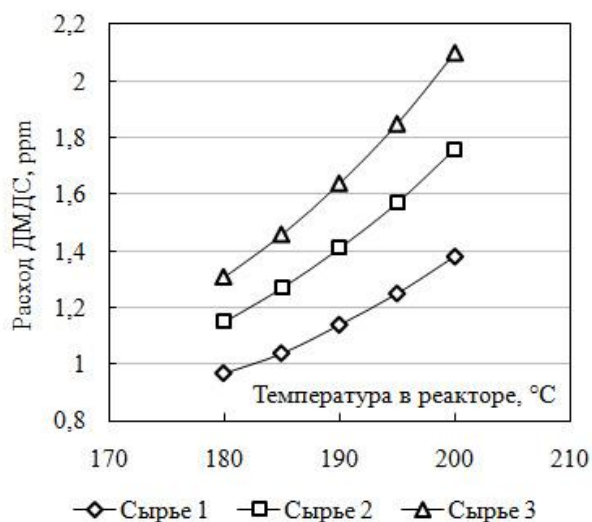


Рис. 4. Зависимость оптимальной концентрации серы в реакторе гидрирования от температуры процесса и состава сырья

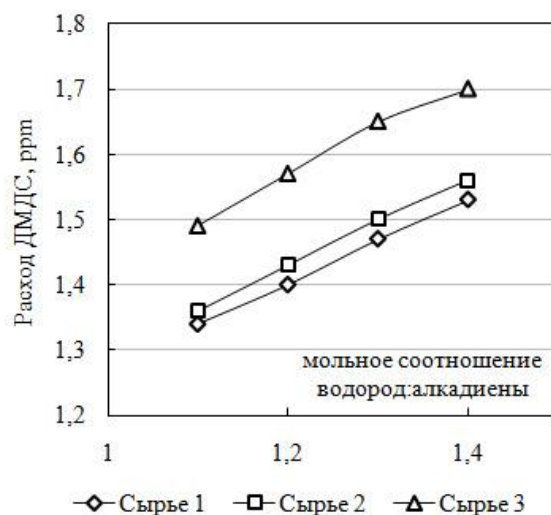


Рис. 5. Зависимость оптимальной концентрации серы в реакторе гидрирования от мольного соотношения водорода/диолефины и состава сырья

Для практической реализации разработанной методики необходимо оснастить реакторный блок гидрирования дополнительными аппаратами (рис.6).

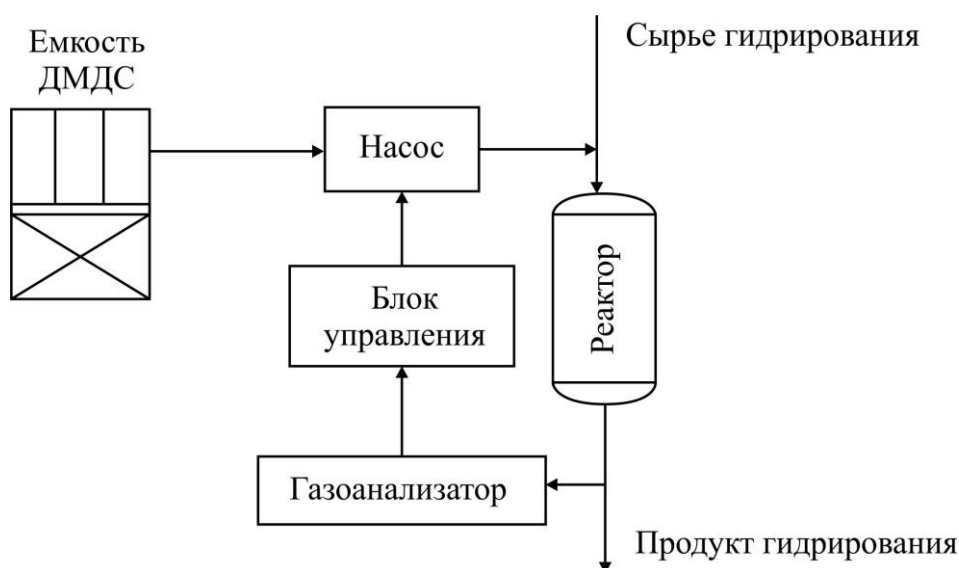


Рис. 6. Система автоматического регулирования расхода диметилдисульфида в реактор гидрирования

В четвертой главе рассмотрены варианты продления срока службы платиновых катализаторов дегидрирования парафинов C_9 – C_{14} путем их регенерации после отработки.

Проведен анализ регенерации двух катализаторов – КД-1 и КД-2. Дополнительный ресурс катализатора первого типа после проведения регенерации составил 50 суток при нормальных режимных параметрах (выход олефинов на уровне 9 мас. %, температура 470°C–495°C); КД-2 после регенерации отработал менее недели, причем нормальные режимные параметры обеспечить не удалось. Как показано во второй главе, катализаторы КД-1 и КД-2 принадлежат к одному семейству и, следовательно, результаты их регенерации не должны существенно

различаться. Вместе с тем, условия регенерации этих катализаторов неодинаковы (табл. 7).

Таблица 7

Программы регенерации катализаторов КД-1 и КД-2

Этап регенерации	Наличие в программе регенерации	
	КД-1	КД-2
Удаление кокса (высокотемпературный выжиг)	да	да
Повторное диспергирование платины (оксихлорирование)	да	нет
Стабилизация активных центров (сульфидирование)	да	да

Результаты термогравиметрического анализа образцов отработанного катализатора КД-2 и регенерированного катализатора КД-2, прошедшего неделю эксплуатации в реакторе, приведены на рис. 7–8.

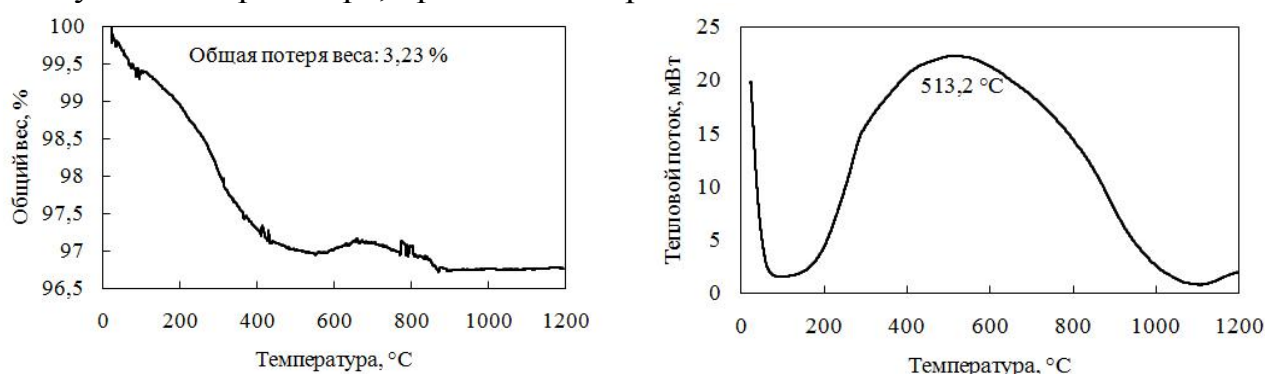


Рис. 7. Зависимость массы и теплового потока при термогравиметрическом анализе образца отработанного катализатора КД-2 температуры

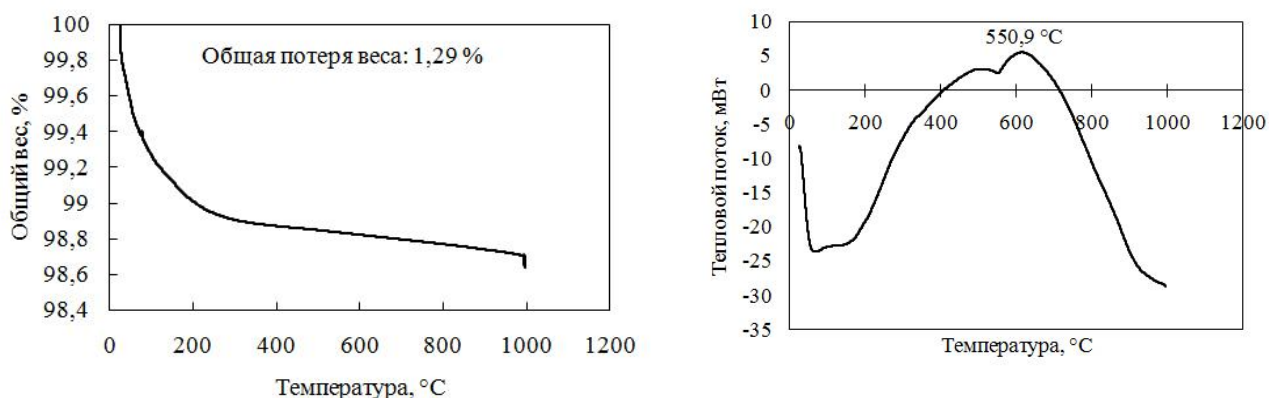


Рис. 8. Зависимость массы и теплового потока при термогравиметрическом анализе образца катализатора КД-2 после регенерации и пробега в реакторе от температуры

Показано, что в обоих случаях на поверхности отработанного катализатора содержится существенное для процесса дегидрирования содержание аморфного кокса (более 3 мас. % на поверхности отработанного катализатора и более 1 мас. % – на поверхности катализатора после регенерации и пробега). Однако, как показано на рис. 9, свежий регенерированный катализатор практически не содержит кокс. Об этом говорит интервал максимума теплового потока при высокотемпературном окислении: в случае отработанных катализаторов пику соответствуют температуры 500–550 °C, что указывает на аморфный кокс, а регенерированный катализатор

характеризуется пиком при 290 °С (наиболее вероятно, что такое положение экстремума связано с испарением адсорбированных углеводородов и влаги). Необходимо отметить, что процедуры выжига кокса с поверхности катализаторов КД-1 и КД-2 не имеют существенных различий.

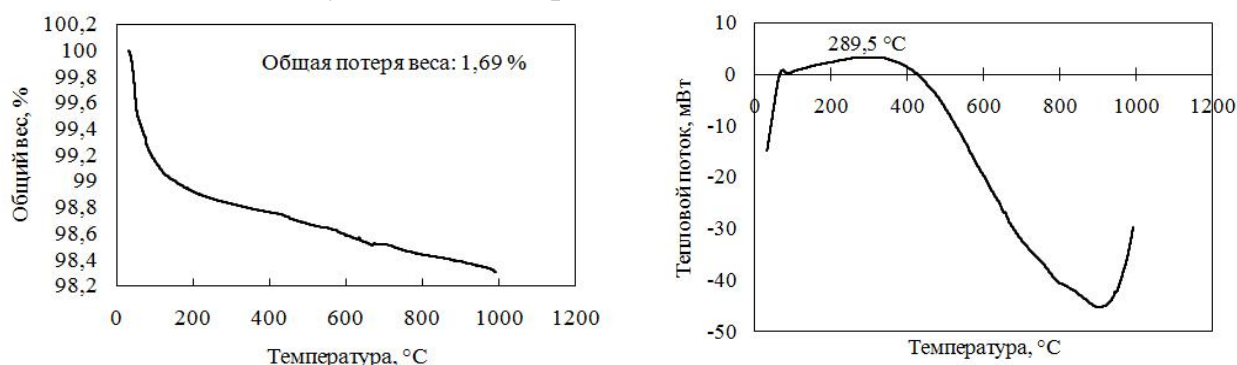


Рис. 9. Зависимость массы и теплового потока при термогравиметрическом анализе образца регенерированного катализатора КД-2 после регенерации и пробега в реакторе от температуры

Таким образом, исключена вероятность, что восстановление активности катализатора оказалось безрезультативным из-за неправильного проведения выжига кокса. Следовательно, для восстановления активности платиновых катализаторов дегидрирования парафинов C_9-C_{14} ключевое значение имеет операция оксихлорирования, в ходе которой происходит повторное диспергирование платины на поверхности, т.е. формирование наноразмерной структуры поверхности с увеличением числа энергетически оптимальных (по А.А. Баландину) центров катализа целевых реакций.

Математическая модель процесса оксихлорирования, базовым положением которой является равновесие реакции превращения хлороводорода в хлор, позволяет рассчитывать оптимальную конверсию этой реакции. Для ее обеспечения необходима отдельная технологическая линия регенерации катализатора. Так как проведение регенерации невозможно на мощностях установки по получению олефинов, с этой целью приходится задействовать цех риформинга. Однако данный вариант предполагает остановку работы риформинга на срок до недели, что ведет к существенной потере доходов от продажи товарного продукта. Поэтому предлагается вариант реконструкции установки получения олефинов с добавлением контура регенерации катализатора.

Текущее оформление блока дегидрирования включает два реактора, один из которых (Р-1) находится в эксплуатации. Второй реактор (Р-2) предлагается использовать в контуре регенерации (рис. 10). Для этого необходимо дополнительно установить следующие агрегаты: компрессор для обеспечения циркуляции газа в системе, печь нагрева газа для регенерации, теплообменное оборудование, сепараторы, а также адсорбер для снижения влажности газов регенерации и очистки от соединений серы и хлора. Кроме того, отдельно необходимо обеспечить подвод хлористого соединения для оксихлорирования с помощью насосного оборудования.

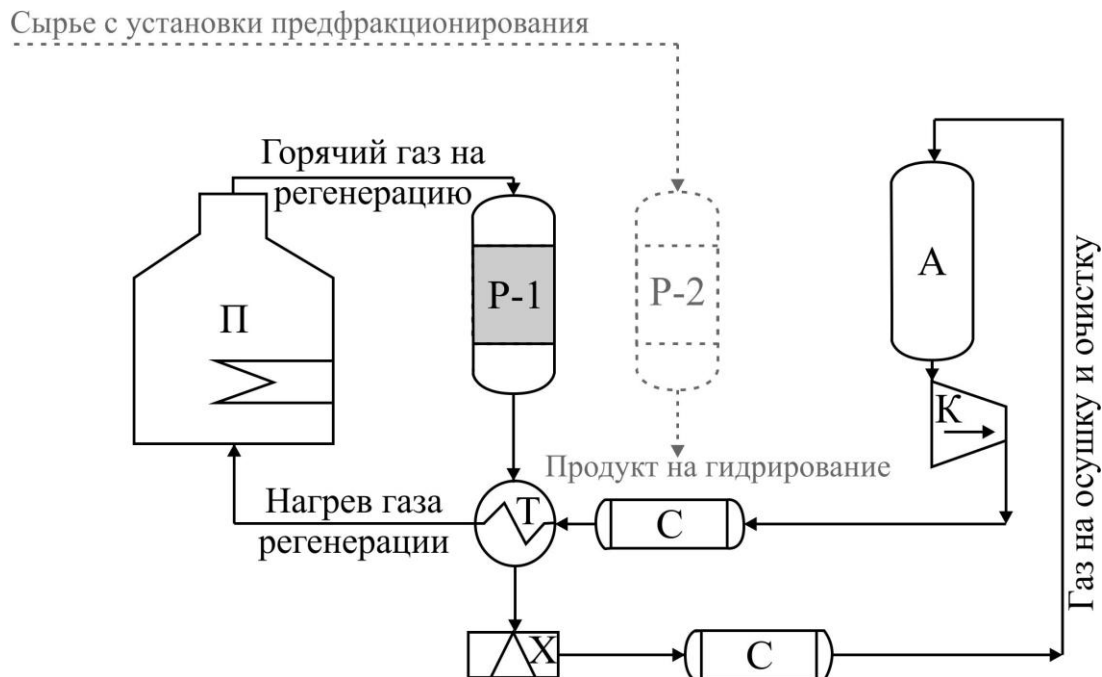


Рис. 10. Контур регенерации катализатора дегидрирования: П – печь, P-1 – реактор для регенерации, P-2 – реактор для дегидрирования; Т – теплообменник, Х – холодильник, С – сепараторы, К – компрессор, А – адсорбер

Каждые сутки работы установки риформинга приносят доход от продажи товарного продукта в объеме около 30 млн. руб.

Повышение ресурса катализатора дегидрирования позволяет использовать его в течение 30–35 % от размера сырьевого цикла на свежем катализаторе. Ежедневно установка производства ЛАБ выпускает 180 т. ЛАБ со стоимостью более 40 тыс. руб./т. Таким образом, регенерация катализатора позволит с одной и той же загрузкой получать на (прибл.) 720 млн. руб. больше доходов.

В **заключении** подведены основные итоги выполненных исследований и обобщены теоретические следствия.

ВЫВОДЫ

1. Установленные кинетические закономерности превращения углеводородов C_9 – C_{14} в процессе дегидрирования парафинов являются основой для выбора и тестирования платиносодержащих катализаторов различных типов и коррелируют с их элементным и фазовым составом, что позволяет прогнозировать активность, селективность и стабильность катализаторов при различных составах сырья и технологических условиях.

2. Кинетические параметры реакций дегидрирования, дегидроциклизации, изомеризации, крекинга и коксообразования, определенные решением обратной кинетической задачи с учетом химического состава катализаторов, их структурных характеристик и степени диффузионных осложнений в неподвижном слое катализатора, обеспечивают высокую адекватность математической модели процесса (погрешность расчета по целевому компоненту – моноолефинам – и побочному – диолефинам – не превышает 0,2 %). Установлено, что при повышении содержания ионов Na^+ и K^+ снижается интенсивность образования кокса, в результате чего срок службы катализатора продлевается на 25–30%. Переход от Al_2O_3 к носителю кордиеритного типа снижает в 5,5 раз значение константы

скорости образования коксогенных структур из диенов и повышает константу скорости образования коксогенных структур из ароматических углеводородов в 1,5 раза. Энергии активации реакций образования коксогенных структур при переходе от катализатора КД-1 к катализатору КД-3 повышаются на 10 %.

3. Наличие диффузионных осложнений в неподвижном слое платиносодержащего катализатора подтверждается значениями модулей Тиле и факторов эффективности. При этом реакции дегидрирования парафинов и олефинов, а также реакции дегидроциклизации изопарафинов, протекают в переходной области, и их скорости определены как наблюдаемые параметры. Реакции гидрокрекинга, изомеризации алканов и дегидроциклизации алкадиенов протекают в кинетической области.

4. Обеспечение оптимального температурного режима в реакторе дегидрирования, необходимого для поддержания равновесия реакций коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения, позволяет усовершенствовать процесс дегидрирования парафинов C_9-C_{14} путем продления срока службы катализатора на 25–30%.

5. Внедрение рекомендаций по изменению расхода диметилдисульфида в реактор гидрирования, определенного согласно предложенной методике количественного расчета оптимального режима осернения никельсодержащего катализатора, позволяет усовершенствовать процесс гидрирования диолефинов путем повышения выхода целевого продукта на 5–7%.

6. Восстановление активной поверхности платиносодержащих катализаторов дегидрирования парафинов C_9-C_{14} в процессе регенерации происходит в условиях оптимальной конверсии превращения хлороводорода в хлор при окислительном хлорировании.

7. Реконструкция реакторного блока дегидрирования парафинов C_9-C_{14} с добавлением схемы регенерации отработанного катализатора дегидрирования позволит восстанавливать активность катализатора дегидрирования парафинов C_9-C_{14} , продлевая срок их службы на 30–40 %. При этом дополнительная выработка линейных алкилбензолов – 9000–14500 т.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Романовский Р.В., Францина Е.В., Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Единый критерий эффективности Pt катализаторов дегидрирования высших n парафинов // Катализ в промышленности – 2010. – №4. – с. 55–61.

2. Romanovskiy R.V., Frantsina E.V., Youriev E.M., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V. An Integrated Criterion of Efficiency for Pt Catalysts in the Dehydrogenation of Higher n-Paraffins // Catalysis in Industry. – 2010. – V.2 – N. 4. – p. 360–367.

3. Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Францина Е.В., Романовский Р.В. Создание интеллектуальной системы контроля работы катализатора дегидрирования парафинов в производстве линейных алкилбензолов // Катализ в промышленности. – 2010. – №1. – с. 21–26.

4. Ivashkina E.N., Youriev E.M., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V., Frantsina E.V., Romanovskiy R.V. Development of an intelligent system for controlling

paraffin dehydrogenation catalyst operation in production of linear alkyl benzenes // *Catalysis in Industry*. – 2010. – V. 2 – N. 2. – p. 137–144.

5. Долганов И.М., Кравцов А.В. Иванчина Э.Д. Францина Е.В. Романовский Р.В. Киргина М.В. Математическое моделирование процесса получения линейных алкилбензолов с учетом рециркуляции сырья // *Журнал «Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний»*. – 2011. – № 4. – с. 19–23.

6. Долганов И.М. Зуев В.А. Пихтовников С.А. Козлов И.А. Милишников А.В. Кравцов А.В. Иванчина Э.Д. Ивашкина Е.Н. Францина Е.В. Романовский Р.В. Определение длительности рабочих циклов процесса дегидрирования высших парафинов методом математического моделирования // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2011. – №. 5. – с. 26–32.

7. Романовский Р.В. Ивашкина Е.Н. Иванчина Э.Д. Кравцов А.В. Долганов И.М. Исследование кинетических закономерностей дегидрирования высших парафинов на платиновых катализаторах сочетанием эксперимента и вычислений // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т. 319. – №. 3. – с. 100–104.

8. Ивашкина Е. Н. Иванчина Э. Д. Францина Е. В. Романовский Р. В. Кравцов А. В. Развитие инновационного подхода для увеличения ресурсоэффективности процессов нефтехимии и нефтепереработки на основе их кинетического описания // *Журнал «Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний»*. – 2011. – №. 11. – с. 25–30.

Тезисы и материалы конференций и выступлений

9. Р.В. Романовский Разработка методики расчета оптимальной активности катализатора дегидрирования н-парафинов // *Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке»*. – Томск, ТПУ, 2008. – 339 с.

10. Romanovskiy R.V., Youriev E.M., Frantsina E.V., Kravtsov A.V., Dolganov I.M. Chemical composition of catalysts and kinetics of higher paraffins dehydrogenation // *CHEMREACTOR-19: XIX International Conference on Chemical Reactors - Vienna, Austria, 5–9 september 2010*. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2010. – с. 544–545

11. Романовский Р.В. Францина Е.В. Повышение эффективности эксплуатации катализаторов дегидрирования высших н-парафинов // *Материалы X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке»* - Томск, ТПУ, 2009, 322 с.

12. Романовский Р.В., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н. Разработка программно-алгоритмического обеспечения производства синтетических моющих средств // *Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений: Сборник трудов II Международной научно-практической конференции молодых ученых* - Томск, ТПУ, 23-25 ноября 2010. - Томск: Изд. ТПУ, 2010. - с. 433-434

13. Романовский Р.В., Максимова Е.А. Анализ физико-химических свойств катализаторов как основа математического моделирования процесса дегидрирования высших парафинов // *Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса: материалы Всероссийской научной школы для молодежи* - Казань, 19-21 сентября 2010. - Казань: КазГТУ, 2010. - с. 96

14. Романовский Р.В. Ивашкина Е.Н. Францина Е.В. Долганов И.М. Исследование кинетики дегидрирования высших парафинов и ее связей со свойствами платиновых катализаторов дегидрирования // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск, . - Томск: Изд-во ТПУ, 2011 - Т. 2 - С. 69-70

15. Гущина М.А. Романовский Р.В. Ивашкина Е.Н. Модернизация процесса гидрирования высших алкадиенов с использованием математической модели процесса // Проблемы геологии и освоения недр: труды XV Международного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири, в 2-х томах, Томск, 4-8 Апреля 2011. - Томск: Изд-во ТПУ, 2011 - Т. 2 - С. 156-158

16. Иванов С.Ю. Романовский Р.В. Иванчина Э.Д. Восстановление платиновых катализаторов процесса дегидрирования высших парафинов // Актуальные проблемы науки и техники: сборник научных трудов III Международной научно-практической конференции молодых ученых, посвящённой году химиков, . - Уфа: Нефтегазовое дело, 2011 - Т. 1 - С. 179-180

17. Романовский Р.В. Повышение ресурсоэффективности технологии производства экологически безопасных синтетических моющих средств методом математического моделирования // Материалы I Российского нефтяного конгресса, Москва, 14-16 Марта 2011. - Москва: ЦТМ, 2011 - С. 180-183

18. Romanovskiy R.V. Kirgina M.V. Frantsina E.V. Ivashkina E.N. Ivanchina E.D. Kravtsov A. V. Raising the efficiency of linear alkylbenzenes production Using the computer modeling system // 6th International Forum on Strategic Technology (IFOST-2011): Proceedings, Harbin, August 22-24, 2011. - Harbin: HUST, 2011 - Vol. 2 - p. 1141-1144

19. Романовский Р.В. Ивашкина Е.Н. Иванчина Э.Д. Исследование взаимосвязи кинетических закономерностей процесса дегидрирования парафинов с физическими свойствами катализаторов // Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»: сборник тезисов, Москва, 3-8 Октября 2011. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011 - Т. 1 - С. 215

20. Романовский Р.В. Ивашкина Е.Н. Иванчина Э.Д. Способ расчета оптимального режима осернения катализатора гидрирования диолефинов Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»: сборник тезисов, Москва, 3-8 Октября 2011. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011 - Т. 2 - С. 337

Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

1. Францина Е.В. Романовский Р.В. Иванчина Э.Д. Максимова Е.А. Долганов И.М. Программа для расчета технологических параметров производства линейных алкилбензолов с выбором типа катализатора // 2010616250 ФГБОУ ВПО НИ ТПУ. IBM PC; WINDOWS, Программа. 2010 г

2. Романовский Р.В. Францина Е.В. Иванчина Э.Д. Юрьев Е.М. Долганов И.М. Кагиров А.Г. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ: Программа технологических показателей и оптимального режима подачи серы в процессе дегидрирования высших алкадиенов // 2010617380 ФГБОУ ВПО НИ ТПУ. IBM PC; WINDOWS, Программа. 2010 г

3. Францина Е.В. Романовский Р.В. Иванчина Э.Д. Афанасьева Ю.И. Долганов И.М. Программа расчета процесса дегидрирования высших парафинов с

визуализацией концентраций компонентов // 2011610701 ФГБОУ ВПО НИ ТПУ. IBM PC; WINDOWS, Программа. 2011 г

4. Францина Е.В. Романовский Р.В. Ивашкина Е.Н. Иванчина Э.Д. Долганов И.М. Компьютерная моделирующая система процесса производства синтетических моющих средств // 2011617785 ФГБОУ ВПО НИ ТПУ. IBM PC; WINDOWS, Программа. 2011 г

5. Романовский Р.В. Францина Е.В. Ивашкина Е.Н. Кравцов А.В. Иванов С.Ю. Долганов И.М. Программа для расчета оптимальной подачи воды в реактор дегидрирования высших парафинов с функциями мониторинга и прогнозирования // 2011617788 ФГБОУ ВПО НИ ТПУ. IBM PC; WINDOWS, Программа. 2011 г.