- наличие в достаточных количествах активного сырья, в ряде случаев уникального;
- производство не требует дефицитного и металлоемкого оборудования и больших капитальных вложений, высокая стоимость товарной продукции обеспечивает быструю окупаемость;
- наличие мощных очистных сооружений решает проблему обезвреживания и утилизации отходов этих производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозбин В.И., Мочальников С.В., Солодов Г.А. Получение товарных продуктов из отходов коксохимического производства // Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования. – Заринск: Алтай-кокс, 2005. – С. 162–170.
2. Лозбин В.И, Солодов Г.А., Трясунов Б.Г. Углехимия в Кузбассе. Анализ и перспективы // Химия – XXI век. Новые технологии, новые продукты. – Кемерово, 2002. – С. 56–59.
3. Чистяков АН. Химия и технология переработки каменноугольных смол. – Челябинск: Металлургия, 1990. – 234 с.
4. Коляндр Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – М.: Металлургия, 1962. – 389 с.
5. Гоголева Т.Я., Ковалев Е.Т., Красуля М.А. Фракционирование каменноугольной смолы с расширением ассортимента фракций // Кокс и химия. – 1992. – № 7. – С. 26–28.
6. Павлович О.Н., Лехова Г.Б., Харлампович Г.Д. Особенности ректификации антраценовой фракции каменноугольной смолы // Кокс и химия. – 1980. – № 12. – С. 24–27.
7. Сысолятин С.В., Сакович Г.В., Кадулин В.В., Крюков В.А., Малыхин В.В., Сурмачев В.Н. Разработка технологии получения субстанций лекарственных веществ // Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования. – Заринск: Алтай-кокс, 2005. – С. 115–126.
8. Максимов Л.С., Ефименко В.М., Силка А.Н., Ковалев Е.Т., Шустяков В.И. Комплексная технологическая схема переработки тяжелых пековых дистиллятов с выделением высокопроцентных флуорантена, пирена и хризена // Кокс и химия. – 1997. – № 10. – С. 23–28.
9. Андрейков Е.М., Сидоров О.Ф. Об углубленной переработке химических продуктов коксования // Кокс и химия. – 2001. – № 3. – С. 60–63.
10. Выметал Я. Разделение хинолиновых оснований ректификацией // Кокс и химия. – 1987. – № 6. – С. 31–36.

Поступила 15.06.2006 г.

УДК 66.011

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ НА ОСНОВЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Е.Н. Ивашкина, Е.М. Юрьев, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет
E-mail: MikhaylovaEN@yandex.ru

Разработана технологическая моделирующая система процесса дегидрирования н-парафинов C_{10}–C_{13}, в основе которой лежит формализованный механизм превращения углеводородов на поверхности Pt-катализатора. Согласно прогнозным расчетам, использование разработанной системы позволяет продлевать срок службы катализатора за счет оптимизации режимов его использования, а также моделировать различные варианты реконструкции установки, в частности, при переходе на работу реакторов, включенных параллельно.

Потенциальная потребность отечественного рынка синтетических моющих средств в сырьевой базе, которой являются линейные алкилбензолы (ЛАБ) и линейные алкилбензосульфанаты (ЛАБС) – около 100 тыс. т в год. Между тем, в России сегодня есть только один производитель ЛАБ – ООО «КИНЕФ». Мощности производства составляют 50 тыс. т ЛАБ в год, из которых 70 % ориентировано на экспорт. Оставшегося количества ЛАБ хватает лишь на 3–4 отечественных предприятия из более чем трех десятков существующих. В связи с востребованностью ЛАБ на российском рынке актуальной является задача увеличения мощности этого производства.

Основными стадиями производства ЛАБ по технологии UOP (Universal Oil Products Company) являются: 1) дегидрирование высших парафинов на Pt-катализаторе (процесс Пакол); 2) гидрирование побочных продуктов (процесс Дифайн); 3) алкилирование бензола полученными моноолефинами с применением HF-катализатора.

Сегодня единственная в России комбинированная установка по производству ЛАБ Пакол-Дифайн ООО «КИНЕФ» работает с превышением проектной мощности на 20 %. Возможно, что резервы повышения производительности (без замены оборудования) еще не исчерпаны. Одним из возможных путей увеличения производительности

установки является включение в параллельную работу второго реактора дегидрирования (рис. 1).

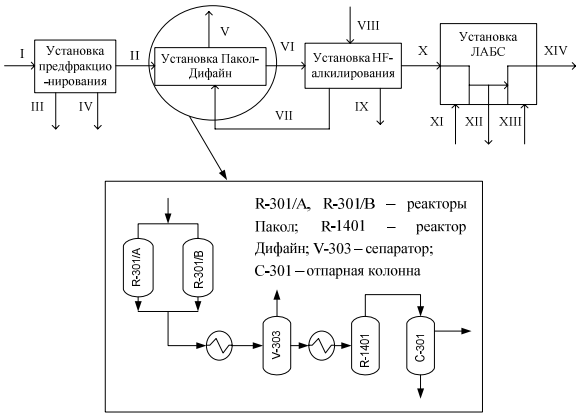

Рис. 1. *Блок-схема потоков комплекса производства ЛАБ, ЛАБС: I) н-парафины с установки Парекс; II) н-парафины C_{10}–C_{13}; III) фракция н-парафинов C_{14}–C_{17}; IV) фракция н-парафинов C_{18} и выше; V) водородсодержащий газ; VI) смесь н-парафинов и моноолефинов; VII) рециркулирующие н-парафины; VIII) бензол с установки ЛГ-35-8/300Б; IX) тяжелый алкилат; X) ЛАБ; XI) сера с установки элементарной серы; XII) ЛАБС; XIII) щелочь; XIV) ЛАБСNa*

В настоящий момент в работу установки включен лишь один реактор дегидрирования, а второй остается резервным. Технологический персонал предполагает, что введение в параллельную работу резервного реактора позволит без коренной реконструкции действующего оборудования повысить объем выпускаемой продукции.

Прогнозирование работы такого варианта схемы действующей установки наиболее эффективно может быть выполнено с применением разработанной авторами кинетической модели, адекватно описывающей промышленный процесс дегидрирования высших парафинов [1], и созданной на ее основе технологической моделирующей системы (ТМС) [2].

Как было показано ранее [3], уровень детализации механизма реакций углеводородов на поверхности Pt-контакта при моделировании определяется их реакционной способностью. Для процесса каталитического риформинга бензинов показателем реакционной способности является детонационная стойкость углеводородов или октановые числа. В связи с чем, при агрегировании компонентов реакционной смеси в псевдокомпоненты при моделировании этого процесса уровень детализации предусматривал раздельное рассмотрение моно- и дизамещенных алканов [4].

При формализации основных стадий процесса дегидрирования высших н-парафинов (брутто-реакции) и список псевдокомпонентов в модели также определялся реакционной способностью углеводородов, а критерием выбран выход целевых продуктов – моноолефинов.

На основании выбранной схемы превращения веществ в процессе дегидрирования н-парафинов были составлены кинетические уравнения химических реакций, табл. 1.

Таблица 1. *Кинетическое описание процесса дегидрирования высших парафинов*

Тип реакции	Выражение для скорости:	
	Прямой реакции	Обратной реакции
Дегидрирование парафинов до моноолефинов	$W_1=k_1C_P$	$W_{-1}=k_{-1}C_OC_{H_2}$
Дегидрирование моноолефинов до диолефинов	$W_2=k_3C_O$	$W_{-2}=k_{-2}C_{DO}C_{H_2}$
Коксообразование из диолефинов	$W_3=k_3C_{DO}$	–
Дегидроциклизация диолефинов	$W_4=k_4C_P$	–
Изомеризация парафиновых углеводородов	$W_5=k_5C_P$	$W_{-5}=k_{-5}C_{IP}$
Дегидроциклизация изопарафинов	$W_6=k_7C_{IP}$	–
Коксообразование из ароматических углеводородов	$W_7=k_7C_A$	–
Крекинг парафинов	$W_8=k_8C_PC_{H_2}$	–

Кинетическая модель по группам веществ в процессе дегидрирования н-парафинов представлена в табл. 2.

Таблица 2. *Погрупповая кинетическая модель процесса дегидрирования высших парафинов*

Группа веществ	Зависимость концентрации веществ от времени
Парафины	$\frac{dC_P}{dt}=-k_1C_P+k_{-1}C_OC_{H_2}-k_5C_P+k_{-5}C_{IP}-k_8C_PC_{H_2}$
Изопарафины	$\frac{dC_{IP}}{dt}=k_5C_P+k_{-5}C_{IP}-k_6C_{IP}$
Олефины	$\frac{dC_O}{dt}=-k_1C_P-k_{-1}C_OC_{H_2}-k_2C_O+k_{-5}C_{IP}-k_{-2}C_{DO}C_{H_2}$
Диолефины	$\frac{dC_{DO}}{dt}=-k_2C_O+k_{-2}C_{DO}C_{H_2}-k_5C_P+k_3C_{DO}-k_4C_{DO}$
Ароматические углеводороды	$\frac{dC_A}{dt}=-k_6C_{IP}+k_4C_{DO}-k_7C_A$
Углеводородные газы	$\frac{dC_G}{dt}=k_8C_PC_{H_2}$
Кокс	$\frac{dC_K}{dt}=k_7C_A+k_3C_{DO}$

Здесь W_i – скорость соответствующей реакции; k_i – константа скорости химической реакции; C_P – концентрация парафинового углеводорода C_9–C_{14}; C_O – концентрация олефинового углеводорода C_9–C_{14}; C_{H_2} – концентрация водорода; C_{DO} – концентрация диолефинового углеводорода C_9–C_{14}; C_{IP} – концентрация изопарафинового углеводорода C_9–C_{14}; C_A – концентрация ароматического углеводорода C_9–C_{14}; C_G – концентрация газообразного углеводорода C_1–C_4; C_K – концентрация кокса; t – время

Математическое описание процесса дегидрирования положено в основу технологической моделирующей системы, которая содержит следующие блоки: текущий и прогнозный расчет процессов дегидрирования высших парафинов (Пакол) и гидрирования побочных продуктов (Дифайн), расчет материального баланса установки в целом, визуализация полученных результатов (графики, таблицы).

С использованием разработанной ТМС были проведены прогнозные расчеты работы показателей установки Пакол-Дифайн при следующих исходных данных:

1) мольное соотношение H_2/углеводороды = 7:1;
2) объемный расход н-парафинов на оба реактора 75 м^3/ч;
3) выработка ЛАБ – 180 т/сут.

При переходе на параллельную работу реакторов дегидрирования необходимо рассмотрение трех основных составляющих: гидродинамической, кинетической и конструкционной (инструментального обеспечения работы реакторов).

Разработанная кинетическая модель процесса дегидрирования в основе своей имеет физико-химические закономерности реализации процесса на Pt-катализаторах с учетом гидродинамической составляющей протекания реакций в порах контакта. Поэтому с ее использованием возможно оценить: изменение селективности процесса, скорость подъема температуры входа в реактор дегидрирования для поддержания указанной постоянной выработки ЛАБ, динамику закоксовывания и, соответственно, длительность работы установки на одной загрузке Pt-катализатора.

При параллельной работе реакторов дегидрирования основным фактором, определяющим изменение показателей эффективности этого процесса, станет снижение нагрузки по сырью на один реактор, а, следовательно, снижение объемной скорости подачи сырья, т. е. увеличение времени контакта реагентов и катализатора. Уменьшение объемной скорости подачи сырья позволит, с одной стороны, снизить температурный профиль процесса и, как следствие, увеличить срок службы катализатора (рис. 2).

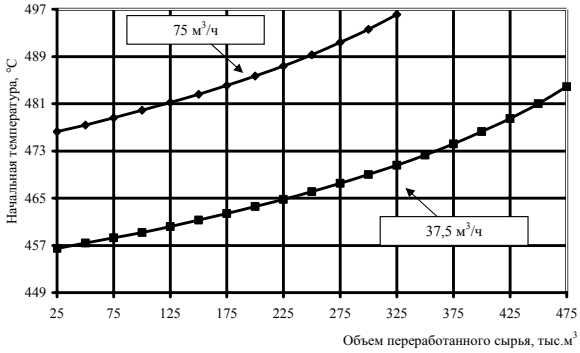

Рис. 2. *Зависимость температуры входа в реактор дегидрирования от расхода сырья (прогнозный расчет на математической модели)*

С другой стороны, это не позволит увеличить производительность по ЛАБ (этот показатель останется почти на прежнем уровне или будут чуть выше вследствие большего времени контакта). Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Поэтому для увеличения интенсивности процесса стартовую температуру входа в реактор дегидрирования следует оставить на прежнем уровне (как при нагрузке по сырью 75 м^3/ч на один реактор). Ввиду увеличения времени контакта, а также высокой температуры входа в реактор, концентрации побочных продуктов (ароматических, изопарафиновых и диолефиновых углеводородов) увеличатся в среднем на 15 мас. %, а к концу рабочего цикла до 50 мас. % (рис. 3). Это неотвратимо приведет к образованию таких высокомолекулярных соединений, как гомологи тетралина и индана, полиалкилароматические соединения, ди- и более фенилалканы и др. (при выработке ЛАБ около 200 т/сут.) и ухудшению биологической разлагаемости целевого продукта, что недопустимо.

Таблица 3. *Среднее содержание компонентов, мас. % (мольное соотношение H_2:сырье=7:1)*

Компонент	Нагрузка по сырью, м^3/ч	
	37,5	75
Олефины	10,99	8,99
Диолефины	0,52	0,42
Изопарафины	5,69	5,58
Ароматика	1,47	0,95

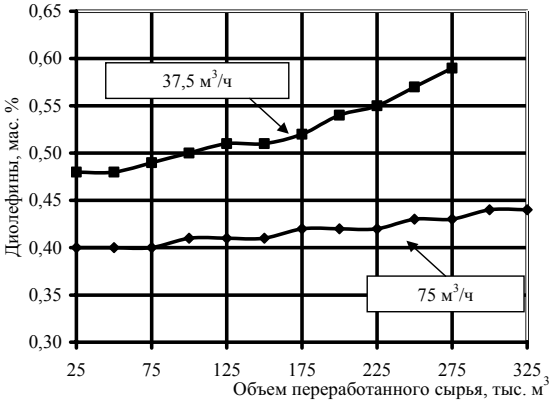

Рис. 3. *Концентрация диолефинов в зависимости от расхода сырья (прогнозный расчет на математической модели)*

Переход на двухреакторную схему обеспечит снижение общего давления в системе ввиду снижения нагрузки по сырью на один реактор дегидрирования. Это даст дополнительный резерв для увеличения подачи водорода в систему. Поэтому целесообразно было бы в этом случае увеличить мольное соотношение H_2/углеводороды.

Прогнозные расчеты на модели показали, что среднее содержание целевых и побочных компонентов при соотношении H_2/углеводороды, равном 8:1, будет снижено до уровня, когда установка работала при нагрузке по сырью 75 м^3/ч на один реактор (табл. 4, рис. 4).

Таблица 4. *Среднее содержание компонентов, мас. % (расход сырья 37,5 м^3/ч)*

Компонент	Мольное соотношение H_2/сырье	
	7:1	8:1
Олефины	10,99	8,99
Диолефины	0,52	0,39
Изопарафины	5,69	5,58
Ароматика	1,47	0,94

Хотя выработка ЛАБ и не превысит уровня 180 т/сут., зато длительность рабочего цикла катализатора увеличится в 2,0...2,5 раза, что компенсирует время простоя при перезагрузке реакторов.

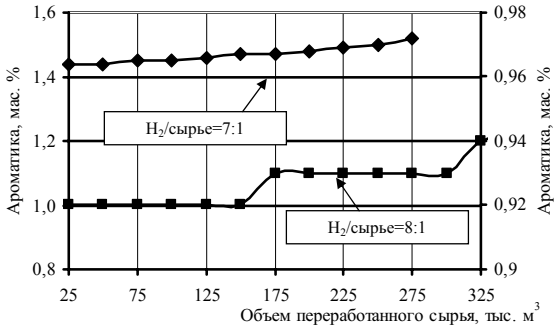

Рис. 4. *Концентрация ароматических углеводородов в зависимости от соотношения H_2/сырье (прогнозный расчет на математической модели)*

Заключение

Разработан подход к совершенствованию промышленной технологии переработки углеводородного сырья в синтетические моющие средства, основанный на прикладном использовании нестационарной кинетической модели.

С использованием разработанной технологической моделирующей системы рассмотрен один из вариантов повышения эффективности процесса дегидрирования высших н-парафинов на Pt-катализаторах в производстве линейных алкилбензолов и проведены прогнозные расчеты.

Согласно прогнозам, при нагрузке по сырью 37,5 м^3/ч длительность рабочего цикла катализатора увеличится в 1,6...1,7 раза по сравнению с нагрузкой 75 м^3/ч при мольном соотношении H_2/сырье=7:1. При этом возрастет концентрация побочных продуктов в смеси в среднем на 15 мас. %. В этом случае следует увеличить мольное соотношение H_2/сырье до 8:1 для обеспечения прежнего уровня нежелательных соединений. Это представляется возможным, т. к. переход на двухреакторную схему обеспечит снижение общего давления в системе и даст дополнительный резерв для увеличения подачи водорода, что позволит при выработке линейных алкилбензолов 180 т/сут. увеличить длительность рабочего цикла в 2,0...2,5 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлова Е.Н., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сизов С.В. Разработка формализованного механизма дегидрирования высших парафинов C_{10}–C_{13} на Pt-катализаторах // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 81–85.
2. Михайлова Е.Н., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сизов С.В. Разработка компьютерной моделирующей системы процесса дегидрирования н-парафинов C_{10}–C_{13} // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 86–90.
3. Кравцов А.В., Хадарцев А.Ч., Шатовкин А.А., Унгефукт В.К., Михайлова Е.Н. Разработка аналитических решений для процесса дегидрирования высших парафинов при производстве линейного алкилбензола в ООО «КИНЕФ» // ТЭК России: региональные аспекты: Матер. 6-го Междунар. форума. – СПб., 2006. – С. 126–129.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии и инженерном образовании. – Новосибирск: Наука, 1996. – 200 с.
5. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Технологические компьютерные системы – новый этап в развитии методов управления процессами переработки углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 9. – С. 40–43.

Поступила 06.12.2006 г.