

## ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ОАО «ОМСКИЙ КАУЧУК»

Салищева А.А., Чудинова А.А.

Научные руководители – Ивашкина Е.Н. д.т.н.; Реутова О.А.; Гуляев К.С., к.х.н., Демин А.М.  
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30  
E-mail: alena\_chudinova@mail.ru

Развитие современной химической промышленности нельзя рассматривать без учета воздействия на окружающую среду и связанных с этим последствий. Создание новых технологических схем или усовершенствование старых с использованием новых методов, минимизирующих вредные выбросы в окружающую среду, являются основной задачей, способствующей повышению экологической безопасности производства [3].

В число предприятий нефтехимического комплекса, оказывающих техногенное воздействие на экологическую ситуацию в г.Омск, входит ОАО «Омский каучук», на котором реализуется процесс алкилирования бензола пропиленом с использованием в качестве катализатора хлористого алюминия. Основной проблемой этого процесса является большое количество экологически опасных стоков, содержащих конденсированные ароматические углеводороды и катионы алюминия[4].

Целью работы является подбор альтернативной технологии производства изопропилбензола на ОАО «Омский каучук».

Были поставлены следующие задачи:

- обзор известных технологий получения алкилбензолов;
- расчет основных параметров процесса алкилирования на сульфокатионитах с использованием математической модели.

Наиболее распространенными в мире катализаторами процесса алкилирования являются:  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ , фосфорная кислота на носителе, цеолиты. При этом  $AlCl_3$  и  $BF_3$  вызывают сильнейшую коррозию оборудования и образование большого количества вредных стоков. Проведение процесса на цеолитах или с участием фосфорной кислоты требует поддержание высокой температуры, поэтому такие технологии отличаются низкой селективностью. Кроме того, цеолиты нуждаются в периодической окислительной регенерации, так как в их порах задерживаются большие молекулы олигомеров алкенов.

В технологиях получения этилбензола (ЭБ) и изопропилбензола (ИПБ) в присутствии  $AlCl_3$ , процессы алкилирования и диспропорционирования совмещены в одном реакторе, где вынужденно проводятся при высокой температуре, так как реакции диспропорционирования требуют температуры на

30 ÷ 40 °С выше, чем реакции алкилирования, что ведет к снижению селективности процесса.

Исследования Павлова О.С. [1, 2] показали, что применение сульфокатионитов позволяет проводить алкилирование бензола при умеренных температурах: 70 ÷ 80 °С для получения ИПБ.

При использовании сульфокатионитов, как катализаторов алкилирования может быть достигнута практически полная конверсия пропилена за проход, однако ценой снижения селективности ИПБ/ДИПБ (диизопропилбензол). Отношение (селективность) ИПБ/ДИПБ повышается при увеличении МО бензол : пропилен и уменьшении конверсии алкена.

При применении сульфокатионитов в реакционной массе алкилирования бензола пропенном отсутствуют характерные для процесса с  $AlCl_3$  примеси этилбензола, бутилбензолов и тяжелых смол.

Достижение высокой селективности алкилбензол/диалкилбензол ( $\geq 20 : 1$ ) позволит обойтись без диспропорционирования диалкилбензолов и проводить алкилирование в оптимальном температурном режиме.

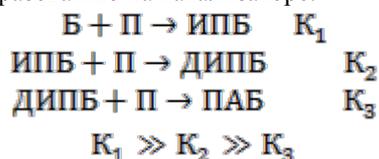
Работа с неполной конверсией алкена не вызывает сложностей при использовании в качестве сырья концентрированного пропилена, однако в промышленности более доступны и дешевы алкан-алкеновые фракции (например, пропан-пропиленовые фракции (ППФ) каталитического крекинга, содержащие 70...80% пропилена).

Использование таких фракций при неполной конверсии за проход вполне приемлемо благодаря возможности относительно простого концентрирования ректификацией пропилена, содержащегося в ППФ, выделяемой из реакционной смеси.

Дистиллят, обогащенный пропиленом, возвращают в реакционную зону, а избыточный пропан выводят. Это позволяет обеспечить в целом в процессе конверсию пропана до 99%.

По расходу энергоресурсов алкилирование на сульфокатионитах несколько лучше существующего процесса с  $AlCl_3$ . Главные преимущества процесса – отсутствие сильноагрессивной среды, глубокой осушки сырья и существенного образования вредных сточных вод.

Необходимое молярное соотношение компонентов пропилен : бензол 7:1, достигается дискретной подачей ППФ в реактор, что ведет к более медленному образованию продуктов последовательного присоединения - диизопробилбензолам (ДИПБ) и полиалкилбензолам (ПАБ), приводящим к смолообразованию на катализаторе.



Оценить эффективность использования сульфокатионитов в промышленной технологии получения ИПБ позволила математическая модель процесса алкилирования.

В работе [1] предложено кинетическое уравнение первого порядка:

$$r = \frac{k \cdot [H^+]^n \cdot \alpha_A \cdot \alpha_B \cdot \beta_A \cdot \beta_B}{(\sum_j \alpha_i \cdot \beta_i)^2} \cdot \left( 1 - \frac{\alpha_C}{K \cdot \alpha_A \cdot \alpha_B} \cdot \frac{\sum_j \alpha_j \cdot \beta_j}{\sum_j \alpha_j^2 \cdot \beta_j} \right)$$

для описания данных [2] в реакторе смешения периодического действия.

При определении начальных приближений при решении обратной кинетической задачи были использованы данные экспериментально установленные Павловым О.С.

Реактор алкилирования был представлен каскадом из четырех аппаратов, с промежуточным охлаждением потоков во встроженных трубчатых теплообменниках. В каждый реактор дискретно подается ППФ, что позволяет сохранить необходимое молярное соотношение бензол : пропилен (7:1).

Реализация математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом была выполнена с использованием специализированного пакета Unisim Design, имеющего в своей основе широкую базу физико-химических констант отдельных химических веществ, набор термодинамических уравнений, уравнений состояния.

Для создания модели реактора идеального смешения: заданы уравнения реакций алкилирования; выбран термодинамический пакет Peng-Robinson; выбран тип реакции – гетерогенная каталитическая; расставлены стехиометрические коэффициенты.

В среде моделирования заданы материальные и энергетические потоки.

Компьютерная модель реактора синтеза ИПБ из бензола и пропиленна схематично представлена в следующем виде (рис. 1).

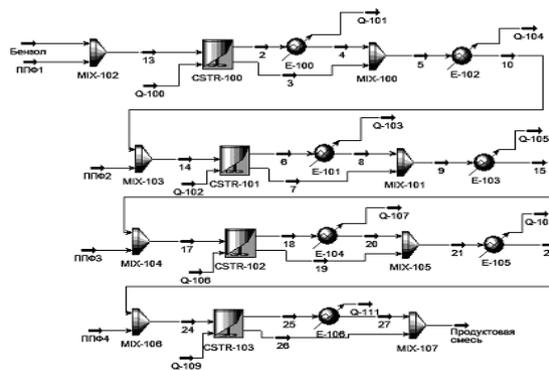


Рис. 1. Реализация математической модели реактора алкилирования в среде моделирования

Опираясь на данные по входным и выходным концентрациям компонентов по реакторам (табл. 2), была решена обратная задача кинетики – найдены значения констант скоростей реакций.

Таблица 2  
Значения кинетических констант по компонентам

№ реактора	Кинетические константы по компонентам, ч <sup>-1</sup>		
	ИПБ	ДИПБ	ПАБы
1	0,007000	0,000140	-
2	0,002000	0,000140	0,000007
3	0,003000	0,000500	0,000008
4	0,001000	0,000700	0,000015

Отклонения расчетных значений по концентрациям от экспериментальных приведены в табл. 3. Отклонение по основному продукту – ИПБ не превышает 0,5% отн.

Таблица 3  
Ошибка модели по концентрациям компонентов

Компонент	Отклонение от экспериментальных значений концентраций, % отн.			
	1	2	3	4
ИПБ	0,26	0,14	0,08	0,38
ДИПБ	5,00	0,00	0,55	1,52
ПАБ	-	0,00	0,00	0,00

С использованием созданной модели возможно проведение численных экспериментов по варьированию соотношений, как основных реагентов, так и ППФ, определяющих селективность процесса, а, следовательно, экологичность получаемой продукции

#### Список литературы

1. Павлов О.С. Химические основы и технология процессов с использованием сульфокатионитных катализаторов Дис. док. тех. наук. Москва. 2007, 48.
2. Павлов О.С. // Журн. хим. технологии. 2009. Т. 10. № 10. С 64-69.
3. В.В. Лобкина, Г.А. Рейтман, Н.Г. Бинеева. Научные разработки в области совершенствования действующих производств – М., 1984. – с. 46-51.
4. Чернышева О.В., Реутова О.А., Хухрик А.В. Снижение экологической нагрузки на воздух и воду при производстве алкилбензола на ОАО «Омский каучук» Вариант-Омск, 2010. – с.274-28