

- литических возможностей радиационно-модифицированных сорбентов, содержащих нитрогруппы, для хроматографии // Сибирский химический журнал (Известия СО РАН). – 1993. – № 2. – С. 34–37.
6. Шепеленко Т.С., Зибарев П.В. Нитрование термостабильных модификаций сополимера стирола-дивинилбензола в поле источника гамма-излучения // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1993. – Т. 36. – № 6. – С. 100–104.
 7. Вигдергауз М.С. Качественный газохроматографический анализ. – М.: Наука, 1978. – 244 с.
 8. Пат. на ПМ 56641 РФ. МПК⁷ G01N 30/02, 30/04. Колонка-концентратор для газовой хроматографии / П.В. Зибарев, О.А. Зубкова, Т.С. Шепеленко. Заявл. 6.12.2005; Опубл. 10.09.2006, Бюл. № 25. – 4 с.: ил.
 9. Пат. на ПМ 61889 РФ. МПК⁸ G01N 30/04. Колонка-концентратор / О.А. Зубкова, П.В. Зибарев. Заявл. 07.11.2006; Опубл. 10.03.2007, Бюл. № 7. – 6 с.: ил.
 10. Пат. на ПМ 63543 РФ. МПК⁸ G01N 30/02, 30/04. Колонка-концентратор для молекулярной хроматографии / О.А. Зубкова, П.В. Зибарев и др. Заявл. 13.11.2006; Опубл. 27.05.2007, Бюл. № 15. – 8 с.: ил.

Поступила 25.03.2008 г.

УДК 66.011

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Е.М. Юрьев, Е.Н. Ивашкина, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет
E-mail: ivashkinaen@rambler.ru

Разработана технологическая моделирующая система, которая позволяет выполнять непрерывный мониторинг производства линейных алкилбензолов и следить за изменением активности Pt-катализатора дегидрирования, прогнозировать срок его службы в зависимости от состава сырья и режима в реакторе дегидрирования n-парафинов. Проведены расчеты одного из вариантов реконструкции действующей установки при переходе ее на двухреакторную схему работы.

Наряду с углублением переработки нефти совершенствование нефтехимических производств в тесной интеграции с нефтепереработкой является стратегическим направлением развития на перспективу, обеспечивающим повышение эффективности использования нефтяного сырья [1].

Здесь перспективными являются процессы синтеза линейных алкилбензолов (ЛАБ), используемых для получения линейных алкилбензолсульфонатов (ЛАБС) — поверхностно-активных веществ, являющихся главной составляющей многих синтетических моющих средств (СМС) [2].

Около 80 % производимых в мире ЛАБ получают по технологии фирмы UOP в процессе Rasol — дегидрированием фракции n-алканов C₁₀–C₁₃, De-fine — гидроированием побочных продуктов и фтористоводородным алкилированием бензола дегидрогенизатором, содержащим алкены с внутренними двойными связями. Еще около 11 % мирового объема производства ЛАБ получают алкилированием бензола дегидрогенизатором n-алканов в процессе Detal на гетерогенных катализаторах [3].

Для поддержания оптимальных условий проведения промышленных процессов необходимо осуществлять непрерывный мониторинг работы установок с применением современных средств моделирования — технологических моделирующих систем (ТМС). Сегодня эти системы активно разрабатываются и внедряются на производстве [4, 5], однако эти системы не учитывают реакционной способности углеводородов и нестационарности активной поверхности катализатора.

Созданная нами ТМС процессов дегидрирования, гидроирования и алкилирования инвариантна к изменению углеводородного состава сырья и активности катализатора и, как следствие, позволяет оперативно выполнять мониторинг и прогнозирование производства ЛАБ [6].

В основе системы лежат математические модели процессов: 1) дегидрирования n-алканов C₁₀–C₁₃ с учетом закоксовывания Pt-катализатора; 2) гидроирования диенов при селективном отравлении никельсодержащего катализатора сернистыми соединениями; 3) алкилирования бензола n-алканами. Математические модели построены на основе физико-химических закономерностей протекания соответствующих процессов с учетом термодинамических и кинетических особенностей реакций и гидродинамических характеристик режимов работы аппаратов [7].

Обобщенная схема превращений углеводородов в процессах производства ЛАБ включает как целевые, так и побочные реакции, рис. 1.

В настоящей работе ставилась цель прогнозирования показателей процесса дегидрирования n-алканов C₁₀–C₁₃ при переходе промышленной установки на двухреакторную схему работы при различном составе и расходе перерабатываемого сырья.

Физико-химическая сущность моделирующей системы, построенной на основе предложенной схемы превращений, позволяет не только рассчитывать текущие показатели нефтехимических процессов (рис. 2), но и прогнозировать ресурс Pt-катализатора дегидрирования, селективность, конверсию

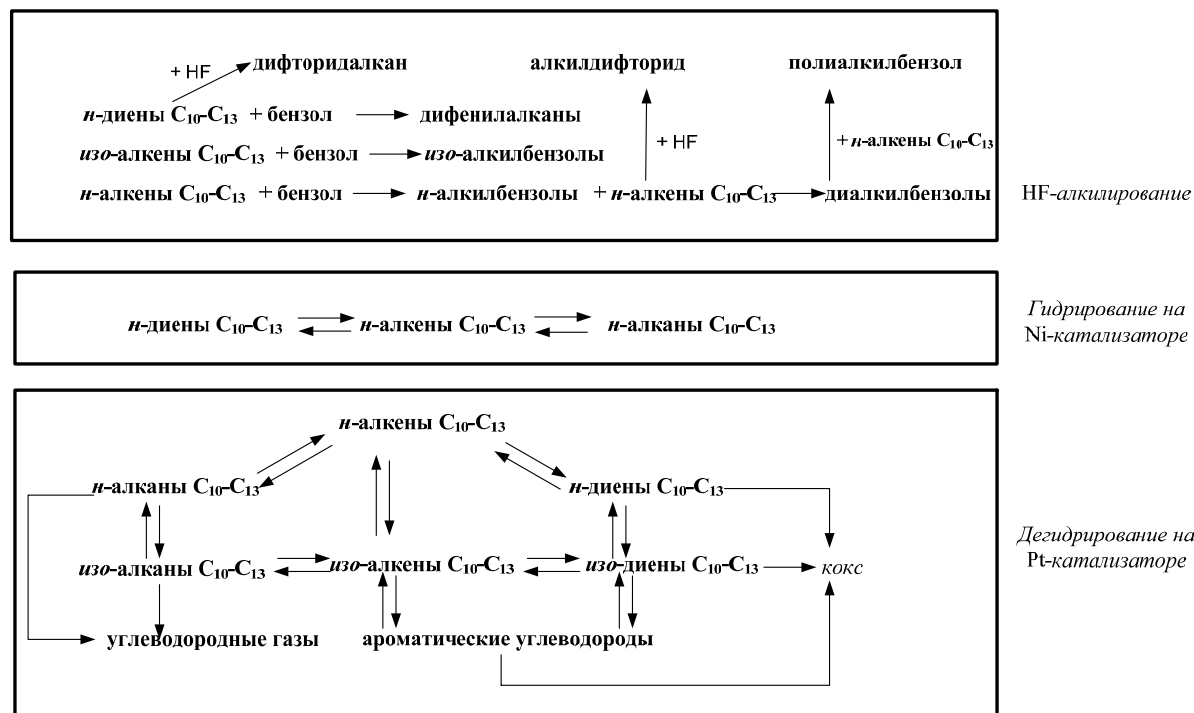


Рис. 1. Формализованная схема превращений углеводородов при производстве линейных алкилбензолов

углеводородов, оптимизировать технологические режимы эксплуатации действующих установок.

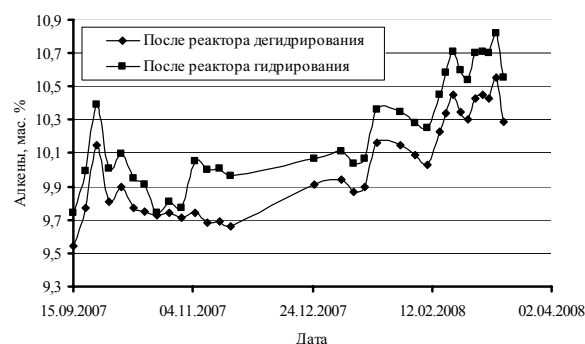


Рис. 2. Зависимость концентрации алкенов в продуктах блока Rasol-Define от времени его работы

В результате расчета на математической модели было выявлено, что в зависимости от состава перерабатываемого сырья темп подъема температуры входа в реактор дегидрирования, а, значит, и темп закоксовывания и длительность срока эксплуатации Pt-катализатора будут различны, рис. 3.

Так, катализатор необходимо будет заменить 17 июня 2008 г. (тип сырья 1); 16 мая 2008 г. – тип сырья 2 и уже 17 апреля – тип сырья 3. При этом уровень побочных продуктов (диолефинов) не превысит 0,9 мас. %.

При проведении прогнозных расчетов на модели заданная концентрация олефинов после 15 февраля 2008 г. составила 9,8 мас. % (выработка линейных алкилбензолов 186 т/сут), расход сырья 75 м³/ч, мольное соотношение «водород/сырье» $I=7$.

Характеристика сырья приведена в табл. 1.

Таблица 1. Углеводородный состав сырья процесса дегидрирования, мас. %

Тип сырья	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$	$C_{11}H_{24}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{13}H_{28}$	$C_{14}H_{30}$	Циркулирующий ЛАБ	Остаток
1	0	16,45	29,7	29,34	20,7	0,32	0,07	3,42
2	0	13,09	29,84	31,68	21,96	0,34	0,13	2,96
3	0,01	17,64	27,56	27,41	21,86	0,48	0,14	4,90

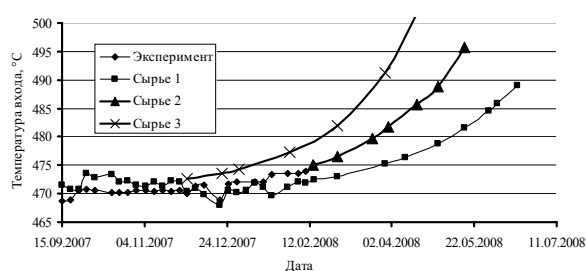


Рис. 3. Зависимость температуры входа в реактор дегидрирования от углеводородного состава сырья

Проведенные на математической модели сравнительные расчеты показателей процесса дегидрирования для разного сырья при фиксированных технологических условиях эксплуатации реактора позволили оценить влияние химического состава сырья на селективность процесса, табл. 2.

В зависимости от состава перерабатываемого сырья выход целевых продуктов дегидрирования n -алкенов может колебаться от +2,8 до –4 отн. %.

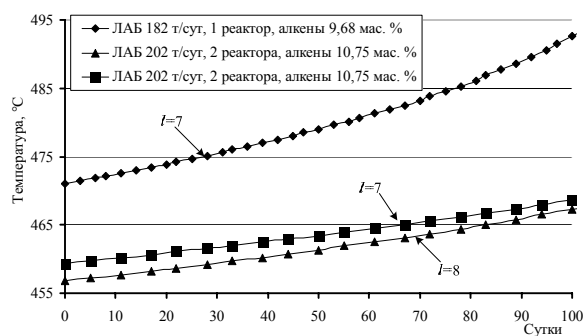
Таблица 2. Состав сырья и выход продуктов в процессе дегидрирования

Тип сырья	Выход олефинов, мас. %	Линейный алкилбензол, т/сут
1	10,02	192,6
2	9,74	186,9
3	10,52	202,4

$T=475,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=0,19\text{ МПа}$, $I=6,94$, объем переработанного сырья 221,65 тыс. м³

При изменении углеводородного состава сырья с использованием технологической моделирующей системы можно рассчитать оптимальный технологический режим с тем, чтобы снизить роль побочных реакций крекинга, изомеризации и коксообразования.

Одним из возможных путей увеличения производительности установки является включение резервного реактора дегидрирования в параллельную работу с действующим. Математическая модель позволяет прогнозировать работу установки при одновременном включении в работу обоих реакторов с учетом изменяющейся нагрузки по сырью на один реактор и при различной заданной выработке целевого продукта с учетом типа загруженного катализатора, рис. 4.

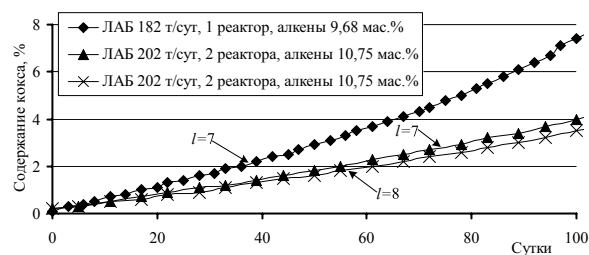
**Рис. 4.** Зависимость температуры входного потока реактора дегидрирования: 1 реактор, 2 реактора – одно- или двухреакторная схема работы установки

Так, при работе по двухреакторной схеме для получения олефинов 10,75 мас. % (соответствует выходу ЛАБ ок. 200 т/сут) стартовая температура цикла должна составлять 457 или 459 °С, в зависимости от мольного соотношения «водород/сырье», соответственно, 7 или 8, рис. 4. То есть по сравнению с работой однореакторной схемы начальная температура должна быть снижена приблизительно на 10 °С. Такое снижение становится возможным, так как высокая конверсия алканов в алкены обеспечивается увеличением времени контакта при включении в работу второго реактора.

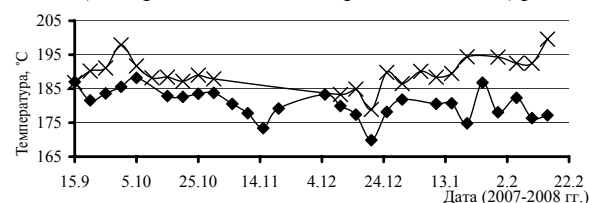
Срок рабочего цикла установки приурочен к плановому ремонту установки и должен составить 90–100 сут. Нами прогнозируется, что при этом к концу такого короткого рабочего цикла температура в реакторах составит ок. 467 или 468 °С.

В случае, если бы рабочий цикл был продолжен до выработки ресурса катализатора, он составил бы, соответственно, ок. 190 и 210 сут.

Низкая рабочая температура обеспечивает снижение темпа падения активности катализатора за счет более медленного образования кокса по сравнению с высокой рабочей температурой при работе одного реактора. За 90–100 сут работы установки содержание кокса на катализаторе должно составить ок. 3,5...4,0 мас. %, рис. 5.

**Рис. 5.** Зависимость содержания кокса от времени работы катализатора дегидрирования

Сравнение экспериментального и рассчитанного на математической модели температурного режима эксплуатации реактора дегидрирования показало, что расхождение не превышает 3 °С, рис. 6.

**Рис. 6.** Зависимость рассчитанной на модели и экспериментальной температуры реактора дегидрирования

Таким образом, с применением разработанной технологической моделирующей системы был выполнен мониторинг работы промышленной установки Rascol-Define, а также прогнозирование срока службы Pt-катализатора дегидрирования в зависимости от состава сырья и режима эксплуатации реактора (от 215 до 235 сут для различного состава сырья при выработке ЛАБ не ниже 180 т/сут на текущий цикл).

Расчеты, проведенные на математической модели одного из вариантов реконструкции действующей установки процесса дегидрирования (переход на двухреакторную схему ее работы), показали возможность снижения начальной температуры на 10...12 °С, что позволит продлить срок службы катализатора за счет менее интенсивного коксообразования (ок. 3,5...4,0 мас. % на 90–100 сут). Техническим персоналом производства ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ» было принято решение о пуске двухреакторной схемы работы установки Rascol-Define в мае 2008 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. — М.: Техника, 2001. — 384 с.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2001. — 625 с.
3. Боруцкий П.Н., Козлова Е.Г., Подклетнова Н.М., Гильченко Н.Д., Соколов Б.Г., Зуев В.А., Шатовкин А.А. Алкилирование бензола высшими олефинами на гетерогенных катализаторах // Нефтехимия. — 2007. — Т. 47. — № 4. — С. 276–288.
4. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. — 416 с.
5. Гершберг А.Ф., Безручко О.А. Автоматизация производства ООО «КИНЕФ». Применение современных информационных технологий // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2004. — № 10. — С. 5–6.
6. Ивашкина Е.Н., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сизов С.В. Разработка компьютерной моделирующей системы процесса дегидрирования n -парафинов C_{10} – C_{13} // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 5. — С. 86–90.
7. Кравцов А.В., Хадарцев А.Ч., Шатовкин А.А., Милюшников А.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М. Компьютерное моделирование процесса дегидрирования высших n -парафинов на Pt-катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. — 2007. — № 5. — С. 35–40.

Поступила 17.04.2008 г.

УДК 66.011

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ АЛКАДИЕНОВ С УЧЕТОМ СЕЛЕКТИВНОГО ОСЕРНЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Е.М. Юрьев, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет
E-mail: emyu@sibmail.com

Рассмотрены термодинамические и кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений на катализаторе гидрирования высших алкадиенов, оценены константы равновесия реакций. Учет в модели влияния дозированного осернения никелевого контакта позволил определить количество остаточного содержания серы в зависимости от температуры в реакторе, от расхода водорода и влажности сырья. Рассчитаны оптимальные условия ведения промышленного процесса и выполнена оценка экономической эффективности от перехода на оптимальный режим.

Современное состояние химической и нефтеперерабатывающей промышленности определяется необходимостью постоянного повышения эффективности производств, что, в свою очередь, предъявляет высокие требования к средствам автоматизации, контроля и управления различного уровня. Это касается как систем автоматизированного управления параметрами технологических процессов, так и информационных технологий, призванных повышать производительность заводов и качество товарных продуктов. Помимо широкого спектра программного обеспечения зарубежных производителей, предназначенных, в основном, для процессов подготовки нефти и газа и, как правило, не пригодных для расчетов реакторных процессов переработки углеводородов, существуют отечественные разработки [1, 2]. В большинстве случаев, это программные средства различного назначения и уровня сложности, начиная от моделей виртуальных анализаторов показателей качества продукции, состоящих из большого количества систем многомерных регрессионных уравнений и алгоритмов оценки точности прогнозирования, и заканчивая призванными решить проблемы сбора, архивирования и структурирования информации локальными базами данных и систе-

мами управления базами данных, такими, как, например, система контроля технологического процесса на Мозырском НПЗ и единая тематическая витрина данных (ЕТВД) на ООО «КИНЕФ» [1, 2].

Производственный комплекс ЛАБ-ЛАБС на ООО «КИНЕФ» обеспечивает рынок нефтехимической продукции линейным алкилбензолом (ЛАБ), являющимся сырьем для производства поверхностно-активных компонентов современных синтетических моющих средств.

Моделирование работы этого комплекса должно повысить производительность установки и качество продукции без дополнительных капиталовложений и крупных реконструкций, т. е. решить задачи, постоянно возникающие в течение работы у технологического персонала завода. Разработка технологической моделирующей системы началась с описания первого процесса технологической цепочки, процесса дегидрирования высших парафинов, потом система была дополнена моделью процесса гидрирования, продолжается работа над процессом алкилирования и совершенствованием остальных элементов программы [3].

Одним из важных процессов технологической линии является гидрирование диолефинов, кото-