

На правах рукописи



Долганова Ирэна Олеговна

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА
АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ВЫСШИМИ ОЛЕФИНАМИ С УЧЕТОМ
ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ HF-КАТАЛИЗАТОРА И СОСТАВА
СЫРЬЯ**

05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий
02.00.13 - Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Национальном исследовательском Томском политехническом университете

Научные руководители:

Иванчина Эмилия доктор технических наук, профессор
Дмитриевна

Ивашкина Елена доктор технических наук, доцент
Николаевна

Официальные оппоненты:

Асламова Вера Сергеевна доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения», профессор кафедры БЖД и экологии

Полубоярцев Дмитрий кандидат технических наук, ОАО «ТомскНИПИнефть»,
Сергеевич начальник технического отдела

Ведущая организация: ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим» (г. Томск)

Защита диссертации состоится «30» июня 2014 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Доцент, к.т.н.



Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Процессы алкилирования широко применяются в нефтехимической промышленности для получения компонентов бензина, стирола, кумола, дивинилбензола, линейных алкилбензолов и отличаются многообразием субстратов и применяемых алкилирующих агентов.

Несмотря на разнообразие реагентов, процессы алкилирования имеют схожесть в механизме реакций, аппаратном оформлении и протекают с использованием катализаторов, которые теряют свою активность вследствие их загрязнения высокомолекулярными продуктами алкилирования (смола или тяжелая ароматика). Поэтому неотъемлемым элементом технологической схемы нефтехимического процесса алкилирования является блок регенерации катализатора.

Оптимизация работы химико-технологической системы в целом возможна лишь при повышении эффективности каждого из сопряженных процессов всех стадий производства с учетом их взаимосвязи. Эти проблемы успешно решаются с применением методов математического моделирования и компьютерных моделирующих систем, учитывающих непостоянство состава сырья, изменение активности катализаторов и большое количество управляющих параметров.

Одним из производств, для которых актуально решение данной многофакторной проблемы, является производство линейных алкилбензолов. Завершающей стадией этого производства является процесс HF-алкилирования бензола олефинами. Сложность оптимизации процесса алкилирования заключается в том, что его показатели зависят от состава сырья, типа катализатора, режимов работы аппаратов на предшествующих стадиях (дегидрирование парафинов, гидрирование диолефинов) и влияют, в свою очередь, на стабильность и эффективность работы следующей в технологической схеме колонны регенерации HF-катализатора.

Ранее на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета были установлены термодинамические и кинетические закономерности и разработаны математические модели каждой технологической стадии: процессов дегидрирования парафинов, гидрирования диолефинов и алкилирования бензола олефинами. Внедрение этих моделей в промышленное производство позволило значительно повысить глубину переработки сырья и срок службы платиносодержащего катализатора.

Вместе с тем, исследование влияния режимов работы оборудования предшествующих стадий производства на показатели процесса алкилирования, а также прогнозирование режимов работы системы «реактор-регенератор» для оптимизации нефтехимического процесса алкилирования является актуальной задачей.

Целью работы является повышение эффективности совместной работы системы «реактор-регенератор» с учетом изменения активности катализатора и состава сырья процесса алкилирования в условиях высокой степени пожаро-, взрывоопасности с использованием метода математического моделирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- термодинамический анализ, обоснование механизма и установление физико-химических закономерностей образования высокомолекулярных ароматических соединений в зависимости от углеводородного состава сырья и активности катализатора дегидрирования парафинов;
- разработка математической модели реактора алкилирования с учетом образования высокомолекулярных ароматических соединений и изменения активности HF-катализатора;
- установление закономерностей изменения режимов работы реактора алкилирования, необходимых для обеспечения оптимальной активности HF-катализатора, в зависимости от количества образовавшихся высокомолекулярных ароматических соединений;
- термодинамический анализ и обоснование механизма образования фторидов высокомолекулярных ароматических соединений в колонне регенерации HF-катализатора процесса алкилирования;
- обоснование функциональной зависимости температуры в кубе колонны-регенератора от количества фторидов высокомолекулярных ароматических соединений;
- установление оптимальных режимов системы «реактор-регенератор» с учетом изменения активности HF и состава сырья процесса алкилирования.

Работа выполнена при поддержке грантов ФЦП «Проведение научных исследований целевыми аспирантами» ГК № 14.740.11.0548-0720 (2011 г.) и ГК № 14.В37.21.0825 (2012 г.); грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки российских молодых ученых МК-3003.2013-3 (2013 г.) и ведущих научных школ НШ-422.2014.8 (2014 г.).

Научная новизна

1. Установлены кинетические закономерности протекания обратимых реакций алкилирования линейных алкилбензолов диолефинами с образованием высокомолекулярных ароматических соединений, приводящих к снижению активности HF-катализатора за счет связывания его молекул в каталитически неактивный комплекс, компенсировать которое можно путем увеличения расхода HF на регенерацию.

2. Установлено, что равновесие реакции алкилирования линейных алкилбензолов диолефинами смещается в сторону образования продуктов при увеличении содержания диолефинов в сырье реактора алкилирования и может быть восстановлено путем поддержания оптимального расхода HF на

регенерацию, величина которого возрастает с 3,64 до 4,78 м³/час при увеличении количества вновь образовавшихся высокомолекулярных ароматических соединений с 20,27 до 26,64 кг/час.

3. Установлено, что протекание в кубе колонны регенерации HF реакций гидрофторирования высокомолекулярных ароматических соединений приводит к формированию застойных зон вследствие образования слоя фторидов с высокой вязкостью (72,60 мм²/с), и математическое описание этого процесса необходимо для прогнозирования момента достижения температуры предельного значения (194 – 200 °С).

Практическая ценность

1. Разработана моделирующая система процесса алкилирования бензола высшими олефинами, позволяющая оценивать активность HF-катализатора и связанная с математической моделью колонны регенерации HF. Данная моделирующая система используется на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ» (г. Кириши) для определения повышения эффективности и стабильности работы химико-технологической системы производства линейных алкилбензолов (свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2009614379, № 2010616252, № 2011617783, № 2010616253).

2. Предложено математическое описание совместной работы системы «реактор-регенератор», построенное с учетом изменения активности HF-катализатора и позволяющее определять значение оптимального расхода HF в регенератор в зависимости от режимов работы аппаратов на предыдущих стадиях производства, что способствует повышению выработки линейных алкилбензолов в среднем на 2 – 2,5 т/сут.

3. Установлена зависимость оптимального расхода HF регенератор от режимов работы аппаратов на предыдущих стадиях: значение оптимального расхода HF в регенератор изменяется с 4,5 до 4,1 м³/час при увеличении соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования от 6 до 8 моль/моль; с 4,3 до 4,1 м³/час при увеличении расхода сырья в реактор дегидрирования с 70 до 75 м³/час; от 3,64 до 4,78 м³/час при увеличении содержания кокса на катализаторе дегидрирования от 0 до 1,9 % мас.; от 3,59 до 4,67 при увеличении соотношения углеводородов (C₁₀+C₁₁)/(C₁₂+C₁₃) в сырье реактора дегидрирования с 0,676 до 1,033 отн. ед.

4. Разработана и внедрена методика, обеспечивающая повышение стабильности работы производства линейных алкилбензолов, которая заключается в определении условий поддержания активности HF на оптимальном уровне, что позволяет увеличить срок стабильной работы колонны регенерации HF-катализатора и прогнозировать возможное нарушение режима ее работы. Это дает возможность получения экономического эффекта около 36 млн. руб. в год и перевода ситуации нарушения нормального режима работы колонны из нештатной в разряд штатной и контролируемой. Акт о внедрении прилагается.

На защиту выносятся:

1. Предложенная формализованная схема превращений углеводородов в реакторе алкилирования, отличающаяся учетом физико-химических закономерностей протекания обратимых реакций образования высокомолекулярных ароматических соединений из линейных алкилбензолов и диолефинов, поступающих в реактор после стадий дегидрирования и гидрирования.
2. Оптимальные режимы совместной работы реакторов дегидрирования, гидрирования, алкилирования и колонны регенерации HF-катализатора в производстве линейных алкилбензолов, установленные с учетом изменения активности HF и состава сырья процесса алкилирования.
3. Закономерности процессов, протекающих в колонне регенерации HF, заключающиеся в повышении температуры в кубе за счет прекращения испарения HF и образовании застойных зон при формировании слоя фторидов тяжелых ароматических соединений.
4. Алгоритм и результаты прогнозирования экзотермических процессов, протекающих в колонне регенерации HF, приводящих к возникновению опасности взрыва токсичного производства, а также рекомендации по увеличению длительности устойчивого режима работы колонны регенерации HF.

Личный вклад

Состоит в решении задачи оптимизации процесса алкилирования бензола олефинами и повышения стабильности производства линейных алкилбензолов. Математическая модель реактора алкилирования дополнена функцией изменения активности в зависимости от концентрации тяжелых ароматических соединений. Выполнена программная реализация математического описания системы «реактор-регенератор» с учетом роста температуры в кубе колонны при накоплении фторидов тяжелых ароматических соединений. Установлены оптимальные технологические параметры для обеспечения стабильной работы химико-технологической системы.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на 9-м Петербургском Международном Форуме ТЭК (г. Санкт-Петербург, 2009 г.); Молодежном научно-техническом форуме СибХИТ-2009 (г. Новосибирск, 2009 г.); Международной научной студенческой конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам (г. Йошкар-Ола, 2009); II Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (г. Москва, 2010); Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области наук о Земле в рамках Всероссийского Фестиваля науки (г. Томск, 2011 г.); XV Международном симпозиума им. академика М.А. Усова (г. Томск, 2011 г.); Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и

наук о материалах в рамках всероссийского фестиваля науки (г. Казань, 2011 г.); Всероссийском инновационном форуме «Современные тенденции химической технологии и теплоэнергетического комплекса» (г. Бийск, 2011 г.); 7-м Международном Форуме IFOST (г. Томск, 2012 г.); Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (г. Самара, 2012 г.); Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2010 – 2012 гг.); II Международная Казахстанско-Российская конференция по химии и химической технологии (г. Караганда, 2012 г.); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2012» (г. Уфа, 2012 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2009 – 2013 гг.).

Публикации. По теме работы опубликовано около 50 работ, в том числе 5 статей в журналах из списка ВАК.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка использованной литературы из 102 наименований. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 27 таблиц.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, отражена практическая значимость и научная новизна полученных результатов.

В первой главе содержится анализ современного состояния процессов алкилирования, приведена классификация процессов алкилирования, их назначение и роль в нефтехимии. Описаны технологические схемы процессов алкилирования бензола этиленом, пропиленом и высшими олефинами, а также изобутана олефинами.

Приведен анализ литературных данных, касающихся гомогенных и гетерогенных катализаторов процессов алкилирования бензола олефинами, а также способов их регенерации.

Описано применение математических моделей для оптимизации и повышения ресурсоэффективности таких промышленных процессов, как риформинг, изомеризация, дегидрирование парафинов, гидрирование диолефинов, алкилирование бензола олефинами. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена проведению термодинамического анализа реакций в процессе алкилирования бензола олефинами, разработке математической модели реактора алкилирования бензола олефинами с учетом протекания обратимых реакций образования тяжелых ароматических соединений (ТАР) и изменения активности HF катализатора.

Комплекс производства линейных алкилбензолов (ЛАБ) состоит из ряда технологически связанных блоков дегидрирования парафинов до моноолефинов на платиносодержащих катализаторах, гидрирования диолефинов на никелевом катализаторе, алкилирования бензола олефинами с использованием в качестве

катализатора HF-кислоты. Также в технологическую схему включена колонна регенерации HF, так как степень чистоты этого катализатора определяет его активность и, соответственно, выработку ЛАБ (рис. 1)

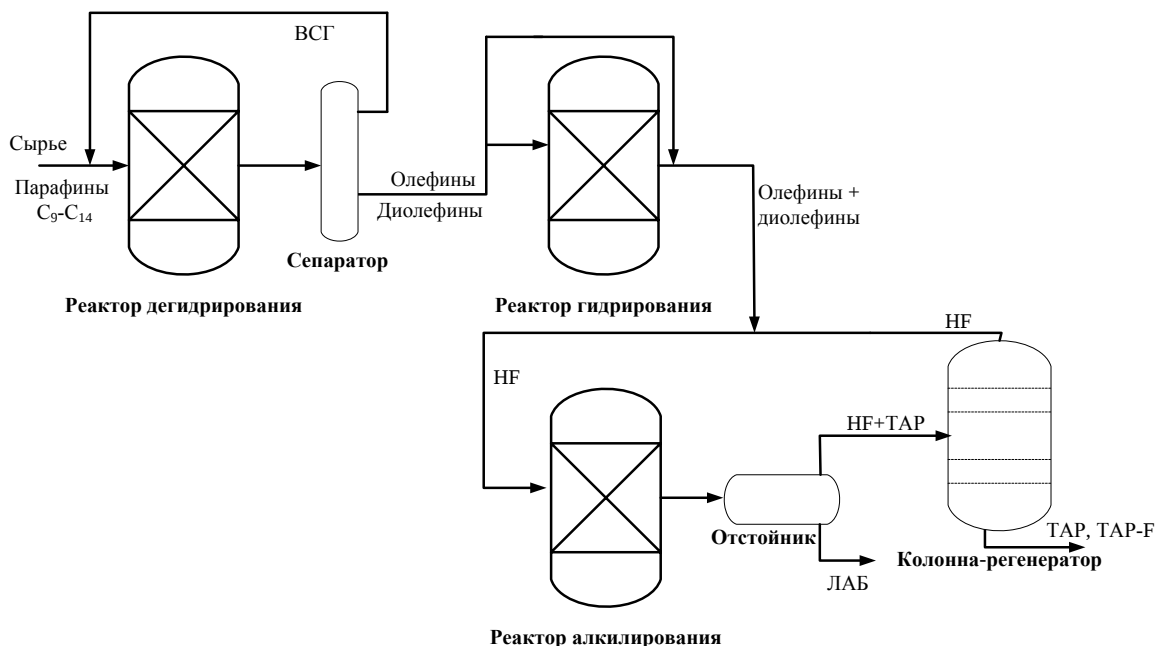


Рисунок 1. Блок-схема производства линейных алкилбензолов

Здесь ВСГ – водородсодержащий газ.

В разработанной ранее модели реактора алкилирования* не было учтено протекание реакций образования ТАР, накопление которых снижает активность HF-катализатора; не были установлены закономерности протекания процессов в блоке алкилирования (в реакторе и колонне регенерации HF) в зависимости от технологических режимов в аппаратах на предшествующих стадиях производства ЛАБ (дегидрирование, гидрирование).

В данной работе показано, что существует взаимное влияние физических и химических процессов, протекающих в сопряженном оборудовании, так как количество ТАР и, следовательно, активность HF-катализатора в реакторе алкилирования зависит от количества диолефинов, поступающих в этот реактор после стадий дегидрирования и гидрирования.

С учетом вышеизложенного, существующая схема превращений углеводородов в реакторе алкилирования была дополнена обратимыми реакциями образования ТАР различного строения (рис. 2). Рассчитанные с использованием квантово-химического метода (метод РМЗ, программа Gaussian-98) значения изменений энергии Гиббса реакций образования ТАР 1-го и 2-го типов составили –51,7 и – 48,2 кДж/моль соответственно, что говорит

* Фетисова В.А. Повышение эффективности процесса алкилирования бензола высшими олефинами с использованием метода математического моделирования: Автореф. дис. канд. техн. наук:— Томск. – 2012. – 21 с.

о возможности их самопроизвольного протекания и обратимости при данных условиях.

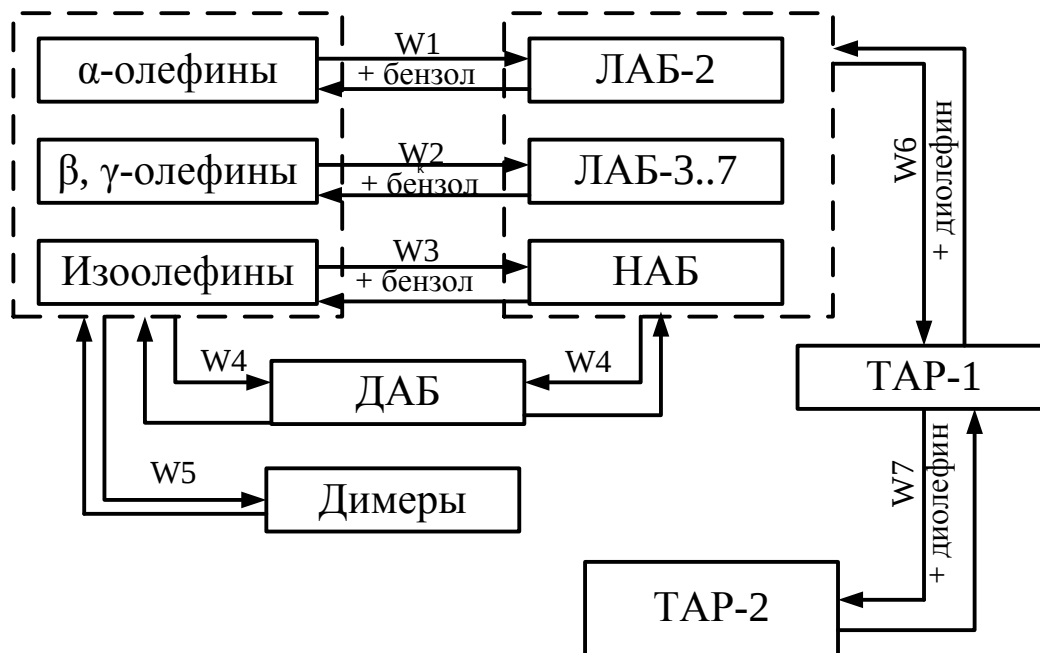
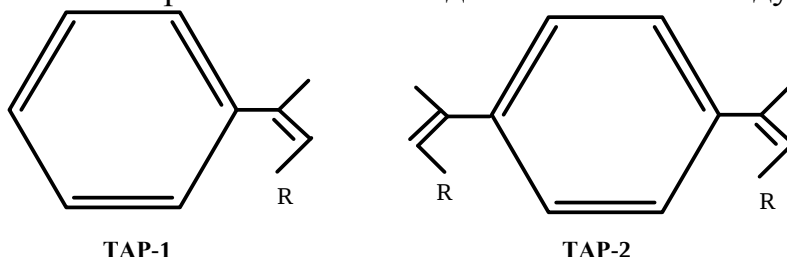


Рисунок 2. Схема превращений углеводородов в процессе алкилирования

α -Олефины – олефины неразветвленного строения с α -положением двойной связи; β, γ, η – Олефины – олефины неразветвленного строения с β, γ, η -положением двойной связи; Изоолефины - олефины разветвленного строения; ЛАБ-2 – 2-фенилалканы; ЛАБ-3..7 – 3..7-фенилалканы; НАБ – фенилалканы с разветвленной боковой цепью.

Тяжелые ароматические соединения имеют следующее строение:



Растворимость ТАР в HF ограничена и обусловлена образованием комплексного соединения следующей структуры: $[\text{ТАР-H}]^+([\text{F-H-F}]^-)_n$. Один моль ТАР способен связывать минимум два моля кислоты, выводя их из процесса катализа. Таким образом, активность катализатора снижается. Данный комплекс достаточно стабилен, но подвергается разложению при гидролизе, нейтрализации, а также в процессе ректификации.

Существующая стационарная модель процесса алкилирования была дополнена функцией, учитывающей изменение активности HF от количества накопленных в реакторе ТАР.

При этом активность HF-катализатора определяется как отношение количества кислоты, не дезактивированной ТАР, к ее общему количеству.

Показано, что активность HF зависит от текущей концентрации ТАР в реакторе алкилирования, то есть от количества диолефинов, образующихся в

реакторе дегидрирования и количества ТАР, отводимых в регенератор в составе кислоты.

Как видно из схемы превращений углеводородов в процессе алкилирования (рис. 2), ЛАБ является промежуточными соединениями в процессах образования ТАР (реакции k_6 , k_8). Таким образом, оптимальной можно считать ту активность HF-катализатора процесса алкилирования, при которой наблюдается равновесие обратимых реакций образования ТАР из ЛАБ.

Представлены результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных по реактору алкилирования бензола высшими олефинами (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по реактору алкилирования бензола высшими олефинами

Дата	2-фенилалканы, % мас. (расчет/эксперимент)	3..7-фенилалканы, % мас. (расчет/эксперимент)	Тяжелый алкилат, % мас. (расчет/эксперимент)	ТАР, % мас. (расчет/эксперимент)	НАБ, % мас. (расчет/эксперимент)
17.03.2007	5,0/4,4	25,8/24,5	1,0/1,3	0,110/0,112	2,4/2,1
09.06.2008	4,2/4,6	26,1/26,1	1,1/1,2	0,110/0,112	2,5/2,4
02.09.2009	4,5/5,2	25,5/26,3	1,1/1,3	0,112/0,111	2,1/2,0
26.11.2010	3,9/4,6	25,5/26,5	1,1/1,3	0,111/0,111	2,1/2,3
25.04.2011	4,5/5,2	25,5/28,1	1,1/1,1	0,115/0,120	2,1/2,3
15.12.2012	4,5/4,0	25,5/27,4	1,1/1,1	0,110/0,122	2,1/2,3
11.10.2013	4,4/5,2	25,5/26,1	1,2/1,4	0,111/0,112	1,8/2,1

Показано, что модель реактора алкилирования обеспечивает удовлетворительную сходимость расчетных и экспериментальных значений основных контролируемых параметров, то есть может быть использована для мониторинга и прогнозирования работы промышленной установки, а также для повышения эффективности промышленного процесса путем установления оптимальных режимов его проведения.

Третья глава посвящена установлению закономерностей изменения оптимальной активности HF-катализатора в зависимости от режимов процесса на предшествующих стадиях производства ЛАБ, а именно от состава и расхода сырья, типа и активности катализатора дегидрирования, соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования.

Показано, что для обеспечения максимальной выработки ЛАБ при переработке легкого сырья требуется поддержание более высокой активности HF и, следовательно, большего расхода кислоты в колонну-регенератор (рис. 3).

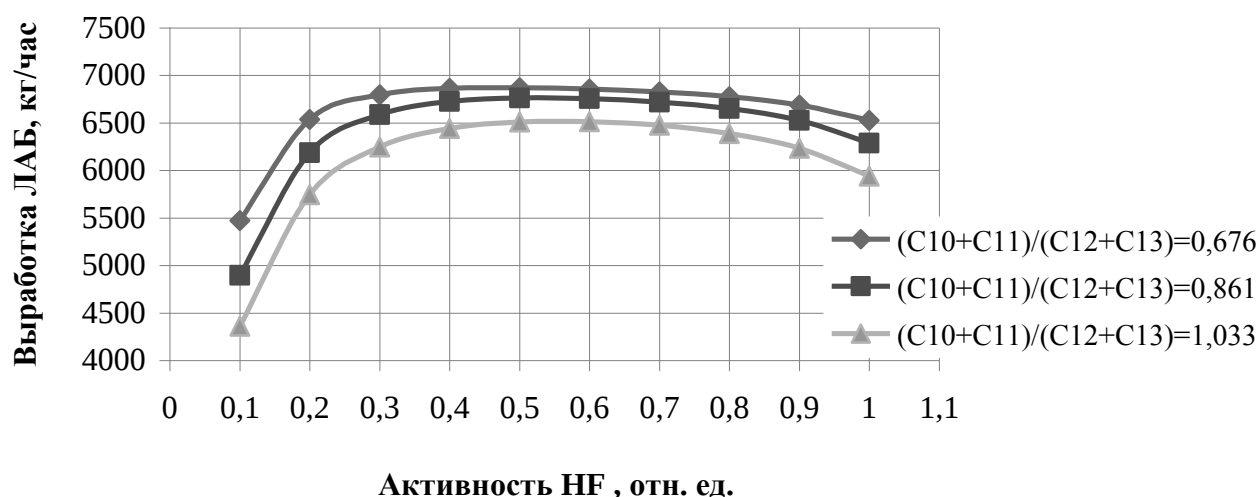


Рисунок 3. Зависимость оптимальной активности HF-катализатора от состава сырья

Для состава сырья, характеризующегося соотношением $(C_{10}+C_{11})/(C_{12}+C_{13})=0,676$, оптимальная активность HF равна 0,44 отн. ед., а для состава сырья с соотношением $(C_{10}+C_{11})/(C_{12}+C_{13})=1,033$ – 0,6 отн.ед. При этом регулирование значения активности HF-катализатора в зависимости от состава сырья, используемого на стадии дегидрирования, позволяет повысить выработку ЛАБ на 2,0 – 2,5 т/сут.

Выполненные на модели расчеты показали, что оптимальный расход HF в регенератор зависит от типа катализатора дегидрирования, соотношения водород/сырье, расхода сырья в реактор дегидрирования (табл. 2).

Таблица 2
Зависимость оптимального расхода HF в регенератор от режимов работы реактора дегидрирования

Условия проведения расчетов					Количество ТАР, образующихся в реакторе алкилирования, кг/час	Оптимальный расход HF в регенератор, м ³ /час
Катализатор дегидрирован ия	Содержание кокса на катализаторе дегидрирован ия, % мас.	Соотношение водород/сырье в реакторе дегидрирован ия, моль/моль	Расход сырья в реактор дегидрирован ия, м ³ /час	Соотношение (C ₁₀ +C ₁₁)/(C ₁₂ +C ₁₃) в сырье		
КД-2	0,9	7,0	70,0	0,861	24,0	4,3
			75,0		23,0	4,1
КД-1	1,7	7,0	75,0		25,0	4,4
КД-2					26,0	4,5
КД-2	1,0	6,0	75,0		26,0	4,5
		7,0			23,5	4,2
		8,0			23,0	4,1

Носителем платиносодержащих катализаторов дегидрирования является кордиерит с нанесением $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катализаторы различаются содержанием платины – 0,99 % мас. для КД-1 и 0,92 % мас. для КД-2.

Поддержание оптимального расхода НФ на регенерацию в зависимости от режимов работы реактора дегидрирования, позволяет повысить выработку ЛАБ более, чем на 2 т/сут.

Оптимальные параметры совместной работы системы «реактор-регенератор» зависят от содержания кокса на катализаторе дегидрирования, так как этот показатель определяет количество диолефинов, поступающих в реактор алкилирования (табл. 3).

Таблица 3

Расчет цикла работы реактора дегидрирования с оптимальными режимами работы катализатора алкилирования

Температура на входе в реактор дегидрирования, °С	Содержание кокса на катализаторе дегидрирования, %	Расход диолефинов в реактор алкилирования, кг/час	Количество ТАР, накапливающегося в реакторе алкилирования, кг/час	Требуемый расход НФ в колонну регенерации, м ³ /час
470,00	0,00	56,25	20,27	3,64
472,00	0,30	58,78	21,18	3,80
474,00	0,70	61,31	22,10	3,97
476,00	0,90	63,83	23,00	4,13
478,00	1,10	66,36	23,91	4,29
480,00	1,30	68,89	24,82	4,46
482,00	1,60	71,42	25,74	4,62
484,00	1,90	73,94	26,64	4,78

Для поддержания максимальной выработки ЛАБ требуется повышать расход НФ в колонну регенерации с 3,64 до 4,78 м³/час по мере увеличения длительности работы катализатора дегидрирования до 365 сут. (при увеличении содержания кокса на катализаторе дегидрирования от 0 до 1,9 % мас.). При этом количество ТАР, образующихся в реакторе алкилирования, увеличивается с 20,73 до 26,64 кг/час. Показано, что в результате снижения активности катализатора дегидрирования за счет коксонакопления происходит увеличение количества диолефинов, образующихся в реакторе дегидрирования, и ТАР, образующихся в реакторе алкилирования (рис. 4).

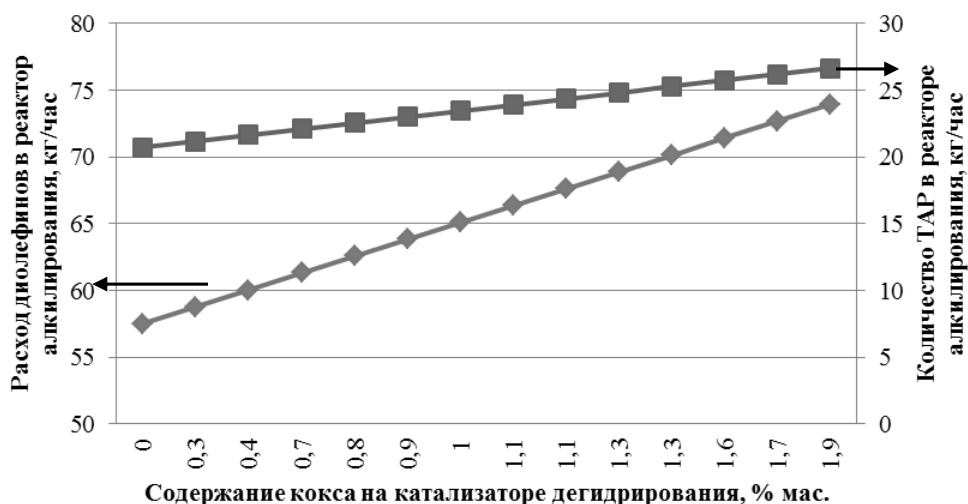


Рисунок 4. Зависимость количества образующихся диолефинов и тяжелых ароматических соединений от содержания кокса на катализаторе дегидрирования

Установлено, что для поддержания оптимального значения активности HF-катализатора нужно выводить из реактора столько ТАР в потоке HF на регенерацию, сколько его накапливается в реакторе алкилирования при данной активности.

Предложена методика расчета оптимального расхода HF в регенератор, заключающаяся в определении того количества ТАР с потоком кислоты, которое образуется в реакторе алкилирования при оптимальной активности катализатора. Данная методика предполагает последовательный расчет количества диолефинов, образующихся в реакторе дегидрирования; расчет количества диолефинов, поступающих в реактор алкилирования после реактора гидрирования; расчет количества ТАР, образующихся в реакторе алкилирования при заданной активности HF-катализатора; расчет необходимого расхода HF в регенератор исходя из условия обеспечения максимальной выработки ЛАБ. Необходимый расход HF на регенерацию рассчитывается по среднему массовому содержанию ТАР в кислоте и составляет 0,58 % мас.^{**}

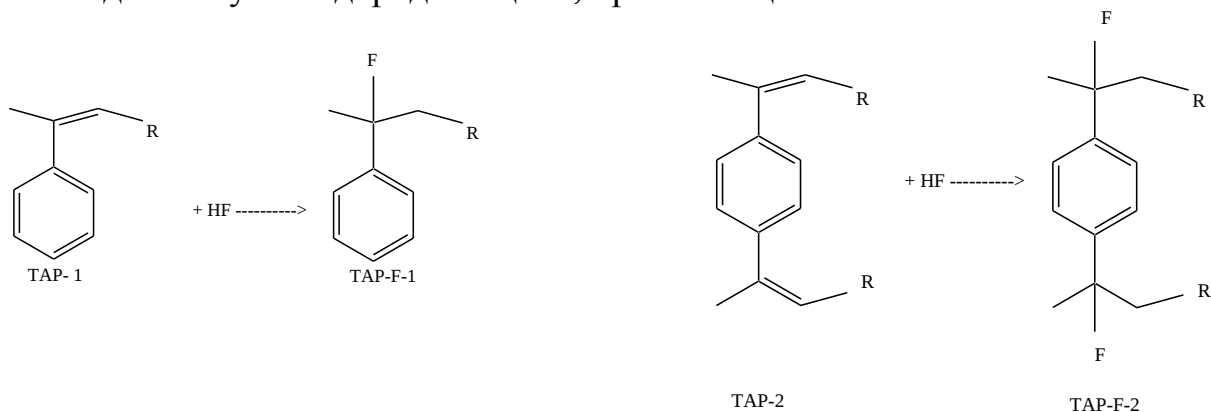
Таким образом, количество ТАР, накапливающихся в реакторе алкилирования при заданной активности катализатора, и, следовательно, оптимальный расход кислоты в регенератор и оптимальная активность HF, определяются количеством диолефинов, образующихся в реакторе дегидрирования.

Четвертая глава посвящена разработке математической модели куба колонны регенерации и созданию компьютерной моделирующей системы (КМС) комплекса производства ЛАБ. Обоснован механизм процесса

^{**} European Patent EP 0 596 514 B1. Recovery of HF from hydrocarbon streams. Keller Alfred. E. №9317964.2. Заявлено 05.11.1993. Опубл. 11.05.1994.

образования фторидов тяжелых ароматических соединений (ТАР-F). Показано, что протекание этого процесса приводит к нарушению стабильности работы колонны регенерации HF катализатора и заключаются в неконтролируемом росте температуры в кубе колонны и возникновению аварийных ситуаций. Представлены результаты применения КМС для повышения ресурсоэффективности и стабильности производства.

Выполнен термодинамический анализ реакций гидрофторирования ТАР с различной длиной углеводородной цепи, протекающих по схеме:



Здесь ТАР-1 и ТАР-2 – ТАР 1-го и 2-го типов, которые соответствуют по структуре непредельному моно- и диалкилбензолу. ТАР-F-1 и ТАР-F-2 – фториды соответствующих ТАР (табл. 4).

Таблица 4

Термодинамический анализ протекания реакции гидрофторирования высокомолекулярных ароматических соединений различного строения (при $T = 453$ К, $P = 0.35$ МПа)

ТАР-1		ТАР-2	
Углеводородный радикал	ΔG , кДж/моль	Углеводородный радикал	ΔG , кДж/моль
C ₁₀	-22,1	C ₁₀	-28,6
C ₁₁	-22,6	C ₁₁	-28,9
C ₁₂	-23,1	C ₁₂	-29,5
C ₁₃	-24,3	C ₁₃	-30,2

Таким образом, согласно термодинамическому анализу, в кубе колонны регенерации возможно протекание реакций гидрофторирования ТАР 1-го и 2-го типов. При этом вероятность образования фторидов ТАР увеличивается с ростом длины углеводородного радикала.

Установлено, что протекание реакции гидрофторирования ТАР с образованием ТАР-F приводит к формированию слоя с вязкостью 72,60 мм²/с, в то время как вязкость ТАР составляет 39,15 мм²/с. Этот слой приводит к формированию застойных зон и препятствует испарению HF, что приводит к

перегреву жидкости в кубе. Схема формирования слоя ТАР-Ф и прекращения испарения HF представлена на рис. 5.

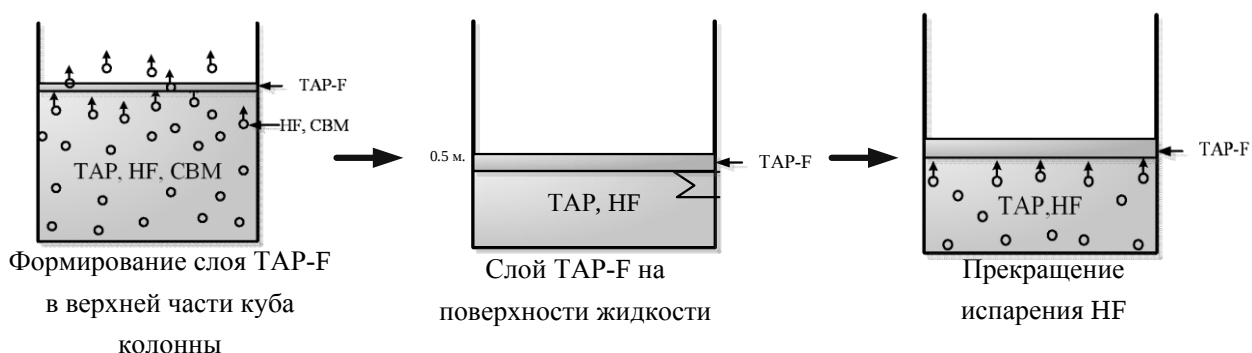


Рисунок 5. Схема формирования слоя фторидов тяжелых ароматических соединений и прекращения испарения HF в кубе колонны регенерации

За счет меньшей плотности ТАР-Ф концентрируются в верхней части куба колонны и при достижении некоторой концентрации могут образовывать слой, сопротивление которого пузырьки HF не могут преодолеть, и испарение прекращается.

Скорости реакций гидрофторирования:

$$W_8 = k_8 \cdot C_{\text{ТАР-1}} \cdot C_{\text{HF}}.$$

$$W_9 = k_9 \cdot C_{\text{ТАР-2}} \cdot C_{\text{HF}} \quad (34)$$

Разработана кинетическая модель процесса гидрофторирования ТАР:

$$\begin{cases} \frac{dC_{\text{ТАР}}}{dt} = -W_8 - W_9 \\ \frac{dC_{\text{HF}}}{dt} = -W_8 - W_9 \\ \frac{dC_{\text{ТАР-Ф}}}{dt} = W_8 + W_9 \end{cases} \quad (2)$$

Н.у.: при $t=t_0$ $C=C_0$;

Предэкспоненциальные множители (k_0) реакций гидрофторирования ТАР с различной длиной углеводородного радикала, предварительно определенные с использованием метода квантовой химии (метод РМЗ, программа Gaussian-98), а также значения констант скоростей (k) химических реакций при рабочих параметрах в кубе колонны приведены в табл. 4.

Таблица 4

Кинетические параметры реакций гидрофторирования тяжелых ароматических соединений различного строения (при $T - 453$ К, $P - 0.35$ МПа)

ТАР-1			ТАР-2		
	$k_0, \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$		$k_0, \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
C_{10}	$2,50 \cdot 10^5$	59,99	C_{10}	$1,90 \cdot 10^5$	55,47
C_{11}	$2,60 \cdot 10^5$	58,62	C_{11}	$2,20 \cdot 10^5$	62,77
C_{12}	$3,20 \cdot 10^5$	57,23	C_{12}	$2,40 \cdot 10^5$	61,39
C_{13}	$4,00 \cdot 10^5$	55,85	C_{13}	$2,90 \cdot 10^5$	60,00

Как следует из таб. 4, реакционная способность у ТАР-2 в реакции гидрофторирования ниже, чем у ТАР-1, что можно объяснить структурным барьером в реакциях молекул более сложного строения.

С учетом зависимости температуры в кубе колонны от скорости испарения HF, и, следовательно, толщины слоя ТАР-F, математическая модель куба колонны запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{dt} = \frac{C_i^0 - C_i}{\tau} + \sum W_j \\ \rho C_p \frac{dT}{dt} = \rho C_p \frac{T_0 - T}{\tau} + \frac{M_{\text{масла}} (T_1 C_{p1} - T_2 C_{p2}) - w_{\text{исп}}^0 \cdot e^{-\beta \cdot M_{\text{ТАР-F}}} \cdot r_{\text{исп}}}{V_{\text{куба}}} + \sum_{j=1}^n W_j Q_j^{\text{х.р.}} \end{cases} \quad (3)$$

Н.у.: при $t=t_0$ $C=C_0$; $T=T_0$; при $M_{\text{ТАР-F}}=0$ кг $T=180$ °С.

$j=8..9$; t – астрономическое время, сек; τ – время пребывания реагентов в реакционной зоне, сек; C_i и C_i^0 – текущие и начальные концентрации компонентов, соответственно, моль/м³; W_j – скорость химической реакции, моль/(м³·с); T – температура в кубе, К; T_0 – начальная температура в кубе, К; $Q_j^{\text{х.р.}}$ – тепловой эффект химической реакции, Дж/моль; $V_{\text{куба}}$ – объем вещества в кубе колонны, м³; C_p – теплоемкость жидкости в кубе, Дж/(кг·К); ρ – плотность вещества в кубе колонны, кг/м³; $M_{\text{масла}}$ – количество теплоносителя (масла), проходящего через ребойлер в единицу времени, кг/с; T_1 и T_2 – начальная и конечная температура масла, К; C_{p1} и C_{p2} – теплоемкость масла при T_1 и T_2 ,

Дж/(кг·К); $w_{\text{исп}}^0$ – скорость испарения HF при отсутствии ТАР-F, кг/сек; $M_{\text{ТАР-F}}$ – содержание ТАР-F в кубе колонны, кг; β – коэффициент, характеризующий зависимость скорости испарения HF от количества накопленного ТАР-F, кг⁻¹, $r_{\text{исп}}$ – теплота испарения HF, Дж/кг.

С использованием экспериментальных данных за период работы установки с 19.01.2011 по 25.02.2012 и с учетом стехиометрии реакции гидрофторирования ТАР установлено, что предельная масса ТАР-F в кубе, при которой достигается предельное значение температуры (194 – 200 °С), составляет 30 – 33 кг.

График изменения температуры от количества ТАР-F в кубе колонны регенерации представлен на рис. 6.

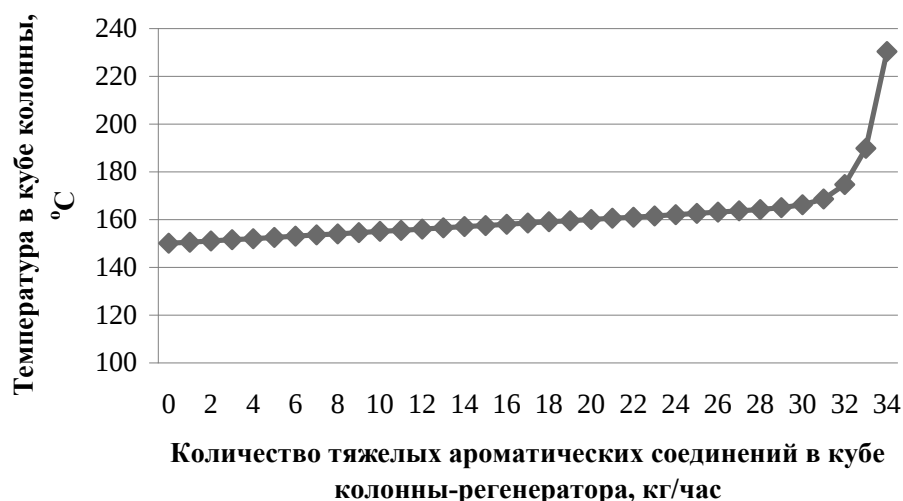


Рисунок 6. Зависимость температуры в кубе колонны регенерации HF от количества фторидов тяжелых ароматических соединений

Показано, что разработанная КМС позволяет решить проблему неконтролируемого повышения температуры в кубе колонны регенерации HF путем расчета количества ТАР-Ф при заданном составе сырья и активности катализатора, а также расчета срока стабильной работы колонны-регенератора.

Приведены результаты проверки модели на предмет соответствия расчетной и фактической даты нарушения режима работы колонны, подтверждающие ее адекватность (табл. 6).

Таблица 6

Расчетные и экспериментальные данные по нарушению стабильной работы колонны регенерации HF

Фактическая дата сбоя	Количество ТАР-Ф в кубе колонны на момент нарушения режима, кг		Ошибка прогнозирования сбоя, сут.
	Экспериментальное	Расчетное	
25.06.2009	31,6	26,1	9
22.03.2010	29,7	28,3	5
04.06.2010	33,7	35,5	8
29.09.2010	34,0	33,9	5
18.05.2012	30,1	27,2	7
10.10.2012	30,0	31,1	0

Расхождение между датой фактического и расчетного нарушения нормального режима работы не превышает 10 суток. Это говорит о том, что КМС производства ЛАБ может использоваться для мониторинга, прогнозирования, повышения эффективности и стабильности производства.

Описана программно-реализованная методика прогнозирования нарушения стабильной работы колонны регенерации HF, основанная на расчете

текущего значения температуры в кубе колонны-регенератора в зависимости от количества ТАР-Ф. Данная методика заключается в расчете показателей процесса алкилирования, общего количества ТАР в реакторе алкилирования, расхода ТАР в колонну регенерации HF-катализатора, количества накопленных в кубе колонны ТАР-Ф, температуры в кубе колонны. При достижении температурой предельного значения выдается предупреждение о возможном нарушении режима работы колонны-регенератора.

ТАР, образующиеся в реакторе алкилирования из ЛАБ и диолефинов, поступает в колонну регенерации с потоком HF. Здесь они подвергаются гидрофторированию с образованием нерастворимых в кислоте ТАР-Ф. Рост температуры в кубе колонны обусловлен накоплением ТАР-Ф и снижением скорости испарения HF. Поэтому достижении расчетной температуры в кубе предельного значения и выдаче предупреждения о возможном сбое необходимо провести профилактическое дренирование колонны.

Показан эффект от поддержания оптимальной активности катализатора с точки зрения увеличения срока стабильной работы системы (рис. 7).

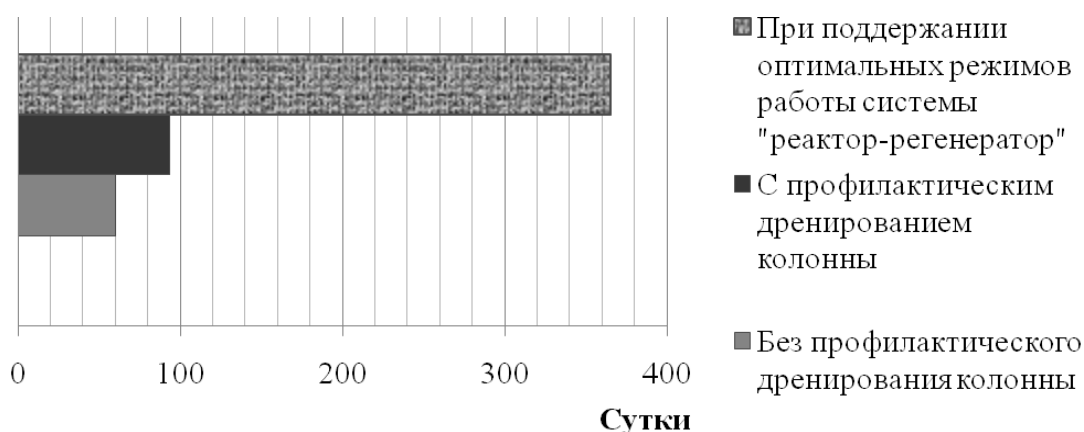


Рисунок 7. Продолжительность стабильной работы установки производства линейных алкилбензолов

Установлено, что при работе ХТС без профилактического дренирования колонны и без использования рекомендаций по оптимальным режимам работы системы «реактор-регенератор» (2009 – 2010 гг.) нарушение режима работы колонны наступает на месяц раньше, чем при использовании выработанных рекомендаций на практике (2011 – 2012 гг.) и на десять месяцев раньше, чем при соблюдении рекомендаций по поддержанию оптимальной активности и необходимого расхода HF в регенератор (2013 г.)

Таким образом, эффект от прогнозирования даты нарушения режима стабильной работы колонны-регенерации HF на взрыво- и пожароопасном производстве, использующем токсичный катализатор, заключается в предотвращении нештатной ситуации, возникающей в результате неконтролируемого роста температуры в кубе колонны регенерации HF, а

также снижении материальных и временных затрат, связанных с необходимостью вывода из работы колонны регенерации HF, ее повторного запуска и организацией срочных мероприятий по нейтрализации кислоты щелочью.

Предотвращение нештатной ситуации неконтролируемого роста температуры в кубе колонны регенерации HF возможно при ее профилактическом дренировании, то есть выведении TAP-F из системы при приближении их концентрации к предельному значению.

Ориентировочная прибыль предприятия от внедрения рекомендаций по оптимизации режимов работы колонны регенерации HF составляет около 36 млн. руб. в год. При этом основной вклад в достижение высоких экономических показателей вносит увеличение выработки ЛАБ, а также сокращение числа нарушений в режимах работы колонны регенерации HF и перевод этой ситуации из разряда нештатной в разряд контролируемой, то есть повышение стабильности ХТС пожаро- и взрывоопасного производства ЛАБ.

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

Выводы

1. В реакторе алкилирования бензола высшими олефинами при данных условиях (температура 323 – 333 К, давление 0,4 – 0,6 МПа) имеет место протекание обратимых реакций образования тяжелых ароматических соединений различных типов, что подтверждается проведенным термодинамическим анализом ($\Delta G = -51,7$ и $-48,2$ кДж/моль).

2. Математическая модель реактора алкилирования, дополненная реакциями образования тяжелых ароматических соединений из диолефинов, поступающих в реактор алкилирования после стадий дегидрирования и гидрирования, позволяет рассчитывать динамику изменения активности HF-катализатора в зависимости от количества тяжелых ароматических соединений в реакторе.

3. Значение оптимальной активности HF-катализатора процесса алкилирования, при котором достигается равновесие обратимой реакции образования тяжелых ароматических соединений из линейных алкилбензолов и максимальная селективность по целевому продукту, зависит от состава сырья реактора алкилирования и возрастает от 0,44 до 0,6 отн. ед. при увеличении соотношения $(C_{10}+C_{11})/(C_{12}+C_{13})$ в сырье реактора алкилирования от 0,676 до 1,033.

4. Величина оптимального расхода HF в регенератор изменяется в диапазоне от 3,6 до 4,7 м³/час при увеличении расхода диолефинов в реактор алкилирования от 56,25 до 73,9 кг/час для поддержания равновесия реакции образования высокомолекулярных ароматических соединений из бензола и диолефинов.

5. Причиной нарушения стабильной работы колонны-регенератора HF-катализатора является образование слоя фторидов тяжелых ароматических

соединений в кубе колонны, что приводит к увеличению вязкости жидкости с 39,15 до 72,60 мм²/с и прекращению испарения HF.

6. Математическая модель куба колонны регенерации HF позволяет рассчитывать значение температуры в зависимости от количества образовавшихся фторидов тяжелых ароматических соединений и прогнозировать момент достижения температурой предельного значения (194 – 200 °С) с точностью до 10 суток.

7. Эффект от поддержания оптимальных режимов совместной работы системы «реактор-регенератор» состоит в увеличении дохода предприятия на 36 млн. руб. в год и заключается в повышении выработки ЛАБ на 2–2,5 т/сут, увеличении срока стабильной работы колонны-регенератора на 10 месяцев и возможности прогнозирования нарушения температурного режима с точностью до 7 дней.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК):

1. **Долганова, И.О.** Анализ направлений оптимизации работы системы «реактор-регенератор» в технологии производства линейных алкилбензолов / **И.О. Долганова**, И.М.Долганов, Е.Н.Ивашкина, Э.Д.Иванчина, Е.В. Францина // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 73-77.

2. **Долганова, И.О.** Направления оптимизации работы системы «реактор-регенератор» в технологии производства линейных алкилбензолов / **И.О. Долганова** // Фундаментальные исследования. Технические науки. – 2013. – № 4. – С. 281-285.

3. **Долганова, И.О.** Разработка математической модели процесса алкилирования бензола высшими олефинами с учетом нестационарности процесса / Ю.А. Щербакова, **И.О. Долганова**, Е.Н.Ивашкина, Э.Д. Иванчина // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54 – № 12/2.–С. 98-103.

4. **Dolganova, I. O.** Development of computer modeling system as a tool for improvement of linear alkylbenzene production / **I.O. Dolganova**, I. M. Dolganov, E. N. Ivashkina, E. D. Ivanchina // Petroleum and Coal. – 2011.–№ 53.–P. 244-250.

5. **Dolganova, I.O.** Development of Approach to modelling and optimization of non-stationary catalytic processes in oil refining and petrochemistry / **I.O. Dolganova**, I.M. Dolganov, E.N. Ivashkina, E.D. Ivanchina, R.V. Romanovsky // Polish Journal of Chemical Technology. – 2012. – Vol. 14.– Issue 4. –P. 22-29.

Другие публикации:

6. **Dolganova, I.O.** Mathematical model of benzene alkylation process application to efficiency of catalyst regeneration analysis / **I.O. Dolganova**// Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием. –Томск: Издательство ТПУ. – 2011. – Vol. 2. – P. 221-222.

7. **Долганова, И.О.** Организация эффективного управления

процессом на нефтеперерабатывающем предприятии с использованием методов математического моделирования / И.О. Долганова, В.А.Фетисова, Н.О. Шнидорова // Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений: Сборник трудов II Международной научно-практической конференции молодых ученых. – Томск: Изд. ТПУ. – 2010. – С. 382-384.

8. **Долганова, И.О.** Разработка математических моделей процессов алкилирования бензола олефинами с учетом взаимного влияния технологически связанных этапов производства / **И.О. Долганова**, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, Ю.А.Щербакова, Н.С. Белинская // Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения): материалы Всероссийской научной конференции. – Самара: СамГТУ. – 2012. – С. 43-44.

9. **Dolganova, I.O.** Computer program for process of benzene alkylation with olefins calculating and its optimization / N.S. Belinskaya, **I.O. Shnidorova (Dolganova)**, V.A. Fetisova, N.O. Shnidorova, E.D. Ivanchina // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VII Международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск: Изд. ТПУ. – 2010. – С. 750—752.

10. **Долганова, И.О.** Моделирование процесса алкилирования бензола высшими олефинами с учетом кинетических закономерностей протекания основных реакций / Н.С. Белинская, **И.О. Долганова**, В.А. Фетисова // Химия и химическая технология: Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2011. – С. 793-797.

11. **Долганова, И.О.** Анализ влияния состава сырья процесса алкилирования бензола олефинами на эффективность регенерации катализатора / **И.О. Долганова** // Химия и химическая технология: Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции. – Томск: ТПУ. – 2011. – С. 761-765.

12. **Долганова, И.О.** Квантово-химические расчеты реакционной способности интермедиатов, участвующих в реакциях алкилирования бензола высшими олефинами / Н.С. Белинская, **И.О. Долганова**, В.А. Фетисова // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: V школа-семинар молодых ученых. – Иваново: ИГУ. – 2011. – С. 11-13.