

УДК 661.715.7+665.652

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

Томский политехнический университет

E-mail: dolganovaio@sibmail.com

Проведенная работа по обеспечению бесперебойной эксплуатации системы «реактор–регенератор» является важнейшим шагом в решении задачи повышения эффективности процесса производства синтетических моющих средств. Выявлены причины, приводящие к нарушению режимов работы колонны регенерации HF-катализатора. Описано влияние сбоев на работу реактора алкилирования бензола высшими олефинами. Предложены пути оптимизации совместной работы ректора и колонны.

Ключевые слова:

Алкилирование, реактор, регенерация катализатора, оптимизация.

Key words:

Alkylolation, reactor, catalyst regeneration, optimization.

Одним из наиболее востребованных процессов нефтехимического синтеза является производство моющих средств на основе линейных алкилбензолов (ЛАБ). Такие моющие средства отличаются хорошим пенообразованием и достаточной биологической разлагаемостью, что делает задачу повышения эффективности производства ЛАБ особенно актуальной.

Комплекс по производству ЛАБ представляет собой совокупность последовательно протекающих стадий дегидрирования высших парафинов до олефинов, селективного гидрирования диолефинов и алкилирования бензола высшими олефинами. Помимо перечисленных технологий предусматривает ряд вспомогательных стадий, важность которых, однако, сопоставима с важностью основных, т. к. они определяют рабочее состояние системы в целом. Одной из таких стадий является регенерация HF-катализатора процесса алкилирования в ректификационной колонне. Колонна регенерации служит для удаления высококипящих ненасыщенных продуктов – тяжелой ароматики (ТАР), накапливающейся в HF в силу высокой растворимости в кислоте. При выходе из реактора алкилирования в отстойнике происходит разделение продуктов на кислотную и углеводородную фазы, причем ТАР выходит из отстойника в составе фазы катализатора.

При отсутствии регенерации катализатора происходит накопление ТАР в объеме реактора алкилирования, что приводит к ухудшению качества целевого продукта за счет увеличения содержания в нем непредельных составляющих, а также к дезактивации катализатора, т. е. уменьшению выхода продукта.

Именно по этой причине периодические сбои в режиме эксплуатации колонны-регенератора негативно отражаются на всей технологии. Данные сбои заключаются в следующем:

- прекращается кипение HF;
- в кубе колонны наблюдается неконтролируемый рост температуры, но при этом дно колонны охлаждается примерно до 60 °C;

- происходит накопление азеотропной смеси HF с водой (СВМ) в нижней части куба.

Проведем анализ возможных причин, приводящих к нарушению режимов работы колонны регенерации HF-катализатора.

Прекращение испарения HF можно объяснить образованием пленки на поверхности жидкости.

Согласно [1], к образованию пленки в колонне способны фториды ТАР (ТАР-F).

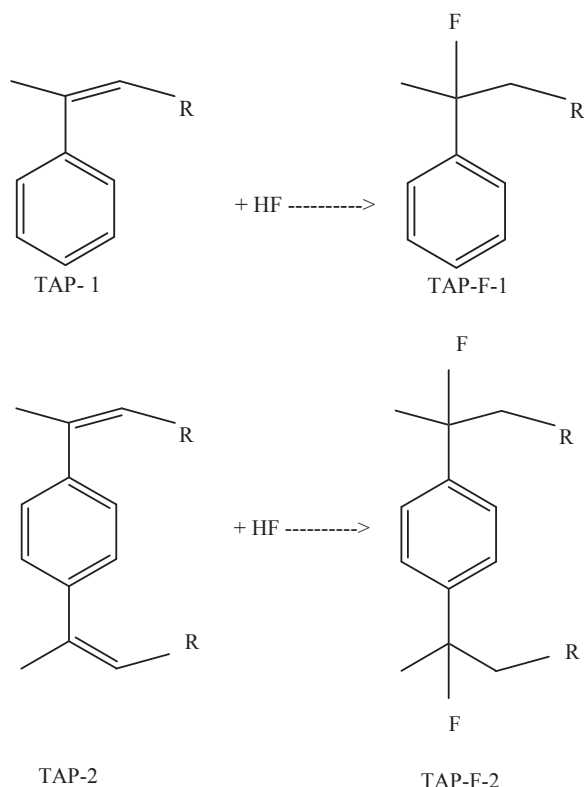
В работах С.С. Воюцкого [2] обобщены объяснения процессов пленкообразования на примере синтетических латексов, но они являются общими для всех веществ-пленкообразователей (ВП). Им предложено несколько концепций, в которых учитываются различные силы и факторы, способные так или иначе влиять на процесс пленкообразования.

Одной из основополагающих концепций является образование пленки в результате испарения растворителя (в данном случае HF). При этом образование пленки происходит в три стадии:

- вследствие испарения растворителя возрастает объемное содержание ВП в слое жидкости, частицы ВП сближаются вплоть до пока обратимого соприкосновения и укладываются в определенном порядке;
- дальнейшее удаление растворителя из пленки и разрушение адсорбционно-гидратных оболочек. В результате этого первоначально шарообразные частицы деформируются, принимают вид многогранников и постепенно приходят во все более тесный контакт;
- пленка приобретает характерную структуру и свойства.

Снижение температуры внизу куба может быть связано с пленочным кипением HF и СВМ, т. е. образованием слоя пара с низким коэффициентом теплопроводности, который предотвращает нагревание жидкости под слоем пара. Дополнительное охлаждение связано со стеканием холодного HF в куб колонны из системы.

Схемы реакций гидрофторирования ТАР в колонне таковы:



Здесь ТАР-1 и ТАР-2 – ТАР первого и второго типов, которые соответствуют по структуре непредельному моно- и диалкилбензолу; ТАР-F-1 и ТАР-F-2 – фториды соответствующих ТАР.

В табл. 1 приведен термодинамический анализ вероятности протекания реакции гидрофторирования ТАР с различной длиной цепи углеводородного радикала.

Таблица 1. Термодинамический анализ вероятности протекания реакции гидрофторирования ТАР различного строения при температуре 150 °С

ТАР-1		ТАР-2	
Углеводородный радикал	ΔG , кДж/моль	Углеводородный радикал	ΔG , кДж/моль
C10	-22,1	C10	-28,6
C11	-22,6	C11	-28,9
C12	-23,1	C12	-29,5
C13	-24,3	C13	-30,2

Тепловой эффект реакций гидрофторирования приведенных типов ТАР незначителен и составляет порядка 13 кДж/моль.

Расчет поверхностного натяжения фторида ТАР ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{F}$) был проведен по формуле Сегдена [6] и составил 29,1 дин/см (при температуре в кубе колонны 150 °С), что больше поверхностного натяжения HF почти в четыре раза.

Таким образом, фториды, образующиеся в колонне из ТАР, обладают всеми свойствами, достаточными для того, чтобы образовывать пленку на поверхности жидкости в кубе колонны и препятствовать испарению HF.

Растворимость ТАР в HF ограничена и обусловлена образованием комплексного соединения следующей структуры [5]: $[\text{ТАР-H}]^+[\text{F-H-F}]^-$. При достижении молярного соотношения ТАР:HF 1:2 ТАР перестает быть растворимым в кислоте. То есть один моль ТАР способен связывать 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.

Материальный баланс ТАР в реакторе:

$$G_{\text{ТАР}0} + G_{\text{ТАРобраз.раств}} + G_{\text{ТАРобраз.ЛАБ}} + G_{\text{ТАРHFреци}} = G_{\text{ТАР}0} + G_{\text{ТАРHFрег}} + G_{\text{ТАРHFреци}} + G_{\text{ТАРобраз.ЛАБ}},$$

где $G_{\text{ТАР}0}$ – балансовое (накопленное) количество ТАР в системе, которое присутствует в реакционной зоне вне зависимости от протекания химических реакций; $G_{\text{ТАРобраз.раств}}$ – количество ТАР, образующегося в результате протекания химических реакций и растворившегося в кислоте; $G_{\text{ТАРобраз.ЛАБ}}$ – количество ТАР, образующегося в результате протекания химических реакций и растворившегося в ЛАБ; $G_{\text{ТАРHFреци}}$ – количество ТАР в кислоте, возвращающейся в реактор на рецикл без регенерации; $G_{\text{ТАРHFрег}}$ – количество ТАР в кислоте, отводимой на регенерацию.

При этом общее количество образовавшегося ТАР равно сумме массы ТАР, растворившегося в HF и в ЛАБ.

Очевидно, что для выполнения данного равенства и поддержания требуемой активности HF-катализатора количество ТАР в кислоте, отводимой на регенерацию, должно быть равно количеству ТАР, образующемуся в результате протекания химических реакций и растворившегося в кислоте, т. е. не входящего в состав продукта.

Вывод из системы меньшего количества ТАР приведет к повышению балансового количества ТАР, снижению каталитической активности HF, ухудшению качества товарных продуктов за счет накопления в них непредельных соединений.

Вывод из системы большего количества ТАР приведет к неоправданному увеличению нагрузки на колонну-регенератор и, как следствие, снижению длительности ее бесперебойной работы.

Механизм снижения активности HF-катализатора за счет связывания молекул кислоты в комплекс молекулами ТАР можно сопоставить с отравлением однородной поверхностью твердого катализатора. Тогда, по Рогинскому [6],

$$A = A_0 - \gamma \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = A_0 - \gamma \frac{n_{\text{ТАР}}}{n_{\text{ТАР}}^{\infty}},$$

где A и A_0 – текущая и начальная активность катализатора, отн. ед.; Γ и Γ_{∞} – текущая и предельная концентрация ТАР в HF, моль/м³; $n_{\text{ТАР}}$ и $n_{\text{ТАР}}^{\infty}$ – текущее и предельное содержание ТАР в HF, моль; γ – коэффициент дезактивации катализатора.

Выполним расчет предельной и текущей активности HF-катализатора в реакторе алкилирования.

С учетом того, что одна молекула ТАР способна связать в комплекс 2 моля кислоты, предельное содержание ТАР в насыщенном растворе HF составит

$$n_{\text{ТАР}}^{\infty} = 0,5n_{\text{HF}},$$

где n_{HF} — число молей кислоты в реакторе,

$$n_{\text{HF}} = \frac{\rho_{\text{HF}} \cdot V_{\text{реактора}}}{M_{\text{HF}}} = \frac{960 \cdot 60}{0,02} = 2\,880\,000 \text{ моль},$$

где ρ_{HF} — плотность HF, кг/м³; M_{HF} — молярная масса HF, кг/моль; $V_{\text{реактора}}$ — объем реактора, м³.

Следовательно, $n_{\text{ТАР}}^{\infty} = 1\,440\,000$ моль.

Для определения текущей концентрации ТАР в кислоте был проведен анализ экспериментальных данных по дренированию колонны. Согласно этим данным, за период с 19.01.2011 по 25.01.2011 из куба было слито 3979 кг ТАР, а пропущено через колонну — 6 911 200 кг кислоты в смеси с ТАР. Значит, среднее массовое содержание ТАР в кислоте составляет 0,58 % масс. Расчет текущего содержания ТАР в реакторе с допущением о полном заполнении кислотой реакционной зоны составляет

$$n_{\text{ТАР}} = \frac{0,0058 \cdot \rho_{\text{HF}} \cdot V_{\text{реактора}}}{M_{\text{HF}}} = \frac{0,0058 \cdot 960 \cdot 60}{0,02} = 16\,704 \text{ моль}.$$

Под относительной активностью HF-катализатора будем понимать отношение текущего свободного количества кислоты, не дезактивированной ТАР, к изначальному ее количеству, при котором ТАР не присутствовал в системе. Так как каждая молекула ТАР способна дезактивировать 2 моля кислоты, зависимость относительной активности катализатора от содержания ТАР в реакторе имеет линейный характер и запишется следующим образом:

$$a = \frac{n_{\text{HF}}^0 - 2n_{\text{ТАР}}}{n_{\text{HF}}^0},$$

где a — относительная активность катализатора; n_{HF}^0 — изначальное количество чистого HF, моль.

В табл. 2 приведены значения относительной активности HF от содержания ТАР в реакторе и отношения текущего количества ТАР к предельному.

Таблица 2. Значения текущей активности HF в зависимости от количества растворенного ТАР

a	$n_{\text{ТАР}}$	$n_{\text{ТАР}}/n_{\text{ТАР}}^{\infty}$
1,00	0	0,000
0,95	7000	0,025
0,90	14 000	0,050
0,85	21 000	0,075
0,80	28 000	0,100
0,75	35 000	0,125
0,70	42 000	0,150
0,65	49 000	0,175
0,60	56 000	0,200
0,55	63 000	0,225
0,50	70 000	0,250
0,45	77 000	0,275
0,40	84 000	0,300
0,35	91 000	0,325
0,30	98 000	0,350
0,25	105 000	0,375
0,20	112 000	0,400
0,15	119 000	0,425
0,10	126 000	0,450
0,05	133 000	0,475
0	140 000	0,500

На рис. 1 представлен график снижения активности катализатора при выходе из строя колонны-регенератора.

Уже на 27-е сутки активность катализатора снизится до 0,5, а к 62-м суткам — практически до нуля, что потребует полной замены катализатора в системе. То есть сбой в режиме работы колонны без прекращения работы реактора приводит к накоплению ТАР в системе и быстрому снижению активности катализатора.

В соответствии с вышеизложенным можно предложить следующие варианты оптимизации работы системы «реактор—регенератор»:

- повышение активности HF-катализатора путем временного увеличения нагрузки на колонну регенерации с дальнейшим выводом системы на стационарный режим;
- поддержание текущей рабочей активности катализатора и увеличение длительности бесперебойной работы колонны за счет отвода на реге-

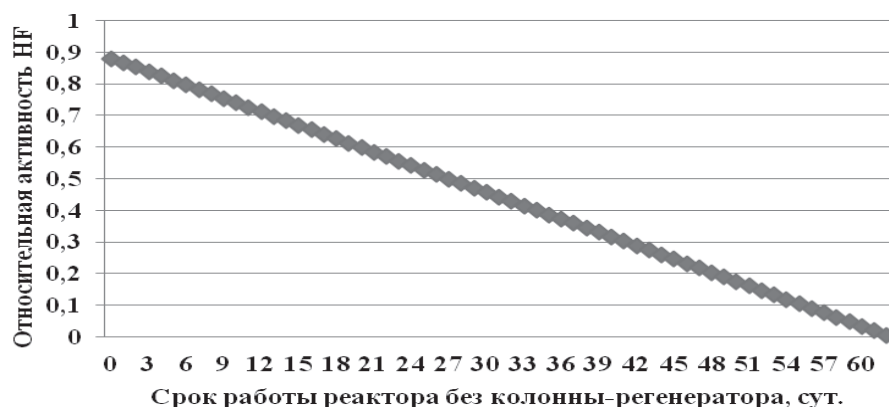


Рис. 1. Изменение относительной активности катализатора при выходе из строя колонны-регенератора

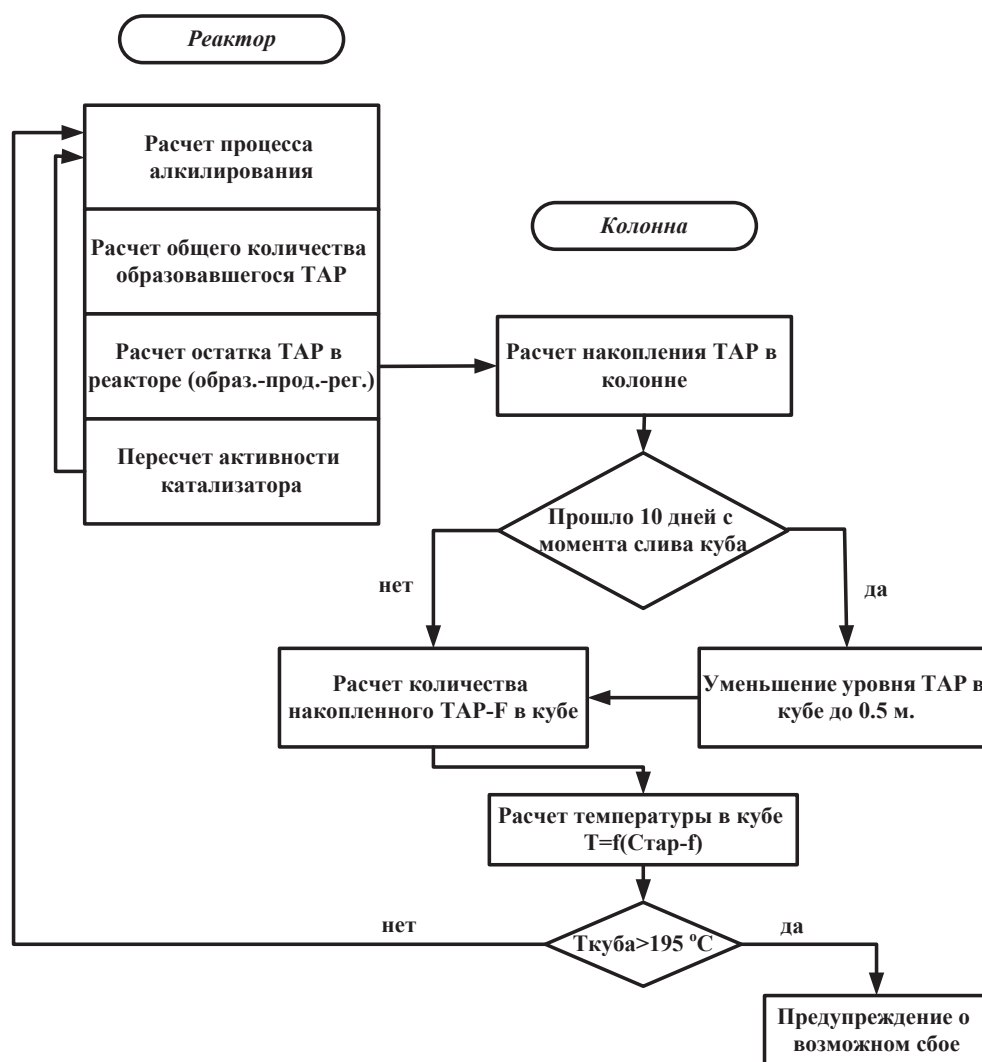


Рис. 2. Алгоритм расчета и оптимизации совместной работы системы «реактор-регенератор»

нерацию минимально необходимого количества кислоты, загрязненной ТАР.

В любом случае алгоритм оптимизации можно представить в виде следующей схемы (рис. 2).

Оптимизация по предложенному алгоритму требует решения ряда задач:

- разработка математической модели колонны С-402. Корректировка кинетических параметров в соответствии с имеющимися данными по сбоям в режимах с целью обеспечения возможности прогнозирования возможного сбоя;
- дополнение математической модели реактора алкилирования функцией пересчета активности HF-кислоты в зависимости от количества образующегося ТАР;
- дополнение математической модели реактора функцией расчета расхода HF в регенератор, необходимого для поддержания требуемой активности катализатора.

Выводы

Выявлены причины, приводящие к нарушению режимов работы колонны регенерации HF-катали-

затора. Показано, что вещества, образующиеся в кубе колонны в результате реакции гидрофторирования ТАР, могут создавать слой с высоким поверхностным натяжением и препятствовать испарению HF из куба. Оценена термодинамическая вероятность протекания реакции гидрофторирования для ТАР различного строения.

Описано влияние данных сбоев на работу реактора алкилирования бензола высшими олефинами. Проведен расчет текущей активности катализатора в реакторе алкилирования и темп ее изменения в зависимости от количества накопленного ТАР.

Предложены пути оптимизации совместной работы реактора и колонны.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0825 «Прогнозирование экологических свойств нефтехимических продуктов, полученных при переработке фракции углеводородов C₁₂–C₂₇ в промышленных реакторах, с использованием экспериментальных и квантово-химических методов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штейнгарц В.Д. Фторуглероды. Химия // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 5. — С. 27–32.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
3. Толубинский В.И. Теплообмен при кипении. — Киев: Наукова думка, 1980. — 316 с.
4. Саймонс Дж. Фтор и его соединения. Т. 1. — М: Изд-во ИЛ, 1953. — 512 с.
5. Berenblyum A.S. Acid soluble oil, by-product formed in isobutane alkylation with alkene in the presence of trifluoro methane sulfonic acid. P. I. Acid soluble oil composition and its poisoning effect // Applied Catalysis A: General. — 2002. — № 232. — P. 51–58.
6. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение. — М.: Наука, 2001. — 333 с.

Поступила 11.01.2013 г.

УДК 553.97+547.91

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЛИПИДОВ ВЕРХОВЫХ И НИЗИННЫХ ТОРФОВ ЮГА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

О.В. Серебренникова^{1,2}, Е.Б. Стрельникова², Ю.И. Прейс³

¹Томский политехнический университет

²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

³Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск

E-mail: seb@ipc.tsc.ru

Изучен состав липидов верховых и низинных торфов, сформированных в трех болотах юга Томской области. Выявлены особенности молекулярного состава и распределения углеводов, включая n-алканы, алкены, моно-, би-, три- и тетрациклические ароматические структуры, би-, три- и пентациклические терпаны и терпены, а также кислородсодержащие соединения, такие как жирные кислоты, их эфиры, n- и изоалканоны, токоферолы, стероиды, терпеноиды, дибензо- и бензонафтофураны. По совокупности полученных данных наиболее вероятными причинами различий в наборе и количестве отдельных органических соединений в исследованных торфах являются состав торфообразующей растительности, а также водный и водно-минеральный режимы питания болот.

Ключевые слова:

Торф, липиды, углеводороды, кислородсодержащие органические соединения, стероиды, терпеноиды.

Key words:

Peat, lipids, hydrocarbons, oxygen-containing organic compounds, steroids, terpenoids.

Суммарный объем запасов торфа в мире оценивается специалистами в 500 млрд тонн, до 40 % которых сосредоточены в России. Торф относится к возобновляемым ресурсам. Ежегодно в мире образуется почти 3 млрд м³ торфа, что примерно в 120 раз больше, чем используется. При проведении сравнительного анализа битуминозности сибирских и европейских торфов было установлено [1], что средний выход битумов по верховым торфам месторождений Томской области составляет 6,2 %, переходным — 6,6 %, низинным — 4,9 % (для европейской части страны соответственно — 7,0; 6,6; 4,2 %). Вследствие этого торф может рассматриваться наряду с решением проблем местной энергетики, повышения плодородия почв и экологических задач в качестве альтернативного источника углеводородного сырья. Тем не менее, данные о составе битуминозных компонентов торфов немногочисленны. Так, имеются сведения о составе липидов торфов юга Испании [2], полициклических ароматических углеводов торфов Польши [3]. Определен состав тетрапиррольных пигментов [4] и углеводов [5] торфов некоторых болот Западной Сибири, но отсутствуют сведения о составе присутствующих

в них кислородсодержащих соединений, не выявлены особенности состава битуминозных компонентов торфов различного генезиса.

Целью работы является выявление сходства и различий в характеристиках состава углеводов (УВ) и кислородсодержащих органических соединений (КОС) торфов юга Томской области, связанных с условиями их формирования.

Для достижения поставленной цели нами исследован состав липидов верховых и низинных торфов болот юга Томской области (рис. 1). Верховые торфа отобраны из трех пробуренных скважин на двух участках болота Темное и болоте Цыганово, низинный торф — на болоте Кирек.

Первый участок болота Темное, на котором находится пункт отбора (п. о. 1), представляет собой облесенное моховое болото — средний рям (олиготрофный сосново-кустарничково-сфагновый фитоценоз со *Sphagnum fuscum*). Верхняя часть торфяной залежи, характеризующаяся переменным режимом увлажнения, имеет глубину 2,6 м, степень разложения торфа (R) варьирует от 3 до 35 %, зольность (A) — 1,2...4,8 %, pH — 3,0...3,9, плотность (P) — 24...136 г/дм³.