

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ МАЛООТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МОНОАЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Ю.С. Лазуткина, Л.Ф. Комарова, Л.В. Полякова

Работа посвящена созданию малоотходной технологии производства моноалкилбензолов (МАБ). Выявлены основные источники образования жидких отходов – ректификационные колонны, используемые для разделения реакционной смеси (алкилата). Экспериментально исследованы и смоделированы с помощью математических программ физические и физико-химические свойства алкилата. С помощью пакета прикладных программ рассчитаны периодический и непрерывный процессы разделения реакционной смеси. Предложены оптимальные параметры режимов разделения. Внедрение таких режимов позволит сократить образование отходов на 50%.

Основная причина загрязнения биосферы – ресурсоемкие и загрязняющие технологии переработки и использования сырья. Именно эти, так называемые традиционные технологии, приводят к огромному накоплению отходов и к необходимости очистки сточных вод и утилизации твердых отходов [1].

Целью исследований является разработка малоотходной технологии производства моноалкилбензолов (МАБ), внедряемой на одном из предприятий Алтайского края. Необходимо в создании указанной технологии охватывается область применения МАБ. Они используются в производстве технического углерода, кокса, темных нефтеполимерных смол, суперпластификаторов бетонов, в качестве компонента котельного топлива и авиационных топлив, а также для повышения антидетонационных характеристик бензинов. МАБ применяют для получения сульфанола, который является основным сырьем для производства ПАВ [2,3].

Процесс получения МАБ состоит из следующих стадий:

- прием и хранение сырья;
- получение комплекса катализатора;
- алкилирование бензола α -олефинами;
- нейтрализация и очистка алкилата;
- ректификация алкилата, смеси алкилбензолов и получение товарных МАБ;
- азеотропная сушка отработанного бензола и возвращение его в производство.

Продолжительность процесса алкилирования составляет 30-60 мин. Для завершения реакции проводят циркуляцию смеси в течение 30 мин.

Процесс алкилирования считается законченным при остаточном содержании олефинов не более 0,1%. После выдержки и прекращения циркуляции смесь расслаивается на два слоя: нижний – катализатор, содержащий некоторое количество алкилата, и верхний – алкилат. Расслаивание и отстаивание реакционной смеси производится в течение 2-3 часов. Алкилат представляет собой смесь МАБ (47,5 % масс.), бензола (48,5 % масс.), остальное количество составляют непрореагировавшие олефины, толуол и вода.

Для удаления из алкилата примесей в алкиляторе, после слива нижнего слоя в сборник отработанного катализатора, производятся две промывки:

- первая – 5%-ным раствором соды (Na_2CO_3) или щелочи (NaOH);
- вторая – артезианской водой.

Расход раствора соды или щелочи на промывку одной операции составляет 0,4-0,45 м³. Производится циркуляция содержимого алкилятора в течение 20-30 мин. В результате происходит перемешивание алкилата и его промывка от остатков катализатора, после чего циркуляция смеси прекращается. Далее производится отстой и разделение смеси на верхний слой – алкилат и нижний, который представляет собой отработанный содовый раствор, собирающийся в сборнике.

Для удаления из алкилата образовавшегося в результате первой промывки хлорида натрия осуществляется промывка артезианской водой, которая циркулирует с алкилатом в течение 20-30 мин. После этого производится отстой и разделение смеси на верхний слой – алкилат и нижний – водный слой. Промытый алкилат сливается в отстойник, а водный слой собирается в сборнике.

Для выделения МАБ и получения товарной продукции производится разделение смеси на двух ректификационных установках:

- на первой – отгоняется вода в виде азеотропной смеси с бензолом;
- на второй – ректификационное разделение МАБ и ПАБ.

Материальный баланс производства МАБ приведен на рисунке 1. Его анализ показал, что наибольшее количество отходов и сточных вод образуется на стадиях ректификационного

разделения алкилата и осушки бензола.

Исходя из этого, необходима оптимизация существующего процесса для минимизации воздействия на окружающую среду, увеличения выхода целевых компонентов, уменьшения количества сточных вод [5].

Для выбора оптимальной схемы разделения алкилата был проведен термодинамико-топологический анализ алкилата [6].

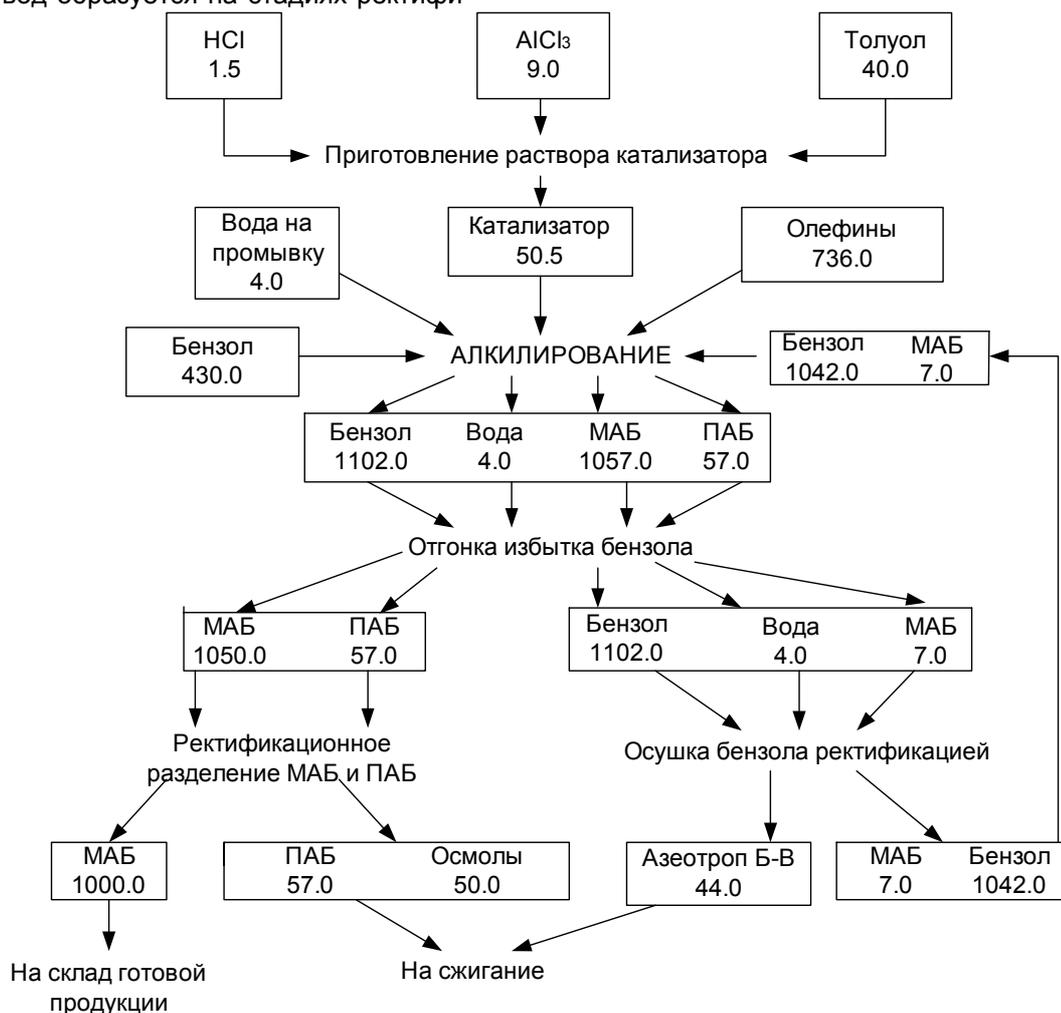


Рис. 1. Материальный баланс производства моноалкилбензолов (кг/т алкилбензолов)

Состав алкилата формируют пять основных компонентов: бензол, толуол, вода, МАБ и ПАБ. Компоненты катализатора и продукты осмоления не вносят существенного изменения в парожидкостное равновесие (ПЖР) системы, поэтому ими пренебрегаем и учитываем количественно путем корректировки содержания ПАБ. Температуры кипения чистых компонентов приведены в табли-

це 1 [7]. В вышеуказанной пятикомпонентной системе по литературным данным [8] установлено наличие двух минимальных бинарных азеотропов – бензол–вода и толуол–вода. Свойства азеотропов приведены в таблице 2.

Данные об азеотропии в остальных бинарных и тройных составляющих алкилата в литературе не встречены.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ МАЛООТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
МОНОАЛКИЛБЕНЗОЛОВ**

Таблица 1
Температуры кипения
чистых компонентов смеси

Вещество	Температура кипения, $T_{кип}$, °С при 760 мм.рт.ст
Бензол	80,0
Вода	100,0
Толуол	110,6
МАБ	298,0
ПАБ	330,0

* по данным техрегламента

Размерности разделяемой смеси Б(1)-В(2)-Т(3)-МАБ(4)-ПАБ(5) соответствует геометрическая фигура – пентагоп. Проекция пентагопа на плоскость с набором особых точек и связей между ними показана на рисунке 2. Фазовая диаграмма содержит следующие особые точки: один неустойчивый узел (N_1^-) – $Az_{Б-В}$; устойчивый узел (N_0^+) – ПАБ; точки Т, В, $Az_{Б-Т}$, МАБ – являются седло-узлами относительно объема пентагопа.

Таблица 2
Свойства азеотропных смесей алкилата

Азеотроп	Температуры кипения чистых компонентов, °С		Свойства азеотропной смеси	
	1	2	Содержание компонента 1, % мол.	Температура кипения азеотропной смеси, °С
Бензол (1)-вода (2)	80,0	100,0	29,8	69,0
Вода (1) – толуол (2)	100,0	110,6	19,6	81,4

Число Z возможных γ -составляющих для любой геометрической фигуры может быть определено [6]:

$$z = n! / r! \cdot (n-r)!,$$

где n – количество компонентов смеси;
r – определяемые составляющие.

Отсюда можно найти число бинарных, тройных и четверных составляющих разделяемой пятикомпонентной смеси.

Для бинарных:

$$z = 5 \cdot 4^2 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 / 2 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 4 = 10.$$

Для тройных:

$$z = 5 \cdot 4^2 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 / 3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1 = 10.$$

Для четверных:

$$z = 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 / 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1 = 5.$$

Следовательно, в системе имеется 10 бинарных, 10 тройных и 5 четверных составляющих.

Для каждой тройной составляющей пентагопа можно определить наличие или отсутствие тройного азеотропа. Для этого пользовались правилом азеотропии, выраженным в виде уравнения [6]:

$$N_2 - C_2 = 1/2 [C_1 - (N_1 + N_0) + 2],$$

где N_2 , C_2 – особые точки внутри трехкомпонентной диаграммы соответственно типа «узел» или «седло»;

N_1 , C_1 – особые точки на сторонах трехкомпонентной диаграммы соответственно типа «узел» или «седло»;

N_0 – особые точки в вершинах треугольника типа «узел».

Если при подстановке N_1 , C_1 , N_0 окажется, что $N_2 - C_2 = 0$, то в данной системе отсутствует тройной азеотроп.

Если $N_2 - C_2 = 1$, то в смеси имеется трехкомпонентный азеотроп типа «узел».

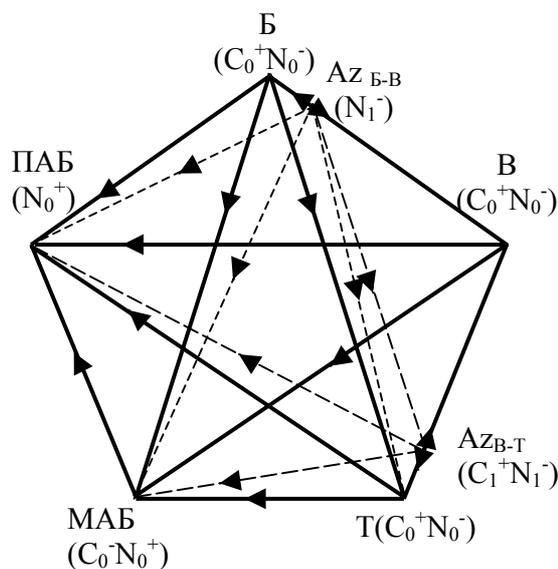
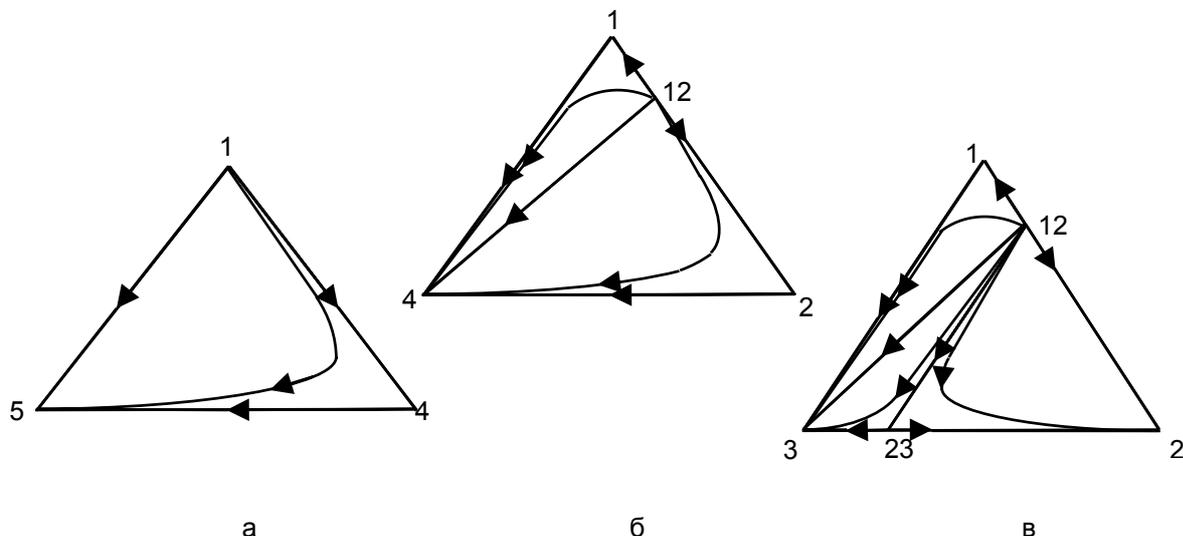


Рис. 2. Структура фазовой диаграммы алкилата

Если $N_2 - C_2 = -1$, то в системе имеется трехкомпонентный азеотроп типа «седло».

Из десяти тройных систем, типы которых представлены на рисунке 3, в пяти отсутствуют бинарные азеотропы, в четырех имеется по одному бинарному азеотропу, а в системе Б-В-Т присутствуют два бинарных азеотропа.



а – Б–Т–МАБ, Б–Т–ПАБ, Б–МАБ–ПАБ, Т–МАБ–ПАБ, В–МАБ–ПАБ – системы без азеотропов;
 б – Б–В–МАБ, Б–В–ПАБ, В–Т–МАБ, В–Т–ПАБ – системы с одним азеотропом;
 в – Б–В–Т – система с двумя азеотропами

Рис. 3. Типы трехкомпонентных систем исходной смеси

При отсутствии в тройной системе бинарных азеотропов, в ней не может быть и тройных. Для остальных систем проведены расчеты по вышеприведенному уравнению.

Учитывая, что в системах Б–В–МАБ, Б–В–ПАБ, В–Т–МАБ, В–Т–ПАБ бинарные азеотропы Б–В и В–Т на стороне треугольника являются минимальными, то они будут выступать неустойчивыми узлами по отношению ко всему концентрационному пространству. Подставив в выявленные типы точек уравнение, получим следующие результаты:

1) Б–В–МАБ, Б–В–ПАБ:

$$N_2 - C_2 = 1/2[0 - (1+1) + 2] = 0,$$

т.е. тройной азеотроп отсутствует.

2) В–Т–МАБ, В–Т–ПАБ:

$$N_2 - C_2 = 1/2[0 - (1+1) + 2] = 0,$$

т.е. тройной азеотроп отсутствует.

3) Б–В–Т: $N_2 - C_2 = 1/2[1 - (1+2) + 2] = 0,$

т.е. тройной азеотроп отсутствует.

Таким образом, во всех трехкомпонентных системах отсутствуют тройные азеотропы.

Для изучения фазовых равновесий, проведения ректификационного анализа, определения чистоты веществ нами разработана методика хроматографического анализа. Преимущество данного метода анализа состоит в следующем: минимальное количество вводимой пробы, точность определения, экспрессность. Анализ разработан для лабораторного хроматографа ЛХМ-8МД с детекто-

ром по теплопроводности (катарометром). Основная трудность при этом заключалась в подборе подходящей фазы, обладающей достаточной селективностью для определения полярных соединений.

После анализа литературных данных [9] в качестве сорбента было решено использовать порошок-1. В качестве жидкой фазы опробованы апиезон L (30% от массы носителя) и ПЭГ – 4000. Апиезон L представляет собой смесь парафиновых и нефтяных углеводородов (высококипящие остатки после разгонки нефти). Апиезон L удобен для разделения высококипящих веществ с температурой кипения до 300°C и выше.

При разработке методики анализа варьировали скорость газа-носителя, температуру колонок, катарометра и испарителя. В результате были выбраны оптимальные условия проведения процесса хроматографии. В качестве газа-носителя применялся водород со скоростью 30 мл/мин. Для наиболее полного разделения смеси предложено использовать хроматографическую колонку длиной 3 м, диаметром 4 мм. Температуру в колонке необходимо поддерживать в пределах 140-150°C, детекторе 200-210°C, испарителе 210-220°C.

Анализ хроматограмм показал, что при использовании в качестве жидкой фазы апиезон L не происходит разделения воды

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ МАЛООТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МОНОАЛКИЛБЕНЗОЛОВ

с гомогенизатором, остальные вещества делаются удовлетворительно. При применении ПЭГ – 4000 все вещества выходят в виде отдельных компонентов.

Методом внутреннего стандарта рассчитаны калибровочные коэффициенты для используемых в анализе веществ (табл.3). В качестве стандарта использовался ацетон, применяемый в качестве гомогенизатора исследуемых смесей.

Таблица 3
Калибровочные коэффициенты

Ацетон	Бензол	Вода	Толуол
1,00	0,997	0,560	1,281

МАБ представляет собой смесь ароматических углеводородов, преимущественно состава $C_{16} - C_{20}$.

Для разработки малоотходной технологии производства МАБ целесообразно установить точный состав и закономерности распределения компонентов в процессе ректификации. Это возможно сделать с помощью ректификационного анализа.

Его сущность заключается в том, что исходная смесь подвергается ректификации на колонне периодического действия относительно высокой эффективности с анализом распределения компонентов по фракциям в ходе разгонки.

Разгонка МАБ осуществлялась на лабораторной ректификационной колонне с высокой ректифицирующей частью 1100 мм и диаметром 20 мм при пониженном давлении ($P=15$ мм рт.ст.). В качестве насадки использовались стеклянные кольца, обеспечивающие общую эффективность по смеси бензол-дихлорэтан – 40 теоретических тарелок.

Колонна выводилась на режим, после чего при флегмовом числе $R=30$ отбиралась порция дистиллята для анализа. Аналитический контроль осуществляли хроматографически.

Материальный баланс разгонки по ИТК и условия проведения ректификации представлены в табл. 4.

Анализ результатов ректификационного анализа, представленных в табл.4, позволяет распределить компоненты МАБ по основным фракциям, отобраным в ходе разгонки.

Первой выделялась фракция, представляющая собой 2-фенилоктан, который является легкокипящей примесью.

Следующие фракции с температурами $82-85^{\circ}C$ представляют собой 2-фенилдекан и 2-фенилдодекан примерно в равных массовых долях, как это представлено в технологическом регламенте. Данные вещества выходят одной фракцией и расслаиваются, что говорит о близости их коэффициентов летучести.

Далее температура значительно повышается и в состав очередной фракции входит 2-фенилтетрадекан. Остаток в кубе колонны после разгонки содержит, в основном, 2-фенилтетрадекан, а также большое количество продуктов осмоления.

По результатам разгонки можно сделать вывод, что МАБ не может быть разделен на чистые компоненты полностью.

Основную трудность при разделении алкилата представляет наличие бинарных азеотропов. Разделение азеотропной смеси в нашем случае можно проводить двумя путями: с использованием азеотропного агента и с применением гетероазеотропной ректификации с расслаиванием [10]. Первый способ основан на добавлении к азеотропной смеси разделяющего агента, образующего азеотроп с водой. Анализ литературных данных [11] показал, что в качестве азеотропного агента для разделения смеси бензол-вода может служить этиловый спирт. Однако азеотроп этиловый спирт-вода является гомогенным и содержит 96 % масс. спирта, что потребует больших расходов разделяющей добавки и встретит затруднения при ее регенерации.

Второй способ основан на свойствах азеотропа, который в нашем случае является гетерогенным, и при расслаивании дает водный и органический слои, содержащие преимущественно воду и бензол.

На рисунке 4 представлена схема разделения азеотропа бензол-вода по второму варианту. Применение данной схемы разделения азеотропа бензол-вода позволит выделить дополнительное количество бензола, тем самым сократить расход используемого для синтеза исходного сырья, уменьшить объем сжигаемых отходов и увеличить экономическую эффективность процесса.

Таблица 4

Условия и материальный баланс разгонки по истинным температурам кипения МАБ

Номер фракции	Температура кипения, °С	Количество отобранных фракций		Наименование и содержание основного вещества в отобранной фракции	Примечание
		г	% масс.		
1	75-78	3,81	3,00	2-фенилоктан	
2	82-85	79,76	62,80	2-фенилдекан (52,6%) и 2-фенилдодекана (47,4%)	Гетерогенная смесь
3	90-92	8,51	18,53	2-фенилтетрадекан	
Остаток	-	7,20	5,67	-	
Потери	-	12,7	10,00	-	

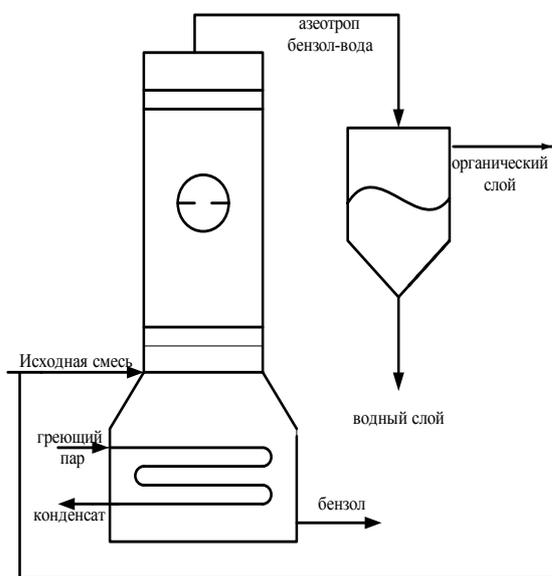


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема разделения азеотропа бензол-вода гетероазеотропной ректификации с расслаиванием

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробкин В.И., Передельский Л.В. Экология. – Ростов н/Д: изд-во Феникс, 2000. – 576 с.
2. Абрамзон А.А., Котомин А.А. Моющее действие компонентов синтетических моющих

средств // Журнал прикл. химии. – 2000. – Т. 73., вып. 11. – С. 1902-1903.

3. Васильев А.Н., Галинский А.А. Каталитические свойства поликатионных форм цеолитов типа жоказита в реакции алкилирования бензола высшими олефинами // Журнал прикл. химии. – 1994 – Т. 67, вып. 11. – С. 1846-1849.

4. Замятина З.Н., Комарова Л.Ф. Экологическая экспертиза и оценка воздействия на окружающую среду (экологическая оценка). – Барнаул: изд-во Азбука, 2003. – 178 с.

5. Киняйкина Ю.С., Горелова О.М., Комарова Л.Ф., Полякова Л.В. Малоотходные технологии в химической промышленности // Экология и промышленность России. – 2002. – № 5. – С. 10-12.

6. Жаров В.Т., Серафимов А.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. – 240 с.

7. Справочник химика / Под ред. Никольского. Т. 2. – М.-Л., 1963. – 1168 с.

8. Огородников С.К., Лестева Е.М., Коган И.Б. Азеотропные смеси. Справочник / Под ред. проф. И.Б. Когана – Л.: Химия, 1971. – 848 с.

9. Вяжнев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1987. – 335 с.

10. Комарова Л.Ф. Создание малоотходных и безотходных технологий с использованием специальных видов ректификации и первапорации: Автореф. дисс... д.т.н. – Барнаул: АлтГТУ, 1997. – 68 с.

11. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1971. – 431 с.