

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДО МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Т. К. НУБАРЯН, М. А. НУБАРЯН, С. С. БАСЕНЦЯН, В. В. БАГДАСАРЯН,
А. Г. БАДИШЯН и Ф. Г. МАРКОСЯН

НИИАвтоматика, Кировакан

Поступило 22 V 1986

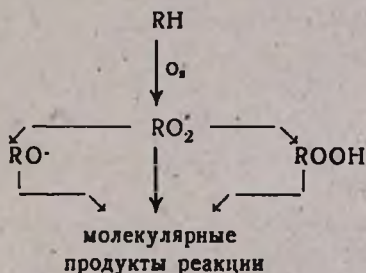
Показана возможность селективного ведения сложного радикально-цепного процесса окисления смеси углеводородов в одном и том же реакторе с получением заданного целевого продукта.

Селективное окисление парафиновых углеводородов до монокарбоновых кислот производится при изменении режима процесса согласно статистическим моделям, полученным в результате постановки в промышленных условиях активного эксперимента. Произведена оптимизация регрессионных моделей для поиска максимума выходов целевых продуктов при заданных начальных условиях.

Рис. 1, табл. 2, библи. ссылок 3.

Окисление органических соединений является сложным радикально-цепным процессом, протекающим через ряд элементарных стадий.

Химизм жидкофазного окисления углеводородов (RH) может быть представлен в виде общей схемы (I).



Механизм цепного процесса, направление элементарных стадий, приводящих к образованию различных продуктов реакции, зависят от состава сырья, эффективных констант скорости образования промежуточных продуктов, времени пребывания сырья в реакционной зоне. При изменении этих параметров возможно управление процессом с преобладающим выходом целевого кислородсодержащего соединения.

Примером промышленного многоцелевого процесса является производство низкомолекулярных монокарбоновых кислот окислением газового бензина на Ереванском НПО «Наирит».

Согласно технологической схеме, жидкофазное окисление смеси углеводородов проводится под давлением 4,9 МПа при температуре 160—185°, расходе сырья 4—7 т/ч, в присутствии легкой фракции после ректификации оксидата (рис.).

В реактор барботажного типа на окисление поступает шихта, представляющая смесь углеводородов и легкой фракции после разделения оксидата. Шихта, содержащая от 40 до 60 вес. % свежего газового бензина, готовится в отдельной емкости.



Рис. Принципиальная схема окисления углеводородов до монокарбоновых кислот: 1 — шихтоприготовитель, 2 — реактор, 3 — система ректификации, 4 — система конденсации отходящих газов.

Поддержание расхода воздуха на окисление в количестве 14—16 т/ч и давления в реакторе в пределах 4,5—4,9 МПа, как было установлено специальными исследованиями, обеспечивает протекание процесса в кинетической области. Течение реакции в кинетической области подтверждается также значительным влиянием температуры при прочих равных условиях на скорость и направление процесса [1, 2].

Основными факторами, влияющими на механизм процесса, являются температура в реакторе, состав и расход сырья.

Так как при окислении по описанной схеме газового бензина наряду с уксусной кислотой образуются более дорогостоящие и необходимые народному хозяйству муравьиная и пропионовая кислоты, нами было проведено длительное обследование, целью которого являлось определение влияния параметров процесса на селективность окисления до индивидуальных кислот.

Определение индивидуального состава кислот в оксидате после реактора (вес. %) производилось на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием в качестве адсорбента полисорба-1 и газа-носителя (гелия) марки «в. ч.».

Содержание углеводородов в составе газового бензина, определенное также хроматографически, в период обследования колебалось в пределах, указанных в табл. 1. Основным компонентом свежего сырья является *n*-пентан.

Для определения количественной зависимости максимальных выходов уксусной, муравьиной и пропионовой кислот от температуры в реакционной зоне (*T*), состава сырья (*C*) и расхода (*Q*), отражающего время пребывания сырья в реакционной зоне, проведен полный факторный эксперимент с одновременным изменением всех трех параметров [3].

Во избежание нарушения технологических режимов параметры изменялись в пределах, предусмотренных регламентом цеха: температура в реакционной зоне от 170 до 180°, расход сырья от 4 до 7 т/ч, содержание свежего газового бензина в шихте от 40 до 60 вес. %.

Получены регрессионные уравнения вида:

$$f(x, y, z) = k_0 + \alpha x + \beta y + \gamma z + \alpha x y + \beta x z + \gamma y z, \quad (II)$$

где $x = T$; $y = Q$; $z = C$; (x, y, z) — оптимальный выход целевой кислоты; $\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$ — коэффициенты регрессии.

Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

$\bar{f}$ — среднее значение выхода целевой кислоты, вес. %; $\hat{f}$ — расчетное значение выхода продукта, вес. %; у. к. — уксусная кислота, м. к. — муравьиная кислота, п. к. — пропионовая кислота.

На ЭВМ ЕС-1022 рассчитаны коэффициенты регрессионных уравнений. По критерию Кохрена установлена однородность дисперсий S_i^2 , произведена оценка значимости коэффициентов по критерию Стьюдента.

Таблица 1*
Углеводородный состав газового бензина

Углеводород	Содержание, вес. %		
	мин.	макс.	среднее значение
н-Пропан	0,07	0,800	0,11
изо-Бутан	0,00	0,650	0,15
н-Бутан	0,05	1,023	0,20
изо-Пентан	1,90	10,000	4,25
н-Пентан	60,00	79,000	69,80
2,2-Диметилбутан	0,83	8,890	2,90
Циклогексан	2,30	10,500	4,30
2,3-Диметилбутан	1,00	3,200	1,90
2-Метилпентан	3,00	20,000	11,50
3-Метилпентан	3,20	5,400	4,10
Бензол	0,20	2,000	0,80

* Средние значения получены из всех результатов ежесуточных анализов газового бензина в течение 3 недель (в период обследования цеха).

После исключения незначимых коэффициентов получены регрессионные уравнения второй степени:
для муравьиной кислоты:

$$\varphi = 10,91 - 0,49T - 0,29Q + 0,36TQ, \quad (III)$$

для уксусной кислоты:

$$\eta = 30,08 - 0,60Q - 1,43C - 1,12TQ, \quad (IV)$$

для пропионовой кислоты:

$$\psi = 5,81 - 0,54T + 0,61C - 0,33TC + 0,57CQ \quad (V)$$

Как показала проверка по критерию Фишера, уравнения адекватны эксперименту.

Таблица 2

Расширенная матрица планирования (ПЭФ 2³) и результаты измерений

№ опыта	Факторы в безразмерном масштабе								Выход продукта экспер., вес. % ($\bar{f}$)			Дисперсия S_f^2			Выход продукта расчет., вес. % ($\hat{f}$)			$(\bar{\varphi} - \hat{\varphi})^2$	$(\bar{\eta} - \hat{\eta})^2$	$(\bar{\psi} - \hat{\psi})^2$
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	м. к.	у. к.	п. к.	м. к.	у. к.	п. к.	м. к.	у. к.	п. к.	м. к.	у. к.	п. к.
1	+	-	-	-	+	+	+	-	12,2	33,9	5,07	0,43	0,6	0,02	12,05	33,23	5,06	0,02	0,45	0,000
2	+	-	-	+	+	-	-	+	11,9	29,8	7,70	0,19	2,7	0,19	12,05	30,37	7,64	0,02	0,32	0,004
3	+	-	+	-	-	+	-	+	10,5	29,5	5,73	0,25	0,3	0,04	10,75	29,79	5,79	0,06	0,08	0,001
4	+	-	+	+	-	-	+	-	11,0	27,3	6,87	1,09	0,8	0,05	10,75	26,93	6,94	0,06	0,14	0,005
5	+	-	-	-	-	-	+	+	10,4	30,5	5,17	0,28	1,7	0,10	10,35	30,99	5,34	0,003	0,24	0,029
6	+	+	-	+	-	+	-	-	10,3	28,5	5,10	0,38	1,4	0,07	10,35	28,13	5,20	0,003	0,14	0,010
7	+	+	+	-	+	-	-	-	10,0	32,1	4,80	0,04	0,3	0,01	10,49	32,03	4,64	0,240	0,01	0,026
8	+	+	+	+	+	+	+	+	11,0	29,0	6,00	0,22	0,7	0,01	10,49	29,17	5,90	0,260	0,03	0,010

$\bar{\varphi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\psi}$ — средние значения выходов кислот; $\hat{\varphi}$, $\hat{\eta}$, $\hat{\psi}$ — расчетные значения выходов кислот.

Для всех трех регрессионных уравнений определены максимумы функций с учетом регламентных ограничений на технологические параметры.

Полученные статистические модели предполагается использовать для автоматизированного управления селективностью процесса окисления углеводородов по целевым кислотам.

**ՊԱՐԱՖԻՆԱՅԻՆ ԱՄԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՄԻՆՁԵՎ
ՄՈՆՈԿԱՐԲՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐ ՍԵԼԵԿՏԻՎ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ
ՍՏԱՏԻՍՏԻԿԱԿԱՆ ՄՈԴԵԼՆԵՐԸ**

Բ. Կ. ՆՈՒԲԱՐԻԱՆ, Մ. Հ. ՆՈՒԲԱՐԻԱՆ, Ս. Ս. ԲԱՍԵՆՏՑԻԱՆ, Վ. Վ. ԲԱԶԴԱՏՐԻԱՆ,
Ա. Գ. ԲԱԴԻՇԻԱՆ և Ֆ. Գ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Տույց է տրված ածխաջրածինների խառնուրդների օքսիդացման բարդ ուղիկային-շղթայական պրոցեսի ընտրողական վարման հնարավորությունը մինչև ռեակտորում մինչև տրված նպատակային նյութի ստացումը:

Պարաֆինային ածխաջրածինների սելեկտիվ օքսիդացումը մինչև մոնոկարբոնաթթուներ կատարվում է պրոցեսի ռեժիմի փոփոխության ժամանակ համաձայն ստատիստիկական մոդելների, որոնք ստացված են ակտիվ էքսպերիմենտի ներդրումով արդյունաբերական պայմաններում:

Տրված սկզբնական պայմանների համար կատարված է ռեգրեսիոն մոդելների օպտիմիզացում նպատակային նյութի ելքերի մաքսիմումի որոնման համար:

**STATISTICAL MODELS OF SELECTIVE OXIDATION OF PARAFFIN
HYDROCARBON MIXTURES TO MONOCARBOXYLIC ACIDS**

T. K. NOUBARIAN, M. H. NOUBARIAN, S. S. BASENTSIAN,
V. V. BAGHDASSARIAN, A. G. BADISHIAN and F. G. MARKOSSIAN

The possibility of conducting a complex radical-chain oxidation process of hydrocarbon mixtures in the same reactor until the expected final product is obtained has been demonstrated.

The selective oxidation of paraffin hydrocarbons to monocarboxylic acids is carried out by changing the regime of the process according to statistical models obtained as a result of active experiments performed under industrial conditions.

Optimization of regression models has been carried out to find maximum yields of final products under given starting conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тер-Газарян Э. Л., Берлин А. А., Мачинская Р. Е., Нубарян Т. К., Оганесян Ш. С., Салисеева И. С. — Нефтехимия, 1963, т 3, вып. 5, с. 886.
2. Оганесян Ш. С., Нубарян Т. К., Берлин А. А. — Пром. Армении, 1965, № 1, с. 25.
3. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. — Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М., Высшая школа, 1985, с. 159.