

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

**ЧУДИНОВА АЛЕНА АНАТОЛЬЕВНА**

ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ РЕАКТОРА И БЛОКА РЕКТИФИКАЦИОННОГО  
РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА  
ЖИДКОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ  
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА И УВЕЛИЧЕНИЯ  
ВЫХОДА ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, доцент

Ивашкина Е.Н.

Томск – 2016

## Оглавление

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Оглавление .....                                                                                              | 2  |
| Введение.....                                                                                                 | 5  |
| Глава 1. Современное состояние процессов алкилирования бензола олефинами .                                    | 13 |
| 1.1 Совершенствование процесса алкилирования бензола пропиленом.....                                          | 14 |
| 1.1.1 Новые технические решения в оформлении реакторного блока процесса алкилирования бензола пропиленом..... | 14 |
| 1.1.2 Модернизация химико-технологических схем процесса алкилирования бензола олефинами.....                  | 18 |
| 1.1.3 Использование совмещенных процессов в технологии алкилирования бензола олефинами.....                   | 26 |
| 1.2 Создание новых каталитических систем процесса алкилирования бензола олефинами.....                        | 28 |
| 1.2.1 Гетерогенные нецеолитные катализаторы алкилирования бензола олефинами .....                             | 29 |
| 1.2.2 Катализаторы на основе цеолитов в технологии алкилирования бензола олефинами.....                       | 30 |
| 1.3 Опыт моделирования процесса алкилирования бензола олефинами .....                                         | 32 |
| 1.3.1. Модель алкилирования бензола пропиленом на $\beta$ -цеолитном катализаторе .....                       | 33 |
| 1.3.2 Модель алкилирования бензола пропиленом в присутствии диметилдихлоросилана.....                         | 35 |
| 1.3.3 Модель алкилирования бензола пропиленом на катализаторе MCM-22.....                                     | 36 |
| 1.3.4 Модель алкилирования бензола пропиленом на цеолитных катализаторах ZSM-12 и $\beta$ -цеолитах.....      | 37 |
| 1.3.5 Модель алкилирования бензола пропиленом на цеолитных катализаторах Z-2 .....                            | 39 |
| 1.3.6 Модель алкилирования бензола пропиленом на алюмосиликатном катализаторе AS-2.....                       | 42 |
| 1.4 Постановка цели и задач исследования.....                                                                 | 43 |

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Выводы по главе 1 .....                                                                                                 | 45 |
| Глава 2. Характеристика объекта исследования, методология и методы диссертационного исследования .....                  | 47 |
| 2.1 Технологическая схема установки получения изопропилбензола.....                                                     | 47 |
| 2.2 Основные факторы, влияющие на процесс алкилирования.....                                                            | 54 |
| 2.3 Стратегия системного анализа в исследовании химико-технологических систем как основная методология работы.....      | 56 |
| 2.4 Метод математического моделирования.....                                                                            | 58 |
| 2.5 Проверка математической модели на адекватность.....                                                                 | 59 |
| 2.6 Методы оптимизации химико-технологических процессов.....                                                            | 61 |
| 2.7 Исследование химико-технологических процессов с применением методов квантовой химии.....                            | 63 |
| Выводы по главе 2.....                                                                                                  | 67 |
| Глава 3. Разработка математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализатор..... | 68 |
| 3.1 Химизм процесс алкилирования.....                                                                                   | 68 |
| 3.1.1 Механизм целевой реакции.....                                                                                     | 70 |
| 3.1.2 Механизм побочных реакций.....                                                                                    | 72 |
| 3.2 Термодинамический анализ процесса алкилирования бензола пропиленом с использованием методов квантовой химии.....    | 74 |
| 3.3 Составление формализованной схемы превращений веществ в процессе алкилирования бензола пропиленом.....              | 76 |
| 3.4 Составление кинетической модели процесса алкилирования бензола пропиленом .....                                     | 78 |
| 3.5 Оценка термодинамических параметров переходного состояния с использованием квантово-химических методов.....         | 81 |
| 3.6 Решение обратной кинетической задачи .....                                                                          | 87 |
| 3.7 Составление уравнений материального и теплового балансов процесса алкилирования бензола пропиленом.....             | 89 |
| 3.8 Программная реализация кинетической модели .....                                                                    | 93 |

|                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.8 Проверка модели на адекватность.....                                                                                                                                              | 96  |
| Выводы по главе 3.....                                                                                                                                                                | 100 |
| Глава 4. Оптимизация работы реактора и блока ректификационного разделения<br>продуктов процесса получения изопропилбензола на хлоралюминиевом<br>катализаторе.....                    | 102 |
| 4.1 Оптимизация технологического режима работы реактора алкилирования<br>бензола пропиленом.....                                                                                      | 102 |
| 4.1.1 Влияние технологических параметров на показатели процесса<br>алкилирования бензола пропиленом.....                                                                              | 102 |
| 4.1.2 Оптимизация расхода катализаторного комплекса.....                                                                                                                              | 104 |
| 4.1.3 Оптимизация работы реакторного блока алкилирования.....                                                                                                                         | 106 |
| 4.2 Оптимизация схемы направления и режимов работы блока<br>ректификационного разделения продуктов.....                                                                               | 109 |
| 4.2.1 Разработка компьютерной модели блока ректификационного разделения<br>продуктов процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом<br>катализаторе в среде HYSYS ..... | 110 |
| 4.2.2 Изменение схемы направления потоков блока ректификации производства<br>ИПБ .....                                                                                                | 111 |
| 4.2.3 Внедрение математической модели реактора алкилирования бензола<br>пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе в компьютерную модель<br>установки производства ИПБ HYSYS .....    | 116 |
| Выводы по главе 4.....                                                                                                                                                                | 121 |
| Основные выводы: .....                                                                                                                                                                | 124 |
| Список литературы: .....                                                                                                                                                              | 126 |
| Приложение А .....                                                                                                                                                                    | 139 |
| Приложение Б .....                                                                                                                                                                    | 141 |

## Введение

### Актуальность работы

Процесс получения кумола или изопропилбензола (ИПБ) является одним из самых крупнотоннажных производств мира. Прирост спроса на кумол увеличился с 2011 по 2014 г. на 12 %. При этом к качеству ИПБ, используемого для производства таких важных продуктов нефтехимии, как фенол, ацетон,  $\alpha$ -метилстирол и  $\alpha$ -метилстирольные каучуки, предъявляются высокие требования. Поэтому перед производителями ИПБ остро стоит проблема не только увеличения производительности промышленных установок алкилирования бензола пропиленом, но и повышения качества товарного продукта, соответствующего требованиям, предъявляемым к ИПБ высшего сорта.

К настоящему времени накоплен значительный опыт по совершенствованию процессов алкилирования бензола низшими олефинами. Большое число исследований в данном направлении связано с разработкой новых каталитических систем на основе цеолитов, модернизацией реакторного узла процесса алкилирования и применением совмещенных реакционно-ректификационных технологий, а также оптимизацией режимов работы каталитического реактора и аппаратов блока разделения продуктов алкилирования. На территории Российской Федерации, как правило, используются жидкие каталитические системы, которые теряют свою активность вследствие их загрязнения высокомолекулярными продуктами алкилирования и вызывают быстрый износ оборудования вследствие коррозии и образование значительного количества экологически опасных, трудно утилизируемых стоков. Но перевод существующих промышленных установок на современные твердые катализаторы и проведение коренной реконструкции, требует значительных капитальных вложений и характеризуется длительным простоем производства.

Проблема оптимизации работы действующих химико-технологических систем успешно решается с применением метода математического моделирования.

До настоящего времени не было предложено научно-обоснованного подхода к детализации схемы превращений углеводов в многокомпонентных и многомаршрутных процессах алкилирования бензола низшими олефинами, токсичный и коррозионно-активный катализатор.

Таким образом, работа в области моделирования процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом является актуальной.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука. Организация научных исследований» (2014–2015 гг.), № 1.1348.2014 по теме: «Создание и применение моделирующих систем для оптимизации нефтехимических процессов, использующих токсичные и коррозионно-активные катализаторы».

**Объект исследования:** аппаратное оформление технологической схемы жидкофазного алкилирования бензола пропиленом.

**Предмет исследования:** процессы жидкофазного алкилирования бензола пропиленом, протекающие в промышленном изотермическом реакторе.

### **Степень разработанности темы**

Исследования процесса алкилирования ведутся научными коллективами Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томска (Э.Д. Иванчина, И.О. Долганова, В.А. Фетисова); ООО «Научно-технологического центра по химическим технологиям», г. Ярославль (О.С. Павлов, С.Ю. Павлов); Университета Цинхуа, Университета нефти, КНР (М. Han, Y. Li, S. Lin); Политехнический Университет Бухареста, Румыния (I. Pliuta, G. Bozga, M. Lupascu); Автономный Университет Метрополитена Azcapotzalco, Мексика (M. Torres-Rodríguez, M. Gutiérrez-Arzaluz, V. Mugica-Álvarez, J. Aguilar-Pliego), Федеральный университет штата Рио Гранд-де-Норте, Бразилия (S. Pergher).

Наиболее значительные результаты достигнуты в области разработки новых гетерогенных катализаторов, а также совершенствования аппаратного оформления процессов с твердыми катализаторами.

Несмотря на широкое распространение процесса жидкофазного алкилирования бензола олефинами остаются недостаточно изученными

термодинамические и кинетические закономерности процесса. Исследование данных закономерностей позволяет осуществить моделирование данного процесса с целью повышения его эффективности и повышение уровня экологической безопасности нефтехимического производства.

Разработанные к настоящему времени математические модели, в основном, описывают лишь кинетику превращений углеводородов в 3–4 реакциях без описания гидродинамики реактора алкилирования и учета побочных реакций образования бутилбензолов, этилбензола, и пропилбензола, к содержанию которых предъявляются особые требования, т.к. именно эти компоненты определяют качество товарного ИПБ.

**Цель работы** заключается в увеличении выхода и повышении качества изопропилбензола путем оптимизации режимов работы реактора и блока ректификационного разделения продуктов процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом с применением математической модели.

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

1. Исследование промышленного процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом и установление закономерностей изменения показателей выхода и качества от состава сырья (мольного соотношения бензол : пропилен) и технологических условий (температуры и объемной скорости подачи сырья).
2. Проведение термодинамического анализа реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом. Расчет термодинамических параметров переходного состояния веществ, участвующих в реакциях образования изопропилбензола.
3. Составление схемы превращений процесса алкилирования бензола пропиленом и ее формализация.
4. Разработка, программная реализация и проверка на адекватность математической модели процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом, включающей кинетическую и гидродинамическую составляющие.

5. Оптимизация технологических режимов работы реактора алкилирования, обеспечивающих получение изопропилбензола, соответствующего требованиям высшего сорта по качеству.

6. Разработка оптимальной схемы направления технологических потоков блока ректификации продуктов процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что максимально возможная концентрация изопропилбензола в промышленном процессе жидкофазного алкилирования бензола пропиленом зависит не только от четкости ректификационного разделения, но и от состава сырья и технологических условий в реакторе, что требует высокого уровня детализации схемы превращений углеводородов при моделировании.

2. Установлено, что уровень детализации схемы превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола пропиленом, включающей 19 реакций, наряду с реакциями образования изопропилбензола и полиалкилбензолов, реакции трансалкилирования, димеризации, образования побочных алкилароматических соединений, обеспечивает универсальность и адекватность кинетического описания протекающих реакций в широком интервале изменения технологических условий (температуры от 112 до 140 °С, объемной скорости подачи сырья 2,5 до 4 ч<sup>-1</sup>) и состава сырья (мольного соотношения бензол : пропилен от 2,5 : 1,0 до 7,0 : 1,0).

3. Установлено, что максимально допустимое значение концентрации н-пропилбензола в продуктовой смеси процесса алкилирования (0,05 % мас.) не достигается на стадии разделения продуктов за счет близких температур кипения изо- и н-пропилбензола, но обеспечивается поддержанием в реакторе температуры на уровне 114–115 °С, объемной скорости подачи сырья 4 ч<sup>-1</sup> и мольном соотношении бензол : пропилен равном 2,5:1.

**Теоретическая значимость работы** заключается получении новых научных знаний о термодинамических и кинетических закономерностях

протекания процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, обосновании уровня детализации схемы химических превращений и расширении теоретических представлений о жидкофазных каталитических технологиях алкилирования.

### **Практическая значимость работы**

1. Предложена схема направления технологических потоков и оптимальные режимы реактора и блока ректификации процесса получения изопропилбензола, обеспечивающие увеличение производительности установки по изопропилбензолу до 11 т/ч с концентрацией до 99,94 % мас.

2. Разработана моделирующая система процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе дополненная функцией оптимизации (свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014661320, 2016612694 представлены в приложении А), обеспечивающей строгое соблюдение значений концентраций побочных компонентов в реакционной массе алкилирования.

Разработанная моделирующая система апробирована на ПАО «Омский каучук» (г. Омск). Акт о внедрении технологической системы моделирования процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе на установку производства изопропилбензола ПАО «Омский каучук» прилагается (Приложение Б).

### **Методология работы**

Исследования базировались на стратегии системного анализа. В ходе исследований химико-технологическая система производства изопропилбензола декомпозирована на иерархические ступени. Определены связи между ступенями: молекулярный уровень (механизм каталитических реакций), физико-химические процессы в аппаратах, взаимосвязь процессов и аппаратов химико-технологической системы.

### **Методы диссертационного исследования**

В качестве основного метода в работе применялся метод математического моделирования, а также методы квантовой химии для расчета термодинамических

характеристик переходных состояний веществ (теория функционала плотности). В работе использованы методы математической статистики для оценки погрешности расчетов по модели.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Положение об уровне детализации схемы превращений углеводородов, включающей 19 реакций, наряду с реакциями образования изопропилбензола и полиалкилбензолов, реакции трансалкилирования, димеризации, образования побочных алкилароматических соединений обеспечивающем достижение максимально возможной концентрации изопропилбензола в промышленном процессе алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе путем оптимизации работы реактора.

2. Положения о кинетической модели и кинетических параметрах реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, подтверждающие наибольший вклад вторичных реакций трансалкилирования ди- и триизопропилбензолов в суммарный выход изопропилбензола.

### **Степень достоверности результатов**

Достоверность результатов, полученных в рамках диссертационной работы, подтверждена апробацией модели с использованием большого массива экспериментальных данных с промышленной установки получения изопропилбензола на ПАО «Омский каучук» в широких интервалах изменения технологических параметров и составов сырьевых и продуктовых потоков; проверкой модели на адекватность, показывающей, что абсолютная погрешность расчетов сопоставима с погрешностью экспериментального определения содержания углеводородов и не превышает 7 % мас.; обсуждением основных положений диссертационного исследования на всероссийских и международных научных конференциях и симпозиумах и их публикацией в рецензируемых научных журналах.

**Личный вклад** состоит в определении термодинамических и кинетических параметров реакций процесса получения изопропилбензола на

хлоралюминиевом катализаторе, построении формализованной схемы химических превращений; создании математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе и на ее основе моделирующей системы для оптимизации промышленного процесса; разработке компьютерной модели технологической схемы установки получения изопропилбензола на хлоралюминиевом катализаторе в среде HYSYS и проведении прогнозных и оптимизационных расчетов.

Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Чудиновой А.А. или при ее непосредственном участии.

### **Апробация работы**

Результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней: XX юбилейная международная научная конференция студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2014 г.); IV всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии» (г. Омск, 2014г.); IV международная научно-техническая конференция аспирантов, студентов, творческой молодежи профильных предприятий и организаций «Техника и технология современного нефтехимического и нефтегазового производства» 29-30 апреля, (г. Омск, 2014 г.); XV всероссийская научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2014 г.); IX международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев-2015» (г. Санкт-Петербург, 2015г.); XXV Менделеевская конференция молодых ученых (г. Томск, 2015 г.); XVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященная 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 2015 г.); VI научно-техническая конференция молодых специалистов «От проектного инжиниринга к строительному» (г. Омск, 2015 г.); VIII международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2015» (г. Уфа, 2015 г.).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 5 статей в журналах из списка ВАК, 3 из которых индексируемые базами Scopus и Web of Science; получено 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 32 рисунка, 20 таблиц, 2 приложения, библиография включает 127 наименований.

## **Глава 1. Современное состояние процессов алкилирования бензола олефинами**

Изопропибензол (ИПБ) на сегодняшний день является одним из главных источников сырья для получения фенола и ацетона, которые в свою очередь необходимы для синтеза широкого ассортимента нефтехимической продукции: бисфенола А, поликарбоната, фенолформальдегидных смол и многих других. С ростом спроса на них растет и спрос на кумол, производство которого с 9 млн. т. в 2000 году выросло до 12 млн. т. в 2011 году и продолжает увеличиваться [1]. На долю России приходится 600 тыс. т. в год [2]. Ежегодный прирост производства фенола составляет 10% [3], что, в свою очередь, увеличивает спрос на кумол, так как 90% фенола получают кумольным методом [4].

В настоящее время в мировой промышленности реализованы различные технологии алкилирования бензола пропиленом в зависимости от типа используемого катализатора, фазы реакционной среды, технологического режима, аппаратного оформления. В процессе используются бренстедовские и льюисовские кислоты в качестве катализатора. При этом процесс протекает как в гомогенной, так и в гетерогенной фазе. В случае гомогенного процесса реакция катализируется хлоридом алюминия, в случае гетерогенного – фосфорной кислотой или трифторидом бора на носителях, а также цеолитами [5]. Процесс протекает с выделением тепла, следовательно, должен быть предусмотрен отвод избыточного тепла из зоны реакции.

На всех фенольных заводах России на стадии получения ИПБ (жидкофазной реакцией алкилирования бензола пропиленом) применяют в качестве катализатора комплексное соединение хлорида алюминия. Технология имеет одностадийный и непрерывный характер, обладает достаточной эффективностью, и при конверсии пропилена до 99% дифференциальная селективность по кумолу достигает 91 %, конверсия бензола за один проход – 30-40% [6-8].

Несмотря на отлаженную технологию и длительный опыт эксплуатации установок жидкофазного алкилирования эффективность превращения бензола в

кумол не высока: на тонну кумола перерасход бензола составляет более 250 кг. Выход кумола находится на уровне  $35 \pm 1\%$ , образуется более 15 % отходов от количества производимого ИПБ [9].

В данном разделе рассмотрены существующие катализаторы процессов алкилирования, технологии получения алкилата и конструкции реакторов алкилирования, также приведены результаты патентного поиска в этих областях.

## **1.1 Совершенствование процесса алкилирования бензола пропиленом**

Модернизация процесса алкилирования бензола пропиленом связана с применением технологических схем, предусматривающих непрерывный процесс, переход к гетерогенному катализу, использование совмещенных реакционно-ректификационных схем, возможность обеспечения оптимального режима за счет улучшения системы отвода тепла.

### **1.1.1 Новые технические решения в оформлении реакторного блока процесса алкилирования бензола пропиленом**

Оформление реакционного узла гомогенного алкилирования зависит режима процесса. Так, периодический процесс проводится в реакторе с мешалкой и охлаждающей рубашкой или змеевиком. Бензол и хлорид алюминия или катализаторный комплекс на его основе (10-20% об.) загружаются в реактор, затем при перемешивании подается жидкий олефин или его хлорпроизводное. При этом важно поддерживать заданную температуру.

Непрерывный процесс в случае использования жидких алкилирующих агентов проводится двумя способами (Рисунок 1).

В первом случае (Рисунок 1а) используется трубчатый реактор, имеющий в нижней части мешалку, эмульгирующую реакционную массу [10].

Бензол, олефин или его хлорпроизводное и катализаторный комплекс поступают в нижнюю часть реактора, смесь эмульгируется и, поднимаясь вверх

по трубам, охлаждаются водой, проходящей в межтрубном пространстве. Углеводородный слой, отделившись в сепараторе от катализаторного комплекса, направляется на разделение.

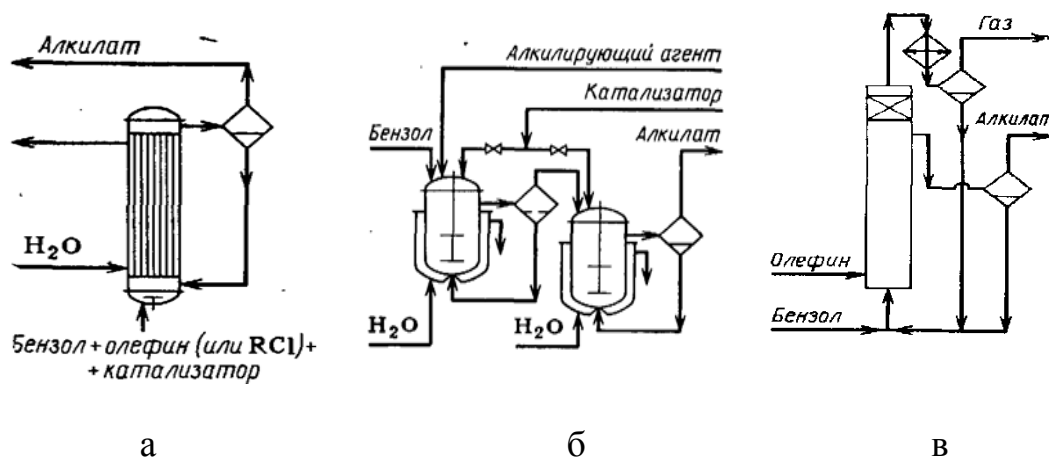


Рисунок 1 – Реакционные узлы гомогенного алкилирования бензола олефинами: а – трубчатый реактор [10], б – каскад реакторов с мешалками, в – реактор колонного типа [11]

Другой способ непрерывного проведения процесса (Рисунок 1б) связан с применением каскада из двух-четырех реакторов с мешалками [11].

Исходные реагенты подаются в первый аппарат, а полученная реакционная масса через боковой перелив перетекает во второй реактор, пройдя предварительно сепаратор, в котором отделяется катализаторный комплекс и возвращается обратно в реактор. Использование каскада реакторов обусловлено тем, что использование единичного реактора смешения сопряжено с большими потерями алкилирующего агента и готового продукта.

Алкилирование ароматических углеводородов газообразными олефинами проводится в аппарате колонного типа (Рисунок 1в). Жидкая реакционная масса, состоящая из катализаторного комплекса на основе хлорида алюминия (20-40 % об.) и не растворимой в нем смеси ароматических углеводородов, заполняет колонну до бокового перелива. Осушенный бензол подается в нижнюю часть колонны, в которой олефиновая фракция барботируется через жидкость, интенсивно ее перемешивая. Реакционная масса алкилирования перетекает в

сепаратор, в котором отделяется катализаторный комплекс, возвращаемый в нижнюю часть реактора, а алкилат направляется на дальнейшую переработку.

Отвод тепла осуществляется, в основном, за счет нагревания реагирующих компонентов и испарения бензола [12].

Авторами [13] был предложен реактор гомогенного алкилирования, в котором алкилирование осуществляют в три этапа: на первом смешивают жидкие углеводороды: осушенный бензол, полиалкилбензолы и возвратный бензол, на втором – в смесь жидких углеводородов вводят этилен или другие олефины, на третьем – катализаторный комплекс на основе хлорида алюминия, причем на всех трех этапах обеспечивают движение потока в турбулентном режиме в алкиляторе, оснащенном статическими средствами турбулизации. Алкилятор включает вертикальный цилиндрический пустотелый корпус с нижним расположением патрубков для ввода компонентов, в том числе через гребенку, и верхним расположением патрубков для отвода реакционной массы и газообразных продуктов.

Начиная с 1996 года в промышленности в процессе алкилирования бензола олефинами стали применяться цеолитные катализаторы. В связи с переходом к гетерогенному процессу современные реакционные узлы алкилирования получили новое оформление и имеют иную конструкцию (Рисунок 2).

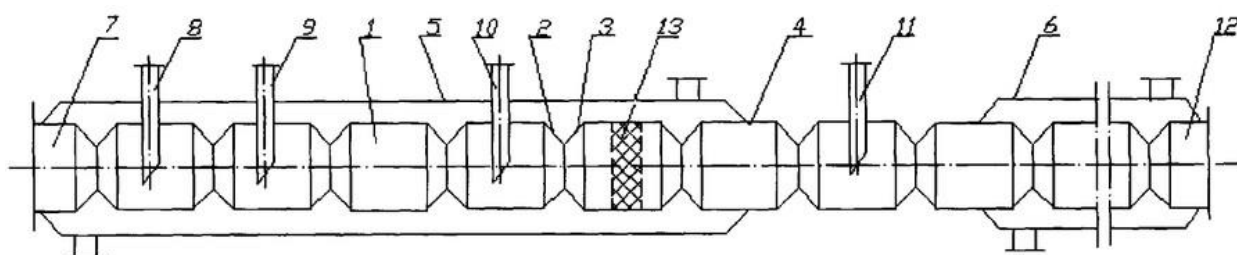


Рисунок 2 – Реакционный узел для алкилирования в три этапа

Реактор гетерогенного алкилирования, включающий в себя одну или более зон с псевдоожиженным реакционным слоем, был предложен в патенте [14]. Повышение конверсии и селективности реализуется, когда алкилирующий реагент постадийно вводится в псевдоожиженный слой в одном или нескольких местах. Последнее является более предпочтительным для достижения высокой

селективности. Алкилатор (Рисунок 3а) состоит из корпуса 12, который содержит один псевдоожиженный слой реакционной зоны 14. Эта реакционная зона 14 включает верхнюю часть 16, нижнюю часть 18 и промежуточную часть 20, которая проходит между верхней частью 16 и нижней частью 18. Реактор также снабжен циклоном 22.

В патенте [15] предложена конструкция реакционного узла алкилирования с движущимся слоем катализатора. Реактор представлен на рисунке 3б, где 10 – корпус, 12, 14 – реагенты, 40 – восходящий реактор, 42 – выход продукта, 48 – зона вывода катализатора, 60 – зона разделения, 64 – слой катализатора, 70 – катализатор на регенерацию, 72 – отработанный катализатор, 80 – зона регенерации, 82 – продукты реакции.

В работах [16] проведено сравнение каталитического мембранного реактора (Рисунок 3д) и реактора с неподвижным слоем (Рисунок 3г) для катализаторов  $\beta$ -цеолитов в интервале температур 200-300 °С и среднечасовой скоростью подачи сырья от 51 ч<sup>-1</sup>. Селективность мембранного реактора при 200 °С составила 42%, что ниже значения селективности реактора с неподвижным слоем, однако, значение конверсии бензола в 4 раза выше в реакторе с мембраной.

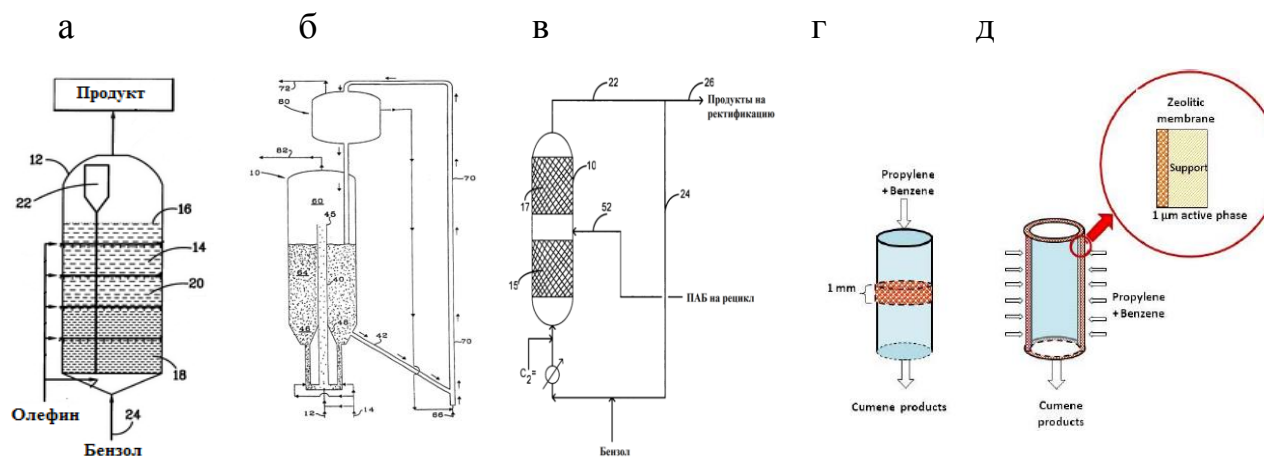


Рисунок 3 – Реакторы гетерогенного алкилирования [14-17]:

а – с псевдоожиженным слоем катализатора, б – с движущимся слоем катализатора, в – с рециркуляцией полиалкилбензолов, г - реактор с неподвижным слоем, д – проточный мембранный реактор

В патенте [17] предложен реактор гетерогенного алкилирования бензола с рециркуляцией полиалкилбензолов, что позволит уменьшить разницу температур

по всей зоне реакции и повысить селективность процесса. Реактор приведен на рисунке 3в, где 10 – корпус, 15, 17 – слои катализатора, 22 – выходящий поток, 24 – возвратный бензол, 26 – продукты реакции, 52 – ПАБ на рециркуляцию.

На сегодняшний день, несмотря на предложенные зарубежными компаниями различные варианты оформления реакторного узла процесса алкилирования на гетерогенных катализаторах, в промышленности Российской Федерации процессы алкилирования бензола олефинами проводятся на жидких кислотных катализаторах, что обуславливает использование реакторных узлов гомогенного процесса алкилирования.

### **1.1.2 Модернизация химико-технологических схем процесса алкилирования бензола олефинами**

Известно, что целевой продукт – изопропилбензол – в реакторе алкилирования бензола пропиленом образуется в результате двух конкурирующих процессов: алкилирования и трансалкилирования (переалкилирования). Стадии трансалкилирования предшествует стадия деалкилирования. На практике их осуществляют совместно (одновременно) в реакторе алкилирования (алкиляторе) в присутствии треххлористого алюминия, что объясняется способностью треххлористого алюминия катализировать обе реакции. Вместе с бензолом в алкилятор подают рециркулируемые полиалкилбензолы, пропилен, свежий и возвратный катализаторный комплекс. Такая схема не позволяет учитывать особенности основных реакций в отдельности и не обеспечивает соответствующих оптимальных условий их проведения. Известно, что деалкилирование протекает медленнее, чем алкилирование. Так, отношение констант скоростей реакций пропилирования бензола и деалкилирования диизопропилбензола при 20°C составляет ~ 3 [18]. Однако при традиционной подаче пропилена непосредственно в алкилятор, в присутствии олефина, не вступившего в реакцию, трудно исключить протекание

более глубокого нежелательного алкилирования полиалкилбензолов наряду с целевой реакцией получения изопропилбензола.

Для достижения равновесного состава алкилата при одновременно протекающих в реакторе процессах алкилирования и деалкилирования чрезвычайно важно обеспечить интенсивное перемешивание катализаторного и углеводородных слоев реакционной массы. Такое перемешивание достигается при барботировании олефина через алкилат. Это дает возможность проводить непрерывное алкилирование в аппарате колонного типа. Температура в алкилаторе поддерживается не менее 80°C для достижения равновесного состава [19].

В литературе встречается много примеров технологических схем, в которых алкилирование и деалкилирование проводят в одном реакторе.

Известен способ получения этилбензола [20], включающий подачу осушенной бензольной фракции, катализаторного комплекса, этилена и рециркулируемого каталитического комплекса. При этом все компоненты смешиваются в турбулентном режиме и подаются в реактор алкилирования, то есть по классической схеме все смешивается в алкилаторе, а в запатентованной технологии все смешивается перед алкилатором.

Недостатками такого способа являются отсутствие подготовки сырья к оптимальным условиям проведения реакции, а также совместная подача на алкилирование свежего и возвратного катализаторного комплекса, что приводит к завышенному содержанию побочных продуктов и, как следствие, невысокой селективности процесса.

На ОАО «Казаньоргсинтез» в настоящее время используется способ получения изопропилбензола алкилированием бензола пропиленом с одновременным проведением реакции трансалкилирования в одном аппарате [21]. В нижнюю часть реактора алкилирования, в гребенку, подается осушенная бензольная шихта совместно с полиалкилбензолами, свежий и возвратный катализаторные комплексы на основе хлорида алюминия, пропилен подается

непосредственно в нижнюю часть реактора. Недостатком описанного способа является низкая селективность процесса.

В работах [22] был предложен способ получения изопропилбензола, включающий алкилирование бензола пропиленом в присутствии катализаторного комплекса на основе хлорида алюминия путем подачи осушенной бензольной фракции, полиалкилбензолов, пропилена, катализаторного комплекса, возвратного катализаторного комплекса в реактор алкилирования в условиях турбулентности, отличающийся тем, что смешение осушенной бензольной фракции и полиалкилбензолов с пропиленом осуществляют в вихревом смесителе перед подачей на гребенку реактора алкилирования, свежий катализаторный комплекс подают на гребенку реактора алкилирования, а возвратный катализаторный комплекс подают в среднюю часть реактора алкилирования.

Несмотря на большое количество изобретений, предусматривающих протекание реакций алкилирования и трансалкилирования в одном реакторе, наблюдается тенденция к переходу к схемам с отдельными реакционными узлами. Это обусловлено тем, что процессы протекают при разных условиях. Использование таких схем значительно повышает выход целевого продукта. К такому способу производства кумола относятся технологии UOP, «The M.W. Kellogg Co», «Monsanto», «Mobil/Badger», «Q-Max» фирмы UOP [14]. Использование этой технологии передовыми производителями кумола является показателем ее высокой эффективности. На сегодняшний день известно немало разработок по модернизации схем для технологий с использованием двух реакционных узлов.

В патенте [23] предложен способ проведения процесса, который предусматривает раздельное параллельное проведение реакций алкилирования и трансалкилирования в двух специальных аппаратах. Переалкилированию подвергают фракцию полиалкилбензолов.

В алкилатор 2 поступают свежий бензол (II), возвратный бензол (II), катализаторный комплекс (IV), олефин (V). Продукты реакции (VI) из реакторов 1

и 2, пройдя систему отстоя и отделения от катализаторного комплекса, поступают на узел ректификации (Рисунок 4).

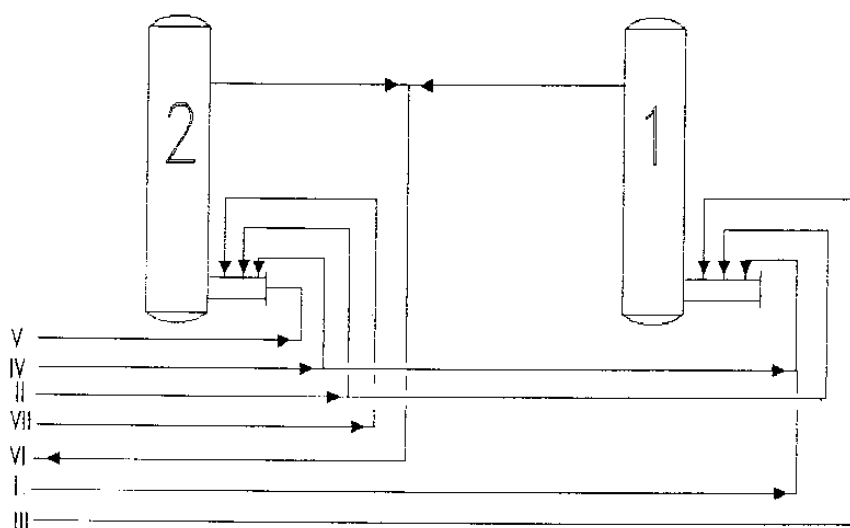


Рисунок 4 – Принципиальная схема алкилирования бензола пропиленом с отдельными реакторами для алкилирования и трансалкилирования

В методе [24] проводят стадию введения бензольного и олефинового сырья F-1 и F-2 в зону первой реакции алкилирования 110 в присутствии первого катализатора алкилирования в условиях первой реакции алкилирования с получением первого вытекающего потока, содержащего алкилбензол, и головного погона первой алкилирования. Последний разделяют на жидкую часть, содержащую бензол, и паровую часть, содержащую непрореагировавший олефин (Рисунок 5). Затем непрореагировавший олефин подается в поток обедненного абсорбционного масла, содержащего бензол и алкилбензол. Полученная смесь направляется в зону второй реакции 120. Часть указанного ароматического обедненного абсорбционного масла рециркулируют в абсорбционную зону 130.

Позднее процесс был усовершенствован [25] и включал стадию отгонки этана (пропана). После реактора окончательной переработки смесь попадает в деэтанализатор (депропанализатор) 190, из верха которого отделяется этан, а из низа жидкий кубовый поток, содержащий деэтанализированное ароматическое обедненное абсорбционное масло, который направляют в реактор алкилирования

110. В результате использования колонны дезанизирования (депропанализирования) для удаления легких компонентов (пропана, этана, метана) из отбензиненного абсорбционного масла меньшая нагрузка ложится на реактор глубокого алкилирования для обеспечения необходимой производительности по инертным компонентам.

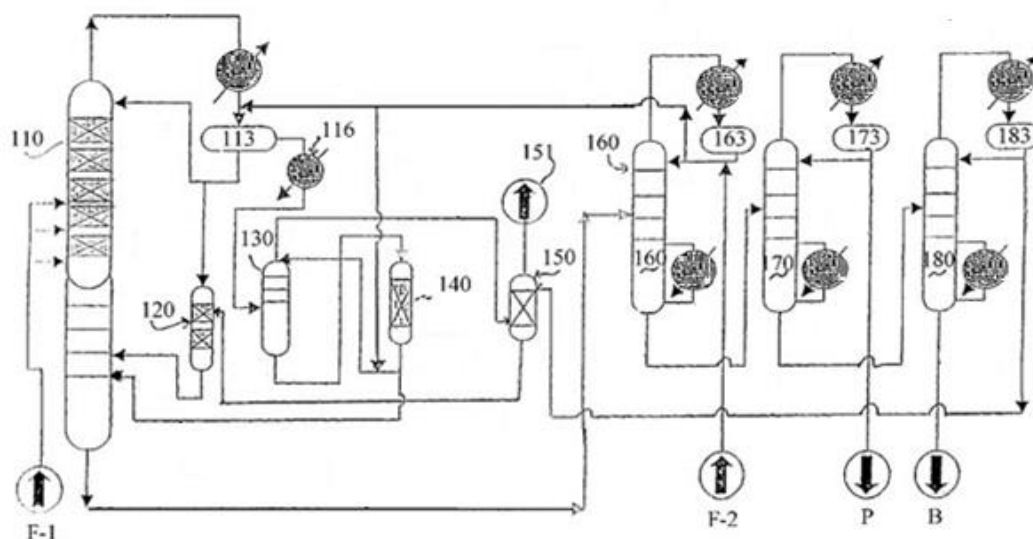


Рисунок 5 – Технологическая схема алкилирования с двумя зонами реакции:

F1 – олефиновое сырье, F2 – бензольное сырье, P – продукт, B – тяжелый остаток, 110 – реактор алкилирования, 120 – реактор трансалкилирования, 130 – абсорбер, 140 – реактор окончательной переработки, 150 – отпарная колонна, 160, 170, 180 – дистилляционные колонны, 113, 163, 173, 183 – сборники, 116 – теплообменник, 151 – трубопровод.

В работах [26] предложена технология процесса алкилирования, включающая в себя следующие стадии: в абсорбционной зоне 104 приводят в контакт разбавленный пропилен с потоком обедненного абсорбционного масла, содержащим бензол и алкилбензол (Рисунок 6).

Полученный поток обогащенного абсорбционного масла направляют в реакционную зону алкилирования 122. Полученный поток обедненного абсорбционного масла разделяют на поток обедненного абсорбционного масла, который рециркулируют в абсорбционную зону и часть продукта, из которого извлекают алкилбензол. Изобретение позволяет использовать разбавленное

олефиновое сырье, уменьшить отход олефина и количество требуемого катализатора.

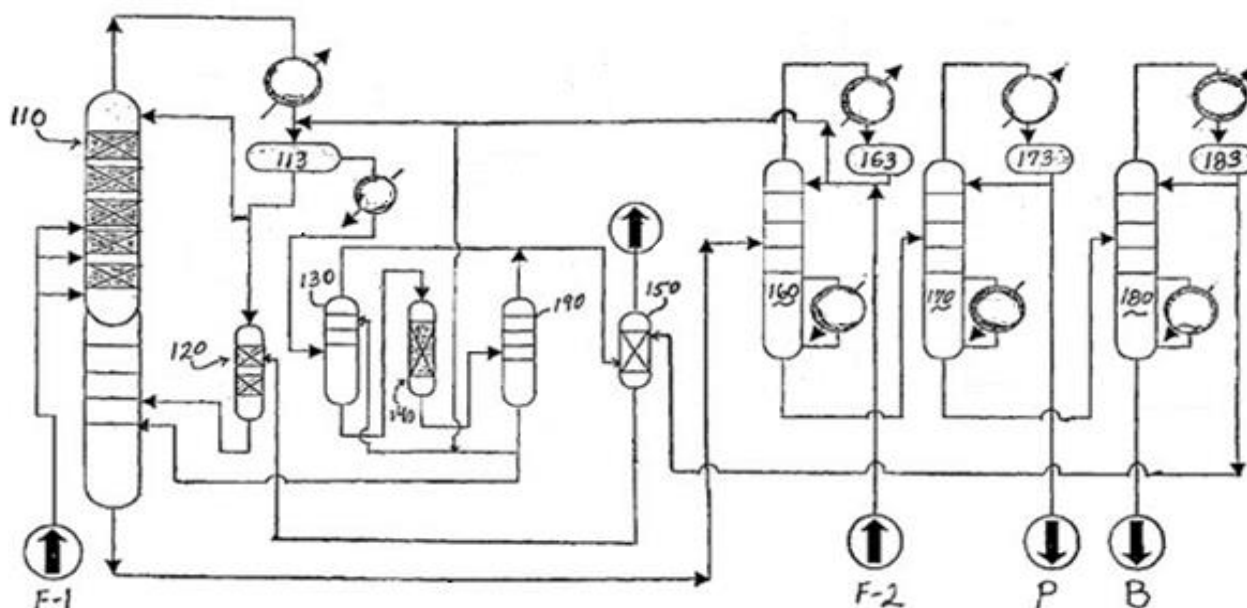


Рисунок 6 – Технологическая схема алкилирования бензола, осуществляемая отгонкой этана:

F1 – олефиновое сырье, F2 – бензольное сырье, P – продукт, В – тяжелый остаток, 110 – реактор алкилирования, 120 – реактор трансалкилирования, 130 – абсорбер, 140 – реактор окончательной переработки, 150 – отпарная колонна, 160, 170, 180 – дистилляционные колонны, 190 – деэтанализатор (депропанализатор), 113, 163, 173, 183 – сборники, 116 – теплообменник, 151 – трубопровод

Известен способ алкилирования ароматических соединений путем предварительного разделения сырья на узкие фракции [27].

Обычные способы получения кумола реализуются со значительным мольным избытком бензола относительно пропилена в исходном сырье алкилирования для того, чтобы избыточный бензол обеспечивал вместе с рециркулируемой частью исходящего продукта алкилирования дополнительный отвод тепла. (Рисунки 7,8).

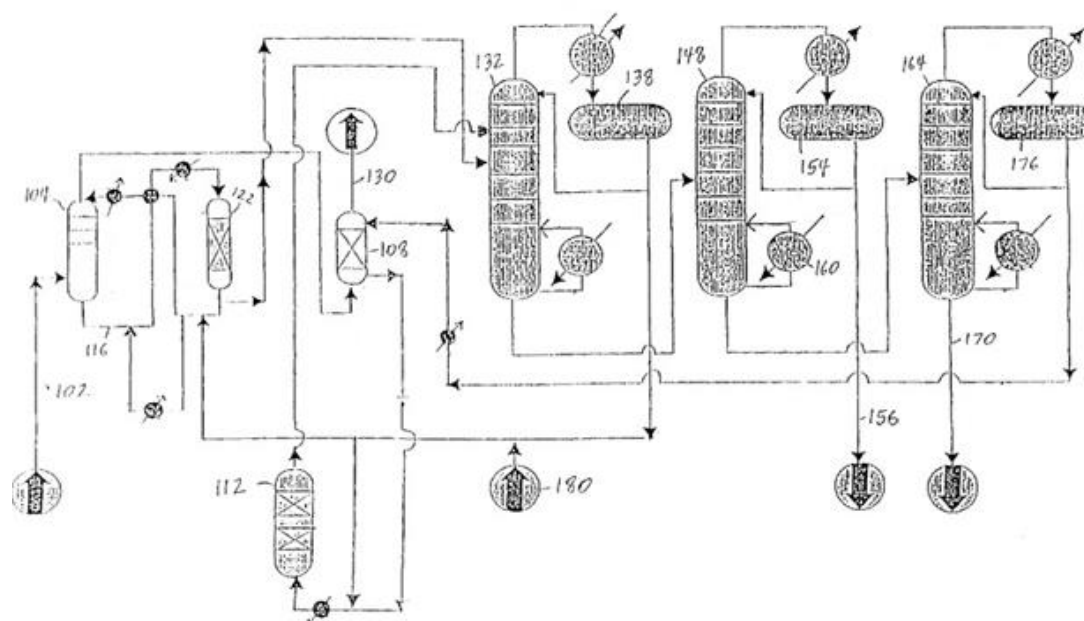


Рисунок 7 – Усовершенствованная технологическая схема алкилирования с предварительной абсорбцией:

102 – сырье, подаваемое в абсорбер, 104 – абсорбер, 122 – реактор алкилирования, 112 – реактор трансалкилирования, 180 – бензол, 108 – скруббер, 132, 148, 162 – колонны дистилляции, 138, 154, 176 – аккумулятор, 156 – алкилбензол, 170 – тяжелый остаток.

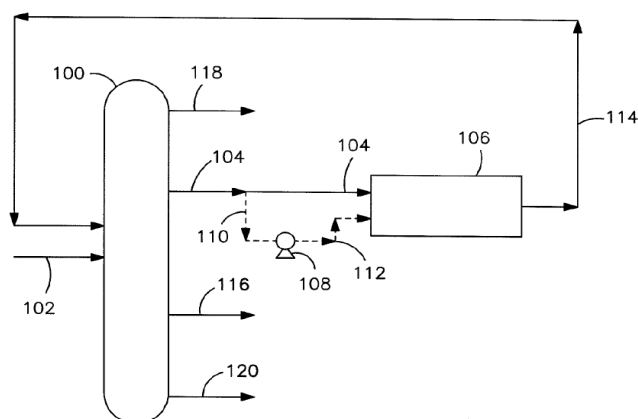


Рисунок 8 – Технологическая схема алкилирования бензола с предварительной дистилляцией:

100 – колонна дистилляции, 102 – сырье, 104 – ароматическое и олефиновое сырье, 106 – алкилатор, 108 – насос, 114 – продукт алкилирования перед дистилляцией, 116 – продукт алкилирования после дистилляции, 118 – легкие углеводороды, 120 – тяжелые углеводороды

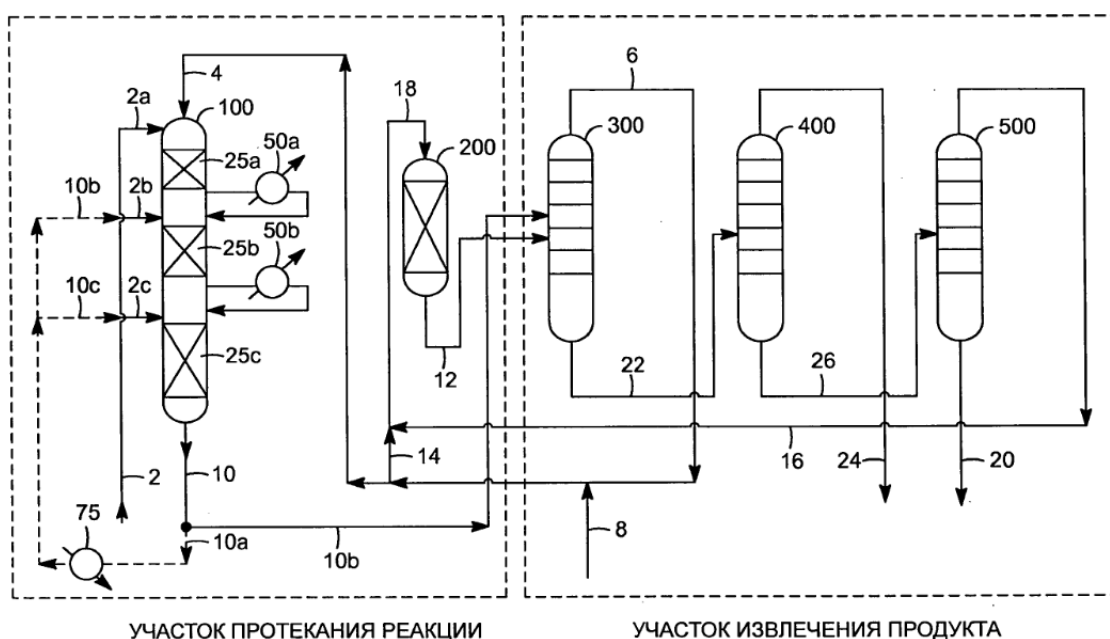


Рисунок 9 – Технологическая схема алкилирования бензола с низкой степенью рециркуляции продукта:

100 – реактор алкилирования, 200 – реактор трансалкилирования, 300, 400, 500 – ректификационные колонны; 75 – охлаждающее устройство, 25а, 25б, 25с – слои реактора 100; 2 – пропилен, 4 – рециркулируемый бензол, 6 – низкокипящая бензольная фракция, 8 – свежий бензол, 10 – продукт, 10 а – рециркулируемая часть продукта, 12 – продукт трансалкилирования, 14 – бензол, рециркулируемый в процесс трансалкилирования, 16 – фракция диизопропилбензола, 18 – исходное сырье трансалкилирования, 20 – тяжелый остаток, 22 – кумольная фракция, 24 – кумол, 26 – высококипящий побочный продукт.

Помимо этого избыточный бензол разбавляет обладающий высокой реакционной способностью олефин с тем, чтобы снизить потенциальную возможность полимеризации и закоксовывания катализатора в результате реакции олефина с самим собой в условиях реакции алкилирования. Однако мольное соотношение бензол : олефин может быть уменьшено до величины, более близкой к стехиометрии реакции (1:1), в целях улучшения эффективности использования реагента и/или дальнейшего улучшения селективности. Так, в патенте [28] описан метод производства, в котором увеличена селективность по кумолу (Рисунок 9), благодаря более низким коэффициентам рециркуляции возвращаемого в реакционную зону алкилирования исходящего продукта и/или снижения молярных избытков подаваемого бензола.

Главный недостаток проточного метода получения кумола на гетерогенных катализаторах [6, 29-40] – высокая энергоёмкость и неиспользование собственно в процессе энергетического потенциала реакции алкилирования. К тому же использование высоких температур и давлений увеличивают выход побочных продуктов и материалоемкость, а также резко снижают безопасность эксплуатации промышленной установки.

### **1.1.3 Использование совмещенных процессов в технологии алкилирования бензола олефинами**

В настоящее время наиболее конкурентоспособным и эффективным промышленным способом получения кумола является метод каталитической дистилляции кумола (КДК) или КДК процесс [6, 41-43]. Большим прорывом в совершенствовании технологии производства кумола явилась разработка совмещенного реакционно - ректификационного процесса. Впервые процесс был испытан и запатентован компанией "Chemical Research and Licensing". Преимуществом процесса являются низкие энергозатраты и высокая конверсия бензола – почти 100 %, а конверсия пропилена составляет свыше 98 %.

За рубежом известны промышленные установки получения кумола алкилированием бензола пропиленом на гетерогенных катализаторах по новому процессу «Q-MAX» фирмы UOP, процессу фирм «Mobil» и «Badger», процессу каталитической дистилляции фирм CDTECH, ABB Lummus Global и Chemical Research and Licensing.

В процессе, используемом компанией CDTECH, в колонном аппарате 1 (Рисунок 10) с цеолитным катализатором протекает одновременно изотермическое алкилирование бензола пропиленом при низкой температуре, и продукты реакции непрерывно выводятся из реакционной зоны. В колонне концентрация пропилена в жидкой фазе поддерживается очень низкой (0,1% мас.) благодаря высокой летучести пропилена по сравнению с бензолом. Это снижает вероятность олигомеризации пропилена – основную причину дезактивации

катализатора и продлевает его пробег до 2-3 лет. В условиях ректификации достигается степень разбавления пропилена, недостижимая при других условиях.

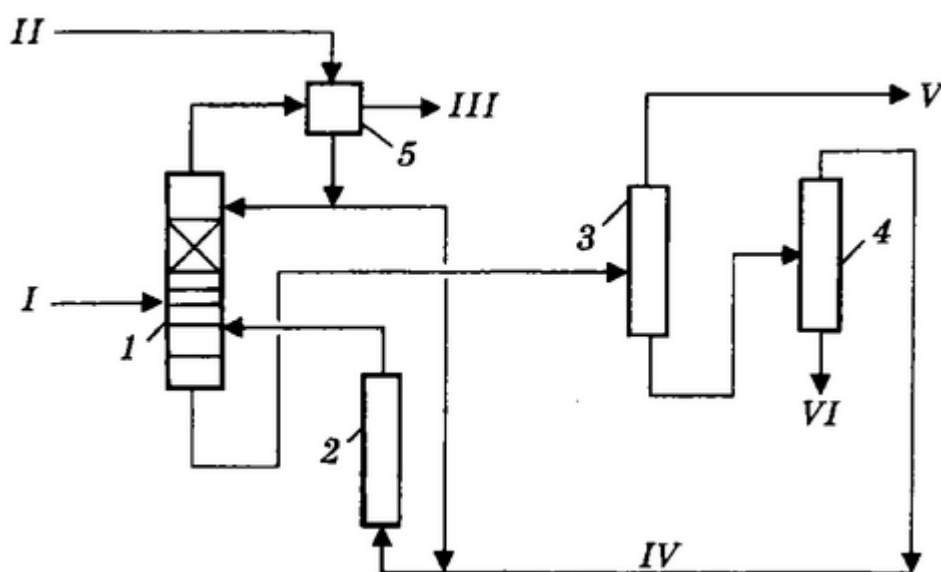


Рисунок 10 – Принципиальная схема процесса получения кумола совмещенным реакционно-ректификационным методом (процесс CDTECH)

I – пропилен; II – бензол; III – пропан и легкие продукты;  
IV – полиизопротилбензолы; V – кумол; VI – тяжелые фракции

Пары верхнего продукта из колонны 1 конденсируются в холодильнике-конденсаторе 5, и после удаления пропана и более легких компонентов часть дистиллята возвращается в колонну на орошение. С низа колонны 1 отводят кумол и более высококипящие компоненты, разделяемые в ректификационных колоннах 3 и 4. Полиизопротилбензолы, отгоняемые из колонны 4, и часть бензола возвращаются в реактор пералкилирования 2, в котором при использовании специального цеолитного катализатора образуется дополнительное количество кумола.

Главным достоинством совмещенного процесса КДК является проведение процесса алкилирования бензола пропиленом в равновесных изотермических условиях при низкой температуре, что способствует непрерывному процессу удаления продуктов из реакционной зоны, которые стекают со слоя катализатора в кубовую часть алкилятора и ограничивают образование примесей с

повышением чистоты и выхода кумола. Большая часть тепла, требуемого для рецикла бензола в реакционную зону алкилирования, генерируется за счет теплоты реакции, выделяющейся при образовании кумола, что позволяет испарять втрое большее по массе количество бензола и используется для отгонки бензола, кумола и диизопропилбензола в ректификационных колоннах. Расход тепла составляет 440-470 ккал на 1 кг кумола против 600-670 ккал/кг в проточном процессе фирмы UOP, получения кумола или отечественном получения этилбензола [6, 19, 44-47].

Главное преимущество процесса КДК – проведение процесса при низких температурах и давлений, что позволяет при низких затратах модернизировать в России существующие технологии получения кумола на каталитическом комплексе хлорида алюминия.

В работе [48] совмещение процесса ректификации при синтезе кумола с использованием катализатора Z-2 позволило увеличить производительность единицы реакционного объема в 3 раза (в сравнении с фосфорнокислотным катализатором) и в 15 раз (с 1,5% мас. до 0,05-0,1% мас.), снизить побочные продукты в катализате. При этом энергозатраты снизились на 32%.

Исходя из литературных данных, можно сделать вывод, что наиболее целесообразным является использование совмещенного реакционно-ректификационного процесса, так как он обеспечивает выход кумола на 5-6 % выше, а капиталовложения – на 5 % ниже. Стоит отметить, что многими передовыми компаниями-производителями кумола используется схема с отгонкой пропана, а фирма UOP согласно методу Q-Max эксплуатирует установку с двумя реакционными узлами: алкилирования и трансалкилирования [49].

## **1.2 Создание новых каталитических систем процесса алкилирования бензола олефинами**

В настоящее время на всех предприятиях России используются в качестве катализаторов кислоты Льюиса, имеющие ряд недостатков: коррозия оборудования, образование сточных вод и повышенный выход

полиалкилбензолов. В связи с этим возрастает потребность в создании новых каталитических систем для реализации этого процесса.

Основным недостатком каталитических систем, синтезированных на основе цеолитов и фосфорных, полифосфорных кислот является низкая селективность реакции по отношению к скорости образования целевого продукта - изопропилбензола (ИПБ), ибо скорости образования ди- и три ИПБ также значительны. При этом необходимо отметить, что цеолитные катализаторы позволяют достичь высокой конверсии исходных реагентов при повышенной температуре, а фосфорнокислотные катализаторы способствуют усилению процесса коррозии аппаратуры и склонны к образованию продуктов уплотнения, что затрудняет выгрузку катализатора из промышленного реактора [50].

### **1.2.1 Гетерогенные нецеолитные катализаторы алкилирования бензола олефинами**

Катализатор, предложенный для алкилирования бензола В.Н. Ипатьевым – фосфорная кислота на кизельгуре – под маркой Туре А-2, был использован американской фирмой UOP для получения этилбензола и производства кумола [51].

Более эффективным катализатором алкилирования бензола этиленом оказался фторид бора, нанесенный на оксид алюминия. Ограничение содержания примесей диенов и воды в сырье, несмотря на необходимость подпитки  $\text{BF}_3$ , обуславливало стабильную работу катализатора и минимальную коррозию оборудования в процессе Alcar фирмы UOP [52].

К отечественным разработкам нецеолитных катализаторов также относится разработанный в Московском государственном университете и Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова модифицированный фосфорнокислый катализатор, селективность которого на 10-20 % выше, чем гомогенного катализаторного комплекса.

Разработан новый гетерогенный катализатор на основе кристаллических орто- и пирофосфатов кремния, варьируя соотношение которых можно регулировать активность и селективность образования кумола.

При алкилировании бензола пропиленом на гетерополикислотах, например  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  в присутствии сульфат-ионов с добавлением оксидов металлов IVB группы и оксида железа, селективность образования кумола превышает 84 % при отсутствии н-пропилбензола [49].

### **1.2.2 Катализаторы на основе цеолитов в технологии алкилирования бензола олефинами**

Основным недостатком вовлечения в промышленность цеолитов является их малая прочность [48].

Патент [53] предлагает использование цеолита, модифицированного иттрием и редкоземельным лантаноидом. Данный катализатор позволяет уменьшить концентрацию полиалкилбензолов в продуктовой смеси на 10 %.

Разработан и внедрен в промышленность основе  $H\beta$ -цеолита [54-55]. Процесс проводится при постоянной температуре изотермическом реакторе колонного типа, за счет данных условий уменьшается вероятность образования полимеров. Мольное соотношение бензол:пропилен в данном случае 2:1 а температуре 140 °С, данные условия позволяют увеличить срок службы катализатора.

Фирмой "Mobil Oil Corporation" запатентован кристаллический пористый цеолитный катализатор с модифицированной структурой для алкилирования ароматических соединений олефинами, приготовленный из гексаметиленimina, алюмината Na, NaOH,  $\text{SiO}_2$  и воды. При использовании этого катализатора селективность по кумолу достигает 100 %.

Фирмой "Council of Scientific and Industrial Research" в качестве катализатора предложено использовать цеолит EU-1, модифицированный ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$  с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  более 20.

При использовании цеолита ЦВБ, производящегося на АО «Ангарская нефтехимическая компания», мольном соотношении бензол : пропилен = (4-6) : 1, температуре 150 - 170 °С, давлении 0,3 МПа выход кумола составляет 99 % [49].

К отечественным разработкам относится разработанный в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН селективный катализатор для производства кумола на основе цеолита  $\beta$ , связующего –  $\text{SiO}_2$  и модификатора –  $\text{P}_2\text{O}_5$  в массовом соотношении 66-72, 22-24 и 4,1-11,5 % соответственно [56-57].

В работе [48] синтезированы новые образцы цеолитного катализатора Z-2, содержащие катионы церия, цинка, кобальта и марганца. Длительные испытания показали, что новый образец катализатора способен работать 1000 — 1200 часов без снижения активности. Установлено, что катионы никеля, кадмия, железа, церия стимулируют побочные реакции крекинга кумола. Конверсия по бензолу – 20%, селективность по ИПБ - 95%.

В способе [58] предлагается применение стабилизированных паром водородных цеолитов Y и редкоземельно-водородных цеолитов Y, содержащих менее 1% Na, для катализа алкилирования бензола олефинами.

В методах и способах [59-62, 64] приводятся примеры применения цеолитов разной структуры: цеолиты Y замещенных аммонием, частично разрушенные цеолиты с низкой кристалличностью композиции, содержащие цеолит Y и цеолит морденит, нанокристаллические цеолиты на неорганической основе, А в источнике [63] предложен способ алкилирования с использованием, двух катализаторов в двух различных реакционных зонах. Предпочтительный способ использует цеолит Y в одной реакционной зоне, а морденит в другой зоне.

Самыми эффективными цеолитными катализаторами в процессе алкилирования бензола олефинами являются цеолиты ZSM-5. В течение последних 20 лет разработаны и с успехом эксплуатируются в промышленности установки парофазного алкилирования в присутствии цеолитсодержащих катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5, таким путем в настоящее время получают более 60 % всего этилбензола [65].

В патенте [66] описана каталитическая композиция, применяемая как катализатор в процессах алкилирования и трансалкилирования, включающая цеолит и неорганическое связующее вещество, где цеолит имеет кристаллическую структуру с отверстиями, образованными 12 тетраэдрами, а связующим веществом является Y-оксид алюминия

В промышленности наиболее эффективными процессами являются процессы алкилирования на цеолитных катализаторах:

- процесс «Dow/Kellog», с деалюминиевым цеолитом;
- совмещенный реакционно-ректификационный процесс фирмы «CDTECH»;
- процесс «Mobil/Raytheon» на цеолитном катализаторе MCM-22;
- процесс UOP с цеолитным катализатором;
- процесс Enichem с использованием цеолита  $\beta$  [67].

Несмотря на все преимущества цеолитов, существенным их недостатком являются быстрая дезактивация вследствие блокировки пор продуктами.

Для использования новых форм катализаторов в промышленном масштабе необходимо проведение ряда пилотных испытаний. На сегодняшний день получило широкое распространение математическое моделирование химико-технологических процессов. Таким образом, промежуточным этапом между пилотными испытаниями и промышленным экспериментом при внедрении новых форм катализаторов становится математическое моделирование объектов. Применение метода математического моделирования и компьютерных моделирующих позволяет успешно решать проблемы оптимизации работы химико-технологической системы в целом, учитывающих непостоянство состава сырья, изменение активности катализаторов и большое количество управляющих параметров.

### **1.3 Опыт моделирования процесса алкилирования бензола олефинами**

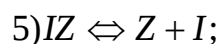
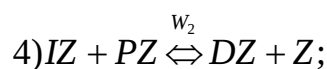
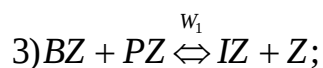
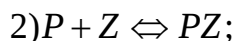
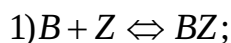
Несмотря на то, что процесс алкилирования бензола пропиленом используется с середины прошлого века, возрастающий спрос на изопропилбензол явился причиной необходимости повышения объемов его производства. Это может быть достигнуто созданием новых мощностей кумольного производства или оптимизацией уже существующих. Одним из методов оптимизации и повышения эффективности процесса применяют метод математического моделирования, который позволяет сэкономить время и средства для проведения испытаний, а также обладает высокой параметрической чувствительностью.

Совокупность математических моделей химических реакторов, в частности, для жидкофазных каталитических реакций, с неподвижным слоем катализатора при проточном движении газа и жидкости - трехфазном неподвижном слое, позволяет точнее описывать сущность процесса алкилирования. Однако требуется проведение дальнейших исследований.

### **1.3.1. Модель алкилирования бензола пропиленом на $\beta$ -цеолитном катализаторе**

В работах [68-69] на основании наблюдений и изучения механизма алкилирования бензола пропиленом на  $\beta$ -цеолитном катализаторе, была предложена внутренняя кинетическая модель, основанная на адсорбционной теории Ленгмюра.

Механизм алкилирования описан следующим образом: пропилен, адсорбированный на активных центрах, реагирует с адсорбированными ароматическими углеводородами, такими как бензол и изопропилбензол, и так же адсорбированный диизопропилбензол реагирует с адсорбированным бензолом:



где В, Р, I и D представляют собой бензол, пропилен, изопропилбензол и диизопропилбензол, и Z – активный центр.

Кинетические уравнения имеют вид:

$$\begin{cases} W_1 = \frac{k_1 C_B C_P - k_{-1} C_I}{(1 + k_P C_P + k_B C_B + k_I C_I + k_D C_D)^2}; \\ W_2 = \frac{k_2 C_I C_P - k_{-2} C_D}{(1 + k_P C_P + k_B C_B + k_I C_I + k_D C_D)^2}. \end{cases}$$

где  $C_B$ ,  $C_P$ ,  $C_I$  и  $C_D$  – концентрации бензола, пропилена, изопропилбензола и диизопропилбензола соответственно;

$k_B$ ,  $k_P$ ,  $k_I$  и  $k_D$  – константы адсорбционного равновесия для реакций №1, 2, 5 и 6 соответственно;

$k_1$ ,  $k_{-1}$ , – константы скорости прямой и обратной реакции №3;

$k_2$ ,  $k_{-2}$  – константы скорости прямой и обратной реакции №4.

С помощью метода Hooke-Jeeve были оценены параметры дифференциальных уравнений и рассчитаны параметры кинетической модели при условиях процесса алкилирования.

Значения параметров модели:

$$k_1 = 2,90 \cdot 10^7 \cdot \exp(-3,91 \cdot 10^3 / T),$$

$$k_{-1} = 2,91 \cdot 10^6 \cdot \exp(7,65 \cdot 10^3 / T),$$

$$k_2 = 3,80 \cdot 10^7 \cdot \exp(4,31 \cdot 10^3 / T),$$

$$k_{-2} = 4,50 \cdot 10^6 \cdot \exp(7,85 \cdot 10^3 / T),$$

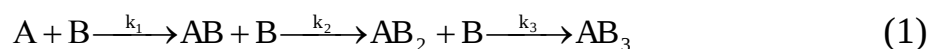
$$K_P = 0,768 \cdot \exp(3,18 \cdot 10^3 / T),$$

$$K_B = 0,019 \cdot \exp(2,33 \cdot 10^3 / T),$$

$$K_I = 0,426 \cdot \exp(2,34 \cdot 10^3 / T),$$



То есть процесс может быть представлен как совокупность последовательно протекающих необратимых реакций второго порядка:



Была составлена кинетическая модель для такой последовательности реакций:

$$-\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = k_1 C_A C_B C_k \quad (2)$$

$$-\frac{\partial C_{AB}}{\partial \tau} = k_1 C_{AB} C_B C_k - k_1 C_{AB} C_B C_k \quad (3)$$

$$-\frac{\partial C_{AB_2}}{\partial \tau} = k_2 C_{AB} C_B C_k - k_3 C_{AB_2} C_B C_k \quad (4)$$

здесь  $C_i$  – концентрации, реагентов, промежуточных веществ и катализатора.

Особенностью данной модели является то, что в ней учитываются природа катализатора и рассматриваются реакции образования промежуточных соединений.

Одним из недостатков модели является недостаточно верный подход к реализации зависимости концентрации катализаторного комплекса от протекания процесса. Согласно уравнению (2) вероятность взаимодействия одновременно трех активных частиц очень мала (согласно теории столкновения М. Поляни), не стоит учитывать концентрацию катализатора в дифференциальном уравнении.

Существенным недостатком также является отсутствие описания влияния диффузионных осложнений на показатели процесса.

### 1.3.3 Модель алкилирования бензола пропиленом на катализаторе МСМ-22

Приведенная модель создана для процесса алкилирования бензола пропиленом на цеолитных катализаторах типа МСМ-22. В [71] исследован процесс получения ИПБ для двух типов реакторов: со стационарным слоем катализатора и реакционно-ректификационного аппарата.

В процессе описания кинетических закономерностей использовались данные по константам скоростей реакций, приведенных в литературных источниках [72-73]. Схеме превращений углеводородов учитывает реакция образования ИПБ и полиалкилбензолов для удобства математического описания объединенных в один компонент.

В данном исследовании создание компьютерной модели реакторного процесса проводилось в пакете прикладных программ Aspen Plus, при создании модели учтены помимо кинетической гидродинамическая составляющая, отраженная расчетами диффузионного коэффициента и модуля Тиле.

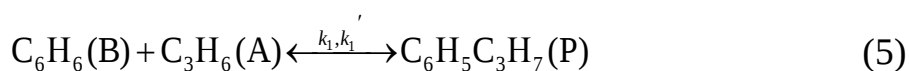
В результате был получен сравнительный анализ вариантов проведения процесса в двух разных по конструкции реакторах. Критерием оценки при анализе послужила эффективности. Были выданы рекомендации по условиям применения данной технологии.

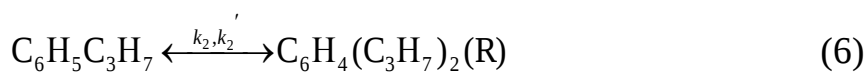
#### 1.3.4 Модель алкилирования бензола пропиленом на цеолитных катализаторах ZSM-12 и $\beta$ -цеолитах

В работах [16, 69] приведена математическая модель процесса алкилирования бензола пропиленом на ZSM-12 и  $\beta$ -цеолитах.

При составлении данной модели было предположено, что реакция алкилирования имеет первый порядок. Диффузионными осложнениями пренебрегают, так как они отсутствуют по всей длине реактора и в значительной степени проявляются только на выходе из реактора, где концентрация олефином мала.

Анализ состава продуктового потока показал присутствие в нем моно- и диизопропилбензола, димера пропилена, толуола и небольшого количества этилбензола. На основании этих данных была предложена следующая схема превращений:





Затем были составлены выражения для скоростей этих реакций:

$$r_1 = k_1(x_A x_B - \frac{1}{K_{x,1}} x_P) \quad (8)$$

$$r_2 = k_1(x_A x_P - \frac{1}{K_{x,2}} x_R) \quad (9)$$

$$r_3 = k_1 x_A^2 \quad (10)$$

здесь  $K_i$  – константа равновесия  $i$ -й реакции.

Кинетические параметры реакций находились путем минимизации функции:

$$F = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_j^{n_{\text{эксп}} n_{\text{расч}}} w_j (x_{i,j}^{\text{расч}} - x_{i,j}^{\text{эксп}})^2}{n_{\text{эксп}} n_{\text{расч}}}}. \quad (11)$$

В основу математической модели, представляющей собой систему уравнений покомпонентного материального баланса, положены следующие допущения:

- реактор адиабатический и изобарический;
- градиент концентраций и температур по радиусу реактора отсутствует;
- гранулы катализатора хорошо смачиваемы и равной степени доступны всем реагентам;
- при протекании реакции алкилирования в жидкой фазе реализуется режим идеального вытеснения, а в газовой фазе – режим идеального вытеснения.

Следовательно, материальный баланс в жидкой фазе описывается следующей системой уравнений:

$$\varepsilon_L \frac{\partial C_{A,L}}{\partial t} + v_{SL} \frac{\partial C_{A,L}}{\partial z} = D_L \varepsilon_L \frac{\partial^2 C_{A,L}}{\partial z^2} - (k_G a)_A (C_{A,i} - C_{A,G}) - r_1 \rho_B - r_2 \rho_B \quad (12)$$

$$\varepsilon_L \frac{\partial C_{B,L}}{\partial t} + v_{SL} \frac{\partial C_{B,L}}{\partial z} = D_L \varepsilon_L \frac{\partial^2 C_{B,L}}{\partial z^2} - (k_G a)_B (C_{B,i} - C_{B,G}) - r_1 \rho_B \quad (13)$$

$$\varepsilon_L \frac{\partial C_{P,L}}{\partial t} + v_{SL} \frac{\partial C_{P,L}}{\partial z} = D_L \varepsilon_L \frac{\partial^2 C_{P,L}}{\partial z^2} - (k_G a)_P (C_{P,i} - C_{P,G}) + r_1 \rho_B - r_2 \rho_B \quad (14)$$

$$\varepsilon_L \frac{\partial C_{R,L}}{\partial t} + v_{SL} \frac{\partial C_{R,L}}{\partial z} = D_L \varepsilon_L \frac{\partial^2 C_{R,L}}{\partial z^2} - (k_G a)_R (C_{R,i} - C_{R,G}) + r_2 \rho_B \quad (15)$$

При оценке адекватности модели было выявлено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Разработчики модели предполагают ее использование в целях нахождения оптимальных параметров протекания процесса алкилирования бензола пропиленом в жидкой фазе.

Вышеприведенные модели обладают рядом недостатков: учитывают небольшое количество химических реакций; не учитывается среда, в которой протекает процесс; не рассчитываются термодинамические и кинетические параметры; во второй модели не изучен детально механизм реакций и не учитывается природа катализатора.

### 1.3.5 Модель алкилирования бензола пропиленом на цеолитных катализаторах Z-2

В работах [48] приведена математическая модель процесса алкилирования бензола пропиленом на зерне катализатора Z-2.

Авторы используют квазигомогенную модель при предположении, что зерно катализатора имеет сферическую форму:

$$\varepsilon \frac{\partial \vec{C}_i}{\partial t} = [D_{\phi}] \cdot \left( \frac{\partial^2 \vec{C}_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \vec{C}_i}{\partial r} \right) + \vec{R}_i^B(\vec{C}, T); \quad (16)$$

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\phi} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum_{u=1}^p (\Delta H_u) r^{(u)}. \quad (17)$$

Начальные условия:

$$t=0 \quad \vec{C} = \vec{C}(0) \text{ при } 0 < r < R,$$

$$t=0 \quad T = T(0) \text{ при } 0 < r < R.$$

Граничные условия по Дирихле:

$$t > 0 \quad r = 0, \quad \frac{\partial \vec{C}}{\partial r} = 0; \frac{\partial T}{\partial r} = 0,$$

$$r = R \quad \vec{C} = \vec{C}_{нов}, \quad T = T_{нов}.$$

Граничные условия по Нейману:

$$t > 0 \quad r = 0, \quad \frac{\partial \vec{C}}{\partial \rho} = 0; \frac{\partial T}{\partial \rho} = 0,$$

$$r = R \quad [D_{эф}] \frac{\partial C}{\partial r} = [K](\vec{C} - \vec{C}_{ном}),$$

$$\lambda_{эф} \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha(T - T_{ном}),$$

где  $\vec{C}_i = (C_1, \dots, C_n)$  - вектор концентраций реагентов;

$n$  - общее число реагентов;

$\vec{C}_{ном} = (C_1^{ном}, \dots, C_n^{ном})$  - вектор концентраций реагентов в потоке;

$\vec{C}_{нов} = (C_1^{нов}, \dots, C_n^{нов})$  - вектор концентраций реагентов в поверхностном слое катализатора;

$T(r)$  - температура в ядре катализаторной гранулы на расстоянии  $r$  от центра катализатора;

$T_{ном}, T_{нов}$  - температура смеси в ядре потока и температура смеси на поверхности в поверхностном слое катализатора;

$R$  - радиус катализаторной гранулы катализатора;

$r$  - текущая координата радиуса;

$\varepsilon$  - пористость катализаторной гранулы;

$\lambda_{эф}$  - эффективный коэффициент теплопроводности катализаторной гранулы;

$C_p$  - удельная теплоемкость катализаторной гранулы;

$\rho$  - плотность катализаторной гранулы;

$r^{(u)}$  - скорость реакции по  $u$ -ому маршруту;

$p$  - общее число маршрутов;

$\Delta H_u$  - тепловой эффект реакции, соответствующий  $u$ -ому маршруту;

$\bar{R}_i^B$  - вектор размерности  $n \times 1$  скоростей изменения концентраций реакций;

$[D]$  - диагональная матрица размерности  $n \times n$  эффективных диффузионных коэффициентов;

$[K]$  - диагональная матрица размерности  $n \times n$  эффективных коэффициентов массоотдачи.

При составлении кинетических уравнений, описывающих механизма протекания той или иной реакции были использованы методы стехиометрического анализа реакционных систем и теория стационарных химических реакций, в частности, метод Хориути.

По стационарным профилям концентраций и температур в катализаторной грануле определялись значения внешних и внутренних факторов эффективности для ключевых веществ и маршрутов протекания реакций.

На основе модели зерна катализатора была разработана математическая модель гетерогенно-каталитического реактора алкилирования бензола пропиленом и метод ее решения (метод расщепления), а также математическое описание совмещенных процессов хеморектификации.

К недостаткам модели можно отнести сложность реализации расчетов, громоздкость математического описания, сложность перехода от уровня зерна катализатора к слою (в котором учитываются другие параметры, такие как конвективный перенос тепла и вещества), также не учтены процессы в микропорах зерна катализатора и капиллярная конденсация.

В модели учтены лишь пять компонентов (ИПБ, п-ДИПБ, м-ДИПБ, пропилен, бензол), что говорит об ограниченности модели в функции анализа состава сырья в процессе получения ИПБ.

Аналогичные недостатки характерны для приведенной в работе [50] математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом на зерне алюмосиликатного катализатора AS-2.

### 1.3.6 Модель алкилирования бензола пропиленом на алюмосиликатном катализаторе AS-2

В работах [50] приведена математическая модель процесса алкилирования бензола пропиленом на зерне алюмосиликатного катализатора AS-2.

Нестационарная модель зерна катализатора имеет вид:

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{\phi_1} \cdot \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + R_i^B(\bar{C}, T) \quad (18)$$

$$i=1, \dots, 5.$$

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\phi} \cdot \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum_{n=1}^p (-\Delta H_n) r^{(n)}. \quad (19)$$

Начальные условия:

$$t=0 \quad 0 < r < R, \quad C_i(r,0) = C_i^0(r); \quad i=1, \dots, 5.$$

$$T(r,0) = T^0(r).$$

Граничные условия (задача Дирихле):

$$t>0 \quad r=0, \quad \frac{\partial C_i(r,t)}{\partial r} = 0; \quad i=1, \dots, 5.$$

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial r} = 0;$$

$$r=R \quad C_i(r,t) = C_i^{nom}(t), \quad i=1, \dots, 5.$$

$$T(r,t) = T^{nom}(t).$$

Граничные условия (задача Неймана):

$$r=0, \quad \frac{\partial C_i(r,t)}{\partial r} = 0; \quad i=1, \dots, 5.$$

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial r} = 0;$$

$$r=R \quad D_{\phi_1} \cdot \frac{\partial C_i(r,t)}{\partial r} = -K \cdot (C - C^{nom}), \quad i=1, \dots, 5.$$

$$\lambda_{\phi} \frac{\partial T}{\partial r} = -\alpha (T - T^{nom}).$$

Индексы 1,2,3,4,5 – относятся к веществам, соответственно, пропилену, бензолу, ИПБ, п-ДИПБ, м-ДИПБ.

По созданной модели была разработана математическая модель гетерогенно-каталитического реактора алкилирования бензола пропиленом для алюмосиликатного катализатора AS-2 и метод ее решения (метод расщепления). Составлен алгоритм и программа расчета нестационарных режимов работы каталитического реактора, а также разработана модель реакционно-ректификационного реактора алкилирования.

Таким образом, существующие к настоящему времени модели процесса алкилирования бензола олефинами в большинстве своем основываются на результатах лабораторных испытаний гетерогенных катализаторов. Несмотря на высокие показатели адекватности моделей для конкретного процесса, катализатора и состава сырья, нет возможности применения этих моделей при значительном изменении состава сырья, также они будут не пригодны в случае использования другой каталитической системы.

К основным недостаткам приведенных моделей следует отнести отсутствие учета влияния побочных компонентов и внутридиффузионных осложнений. Также перечисленные модели характеризуются громоздкостью математического описания и отсутствием опыта компьютерной реализации моделей, что затрудняет их практическое использование в промышленности.

#### **1.4 Постановка цели и задач исследования**

Возрастающая потребность в продуктах нефтехимии, стремительное развитие новых форм и составов катализаторов процесса алкилирования, нерешенность задачи по определению оптимальных условий проведения существующего процесса обуславливает актуальность установления термодинамических и кинетических закономерностей процесса алкилирования. Исследование этих закономерностей позволит осуществить моделирование процесса алкилирования с целью оптимизации технологического режима в реакторе и направления технологических потоков в технологической схеме, что обеспечит увеличение выхода целевого продукта – кумола и соблюдение норм по

концентрациям вредных соединений в сточных водах нефтехимических производств, а также позволит повысить энергоэффективность процесса в целом.

При разработке математического описания реакторного блока процесса необходимо учитывать, что производство изопропилбензола на хлоралюминиевом катализаторе представляет собой сложную многостадийную химико-технологическую систему, включающую взаимосвязанные стадии: алкилирования, азеотропной осушки бензола, отделения и нейтрализации реакционной массы, ректификации продуктов и очистки абгазов. Оптимизация работы такой системы в целом возможна только при увеличении эффективности процессов и аппаратов отдельных стадий методом математического моделирования с учетом их взаимосвязи.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета в 2008-2009 гг. были начаты работы по моделированию процесса фтороводородного алкилирования бензола олефинами  $C_{10}-C_{13}$  – заключительной стадии производства полуфабрикатов синтетических моющих средств (к.т.н. Фетисова В.А.). Так, для создания математического модели впервые были использованы методы квантовой химии, для определения термодинамических и кинетических закономерностей реакторного процесса.

В ходе дальнейших исследования (к.т.н. Долганова И.О.) было установлено, что существует взаимное влияние физических и химических процессов, протекающих в сопряженном оборудовании, так активность фтороводородного катализатора в реакторе алкилирования зависит от количества диолефинов, поступающих в этот реактор после стадий дегидрирования и гидрирования.

Как развитие работ в данном направлении следует считать исследования процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, т.к. применяемые в промышленности многочисленные процессы алкилирования имеют схожие теоретические основы, а значит, моделирование таких технологий возможно с применением тех же методологических подходов, базирующихся на стратегии системного анализа, с тем, чтобы более детально изучить термодинамические и кинетические закономерности процесса жидкофазного

алкилирования и разработать научно-обоснованные подходы к оптимизации действующих на территории Российской Федерации производств.

**Цель работы** заключается в увеличении выхода и повышении качества изопропилбензола путем оптимизации режимов работы реактора и блока ректификационного разделения продуктов процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом с применением математической модели.

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

1. Исследование промышленного процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом и установление закономерностей изменения показателей выхода и качества от состава сырья (мольного соотношения бензол : пропилен) и технологических условий (температуры и объемной скорости подачи сырья).
2. Проведение термодинамического анализа реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом. Расчет термодинамических параметров переходного состояния веществ, участвующих в реакциях образования изопропилбензола.
3. Составление схемы превращений процесса алкилирования бензола пропиленом и ее формализация.
4. Разработка, программная реализация и проверка на адекватность математической модели процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом, включающей кинетическую и гидродинамическую составляющие.
5. Оптимизация технологических режимов работы реактора алкилирования, обеспечивающих получение изопропилбензола, соответствующего требованиям высшего сорта по качеству.
6. Разработка оптимальной схемы направления технологических потоков блока ректификации продуктов процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом.

## **Выводы по главе 1**

1. На современном этапе развития нефтехимических процессов ведется разработка более эффективного аппаратного оформления и экологически

безопасных форм катализаторов. Так, для процесса алкилирования, как одного из основных процессов получения важнейших продуктов нефтехимии, предлагаются различные варианты оформления реакторного блока, в зависимости от агрегатного состояния реагирующих веществ и катализатора. Предлагаются также новые формы экологически безопасных цеолитсодержащих катализаторов, нашедших широкое применение в нефтепереработке и нефтехимии.

2. Необходимость оптимизации работы действующих установок алкилирования бензола олефинами в России вызвана нерешенностью вопросов увеличения выхода ценных нефтехимических продуктов, таких как кумол, и повышения их качества. Это обуславливает актуальность проведения исследований с целью установления термодинамических и кинетических закономерностей процесса алкилирования бензола пропиленом, что позволит осуществить математическое моделирование данного процесса и повысить эффективность процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом в промышленном реакторе.

3. Для решения задач проектирования, оптимизации и прогнозирования процессов алкилирования применяются различные модели, разработанные на основе экспериментальных данных. Вместе с тем, в настоящее время разработано только ограниченное число математических моделей процесса алкилирования бензола пропиленом, обладающих рядом существенных недостатков: зачастую модели не учитывают эффект сольватации, а также побочные реакции, которые определяют качество получаемой продукции; в основном, они созданы на основе лабораторного эксперимента, а не промышленных данных, что ограничивает их применимость к оптимизации действующих нефтехимических производств. Кроме того, большинство исследований посвящено разработке моделей различных процессов алкилирования бензола олефинами с применением твердых катализаторов, которые до сих пор не нашли широкого применения в России в связи с отсутствием отработанной отечественной технологии.

## **Глава 2. Характеристика объекта исследования, методология и методы диссертационного исследования**

Объектом исследования является аппаратное оформление технологической схемы жидкофазного алкилирования бензола пропиленом.

Предметом исследования - процессы жидкофазного алкилирования бензола пропиленом, протекающие в промышленном реакторе.

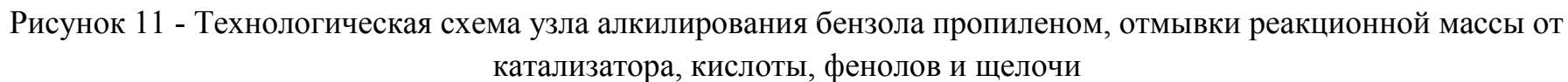
Исходными материалами для проведения исследования являлись экспериментальные данные, полученные на промышленной установке производства изопропилбензола на ПАО «Омский каучук», включающие материальный баланс процесса, технологические режимы в широком интервале изменения состава и расхода сырья, температуры, расхода катализаторного комплекса.

Единой методологической основой проведения исследований является стратегия системного анализа, применимая для оптимизации процесса получения изопропилбензола. Основной метод стратегии системного анализа – метод математического моделирования.

В диссертационном исследовании использованы методы квантовой химии расчета термодинамических характеристик веществ. Для оценки адекватности модели процесса алкилирования бензола пропиленом применялись методы математической статистики.

### **2.1 Технологическая схема установки получения изопропилбензола**

Технологическая схема узла алкилирования бензола пропиленом в изотермическом реакторе колонного типа, разработанная для процесса производства изопропилбензола на ПАО «Омский каучук» [74], представлена на рисунке 11.



Обозначения: Р-7 – реактор-алкилатор; Е-3 – емкость с мешалкой для приготовления катализаторного комплекса; Е-2 – сепаратор-буфер; Ф-9 – фильтр; Т-1 – испаритель для ППФ, Т-8 – обратный конденсатор, Т-16 – теплообменник; Т-51 - конденсатор, Е-15, Е-15а – сепараторы; Е-14, 24а, 29 – сборники РМА; Е-17 – большой отстойник РМА; Е-21 - смеситель; Е-22а, Е-67, Е-67а – емкости; Е-22, Е-24 – отстойники; К-69 – колонна разделения РМА и РХА; К-28 – промывная колонна РМА; Н-6, 12, 19, 62-а, 23, 30, Е-67-а – насосы;

Полная технологическая схема установки получения изопропилбензола на ПАО «Омский каучук» состоит из 6 технологических блоков: блока приготовления катализаторного комплекса; реакторного блока, блока разложения и отмывки катализаторного комплекса, блока улавливания бензола из газов абсорбции и их нейтрализация; а также блоков азеотропной осушки бензола и ректификационного разделения продуктов.

Катализатором процесса алкилирования бензола пропиленом является безводный хлорид алюминия, который подается в алкилатор в виде его суспензии в смеси бензола и полиалкилбензолов.

Алкилирование бензола пропиленом осуществляется в изотермическом реакторе колонного типа (Рисунок 12). При давлении не выше 0,4 МПа и температуре не выше 130 °С. На гребенку алкилятора подаются:

- а) осушенная бензольная фракция (ОБФ);
- б) пропан-пропиленовая фракция (ППФ), предварительно пройдя через испаритель, обогреваемый паром Р-0,6 МПа, и сепаратор-буфер;
- в) свежий катализаторный комплекс;
- г) возвратный катализаторный комплекс.

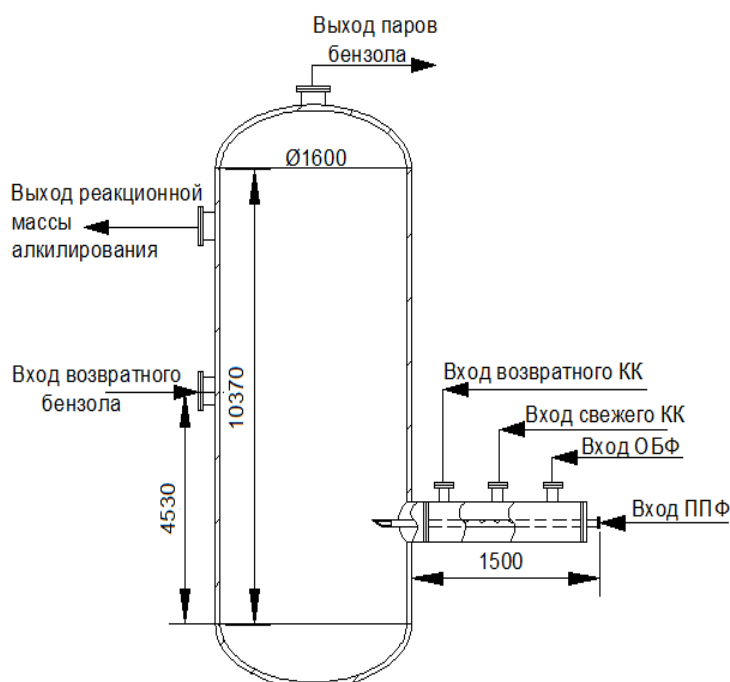


Рисунок 12 – Схема реактора алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, где КК-катализаторный комплекс

Технологический режим проведения процесса характеризуется температурой в реакторе (от 100 до 130 °С), давлением (от 0,11 до 0,19 МПа и расходами сырьевых компонентов и катализатора (мольное соотношение бензол : пропилен 2,5:1,0 ÷ 4,0:1,0 и ОСПС 1 ÷ 5 ч<sup>-1</sup>) [74].

Экспериментальные данные получены из данных мониторинга реакторного блока цеха получения изопропилбензола в присутствии хлорида алюминия на ПАО «Омский каучук». Компонентный состав входного и выходного потоков приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Компонентный состав входного и выходного потоков алкилятора

| Компонент                       | Концентрация*, % мас. |
|---------------------------------|-----------------------|
| Сырье                           |                       |
| Пропан-пропиленовая фракция     |                       |
| Пропан                          | 2,03 – 11             |
| Пропилен                        | 89 - 97,97            |
| Осушенная бензольная фракция    |                       |
| Бензол                          | 60,29 – 87,41         |
| изо-пропилбензол                | 1,11 – 9,43           |
| Гексен                          | 1,67 - 3,98           |
| Толуол                          | 0,02 – 2,13           |
| Этилбензол                      | 0,1 – 1,56            |
| Ксилол                          | 0,01 – 1,13           |
| н-пропилбензол                  | 0,01 – 0,13           |
| 3-бутилбензол                   | 0,05 – 0,65           |
| 2-бутилбензол                   | 0,13 – 1,06           |
| Цимол                           | 0,08 – 1,36           |
| н-бутилбензол                   | 0,08 - 0,47           |
| ПАБ                             | 6,54 – 24,19          |
| Реакционная масса алкилирования |                       |
| Гексан                          | 0,84 – 3,15           |
| Бензол                          | 40,94 – 57,81         |
| Толуол                          | 0,38 – 3,8            |
| Этилбензол                      | 0,08 - 1,32           |
| изо-пропилбензол                | 26,27 – 39            |
| н-пропилбензол                  | 0,05 – 0,15           |
| 3-бутилбензол                   | 0,05 – 0,44           |
| 2-бутилбензол                   | 0,1 - 0,65            |
| Цимол                           | 0,15 – 0,75           |
| н-бутилбензол                   | 0,08 – 0,32           |
| ПАБ                             | 6,84 – 18,07          |
| Ксилол                          | 0,01 – 0,05           |
| Неидентифицированные соединения | 2                     |

\* концентрации были определены методом газовой хроматографии

На основе экспериментальных данных были составлены диаграммы изменения основных параметров технологического режима и исследовано их влияние на выход основных компонентов (Таблица 2).

Таблица 2 - Изменение параметров установки и их влияние  
на показатели процесса алкилирования

| №  | Параметр                                                                                                                         | Влияние                                                                                                                                                                                                         |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  | Температура куба<br>117 - 125,5 °С                                                                                               | С ростом температуры куба возрастает содержание ИПБ и ПАБ в продукте.                                                                                                                                           |
| 2  | Температура верха<br>115,5 - 124,5 °С<br>(варьируется в зависимости от температуры куба для поддержания изотермического режима). | С ростом температуры верха возрастает содержание ИПБ и ПАБ в продукте.                                                                                                                                          |
| 3  | Давление<br>0,11 - 0,19 атм                                                                                                      | Снижение давления привело к снижению содержания бензола в продукте, связанное с его интенсивным испарением вместе с отходящими газами при низких давлениях.                                                     |
| 4  | Расход ОБФ<br>10 - 36 т/ч                                                                                                        | С повышением расхода ОБШ повышается содержание бензола в продукте, что связано с тем, большая часть бензола берется в большом избытке, а затем после испарения и конденсации рециркулирует обратно в алкилатор. |
| 5  | Расход ППФ<br>1,5-3,5 т/ч                                                                                                        | С повышением расхода ППФ ожидаемое возрастание содержания ПАБ в продукте не наблюдалось.                                                                                                                        |
| 6  | Расход катализаторного комплекса<br>(свежий+возвратный)<br>6,8 – 15 т/ч                                                          | Значительного влияния изменения расхода КК на выход какого-либо продукта не наблюдалось.                                                                                                                        |
| 7  | Содержание пропилена в ППФ<br>90 - 99,88 % масс.                                                                                 | С повышением содержания пропилена заметно повысилось содержание ПАБ и снизилось содержание бензола в выходном потоке.                                                                                           |
| 8  | Содержание ИПБ в сырье<br>1,11 – 9,98 % масс.                                                                                    | Повышение ИПБ в сырье способствует возрастанию его содержания в продукте, а в некоторые даты снижению содержания ПАБ, причиной чего может быть протекание реакций трансалкирования.                             |
| 9  | Содержание ПАБ в сырье<br>3,94 – 23,63 % масс.                                                                                   | Повышение ПАБ во входном потоке повлекло за собой повышение ПАБ в продукте.                                                                                                                                     |
| 10 | Содержание бензола в продукте<br>40,9 – 58,42 % масс.                                                                            | Антибатно изменению температуры, что может быть связано с его интенсивным испарением или протеканием реакции трансалкирования, как и в предыдущем случае.                                                       |

Разделение продуктов происходит в шести ректификационных колоннах (Рисунок 13), в которых отделяются технический изопропилбензол, технический этилбензол, товарный изопропилбензол, полиалкилбензолы, фракция смол, этилбензольная и бутилбензольная фракции.

Продукты ректификации отправляются на склад промежуточных и готовых продуктов [74]. Выход целевого продукта с учетом всех потерь достигает 94-95 % при расходе 3-7 кг свежего хлорида алюминия на 1 т изопропилбензола.

Сырье, продукты и режим работы ректификационных колонн представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Сырье, продукты и режим работы ректификационных колонн

| Позиция колонны в схеме | Сырье                                         | Состав кубового продукта | Состав дистиллята           | Температура куба, °С | Температура верха, °С | Давление куба, МПа |
|-------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| 12                      | Из резервуаров отделения 15а                  | Смесь углеводородов      | Бензол                      | 160-190              | 70-110                | 5,01 – 0,065       |
| 22                      | Из куба колонны 1 и 1а                        | Смесь углеводородов      | Технический изопропилбензол | 140-180              | 70-105                | 0,05               |
| 32                      | Из куба колонны 2                             | Фракция смол             | Полиалкилбензолы            | 150-190              | -                     | 0,026              |
| 42                      | Технический изопропилбензол с верха колонны 2 | Смесь углеводородов      | Технический этилбензол      | 155-175              | -                     | 0,01-0,04          |
| 52                      | Из куба колонны 4                             | Бутилбензольная фракция  | Товарный изопропилбензол    | не выше 175          | не выше 130           | не выше 0,08       |
| 62                      | Технический этилбензол с верха колонны 4      | Изопропилбензол          | Этилбензольная фракция      | 150-175              | -                     | 0,01-0,06          |

Математическое моделирование процесса алкилирования бензола пропиленом позволило количественно оценить влияние наиболее важных технологических параметров, таких как температура реактора, расход ОБФ, а также содержание ИПБ и ПАБ в сырье на выход и качество получаемого продукта.

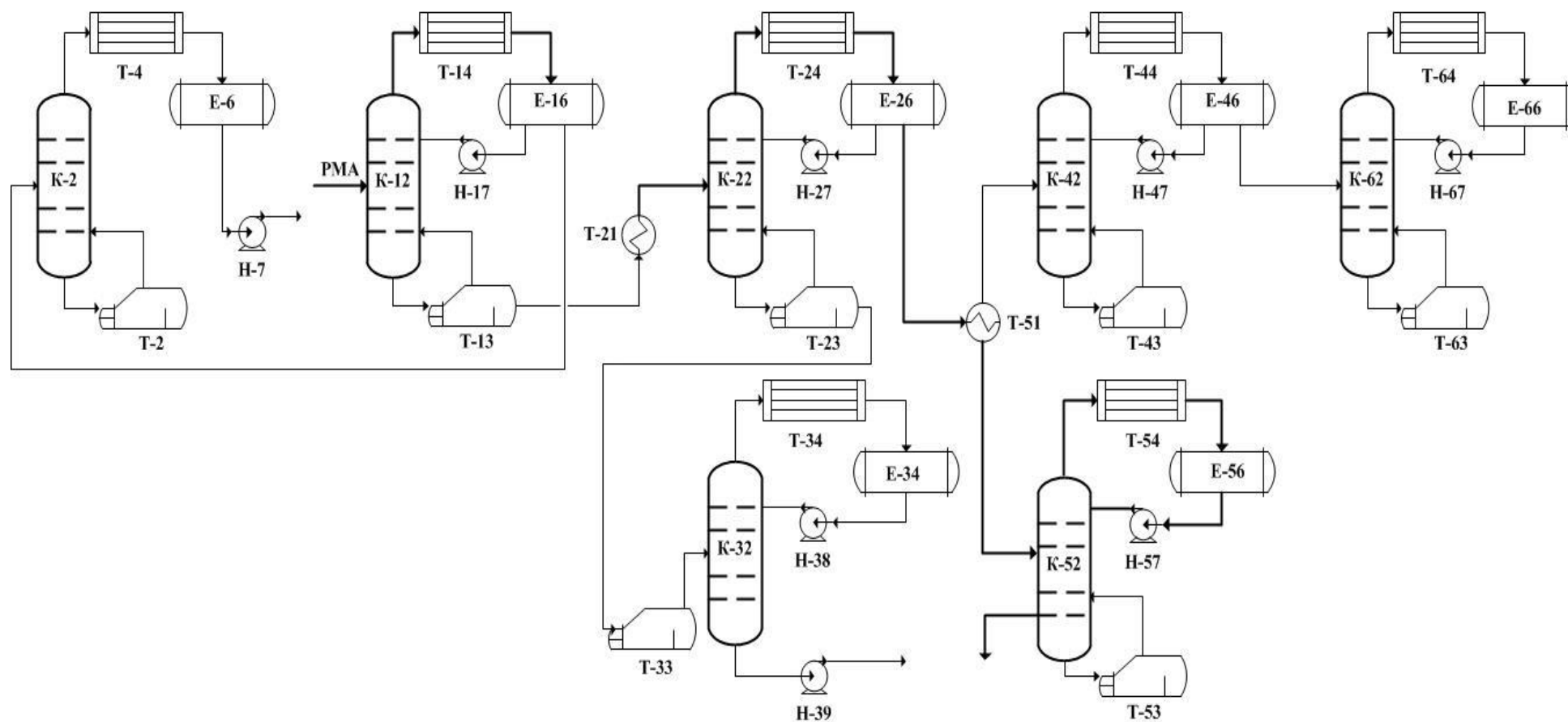


Рисунок 13 - Технологическая схема блока ректификационного разделения продуктов

## 2.2 Основные факторы, влияющие на процесс алкилирования

Технология имеет одностадийный и непрерывный характер, обладает достаточной эффективностью, и при конверсии пропилена до 99% дифференциальная селективность по кумолу достигает 91 %, конверсия бензола за один проход – 30-40%. Несмотря на отлаженную работу установок жидкофазного алкилирования, эффективность превращения бензола в кумол не так высока: на тонну кумола перерасход бензола составляет более 250 кг. Выход кумола находится на уровне  $35 \pm 1\%$ , образуется более 15 % отходов от количества производимого ИПБ [75-76].

Нестабильность производства кумола проявляется в повышении содержания в РМ побочных тяжелых примесей (ПАБ и компонентов смолы ПАБ), со снижением качества кумола, падении температуры алкилирования ниже регламентных, перерасходе хлорида алюминия выше нормы, осмолении обратного катализаторного комплекса.

Реакции алкилирования (трансалкилирования) замедляются при постепенной дезактивации катализатора, но особенно заметно уменьшается скорость трансалкилирования при накоплении ПАБ [8-9]. Для этого приходится увеличивать подачу бензола с целью интенсификации процесса самой медленной реакции трансалкилирования. На дезактивацию катализатора влияет накопление побочных продуктов алкилирования, способных прочно связывать хлорид алюминия или образовывать стабильные  $\sigma$ -комплексы, с трудом отдающих свой протон молекуле олефина. При низких значения температуры, это полиалкилбензолы, так как трансалкилирование идет медленно, а при высоких значениях температур – высокомолекулярные полиалкилбензолы и полиалкилбензольная смола.

Главные факторы, влияющие на реакции алкилирования и трансалкилирования, следующие:

- **Концентрация катализатора.** Расход катализатора находится в прямой зависимости от чистоты бензола и олефинов. Так хлорид алюминия очень чувствителен к кислороду, кислородсодержащим соединениям, ацетилену, дивинилу и другим примесям, необходимая тщательная очистка и осушка бензола. При хорошо подготовленном сырье расход хлорида алюминия не должен превышать 20 кг на 1 т товарного продукта [18].
- **Температура.** Алкилирование бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе протекает при температуре 60-90°C. При повышении температуры выход полиалкилбензолов снижается [18].
- **Время контакта.** Увеличение селективности более заметно при высоком времени контакта.
- **Молярное соотношение изопропильных групп и бензольного кольца.** С увеличением соотношения бензол : пропилен в сырье селективность по кумолу возрастает. Для этого существуют три причины:
  1. Кинетика двух реакций алкилирования благоприятствует образованию кумола при высоких соотношениях бензол: пропилен.
  2. Равновесная концентрация кумола велика при высокой концентрации бензола.
  3. При одной и той же температуре на входе в реактор высокая концентрация бензола способствует снижению температуры на выходе, что в свою очередь увеличивает константу равновесия трансалкилирования [5].При оптимальных условиях проведения реакции состав продуктов деалкилирования зависит только от молярного соотношения алкильных радикалов к бензольным ядрам. Следовательно, путем деалкилирования ПАБ при добавлении их к исходному бензолу можно превратить весь бензол и пропилен в ИПБ [18].
- **Давление.** Процесс алкилирования чистыми олефинами можно проводить при атмосферном давлении. Однако при работе с олефинами, содержащими примеси, для увеличения производительности основной аппаратуры и упрощения

схемы улавливания бензола, уносимого отходящими газами, процесс ведут при давлении 0,5 – 0,6 МПа [14].

- **Влияние примесей в пропан-пропиленовой фракции.** Обычными примесями, содержащимися в ППФ, являются изобутилен и дивинил. Наличие дивинила в газе, кроме усиленного образования полиалкилбензолов, приводит к повышению расхода катализатора, поэтому при алкилировании с применением хлорида алюминия необходимо особенно тщательно очищать пропилен от дивинила. Примеси в газах, применяемых для алкилирования, можно расположить по степени вредности в следующий ряд: альдегиды, окись углерода, эфиры, кислород, дивинил, ацетилен. В отношении примесей ацетилена и дивинила можно предположить, что под влиянием хлорида алюминия они полимеризуются с образованием высокомолекулярных смолистых веществ, обволакивающих катализатор, который поэтому со временем перестает работать [77].

- **Кислородсодержащие вещества** образуют с хлоридом алюминия комплексные соединения, аналогичные комплексам, которые получаются при взаимодействии окиси углерода с хлористой медью. Образование этих комплексов происходит очень легко, вследствие чего катализатор довольно быстро теряет активность. Постепенное отравление и осмоление, а через некоторое время и лавинообразное осмоление катализаторного комплекса приводит к накоплению смолы ПАБ на узле алкилирования и узле фазового разделения РМ. При этом для освобождения оборудования от смолы ПАБ приходится останавливать производство и в зависимости от консистенции смолы ПАБ или разлагать ее паром, а иногда в зимних условиях при низкой температуре застывшую смолу вырубать отбойным молотком [6].

### **2.3 Стратегия системного анализа в исследовании химико-технологических систем как основная методология работы**

Математическое моделирование является методом исследования, использующим в качестве стратегии исследования – системный анализ.

Системный анализ представляет собой результат успешного применения к исследованию и разработке химико-технологической системы (ХТС) опыта изучения, создания и эксплуатации химических производств с привлечением методов, используемых в различных областях науки и техники (Рисунок 14).

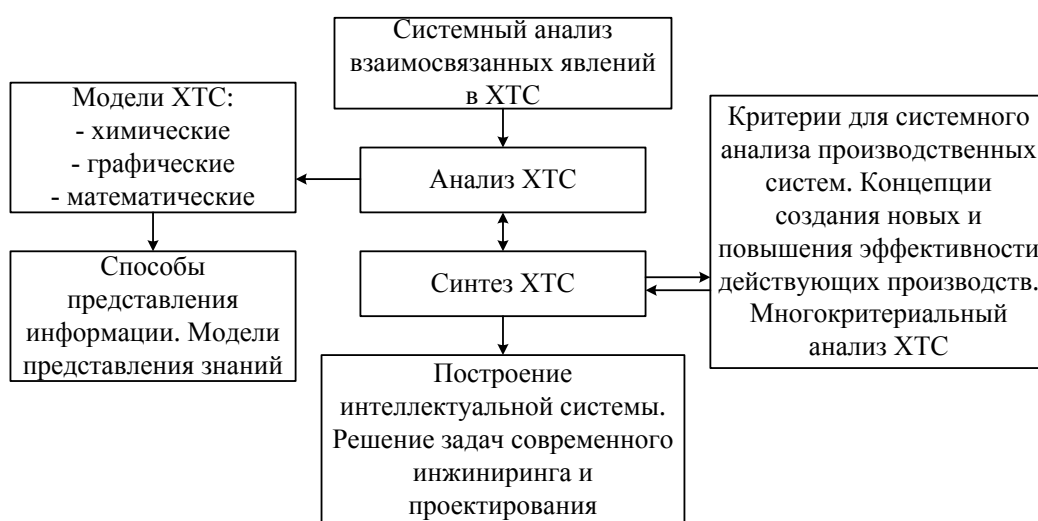


Рисунок 14. Системный анализ – стратегия для изучения ХТС

Системный подход позволяет осуществить формализацию задачи при построении математической модели, как процесса в отдельном аппарате, так и в масштабах производства. Формализация предоставляет возможность изучения физико-химических закономерностей протекания процессов, получения количественных и качественных характеристик.

Важным этапом построения адекватной математической модели ХТП является структурный анализ ХТС. При его проведении осуществляется декомпозиция сложной системы на более простые в соответствии со следующими принципами:

1. Выделение иерархических ступеней системы и взаимосвязей между ними, основываясь на фундаментальные знания и экспериментальные данные.

2. Реализация принципа иерархической соподчиненности ступеней системы и принятии разумных допущений.
3. Комплексное исследование физико-химических процессов протекающих в системе, учитывая влияния параметров этих процессов на другие уровни иерархии [78].

## 2.4 Метод математического моделирования

Математическое моделирование уменьшает объем физического исследования, что позволяет сделать его более эффективным, но при этом не исключает его [79].

Для удобства записи математического описания вводятся следующие обозначения векторов:

- $\overrightarrow{x_k}$  –входных параметров;
- $\overrightarrow{y_k}$  –выходных параметров;
- $\overrightarrow{z_k}$  –конструкционных параметров;
- $\overrightarrow{u_k}$  –управляющих параметров.

Параметры являются многомерными, так как относятся к множеству потоков и аппаратов.

В общем случае Математическое описание представлено двумя группами уравнений:

Первая группа описывает ХТС и ее элементы, то есть процессы протекающие в аппаратах как функциональную зависимость, (для расчета элементов ХТС данная зависимость - система нелинейных алгебраических или дифференциальных уравнений):

$$\overrightarrow{y_k} = F_k(\overrightarrow{x_k}, \overrightarrow{z_k}, \overrightarrow{u_k}). \quad (20)$$

где  $F_k$  – некоторый функционал (алгебраический, дифференциальный или интегральный).

Вторая группа описывает технологические связи между элементами ХТС.

$$\overline{x}_k = L_{l-k}(\overline{Y}_l), \quad (21)$$

где  $L_{l-k} = 1$  если между аппаратами под номерами  $l$  и  $k$  существует технологическая связь, то есть выходные параметры аппарата  $k$  являются входными параметрами аппарата  $l$ ,  $L_{l-k}=0$  если связь отсутствует.

Уровень сложности математической модели определяет вид математического описания. Для его упрощения отдельные компоненты объединяют в группы по технологическим или химическим признакам.

Математические модели в виде систем уравнений решаются с применением компьютерных методов. Выбор метода зависит от точности требуемой от конечного результата.

Несмотря даже на высокую точность математического описания, она представляет собой некоторую формализацию реального процесса, протекающего в ХТС. Следовательно, необходимо проводить проверку модели на адекватность [75].

## 2.5 Проверка математической модели на адекватность

При компьютерном моделировании ХТП кроме непосредственного построения математической модели реального процесса, должны решаться задачи идентификации и оптимизации. Самый важный этап при построении компьютерной модели - анализ параметрической чувствительности математического описания. Анализ позволяет, не только выбрать параметры для будущей модели, но и определить те, которые вносят свой вклад в адекватность математической модели, таким образом решить задачу идентификации. А также, данный этап позволяет с высокой степенью точности определять оптимизирующие переменные, таким образом решая задачу оптимизации.

Объем знаний требующийся для создания адекватного физико-химического описания часто бывает недостаточным, что ведет к использованию

эмпирических моделей, базирующихся на обработке эмпирических данных проведенных исследований. Следовательно, для решения задачи идентификации используются статистические методы корреляционного и регрессионного анализа, а для оптимизации — теория активного экспериментирования.

Задача обеспечения адекватности физико-химического описания — не является тривиальной, поэтому для ее решения необходимо провести комплекс экспериментальных исследований. Структурную идентификацию, с целью определения структуры системы уравнений, описывающих реальные процессы и параметрическую идентификацию, с целью определения структурных параметров - коэффициентов. Эксперименты могут проводиться на различных установках: лабораторных, пилотных, полупромышленных, а иногда и промышленных. Поэтому выбор точек экспериментальных измерений из генеральной совокупности данных является очень важным этапом. Желательно также на этом этапе применять методы статистической обработки результатов экспериментов.

В ходе решения идентификационной задачи для количественной оценки модели на адекватность, для моделей с распределенными параметрами пользуются интегральными критериями, а с сосредоточенными параметрами — суммарными. При решении оптимизационной задачи для объектов с распределенными параметрами, пользуются методами динамического программирования и принцип максимума Понтрягина, а для сосредоточенных параметров - методы нелинейного программирования с ограничениями I и II рода [80-83].

В случае моделирования реальных процессов математическая модель строится на основе данных промышленного эксперимента. В этих условиях нет возможности проводить многократно повторяющиеся эксперименты. Поэтому адекватность математической модели оценивается путем сопоставления результатов моделирования (таких показателей, как концентрации углеводородов в продуктовом потоке) с промышленными данными с оценкой погрешности и среднеквадратичного отклонения. Математическую модель принято считать адекватной, если погрешность расчетов не превышает погрешности

экспериментального определения тех или иных параметров. Так, погрешность хроматографического метода определения концентрации ИПБ в среднем составляет 10 % [84-85]. Следовательно, погрешность расчетов на модели не должна превышать 10 %.

## 2.6 Методы оптимизации химико-технологических процессов

Тенденция к проведению ХТП в оптимальных условиях – важнейшая задача химической технологии. Решение задачи оптимизации определяется, правильным выбором критерия оптимальности или целевой функцией, в полной мере характеризующей эффективность технологического процесса с учётом требований, являющихся наиболее приоритетными при решении конкретной задачи [86-89].

Формулировка задачи оптимизации ХТП для многих переменных выражается следующей записью:

$$\underset{\bar{u} \in \bar{u}^{допуст}}{opt} R(\bar{u}), \quad (22)$$

где *opt* (оптимум) – глобальный экстремум (минимум или максимум в зависимости от характера целевой функции *R*).

При этом уравнения математического описания процесса обязательно должны иметь решение. Это требование должно рассматриваться как обязательное ограничение при решении задачи оптимизации.

В общем случае задача оптимизации формулируется следующим образом: необходимо найти такие значения управляющих переменных  $\bar{u}^{opt}$  из области их допустимых значений  $[u_{min}, u_{max}]$  ( $\bar{u}^{min}, \bar{u}^{max}$  - границы области допустимых значений), которые обеспечат оптимальную (наибольшую или наименьшую) величину критерия оптимальности (целевой функции) процесса  $R^{opt}$ .

Решение задачи оптимизации для одной переменной (одномерная оптимизация) с областью допустимых значений  $[u_{min}, u_{max}]$  можно представить, как показано на рисунке 15 [90].

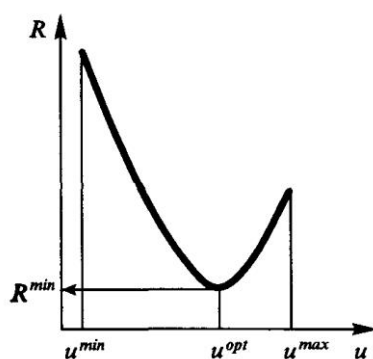


Рисунок 15 - Графическое изображение решения задачи оптимизации для одной переменной

Задача оптимизации ХТП с использованием компьютерной модели может быть сформулирована как задача нелинейного программирования с ограничениями первого рода, накладываемыми на управляющие переменные, и второго рода, накладываемыми на физико-химические переменные и параметры процесса, зависимость которых от других переменных (собственно входных, управляющих и выходных), в общем случае, носит нелинейный характер:

$$\begin{array}{l} \text{opt} \quad R(\bar{u}) \\ \text{ограничения первого рода: } \bar{u}^{\min} \leq \bar{u} \leq \bar{u}^{\max} \\ \text{ограничения второго рода: } \Psi(\bar{x}, \bar{u}, \bar{y}) \leq 0 \end{array} \quad (23)$$

где  $\Psi$  – заданная вектор функция технологического процесса.

Процедура компьютерного моделирования ХТП состоит из семи следующих основных этапов (Рисунок 16):

- 1) анализ и исследование ХТП – экспериментальное и теоретическое;
- 2) построение математической модели;
- 3) идентификация математического описания ХТП с использованием опытных данных, полученных на объекте моделирования;
- 4) проверка адекватности;
- 5) анализ параметрической чувствительности;
- 6) расчётные исследования (симуляция) ХТП;
- 7) оптимизация ХТП.



Рисунок 16 - Блок схема процедуры компьютерного моделирования ХТП

Определение физико-химических закономерностей базируется на использовании надежных экспериментальных и численных методов, таких как методы квантово-химического моделирования. Инструментом для проведения оптимизации является математическая модель ХТП, дополненная оптимизирующим программно-реализованным модулем. Вместе с тем, оптимизация сложного нефтехимического процесса не может быть достигнута без учета его физико-химических закономерностей только лишь математическим путем.

## 2.7 Исследование химико-технологических процессов с применением методов квантовой химии

В настоящее время развитие компьютерного и программного обеспечения позволяет широко использовать в численном моделировании электронной и атомной структур сложных систем методы квантовой химии. Для их реализации существует огромный выбор программных продуктов. Среди множества таких комплексов необходимо выделить программный пакет Gaussian, использующий современную теорию электронного строения молекул.

С помощью методов квантовой химии становится возможным прогнозирование различных свойств молекул и особенности реакций. Например,

таких, как энергию и структуру молекулы, энергии связи и энергетические характеристики реакций, энергию и структуру переходных состояний, молекулярные орбитали, мультипольные моменты, атомные заряды и электростатические потенциалы, частоты колебаний, ИК спектры, спектры ядерного магнитного резонанса, поляризуемость и гиперполяризуемость, термохимические свойства, механизмы реакций.

Расчет структур молекул и их химическую активность осуществляется посредством компьютерных вычислений, заключающихся в расчете энергии отдельной молекулярной структуры, свойств, относящихся к энергии и выполнения оптимизации геометрии.

Различают два подхода к расчету квантово-химических характеристик: модели молекулярной механики и методы электронной структуры. В первом методе используют законы классической физики для определения структуры и свойств молекул. Метод включает в себя алгоритмы расчетных программ, таких как MM3 (Molecular Mechanics number 3), HyperChem, ADF (Amsterdam Density Functional), Quanta, Spartan, Sybyl, HONDO. Во втором методе чаще используют законы квантовой механики, чем классической физики [91]. Квантовая механика определяет энергию и другие свойства молекул путем решения уравнения Шредингера. Уравнение Шредингера является основным уравнением квантовой механики и выглядит следующим образом [92]:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta - U \right) \psi = 0 \quad (24)$$

Его решение имеет вид:  $\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-i\omega t}$ , где  $\omega = 2\pi E/\hbar$ , а функция  $\psi(x,t)$  удовлетворяет уравнению:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x) + (E - U(x)) \psi(x) = 0 \quad (25)$$

С точки зрения подхода решения уравнения Шредингера, полуэмпирические и неэмпирические методы не различаются. Для полуэмпирических характерна та же общая схема расчета, как и для методов *ab initio*. Разница состоит в том, что каждая стадия расчета упрощена [93].

Другим способом получения уравнения Шредингера является применение предельного перехода к классической механике. Существует два класса методов расчета электронной структуры молекул:

1. Полуэмпирические методы: AM1 (Austin Model 1), MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) и PM3 (Parameterized Model number 3). Полуэмпирические методы реализуются в таких программах, как MOPAC, AMPAC, HyperChem, GAUSSIAN, GAMESS и др. Эти методы используют параметры, полученные из экспериментальных данных, что значительно упрощает расчеты.
2. Неэмпирические методы или ab-initio методы, при расчетах которых не используют экспериментально полученных параметров. Расчеты ab-initio основываются исключительно на законах квантовой механики, что и определило название ab initio (с начала). Расчеты используют небольшой набор физических констант, таких как скорость света, масса и заряд электрона и ядра, постоянная Планка. Методы ab-initio отличаются значительной точностью по сравнению с полуэмпирическими методами.
3. Методы, основанные на теории функционала плотности (DFT–Density Functional Theory). Эти методы относят к более новым подходам электронно-структурных методов, их также можно отнести к классу ab-initio методов. К тому же, DFT вычисления требуют такого же количества компьютерных ресурсов и времени, как и вычисления по Хартри-Фоку. Главное преимущество моделей DFT – учет эффекта электронной корреляции, то есть того факта, что электроны в молекуле могут отталкиваться друг от друга в результате взаимодействия [91].

Численные исследования в диссертационной работы проведены с использованием метода DFT на уровне B3LYP. Этот метод был выбран в силу своей высокой точности по сравнению с эмпирическими методами, такими как PM3 [91]. Уровень B3LYP является наивысшим среди уровней DFT, а базисный набор был выбран таким образом, чтобы сохранить управляемость расчетов, но при этом не снизить точность описания физической ситуации. В результате был

выбран базисный набор 6-31++G(d,p). Функции поляризации были необходимы, начиная со стадии образования полярных молекул.

Базисные наборы с диффузными функциями используются для более точного описания анионов, а также систем с неподеленными электронными парами. Добавление этих функций позволяет более точно описывать поведение электронов на больших расстояниях от ядра.

При поиске переходного состояния был использован метод квадратичного синхронного транзита, основанный на том, что на поверхности потенциальной энергии можно провести семейство парабол, соединяющих точку реагента и точку продукта. Вершины этих парабол являются приближением к точке переходного состояния. Если варьировать параметры парабол, минимизируя норму градиента (для этого требуется расчет энергии и градиента в точках, лежащих на параболах), процесс поиска может сойтись в точке истинного переходного состояния [92-93].

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса были определены, исходя из теории абсолютных скоростей химических реакций (теории переходного состояния):

1. Для расчета предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса использовано выражение:

$$k_0 = \chi \frac{k \cdot T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} \quad (26)$$

где  $\chi$  – коэффициент прохождения (трансмиссионный коэффициент);  $k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  $T$  – температура, К;  $h$  – постоянная Планка ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж/с),  $S_0^\ddagger$  – энтальпия активации, кДж/моль,  $R$  – газовая постоянная.

Для бимолекулярной реакции:

$$k_0 = \chi \frac{k_b \cdot T}{h} e^{\frac{RT}{RT}} = \chi \frac{k_b \cdot T}{h} e \quad (27)$$

2. Для расчета энергии активации:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT \quad (28)$$

где  $\Delta H^\ddagger$  – энтальпия активации.

## Выводы по главе 2

1. Процесс алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе представляет собой сложную многостадийную химико-технологическую систему, включающую стадии приготовления катализаторного комплекса; алкилирования бензола пропиленом в изотермическом реакторе колонного типа, разложения и отмывки катализаторного комплекса, улавливания бензола из газов абсорбции и их нейтрализация; а также азеотропной осушки бензола и ректификационного разделения продуктов. Важно учитывать при моделировании взаимосвязь этих стадий.
2. Стратегия системного анализа, как современный метод изучения сложных химико-технологических систем, применим для описания и исследования сложного нефтехимического процесса алкилирования бензола пропиленом, путем выделения из системы подсистем и определения связей между ними: молекулярный уровень (механизм каталитических реакций), физико-химические процессы в реакторном аппарате, а также взаимосвязь процессов и аппаратов химико-технологической системы.
3. Метод математического моделирования широко применяется для исследования процессов нефтепереработки и нефтехимии, так как позволяет описывать, прогнозировать и оптимизировать сложные многокомпонентные и многофакторные процессы. Поэтому данный метод применим для описания и исследования алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, сложность моделирования которого определяется многокомпонентностью системы и многомаршрутностью протекания химических реакций.
4. Для расчета термодинамических характеристик переходных состояний углеводородов, участвующих в реакциях процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, выбран метод теории функционала плотности, обладающий более высокой точностью по сравнению с полуэмпирическими методами и значительно меньшими затратами времени и ресурсов вычислительных машин.

5. Для экспериментального определения содержания углеводов применяется метод газовой хроматографии. Точность метода – до сотой доли % мас., погрешность метода  $\pm 10$  %.

### **Глава 3. Разработка математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе**

Математическое моделирование является удобным инструментом оптимизации работы промышленных установок. Задачи оптимизации позволяют решить лишь математические модели, разработанные с учетом термодинамических и кинетических закономерностей реакторных процессов, так как именно они остаются чувствительными к изменению состава сырья и эксплуатационных свойств катализаторов.

Математическое моделирование процесса включает в себя следующие этапы: анализ экспериментальных данных с промышленной установки; изучение механизма реакций на катализаторе; составление списка возможных реакций, протекающих в ходе процесса, оценка термодинамической вероятности протекания данных реакций, составление и обоснование уровня формализации схемы превращений углеводов в ходе процесса; расчет реактора и обоснование выбора гидродинамической модели, составление системы дифференциальных уравнений кинетической модели, оценка кинетических параметров модели с использованием экспериментальных данных; проверка модели на адекватность [94].

#### **3.1 Химизм процесс алкилирования**

Исследование механизма протекания реакций лежит в основе термодинамического анализа и определения кинетических параметров промежуточных стадий, что в дальнейшем определяют математическое описание процесса в целом.

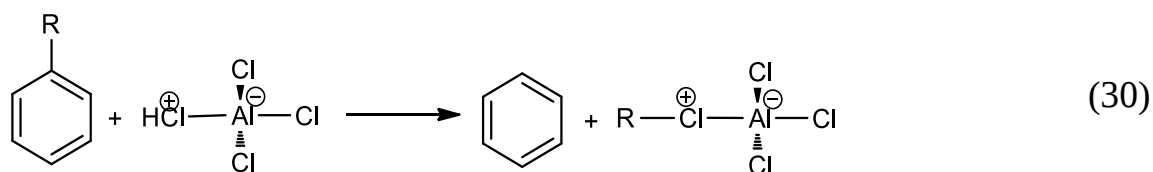
Существует много теорий, выдвинутых для объяснения механизма алкилирования в присутствии хлорида алюминия. Однако большинство из них не нашло экспериментального подтверждения. Полностью объяснить все превращения можно лишь с помощью сочетания двух теорий: теорий комплексов и карбониевой теории [18].

Согласно теории комплексов на первой стадии олефин присоединяется к хлориду алюминия в присутствии хлороводорода. Затем присоединяется бензол и образуется тройной комплекс. Затем к комплексу присоединяется олефин, происходит реакция обмена между комплексом и исходным углеводородом (бензолом) с образованием алкилбензола.

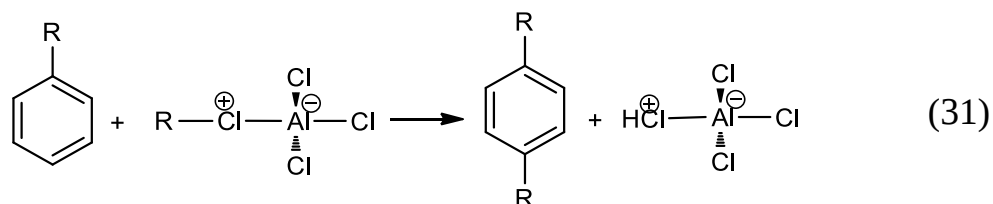
На основании того, что экспериментально было показано, что хлорид алюминия поглощает хлороводород, было высказано предположение об образовании на первой стадии реакции алкилирования хлоралюминиевой кислоты:



Это соединение очень сильно диссоциирует на ионы. Активирующее действие хлорида водорода должно заключаться в гидрогенизации бензола протоном хлоралюминиевой кислоты. Такой гидрогенизированный бензол должен активизироваться настолько, чтобы стало возможным быстрое алкилирование. Также было высказано предположение о возможности непосредственного присоединения  $\text{HAlCl}_4$  к реагирующим веществам. При этом олефины должны образовывать с  $\text{HAlCl}_4$  эфиры, аналогичные с ароматическими углеводородами, и дают алкилированные соединения. Согласно карбониевой теории, под действием силового поля аниона  $\text{AlCl}_4^-$  усиливается поляризация ковалентной связи между алкильной группой и бензольным ядром, благодаря чему легко протекает реакция обмена по схеме:



Далее реакция протекает по карбониевому механизму:

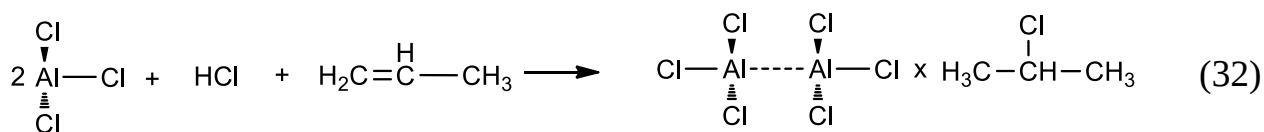


Карбониевая теория хорошо объясняет образование алкилбензолов путем обмена протона на алкильный радикал. Однако на основе этой теории лежит предположение, что хлорид алюминия с хлороводородом образует хлоралюминиевую кислоту, в то время как в процессе алкилирования образуется комплекс, содержащий не  $\text{HAlCl}_4$ , а соединение  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl}$ . Кроме того, эта теория не требует обязательного образования комплекса, наличие которого является непрямым условием протекания реакции алкилирования на хлориде алюминия.

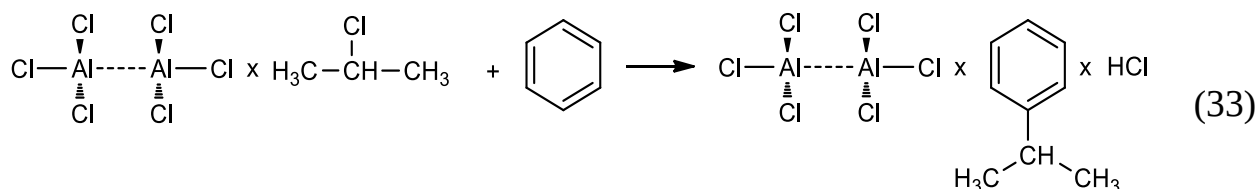
### 3.1.1 Механизм целевой реакции

Механизм целевой реакции алкилирования, представленный в [18] состоит из 4 стадий:

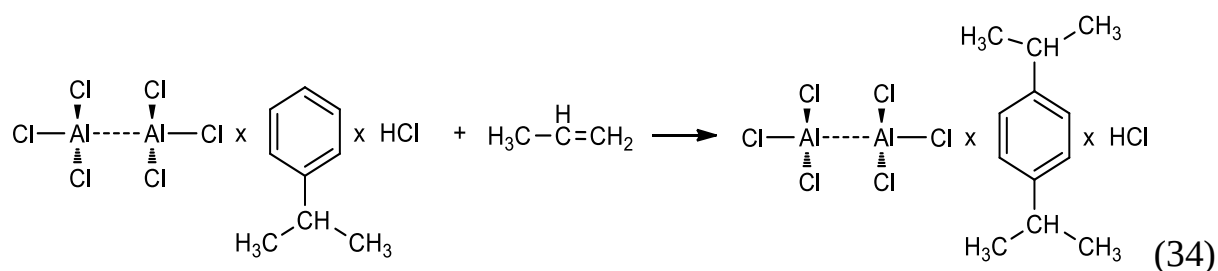
1. Присоединение олефина к хлориду алюминия в присутствии хлорида водорода:



2. Присоединение бензола, с образованием тройного комплекса:

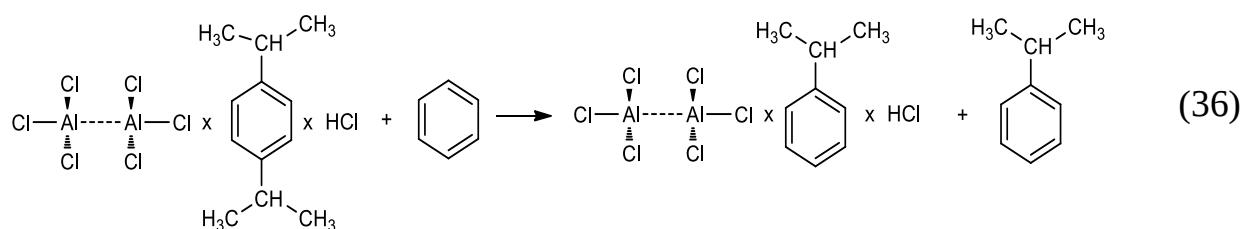


3. Присоединения к комплексу олефина



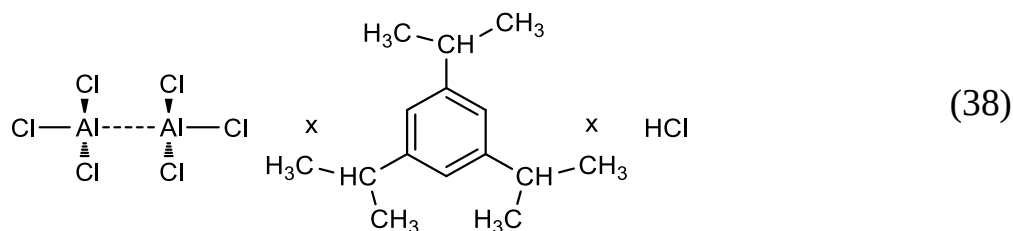
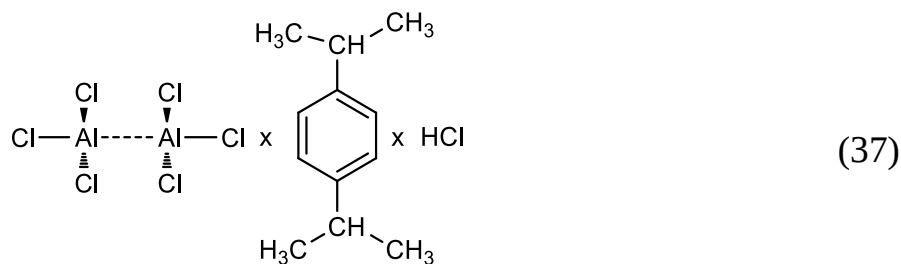
(35)

### 3. Присоединение бензола:

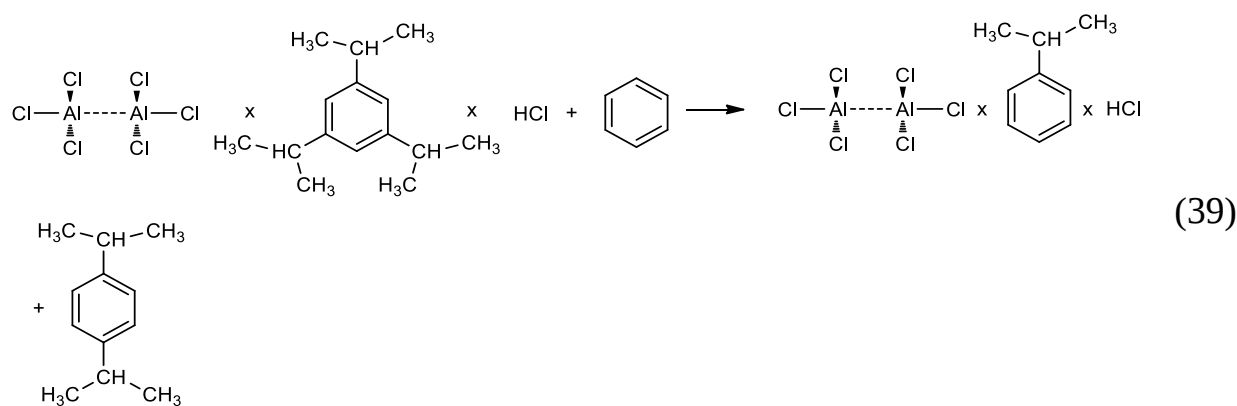


Алкильные радикалы могут переходить из одного комплекса в другой.

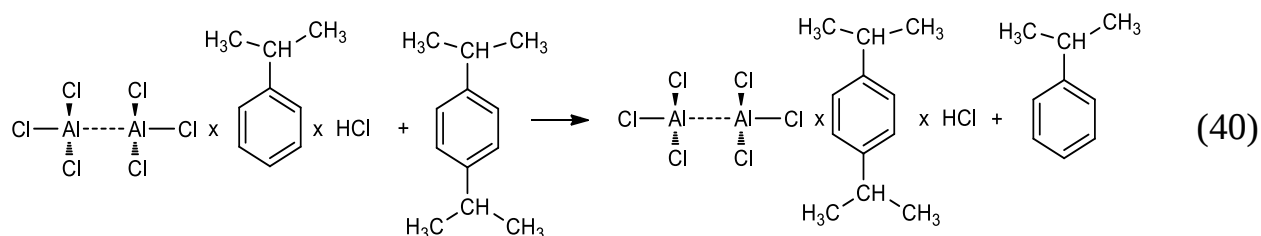
Хлорид алюминия образует тройные комплексы также с двумя, тремя и более алкильными радикалами:



При присоединении олефина образуются комплексы с еще большим числом алкильных радикалов, которые при обменной реакции с бензолом образуют полиалкилбензолы:



Когда комплексы вступают в обменную реакцию с продуктами реакции, например, с диалкилбензолами, тогда происходит деалкилирование:



Чем выше концентрация алкильных радикалов в реакционной массе, тем больше их будет в комплексах хлорида алюминия, и тем больше будет образовываться полиалкилбензолов. Это значит, что при увеличении соотношения олефина к бензолу интенсивно происходит процесс полиалкилирования.

Таким образом, в реакционной массе происходит образование кумола и других алкилбензолов и в то же время изменяется углеводородная часть комплекса. Процесс продолжается до установления совершенно определенного состава продуктов реакции, обусловленный только соотношением алкильных радикалов к бензольным ядрам и не зависящий от состава исходного сырья [14].

### 3.1.2 Механизм побочных реакций

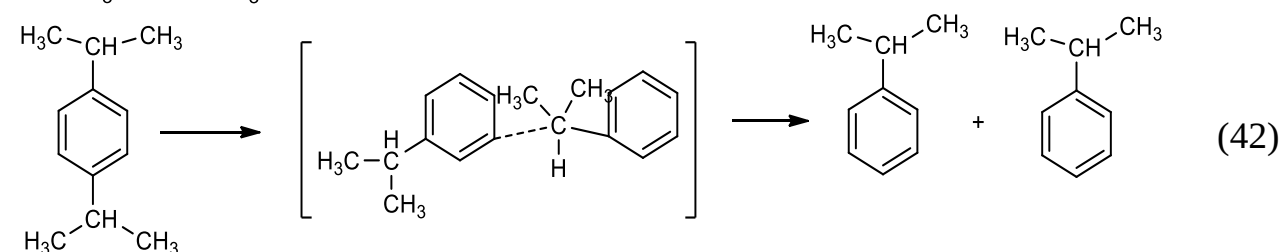
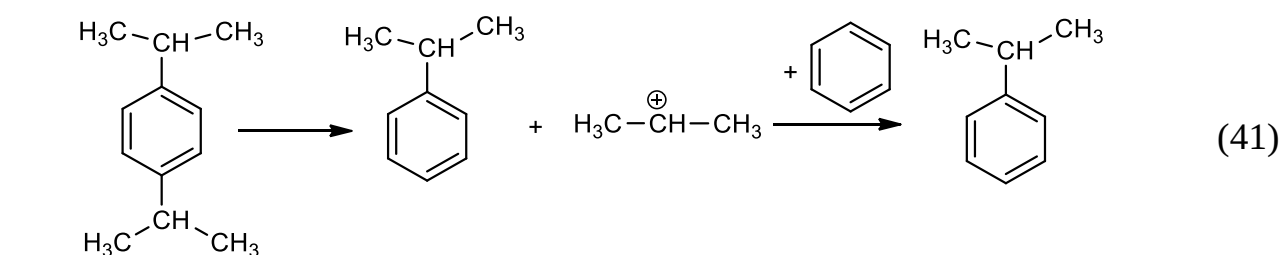
Алкилирование осложнено побочными реакциями (крекинг, полимеризация, перенос водорода). Среди них наибольшее значение имеет

образование полиалкилированных ароматических углеводородов. Первая алкильная группа активирует ароматическое ядро так, что второй алкил присоединяется быстрее, чем первый, и так до тех пор, пока не возникнут стерические затруднения. В результате в продукте содержится смесь моно-, ди-, три- и более тяжелых алкилбензолов [5].

Так как реакция образования полиалкилбензолов является обратимой реакцией становятся возможными реакции трансалкилирования, например, под действием хлористого водорода диизопропилбензол реагирует с бензолом образуя две молекулы изопропилбензола.

В числе продуктов реакции алкилирования присутствуют в небольшом количестве предельные углеводороды, сопутствующие образующимся алкилбензолам, и диеновые углеводороды, способные одновременно алкилировать две молекулы бензола с образованием двухъядерных ароматических углеводородов. В присутствии хлорида алюминия при высокой температуре двухъядерные ароматические углеводороды претерпевают деструкцию с образованием алкилбензолов (деструктивное деалкилирование) [18].

Реакции трансалкилирования, имеющие в данном процессе очень важное значение, протекают по механизму  $S_N1$  и  $S_N2$  [42].

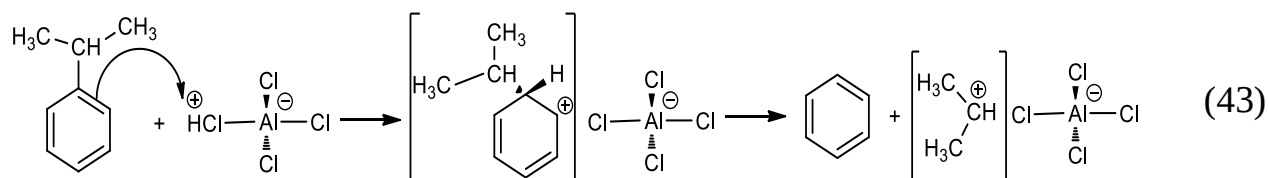


Под влиянием хлорида алюминия происходит отщепление алкильного радикала от ароматического ядра. Это является одной из причин образования

смеси продуктов с различной степенью алкилирования при проведении реакции Фриделя-Крафтса [95].

По механизму  $S_N1$  на первой стадии отщепляется алкильный радикал, т.е. происходит реакция деалкилирования, затем к образовавшемуся радикалу присоединяется молекула бензола.

Стадия деалкилирования [96] протекает по следующей схеме:



Приведенные сведения о механизме были использованы на этапе квантово-химического моделирования элементарных стадий процесса алкилирования бензола пропиленом для установления термодинамических и кинетических параметров целевых и побочных реакций на основе теории абсолютных скоростей химических реакций.

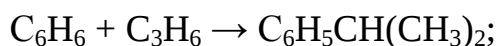
### 3.2 Термодинамический анализ процесса алкилирования бензола пропиленом с использованием методов квантовой химии

Для оценки термодинамической возможности протекания реакций использовались методы квантовой химии. Эти методы базируются на расчетах электронной структуры молекул и позволяют предсказать многие их свойства в основном и возбужденном состоянии: энергию и структуру молекул, переходного состояния, термодинамические свойства, энергетические характеристики реакций и т. д. [91].

На первом этапе составлен список возможных реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлоралюминиевого катализатора на основе литературных данных, а также данных о компонентном составе входного и выходного потоков алкилятора, полученных по результатам мониторинга реакторного блока цеха получения изопропилбензола на ПАО «Омский каучук».

Для оценки адекватности значений рассчитанных термодинамических параметров они были сравнены со справочными. В таблице 4 приведены справочные термодинамические характеристики для реакций алкилирования, рассчитанные через характеристики ( $\Delta H_f^\circ, S^\circ, \Delta G_f^\circ$ ) отдельных углеводородов [97-98].

Для целевой реакции алкилирования:



справочные термодинамические параметры при  $T=133^\circ\text{C}$  и  $P=0,1\text{ МПа}$  составляют следующие значения:  $\Delta H = -98,65\text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S = \text{Дж/моль}\cdot\text{К} -155,42$ ,  $\Delta G = -21,21\text{ кДж/моль}$ .

Выполнены расчеты частот колебаний молекул, а также энтальпии, энергии Гиббса и энтропии основных реакций процесса алкилирования бензола пропиленом при условиях проведения его в промышленности. Результаты расчетов приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 следует, что рассчитанные с применением методов квантовой химии, значения термодинамических параметров реакции алкилирования бензола пропиленом отличны от справочных данных, т.е. при использовании методов квантовой химии при проведении расчетов учтены фактические условия проведения процесса, отличные от условий, характеризующих состояние идеального газа.

Таблица 4 - Рассчитанные термодинамические характеристики основных реакций процесса алкилирования бензола пропиленом  
( $T=122^\circ\text{C}$  и  $P=0,16\text{ МПа.}$ )

| № | Реакция                                                                                                                                                                                    | $\Delta H$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S$ ,<br>Дж/моль·К | $\Delta G$ ,<br>кДж/моль |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 | $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                                                                                 | -71,00                   | -167,17                   | -4,97                    |
| 2 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$                                                     | -70,39                   | -166,27                   | -4,71                    |
| 3 | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \leftrightarrow$<br>$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                                              | -0,62                    | -0,89                     | -0,26                    |
| 4 | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$                                                     | -8,21                    | -305,27                   | 112,37                   |
| 5 | $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$<br>$+ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | -62,79                   | 138,10                    | -117,34                  |

|                       |                                                                             |        |         |         |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------|---------|---------|
| 6                     | $C_6H_6 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_5C_3H_7$                              | -73,12 | -162,59 | -8,90   |
| 7                     | $C_6H_5CH_3 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_4CH_3CH(CH_3)_2$                  | -70,35 | -163,61 | -5,73   |
| 8                     | $2 C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_{12}$                                        | -77,33 | -166,38 | -11,61  |
| 9                     | $2 C_2H_4 \leftrightarrow CH_2=CH-C_2H_5$                                   | -93,54 | -136,91 | -39,46  |
| 10                    | $C_6H_6 + CH_3-CH=CH-CH_3 \leftrightarrow C_6H_5CHCH_3C_2H_5$               | -67,98 | -167,10 | -1,98   |
| 11                    | $C_6H_6 + CH_2=C(CH_3)_2 \leftrightarrow C_6H_5C(CH_3)_3$                   | -48,13 | -173,30 | 20,33   |
| 12                    | $C_6H_6 + CH_2=CH-C_2H_5 \leftrightarrow C_6H_5C_4H_9$                      | -74,28 | -155,80 | -12,74  |
| 13                    | $C_6H_6 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_5C_2H_5$                              | -87,76 | -148,48 | -29,11  |
| 14                    | $C_6H_5C_2H_5 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$                    | -87,10 | -147,93 | -28,66  |
| 15                    | $C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3$                | -75,16 | -153,25 | -14,63  |
| 16                    | $C_6H_6 + C_6H_3(C_2H_5)_3 \leftrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5C_2H_5$ | -12,59 | 4,77    | -14,48  |
| 17                    | $2 C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5CH_3 + C_6H_4(CH_3)_2$                 | -93,63 | 203,51  | -174,02 |
| Продолжение таблицы 4 |                                                                             |        |         |         |
| 18                    | $2 C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow 2 C_6H_5CH_3$                                | -99,68 | 185,17  | -172,82 |
| 19                    | $C_6H_6 + C_6H_4(C_2H_5)_2 \leftrightarrow 2 C_6H_5C_2H_5$                  | -0,66  | -0,55   | -0,44   |

Кроме того, для реакций образования таких углеводородов, как диизопропилбензол, триизопропилбензол и др., термодинамические свойства в литературе не приводятся. Это вызвало необходимость определения термодинамических характеристик основных реакций процесса алкилирования с применением методов квантовой химии.

Из результатов расчета [97] следует, что все реакции обратимы ( $|\Delta G| < 100$  кДж/моль), кроме реакций образования триизопропилбензола ( $\Delta G = 112,37$  кДж/моль), переалкилирования триизопропилбензола в изопропилбензол и диизопропилбензол ( $\Delta G = -117,34$  кДж/моль), получения толуола и ксилола ( $\Delta G = -174,02$  кДж/моль), а также алкилирования бензола этиленом с образованием двух молекул толуола ( $\Delta G = -172,82$  кДж/моль).

### 3.3 Составление формализованной схемы превращений веществ в процессе алкилирования бензола пропиленом

Таким образом, исходя из термодинамической вероятности реакций, протекающих в процессе алкилирования, были выделены основные целевые и побочные реакции, на основании чего была составлена формализованная схема

превращений веществ процесса алкилирования бензола пропиленом, представленная на рисунке 17.

Данная схема превращений является формализованной, так как углеводороды объединены в группы. В кинетической модели учтены все приведенные реакции, а такие компоненты как диизопропилбензол, триизопропилбензол, диэтилбензол, триэтилбензол объединены в одну группу с высокими значениями молекулярной массы ПАБ (полиалкилбензолы). Еще одной причиной этому послужило то, что в исследуемых экспериментальных данных нет конкретной информации о концентрации индивидуальных компонентов ПАБ и они представлены как псевдокомпонент ПАБ. Бутилбензолы (ББ) также объединены в одну группу, так как содержание отдельного компонента группы в выходном потоке незначительно. Объединение в одну группу бутилбензолов обосновано общностью химического строения (принцип изомерии). Объединение компонентов в группы позволило упростить математическое описание сложного многокомпонентного процесса [94].

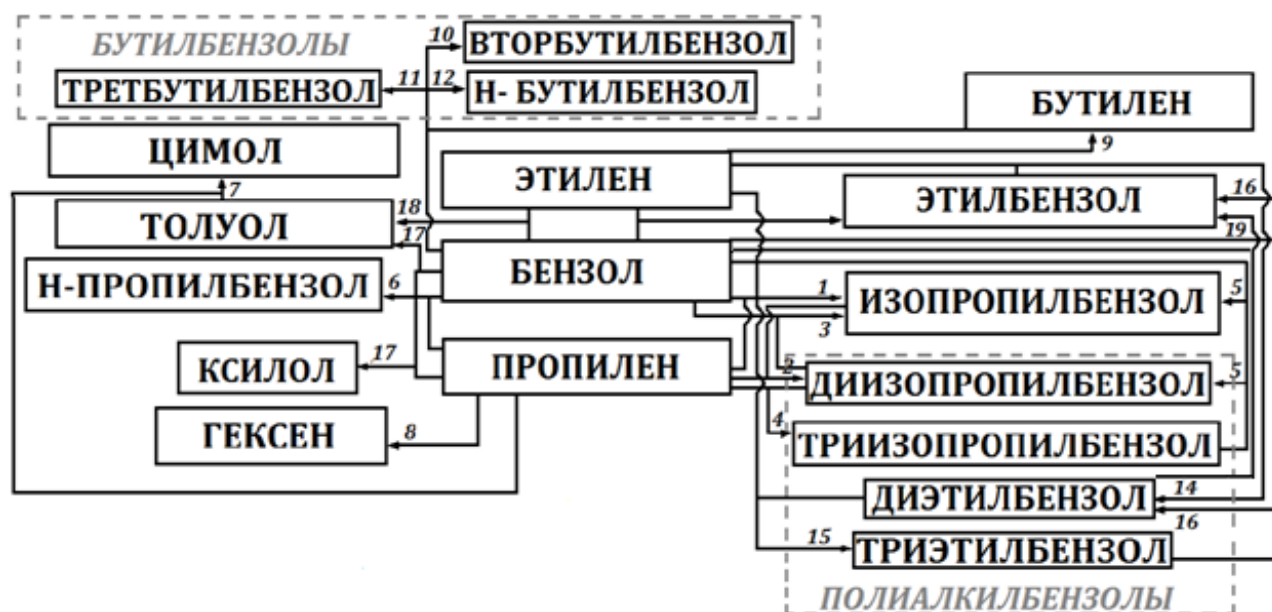


Рисунок 17 – Формализованная схема превращений веществ в процессе алкилирования бензола пропиленом

Таким образом, при построении математической модели учтены 19 химических реакций с участием 13 групп и индивидуальных углеводородов.

### 3.4 Составление кинетической модели процесса алкилирования бензола пропиленом

Согласно закону действующих масс, выражения для скоростей протекающих в процессе реакций алкилирования, трансалкилирования и димеризации и другие были записаны в следующем виде (Таблица 5):

Таблица 5 – Выражения для скоростей образования и взаимодействия отдельных компонентов

| Процесс алкилирования |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Образование           | Выражение для скорости реакции                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Изопропилбензола      | $W_{1,1} = k_{0(1)} \cdot e^{-Ea(1,1)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{пропилен}}$ $W_{1,2} = k_{0(1)} \cdot e^{-Ea(1,2)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{диизопропилбензол}}$ $W_{1,3} = k_{0(1)} \cdot e^{-Ea(1,3)/RT} \cdot C_{\text{диизопропилбензол}}$                       |
| Диизопропилбензола    | $W_{2,1} = k_{0(2)} \cdot e^{-Ea(2,1)/RT} \cdot C_{\text{изопропилбензол}} \cdot C_{\text{пропилен}}$ $W_{2,2} = k_{0(2)} \cdot e^{-Ea(2,2)/RT} \cdot C_{\text{изопропилбензол}}^2$ $W_{2,3} = k_{0(2)} \cdot e^{-Ea(2,3)/RT} \cdot C_{\text{триизопропилбензол}}$                                     |
| Триизопропилбензола   | $W_3 = k_{0(3)} \cdot e^{-Ea(3)/RT} \cdot C_{\text{диизопропилбензол}} \cdot C_{\text{пропилен}}$                                                                                                                                                                                                      |
| Н-пропилбензола       | $W_4 = k_{0(4)} \cdot e^{-Ea(4)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{пропилен}}$                                                                                                                                                                                                                 |
| Цимола                | $W_5 = k_{0(5)} \cdot e^{-Ea(5)/RT} \cdot C_{\text{толуол}} \cdot C_{\text{пропилен}}$                                                                                                                                                                                                                 |
| Бутилена              | $W_{6,1} = k_{0(6)} \cdot e^{-Ea(6,1)/RT} \cdot C_{\text{этилен}}^2$ $W_{6,2} = k_{0(6)} \cdot e^{-Ea(6,2)/RT} \cdot C_{\text{вторбутилбензол}}$ $W_{6,3} = k_{0(6)} \cdot e^{-Ea(6,3)/RT} \cdot C_{\text{третбутилбензол}}$ $W_{6,4} = k_{0(6)} \cdot e^{-Ea(6,4)/RT} \cdot C_{\text{н-бутилбензол}}$ |
| Вторбутилбензола      | $W_7 = k_{0(7)} \cdot e^{-Ea(7)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{бутилен}}$                                                                                                                                                                                                                  |
| Третбутилбензола      | $W_8 = k_{0(8)} \cdot e^{-Ea(8)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{бутилен}}$                                                                                                                                                                                                                  |
| Н-бутилбензола        | $W_9 = k_{0(9)} \cdot e^{-Ea(9)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{бутилен}}$                                                                                                                                                                                                                  |

|                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Этилбензола           | $W_{10,1} = k_{0(10)} \cdot e^{-Ea(10,1)/RT} \cdot C_{бензол} \cdot C_{этилен}$ $W_{10,2} = k_{0(10)} \cdot e^{-Ea(10,2)/RT} \cdot C_{бензол} \cdot C_{диэтилбензол}$ $W_{10,3} = k_{0(10)} \cdot e^{-Ea(10,3)/RT} \cdot C_{диэтилбензол}$                                                                                                                                                                                                        |
| Диэтилбензола         | $W_{11,1} = k_{0(11)} \cdot e^{-Ea(11,1)/RT} \cdot C_{этилбензол} \cdot C_{этилен}$ $W_{11,2} = k_{0(11)} \cdot e^{-Ea(11,2)/RT} \cdot C_{триэтилбензол}$                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Триэтилбензола        | $W_{12} = k_{0(12)} \cdot e^{-Ea(12)/RT} \cdot C_{диэтилбензол} \cdot C_{этилен}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Толуола               | $W_{13,1} = k_{0(13)} \cdot e^{-Ea(13,1)/RT} \cdot C_{бензол}^2 \cdot C_{пропилен}$ $W_{13,2} = k_{0(13)} \cdot e^{-Ea(13,2)/RT} \cdot C_{бензол}^2 \cdot C_{этилен}$ $W_{13,3} = k_{0(13)} \cdot e^{-Ea(13,3)/RT} \cdot C_{цимол}$                                                                                                                                                                                                               |
| Ксилола               | $W_{14} = k_{0(14)} \cdot e^{-Ea(14)/RT} \cdot C_{бензол}^2 \cdot C_{пропилен}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Продолжение таблицы 5 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Пропилена             | $W_{15,1} = k_{0(15)} \cdot e^{-Ea(15,1)/RT} \cdot C_{изопропилбензол}$ $W_{15,2} = k_{0(15)} \cdot e^{-Ea(15,2)/RT} \cdot C_{диизопропилбензол}$ $W_{15,3} = k_{0(15)} \cdot e^{-Ea(15,3)/RT} \cdot C_{триизопропилбензол}$ $W_{15,4} = k_{0(15)} \cdot e^{-Ea(15,4)/RT} \cdot C_{н-пропилбензол}$ $W_{15,5} = k_{0(15)} \cdot e^{-Ea(15,5)/RT} \cdot C_{цимол}$ $W_{15,6} = k_{0(15)} \cdot e^{-Ea(15,6)/RT} \cdot C_{толуол} \cdot C_{ксилол}$ |
| Бензола               | $W_{16,1} = k_{0(16)} \cdot e^{-Ea(16,1)/RT} \cdot C_{изопропилбензол}$ $W_{16,2} = k_{0(16)} \cdot e^{-Ea(16,2)/RT} \cdot C_{изопропилбензол}^2$ $W_{16,3} = k_{0(16)} \cdot e^{-Ea(16,3)/RT} \cdot C_{н-пропилбензол}$ $W_{16,4} = k_{0(16)} \cdot e^{-Ea(16,4)/RT} \cdot C_{вторбутилбензол}$                                                                                                                                                  |
|                       | $W_{16,5} = k_{0(16)} \cdot e^{-Ea(16,5)/RT} \cdot C_{третбутилбензол}$ $W_{16,6} = k_{0(16)} \cdot e^{-Ea(16,6)/RT} \cdot C_{н-бутилбензол}$ $W_{16,7} = k_{0(16)} \cdot e^{-Ea(16,7)/RT} \cdot C_{этилбензол}$ $W_{16,8} = k_{0(16)} \cdot e^{-Ea(16,8)/RT} \cdot C_{толуол} \cdot C_{ксилол}$ $W_{16,9} = k_{0(16)} \cdot e^{-Ea(16,9)/RT} \cdot C_{толуол}^2$ $W_{16,10} = k_{0(16)} \cdot e^{-Ea(16,10)/RT} \cdot C_{этилбензол}^2$          |
| Этилена               | $W_{17,1} = k_{0(17)} \cdot e^{-Ea(17,1)/RT} \cdot C_{бутилен}$ $W_{17,2} = k_{0(17)} \cdot e^{-Ea(17,2)/RT} \cdot C_{этилбензол}$ $W_{17,3} = k_{0(17)} \cdot e^{-Ea(17,3)/RT} \cdot C_{диэтилбензол}$                                                                                                                                                                                                                                           |

|                                                 |                                                                                                                                                      |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                 | $W_{17,4} = k_{0(17)} \cdot e^{-Ea(17,4)/RT} \cdot C_{\text{триэтилбензол}}$ $W_{17,5} = k_{0(17)} \cdot e^{-Ea(17,5)/RT} \cdot C_{\text{толуол}}^2$ |
| Процесс трансалкилирования                      |                                                                                                                                                      |
| Трансалкилирование бензола триизопропилбензолом | $W_{18} = k_{0(18)} \cdot e^{-Ea(18)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{триизопропилбензол}}$                                                |
| Трансалкилирование бензола триэтилбензолом      | $W_{19} = k_{0(19)} \cdot e^{-Ea(19)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{триэтилбензол}}$                                                     |

где  $W_n$  — скорость  $n$ -ной реакции, моль/(м<sup>3</sup>·с),  $k$  — константа скорости,  $E_a$  — энергия активации, Дж/моль,  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К),  $T$  — температура, К,  $C_i$  — концентрация  $i$ -го компонента, моль/м<sup>3</sup>.

Уравнения выражений скорости химических реакций для каждого компонента были составлены согласно закону действующих масс с учетом принятого допущения о квазигомогенности кинетической модели процесса алкилирования [99].

Уравнения выражений скорости реакций для каждого компонента представлены в таблице 5.

Полученная кинетическая модель [98] является формализованной и квазигомогенной, константы  $k_i$  являются эффективными, то есть представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий. Определение кинетических параметров осуществлялось решением обратной кинетической задачи на основе экспериментальных данных, полученных с промышленной установки алкилирования.

При начальных условиях:  $\tau=0$ ,  $C_i=C_{0i}$ , где  $i$  — соответствующий углеводород.  $C_i$  — концентрация  $i$ -го вещества, моль/м<sup>3</sup>) кинетическое уравнение, описывающее скорость образования ИПБ, имеет вид:

$$\left\{ \begin{aligned}
\frac{dC_{\text{бензол}}}{d\tau} &= -W_1 + W_{-1} - W_3 + W_{-3} - W_5 + W_{-5} - W_6 + W_{-6} - W_{10} + W_{-10} - W_{11} + W_{-11} - W_{12} + W_{-12} - \\
&\quad - W_{13} + W_{-13} - W_{16} + W_{-16} - 2W_{17} + 2W_{-17} - 2W_{18} + 2W_{-18} - W_{19} + W_{-19}; \\
\frac{dC_{\text{пропилен}}}{d\tau} &= -W_1 + W_{-1} - W_2 + W_{-2} - W_4 + W_{-4} - W_6 + W_{-6} - W_7 + W_{-7} - 2W_8 + 2W_{-8} - W_{17} + W_{-17}; \\
\frac{dC_{\text{ИПБ}}}{d\tau} &= W_1 - W_{-1} - W_2 + W_{-2} + 2W_3 - 2W_{-3} + W_5 - W_{-5}; \\
\frac{dC_{\text{н-пропилбензол}}}{d\tau} &= W_6 - W_{-6}; \\
\frac{dC_{\text{толуол}}}{d\tau} &= -W_7 + W_{-7} + W_{17} - W_{-17} + 2W_{18} - 2W_{-18}; \\
\frac{dC_{\text{цимол}}}{d\tau} &= W_7 - W_{-7}; \\
\frac{dC_{\text{гексен}}}{d\tau} &= W_8 - W_{-8}; \\
\frac{dC_{\text{этилен}}}{d\tau} &= -2W_9 + 2W_{-9} - W_{13} + W_{-13} - W_{14} + W_{-14} - W_{15} + W_{-15} - W_{18} + W_{-18}; \\
\frac{dC_{\text{бутилен}}}{d\tau} &= W_9 - W_{-9} - W_{10} + W_{-10} - W_{11} + W_{-11} - W_{12} + W_{-12}; \\
\frac{dC_{\text{этилбензол}}}{d\tau} &= W_{13} - W_{-13} - W_{14} + W_{-14} + W_{16} - W_{-16} + 2W_{19} - 2W_{-19}; \\
\frac{dC_{\text{ксилол}}}{d\tau} &= W_{17} - W_{-17}; \\
\frac{dC_{\text{ПАБ}}}{d\tau} &= W_2 - W_{-2} - W_3 + W_{-3} + W_{14} - W_{-14} - W_{19} + W_{-19}; \\
\frac{dC_{\text{ББ}}}{d\tau} &= W_{10} - W_{-10} + W_{11} - W_{-11} + W_{12} - W_{-12};
\end{aligned} \right.$$

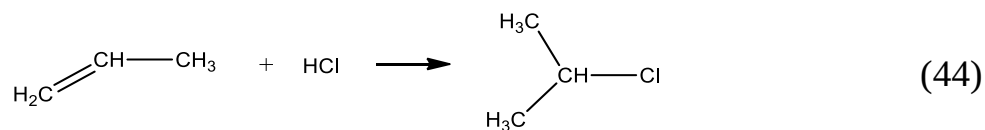
### 3.5 Оценка термодинамических параметров переходного состояния с использованием квантово-химических методов

Используя функции, присущие программному пакету Gaussian 09 W, стало возможным рассмотреть механизм протекающей реакции как ряд последовательных стадий, выделить среди них лимитирующую, а также связать термодинамические функции с кинетическими параметрами, используя характеристики переходного состояния активированного комплекса.

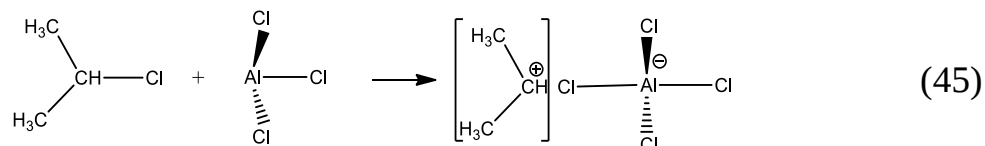
Реакция алкилирования бензола пропиленом осуществляется в присутствии кислот Льюиса. Известно, что алкилирование протекает через активирование олефина катализатором, после чего активированный комплекс реагирует с бензолом и алкилбензолами [5].

Предложенный механизм включает четыре стадии:

1 стадия: взаимодействие пропилена с хлороводородом, в результате которого образуется пропилхлорид, который легко распадается на ионы:

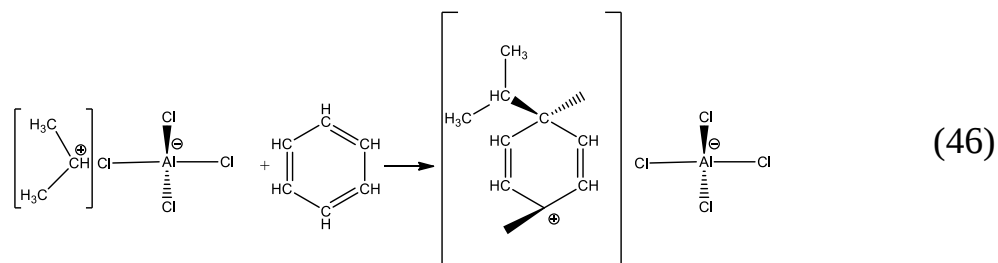


2 стадия: образование карбокатиона:

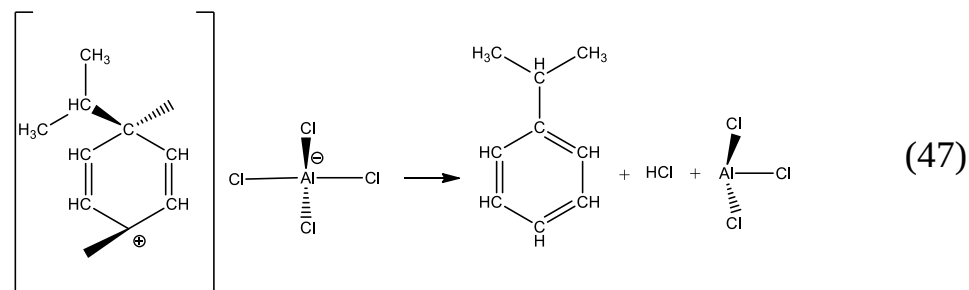


Образование поляризованных комплексов между галогенидом алюминия и алкилгалогенидом подтверждается наличием изотопного обмена между галогенидами алюминия, содержащего меченный галоген, и алкилгалогенидом [52, 100].

3 стадия: электрофильная атака бензола карбокатионом, образуется интермедиат или  $\sigma$ -комплекс, обладающий высоким значением энергии. 3 стадия является лимитирующей.



4 стадия: включает в себя отщепление водорода от интермедиата, восстановление катализатора и образование продукта:



Численные исследования проведены с использованием метода теории функционала плотности (DFT) на уровне B3LYP. Этот метод был выбран в силу своей высокой точности по сравнению с эмпирическими методами, такими как

PM3 [101]. Уровень B3LYP является наивысшим среди уровней DFT, а базисный набор был выбран таким образом, чтобы сохранить управляемость расчетов, но при этом не снизить точность описания физической ситуации. В результате был выбран базисный набор 6-31++G(d,p). Функции поляризации были необходимы, начиная со стадии образования полярных молекул.

Базисные наборы с диффузными функциями используются для более точного описания анионов, а также систем с неподеленными электронными парами. Добавление этих функций позволяет более точно описывать поведение электронов на больших расстояниях от ядра.

Процессы, сопровождающиеся уменьшением числа неподеленных электронных пар, например процессы протонирования, также лучше моделировать с включением в базисный набор диффузных функций

Рассмотренные реакции протекают в жидкой фазе, поэтому необходимо учесть эффект сольватации. Для этого была использована модель предельной поляризации Томаса (polarized continuum model C-PCM). Она определяет полость (пространство) как комбинацию серии блокированных атомных сфер. В качестве растворителя был взят бензол, так как соотношение бензола к пропилену в промышленности поддерживается на уровне 3-10 : 1.

При поиске переходного состояния был использован метод квадратичного синхронного транзита, основанный на том, что на ППЭ (поверхность потенциальной энергии) можно провести семейство парабол, соединяющих точку реагента и точку продукта. Вершины этих парабол являются приближением к точке ПС. Если варьировать параметры парабол, минимизируя норму градиента (для этого требуется расчет энергии и градиента в точках, лежащих на параболах), процесс поиска может сойтись в точке истинного ПС [102].

При проведении расчетов были заданы условия протекания процесса алкилирования: температура – 395 К, давление – 1,6 атм., катализатор – хлорид алюминия.

Соответствие найденных структур переходным состояниям доказывалось наличием одного отрицательного собственного значения матрицы Гессе,

соответствующего мнимому колебанию. Обычно переходное состояние характеризуется одним мнимым колебанием, относящимся к седловой точке первого порядка. Для каждой из рассматриваемых реакций (Таблица 6) были определены термодинамические параметры переходного состояния [103], которые использованы для расчета значений констант скоростей согласно теории абсолютных химических реакций. Результаты расчетов данных параметров для реакции алкилирования бензола пропиленом приведены в таблицах 6, 7.

Аналогично были определены термодинамические параметры переходного состояния реакций алкилирования изопропилбензола пропиленом, трансалкилирования бензола диизопропилбензолом, алкилирования диизопропилбензола пропиленом, трансалкилирования бензола триизопропилбензолом, алкилирования бензола пропиленом с образованием н-пропилбензола (НПБ), алкилирования толуола пропиленом, димеризации этилена и пропилена, алкилирования бензола бутиленом-1 и изобутиленом с образованием вторбутилбензола и третбутилбензола соответственно и др.

Таблица 6 – Термодинамические параметры каждой стадии реакции алкилирования бензола пропиленом при температуре 122 °С, давлении 0,16 МПа.

| Стадии реакции алкилирования бензола пропиленом | $\Delta H$ , кДж/моль | $\Delta S$ , Дж/моль·К | $\Delta G$ , кДж/моль |
|-------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| Стадия 1                                        | -66,88                | -145,68                | -9,33                 |
| Стадия 2                                        | -51,21                | -153,25                | 9,32                  |
| Стадия 3                                        | 175,80                | -265,86                | 280,82                |
| Стадия 4                                        | -128,72               | 397,62                 | -285,78               |
| Суммарное значение                              | -71,00                | -167,17                | -4,97                 |

Таблица 7 – Энтальпия активации, энергия Гиббса активации, энтропия активации, кинетические параметры каждой стадии реакции алкилирования бензола пропиленом при температуре 395 К и давлении 1,6 атм.

| Стадии реакции алкилирования бензола | $\Delta H_{\neq}$ , кДж/моль | $\Delta G_{\neq}$ , кДж/моль | $\Delta S_{\neq}$ , Дж/моль·К | $A_0$ | $E_a$ , кДж/моль | $K_{\text{равн.}}$ |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------|------------------|--------------------|
|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------|------------------|--------------------|

|                                   |        |        |         |                   |        |                      |
|-----------------------------------|--------|--------|---------|-------------------|--------|----------------------|
| пропиленом                        |        |        |         |                   |        |                      |
| $C_3H_6 + HCl$                    | 98,96  | 149,78 | -128,74 | $2,06 \cdot 10^7$ | 102,24 | $9,63 \cdot 10^{-1}$ |
| TS <sub>1</sub>                   |        |        |         |                   |        |                      |
| $CH(CH_3)_2Cl$<br>+ $AlCl_3$      | -28,74 | 33,04  | -156,50 | $1,28 \cdot 10^6$ | 25,45  | $9,92 \cdot 10^{-1}$ |
| TS <sub>2</sub>                   |        |        |         |                   |        |                      |
| $CH(CH_3)_2Al$<br>$Cl_4 + C_6H_6$ | 147,66 | 223,80 | -177,35 | $1,58 \cdot 10^5$ | 150,94 | $9,45 \cdot 10^{-1}$ |
| TS <sub>3</sub>                   |        |        |         |                   |        |                      |
| $C_9H_{13}AlCl_4$                 | 95,76  | 119,99 | -119,67 | $5,11 \cdot 10^7$ | 99,04  | $9,70 \cdot 10^{-1}$ |
| TS <sub>4</sub>                   |        |        |         |                   |        |                      |

В результате проведенных численных исследований были определены термодинамические и кинетические закономерности процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия [104]. Кинетические параметры основных реакций процесса приведены в таблице 8.

При этом энтропия образования интермедиата может использоваться для расчета предэкспоненциального множителя, входящего в уравнение определения константы скорости реакции и значения энергии активации (расчет по формулам

41-43). Рассчитанные с использованием  $\Delta S_0^\#$  множитель  $k_0 = \chi \frac{k^* T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\#}{R}}$  и  $E_a = \Delta H^\ddagger + nRT$  могут использоваться для оценки константы скорости с целью принятия ее значения в качестве ориентировки при решении обратной кинетической задачи [105].

Таблица 8. Кинетические параметры реакций процесса алкилирования бензола пропиленом при температуре 122 °С и давлении 0,16 МПа

| № | Реакция                                                          | Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса $A_0$ , $м^3/моль \cdot с$ | $E_a$ , кДж/моль |
|---|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 1 | $C_6H_6 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$               | $1,58 \cdot 10^5$                                                               | 150,94           |
| 2 | $C_6H_5CH(CH_3)_2 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2$ | $2,26 \cdot 10^5$                                                               | 128,81           |

|    |                                                                                     |                   |        |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------|
| 3  | $C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_6 \leftrightarrow 2 C_6H_5CH(CH_3)_2$                  | $5,34 \cdot 10^4$ | 156,13 |
| 4  | $C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3$                    | $1,80 \cdot 10^4$ | 140,64 |
| 5  | $C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_5CH(CH_3)_2$ | $1,01 \cdot 10^4$ | 154,71 |
| 6  | $C_6H_6 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_5C_3H_7$                                      | $1,28 \cdot 10^5$ | 130,41 |
| 7  | $C_6H_5CH_3 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_4CH_3CH(CH_3)_2$                          | $1,36 \cdot 10^5$ | 143,83 |
| 8  | $2 C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_{12}$                                                | $1,97 \cdot 10^5$ | 116,20 |
| 9  | $2 C_2H_4 \leftrightarrow CH_2=CH-C_2H_5$                                           | $1,65 \cdot 10^6$ | 166,98 |
| 10 | $C_6H_6 + CH_2=CH-C_2H_5 \leftrightarrow C_6H_5CHCH_3C_2H_5$                        | $5,45 \cdot 10^6$ | 159,90 |
| 11 | $C_6H_6 + CH_2=C(CH_3)_2 \leftrightarrow C_6H_5C(CH_3)_3$                           | $5,65 \cdot 10^5$ | 158,23 |
| 12 | $C_6H_6 + CH_2=CH-C_2H_5 \leftrightarrow C_6H_5C_4H_9$                              | $1,42 \cdot 10^6$ | 147,95 |
| 13 | $C_6H_6 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_5C_2H_5$                                      | $7,16 \cdot 10^5$ | 137,48 |
| 14 | $C_6H_5C_2H_5 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$                            | $2,90 \cdot 10^4$ | 129,58 |
| 15 | $C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3$                        | $3,51 \cdot 10^5$ | 177,98 |
| 16 | $C_6H_6 + C_6H_3(C_2H_5)_3 \leftrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5C_2H_5$         | $4,20 \cdot 10^4$ | 165,09 |
| 17 | $2 C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5CH_3 + C_6H_4(CH_3)_2$                         | $1,42 \cdot 10^6$ | 216,11 |
| 18 | $2 C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow 2 C_6H_5CH_3$                                        | $1,42 \cdot 10^6$ | 216,11 |
| 19 | $C_6H_6 + C_6H_4(C_2H_5)_2 \leftrightarrow 2 C_6H_5C_2H_5$                          | $3,23 \cdot 10^4$ | 238,27 |

В результате сравнения кинетических параметров, определенных с применением методов квантовой химии для двух конкурирующих реакций – алкилирования и трансалкилирования, было установлено, что первая обладает наименьшей энергией активации (150,94 кДж/моль при значении предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса  $1,58 \cdot 10^5$  м<sup>3</sup>/моль·с), для реакции трансалкилирования энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равны 156,13 кДж/моль и  $5,34 \cdot 10^4$  м<sup>3</sup>/моль·с, соответственно) [106]. Следовательно, наибольший вклад в суммарный выход целевого продукта – изопропилбензола – вносят вторичные реакции трансалкилирования образовавшихся на предыдущих стадиях ди- и триизопропилбензолов.

Найденные таким образом значения кинетических параметров были взяты в качестве первого приближения при решении обратной кинетической задачи.

### 3.6 Решение обратной кинетической задачи

При создании математической модели кинетические параметры, найденные с применением методов квантовой химии реакций, протекающих в процессе алкилирования, уточнялись с использованием данных с промышленной установки. В качестве начальных приближений были выбраны значения, рассчитанные с применением методов квантовой химии.

Задача определения кинетических параметров для химических реакций в контакторе алкилирования является довольно сложной. Для этого решают обратную кинетическую задачу, исходя из известных значений концентраций веществ на входе в реактор и на выходе из него, что позволяет производить оценку кинетических параметров химических превращений промышленного процесса. При этом осуществляется сравнение расчетных выходных данных с экспериментальными, далее минимизируя отклонение, подбирают оптимальные кинетические параметры.

Однако существуют трудности при решении обратной кинетической задачи, такие как недостаток экспериментальных данных и отсутствие информации об интервале поиска по каждому параметру. Для сужения интервала поиска обычно используют различные литературные и справочные данные. Целью решения обратной кинетической задачи является определение эффективных значений энергий активаций и предэкспоненциальных множителей для протекающих реакций.

В условиях недостатка экспериментальных данных по концентрациям веществ в сырьевом и продуктовом потоках удобным выходом является использование эмпирических и полуэмпирических уравнений, а также квантово-химических методов анализа.

Так как температуры входа и выхода из контактора близки по своему значению, достаточно определять только константу скорости протекающей реакции, а не два кинетических параметра уравнения Аррениуса (предэкспоненциальный множитель и энергию активации) [105].

В результате методом прямого поиска были определены константы основных реакций процесса, приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Значения кинетических параметров реакций алкилирования, определенные решением обратной кинетической задачи

при  $T=122\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P=0,16\text{ МПа}$

| №                     | Реакция                                                                                                                                                                               | $k, \text{ м}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1                     | $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                                                                            | $3,05 \cdot 10^{-4}$                      |
| 2                     | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$                                                | $1,09 \cdot 10^{-4}$                      |
| 3                     | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \leftrightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                                              | $3,94 \cdot 10^{-4}$                      |
| 4                     | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$                                                | $2,11 \cdot 10^{-4}$                      |
| 5                     | $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $1,11 \cdot 10^{-4}$                      |
| 6                     | $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$                                                                                | $2,09 \cdot 10^{-6}$                      |
| 7                     | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                                                      | $1,86 \cdot 10^{-3}$                      |
| 8                     | $2 \text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$                                                                                                                      | $9,54 \cdot 10^{-9}$                      |
| 9                     | $2 \text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$                                                                                                   | $8,10 \cdot 10^{-9}$                      |
| Продолжение таблицы 9 |                                                                                                                                                                                       |                                           |
| 10                    | $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3\text{C}_2\text{H}_5$                                             | $5,48 \cdot 10^{-10}$                     |
| 11                    | $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$                                                              | $7,69 \cdot 10^{-6}$                      |
| 12                    | $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9$                                                          | $5,58 \cdot 10^{-6}$                      |
| 13                    | $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$                                                                                | $3,39 \cdot 10^{-7}$                      |
| 14                    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$                                                        | $7,48 \cdot 10^{-9}$                      |
| 15                    | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$                                                    | $6,52 \cdot 10^{-10}$                     |
| 16                    | $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$         | $9,65 \cdot 10^{-8}$                      |
| 17                    | $2 \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$                                                     | $1,65 \cdot 10^{-10}$                     |
| 18                    | $2 \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$                                                                                         | $6,72 \cdot 10^{-9}$                      |
| 19                    | $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \leftrightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$                                                      | $1,60 \cdot 10^{-4}$                      |

Значения констант скоростей реакций образования изопропилбензола и полиалкилбензолов, а также реакция трансалкилирования полиалкилбензолов, протекающих в промышленном реакторе алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, лежат в пределах  $(1,09 - 3,54) \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$  и показывают, что скорости целевых реакций для данного процесса на несколько

порядков выше скоростей побочных реакций, характеризующихся значениями констант скоростей от  $2,09 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$  до  $1,65 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ .

Полученные значения кинетических параметров послужили основой для создания математической модели процесса [107-108], которая позволит прогнозировать качество получаемого алкилата в зависимости от состава сырья, от температурного режима проведения процесса и времени контакта реагентов в реакторе.

### **3.7 Составление уравнений материального и теплового балансов процесса алкилирования бензола пропиленом**

Математическое описание процесса в реакторе колонного типа обычно включает как кинетическую, так и гидродинамическую составляющие, поэтому необходимо установить гидродинамический режим в реакторе алкилирования.

Принимая допущение о применимости модели идеального вытеснения, обычно руководствуются геометрическими характеристиками реактора (длина аппарата много больше его диаметра). Учитывая конструктивные особенности действующего реактора алкилирования, в данном случае нельзя однозначно сказать, что мы можем пренебречь диффузионными потоками. Однако было принято допущение, что гидродинамический режим в реакторе близок к идеальному вытеснению.

Это допущение было обосновано путем расчета диффузионного критерия Пекле.

Тепловой критерий Пекле  $Pe_T$  был рассчитан по формуле 48 и составил 8693,4.

$$Pe_T = \frac{l \cdot w \cdot \rho \cdot C_p}{\lambda} \quad (48)$$

$$Re = \frac{l \cdot w \cdot \rho}{\mu} = 7\,936,08 \quad (49)$$

где  $w$  – скорость потока в реакторе, м/с;  $l$  – определяющий линейный размер реактора;  $C_p$  – теплоемкость смеси, Дж/моль·К;  $\rho$  – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности смеси, Дж/(м с К).

Критерий Рейнольдса  $Re$  был рассчитан по формуле 49 и составил 7936,1.

Коэффициенты теплоемкости и теплопроводности взяты из [109- 110] и приведены в таблицах 10 и 11.

Таблица 10 – Теплоемкость смеси, входящей в реактор

| № | Потоки               | Расход,<br>кг/с | %, мас. | $\rho$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | $C_p$ (сырья),<br>Дж/(кг·К)                   |
|---|----------------------|-----------------|---------|-------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1 | ППФ                  | 0,638           | 4,185   | 1,928                         | 80,36                                         |
| 2 | ОБШ                  | 6,66            | 43,689  | 791,35                        | 955,44                                        |
| 3 | КК                   | 3,133           | 20,553  | 956,52                        | 419,37                                        |
| 4 | Возвратный<br>бензол | 4,813           | 31,573  | 876,5                         | 448,49                                        |
|   | Всего                | 15,244          | 100,00  |                               | <b><math>\Sigma C_p =</math><br/>1 903,66</b> |

Таблица 11 – Теплопроводность смеси, входящей в реактор

| № | Потоки               | Расход,<br>кг/с | %, масс. | $\lambda \cdot 10^3$ (сырья),<br>Вт/м·°С                    |
|---|----------------------|-----------------|----------|-------------------------------------------------------------|
| 1 | ППФ                  | 0,638           | 4,185    | 1,239                                                       |
| 2 | ОБШ                  | 6,66            | 43,689   | 55,983                                                      |
| 3 | КК                   | 3,133           | 20,553   | 26,096                                                      |
| 4 | Возвратный<br>бензол | 4,813           | 31,573   | 40,729                                                      |
|   | Всего                | 15,244          | 100,00   | <b><math>\Sigma \lambda \cdot 10^3 =</math><br/>124,047</b> |

Согласно сведениям из различных источников [111-113] отношение между критериями Пекле, диффузионным и тепловым, составляет 1,05-1,5. Следовательно, диффузионный критерий Пекле варьируется от 9128,0 до 13040,0

Так как  $Pe_D > 200$ ,  $Pe_T > 1$ , конвективные потоки переноса тепла и вещества в реакторе значительно преобладают над диффузионными и гипотеза о том, что в

реакторе наблюдается гидродинамический режим, близкий к идеальному вытеснению, подтверждается [114-116].

Для  $i$ -го вещества уравнение материального баланса будет иметь вид:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial l} \pm W_i \quad (50)$$

где  $u$  — линейная скорость потока,  $W_i$  — скорость реакции по  $i$ -му компоненту,  $C_i$  — концентрация  $i$ -го компонента,  $t$  — время,  $l$  — длина реактора [114].

Математическая модель в стационарном состоянии имеет вид:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_i \quad (51)$$

где  $\tau$  — время пребывания реагентов в реакционной зоне, равное времени контакта:

$$t = \frac{V}{V_c} = \frac{1}{\omega} = \tau, \quad (52)$$

где  $V$  — объем реакционной зоны,  $\text{м}^3$ ;  $V_c$  — объемный расход (подача) реагентов,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

При расчете объема аппаратов для жидкофазных процессов необходимо учитывать степень заполнения их реакционной смесью:

$$V_{\text{общ}} = V/\varphi, \quad (53)$$

где  $V_{\text{общ}}$  — общий объем аппарата,  $\text{м}^3$ ;  $\varphi$  — коэффициент заполнения аппарата.

Коэффициент заполнения имеет различные значения в зависимости от характера процесса. Для реактора с перемешиванием он равен 0,75-0,85. Следовательно, при учете коэффициента 0,85 объем реактора будет равен 16,15  $\text{м}^3$ .

Время контакта рассчитывается по формуле 61 и будет равно 46,35с:

$$\tau = \frac{V}{W} \quad (54)$$

Условная объемная скорость вычисляется по формуле 62 и составляет 0,0125  $\text{с}^{-1}$ :

$$w = \frac{1}{\tau} \quad (55)$$

Общий материальный баланс реактора алкилирования включает в себя следующие составляющие:

$$G_{\text{ОБФ}} + G_{\text{ППФ}} + G_{\text{СКК}} + G_{\text{ВКК}} + G_{\text{возвр.бензол}} = G_{\text{РМА}} + G_{\text{газы абсорбции}}, \quad (56)$$

где ОБФ - Осушенная бензольная фракция; ППФ - Пропан-пропиленовая фракция; СКК - Свежий катализаторный комплекс; ВКК - Возвратный катализаторный комплекс; РМА – реакционная масса алкилирования.

Все реакции процесса алкилирования являются экзотермическими. Однако, согласно экспериментальным данным с промышленной установки, температура входного потока в реактор отличается от выходной не более, чем на 1 градус. Вероятно, такие малые перепады температур связаны с большой теплоемкостью жидкой реакционной среды, а также с тем, что основная часть потока (избыток бензола, пропан в ППФ и абгазы) не вступает в химические реакции. Поэтому влиянием изменения температуры на величину скорости реакций в ходе продвижения потока по реактору в первом приближении можно было пренебречь. С другой стороны, температура выходного потока является дополнительной экспериментально определяемой величиной, которую можно использовать при оценке параметров модели и проверке ее на адекватность. Таким образом, составление теплового баланса в данном случае является целесообразным.

Уравнение теплового баланса для реактора алкилирования:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5, \quad (57)$$

где  $Q_1$  – теплосодержание сырьевой смеси;  $Q_2$  – тепло, выделившееся в результате реакции;  $Q_3$  – теплосодержание продуктовой смеси;  $Q_4$  – потери тепла в окружающую среду;  $Q_5$  – тепло, отводимое при испарении бензола.

Так как реактор является адиабатическим, то уравнение теплового баланса запишется следующим образом [96]:

$$\rho^{CM} C_p^{CM} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \pm \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j. \quad (58)$$

где  $W_j$  – скорость химической реакции,  $\Delta H_j$  – тепловой эффект  $j$ -й химической реакции, кДж/моль;  $C_p^{CM}$  – мольная теплоемкость реакционной смеси,  $\rho^{CM}$  – плотность реакционной смеси кг/м<sup>3</sup>,  $T$  – температура, К.

### 3.8 Программная реализация кинетической модели

Разработка математической модели, идентификации кинетических параметров и оптимизации режимов работы аппарата требуют программной реализации некоторой комбинации алгоритмов. Это, в свою очередь, влечет за собой возникновение неформализованных задач выбора метода решения и алгоритма расчета параметров модели [117].

Инструментом для решения задач компьютерного моделирования нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств становятся пакеты моделирующих программ, имеющие единую операционную оболочку, включающую, как правило, большое количество численных алгоритмов, а иногда экспертных систем, предназначенных для решения задач анализа, оптимизации и синтеза производств.

Невидимая часть компьютерной модели, реализуется, как правило, в режиме «Расчеты», позволяющем задавать параметры для расчета свойств потоков, режимных и конструкционных характеристик аппаратов, а также параметров сходимости расчетов в используемых при этом вычислительных алгоритмах.

В рамках работы была разработана компьютерная моделирующая система реакторного блока процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, структура которой представлена на рисунке 18.

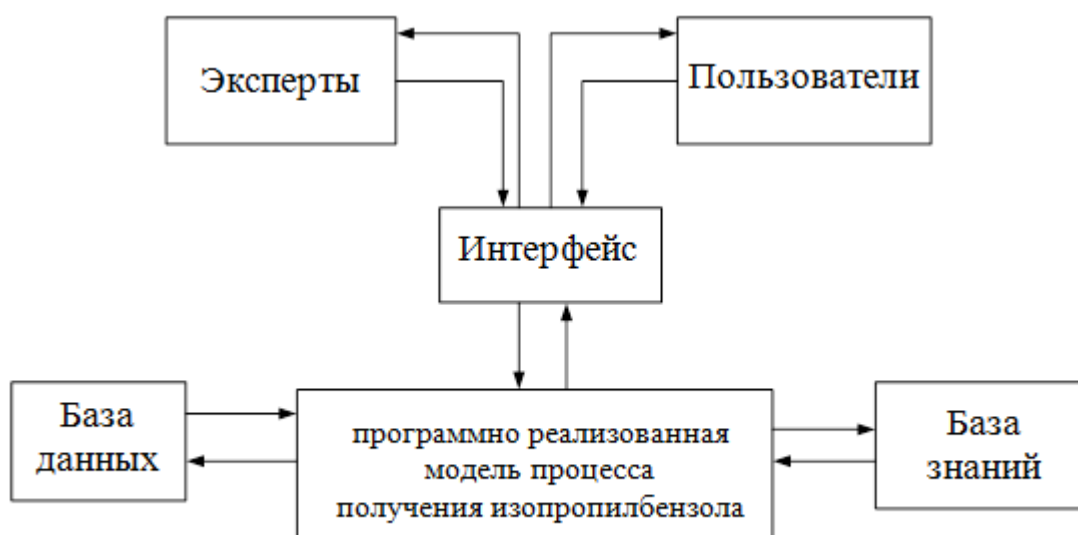


Рисунок 18 – Структура компьютерной системы процесса получения изопропилбензола

Предметной областью разработанной моделирующей системы являются нефтехимические предприятия, получающие фенол по кумольному методу или производящие изопропилбензол, как самостоятельный продукт. Разработанная компьютерная моделирующая система пригодна для проведения расчетов, базирующихся на физико-химической модели процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе с целью повышения эффективности производства изопропилбензола.

Структура компьютерной модели образована совокупностью функциональных блоков:

1. Физико-химическая модель процесса алкилирования.
2. База данных по составу и характеристикам сырьевых и продуктовых потоков.
3. Интеллектуальная база знаний.

База данных содержит численные значения физико-химических и теплофизических характеристик углеводородов образующихся в процессе алкилирования бензола пропиленом (энтальпийные, энтропийные и т.д.), т.е. фактографические данные о свойствах индивидуальных веществ.

Компьютерная модель реализована на языке программирования Borland Delphi 7 и дополнена математической функцией оптимизации, обеспечивающей строгое соблюдение значений побочных компонентов реакционной массы алкилирования: н-пропилбензола, этилбензола и бутилбензолов (не более 0,05; 0,02 и 0,05 % мас. соответственно). Диалоговые окна программы представлены на рисунках 19 и 20.

**Вычисление алкилирования**

| Исходное сырье   |       | Продукт, % мас. |         |
|------------------|-------|-----------------|---------|
| Пропилен, % мас. | 89,82 | Пропилен        | 0,5826  |
| ОБФ, % мас.      |       | Бензол          | 40,0663 |
| Бензол           | 87,03 | ИПБ             | 28,2401 |
| ИПБ              | 3,04  | ПАБ             | 8,2623  |
| ПАБ              | 4,74  | НПБ             | 0,0152  |
| НПБ              | 0,03  | ЗБ              | 0,4898  |
| ЗБ               | 0,1   | ББ              | 0,163   |
| ББ               | 0,47  | гексан          | 1,1575  |
| гексан           | 3,34  | этилен          | 0,0035  |
| этилен           | 0,01  | бутилен         | 0,0034  |
| бутилен          | 0,01  | цимол           | 0,2358  |
| цимол            | 0,16  | ксилол          | 0,0011  |
| ксилол           | 0     | толуол          | 0,1673  |
| толуол           | 1     |                 |         |

**Параметры**

Температура, К: 396

Время контакта, сек: 39

**Оптимизация**

Сохранить    Расчет времени контакта    Расчет

Рисунок 19 - Диалоговое окно моделирующей системы алкилирования

**Время контакта**

ППФ, кг/ч: 2600

ОБФ, кг/ч: 20000

Катализаторный комплекс, кг/ч: 12196

Возвратный бензол, кг/ч: 14500

OK

Рисунок 20 - Диалоговое окно расчета времени контакта и соотношения реагентов.

### 3.8 Проверка модели на адекватность

Для проверки полученной математической модели реакторного процесса на адекватность в данном случае нельзя использовать стандартные критериальные методики, т.к. экспериментальные данные получены в условиях промышленной эксплуатации установки и нет возможности проводить повторные эксперименты.

На рисунках 23-27 приведены для сравнения расчетные и экспериментальные значения основных выходных параметров: выход ИПБ и ПАБ, ЭБ, НПБ и выходная температура потока.

Погрешность определения температуры оказалась минимальной и не превысила 2 %. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по выходным температурам потока (Рисунок 25) говорит о правильности диапазона поиска кинетических параметров, а также о достаточной точности расчета теплоемкостей компонентов и тепловых эффектов реакций.

Вышеизложенная модель процесса алкилирования обладает высокой прогнозирующей способностью, чувствительна к составу сырья.

Программа обеспечивает достаточную адекватность по основным количественным и качественным показателям процесса алкилирования: выходу ИПБ и ПАБ (Таблица 12), содержанию НПБ, ЭБ, ББ, температуре в реакторе, а также по всем компонентам, входящим в состав сырья (бензол, толуол, гексан, ксилол, цимол).

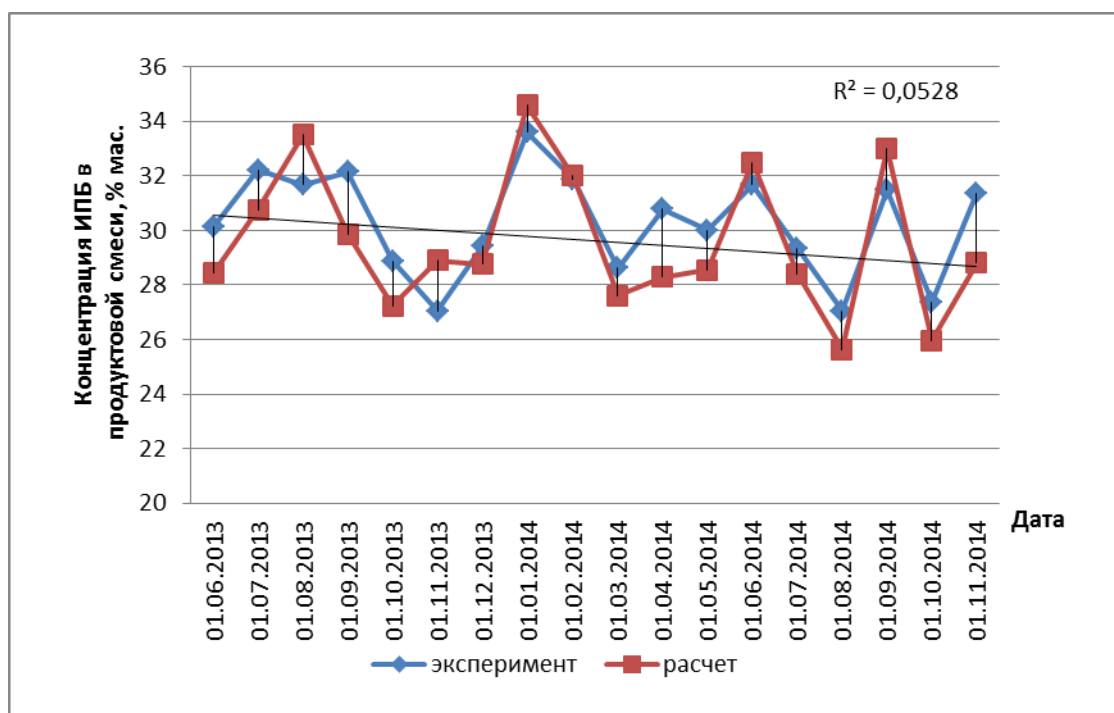


Рисунок 21 - Расчетные и экспериментальные значения концентрации ИПБ - изопропилбензола

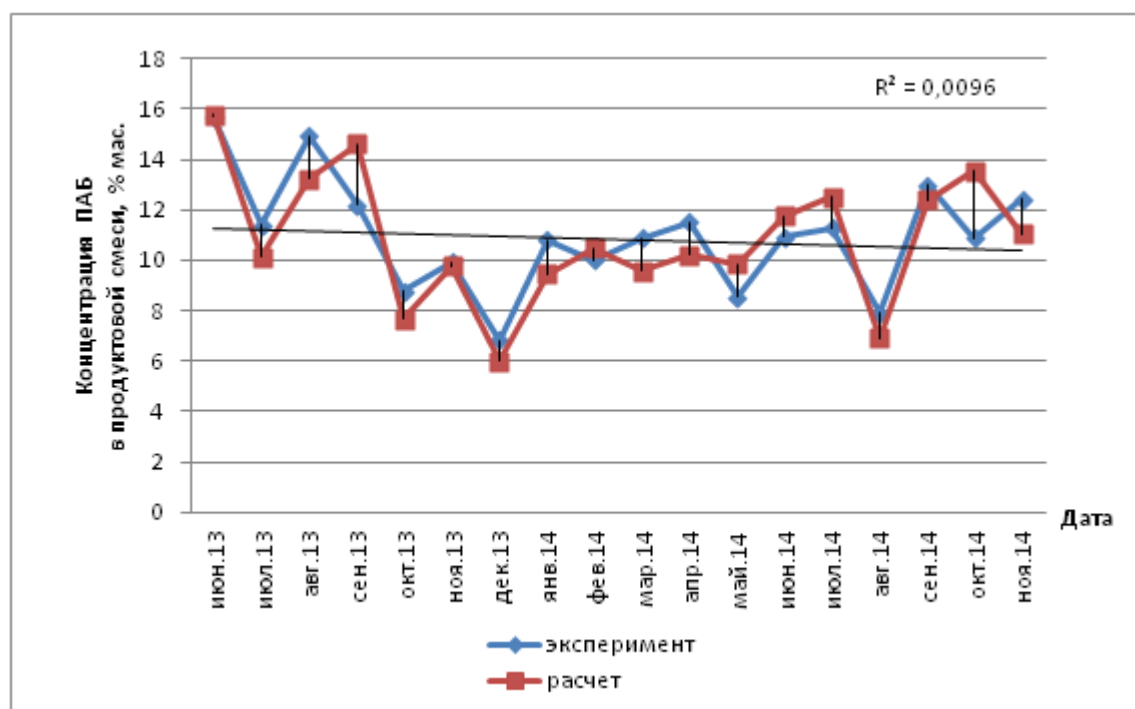


Рисунок 22 - Расчетные и экспериментальные значения концентрации ПАБ – полиалкилбензолов

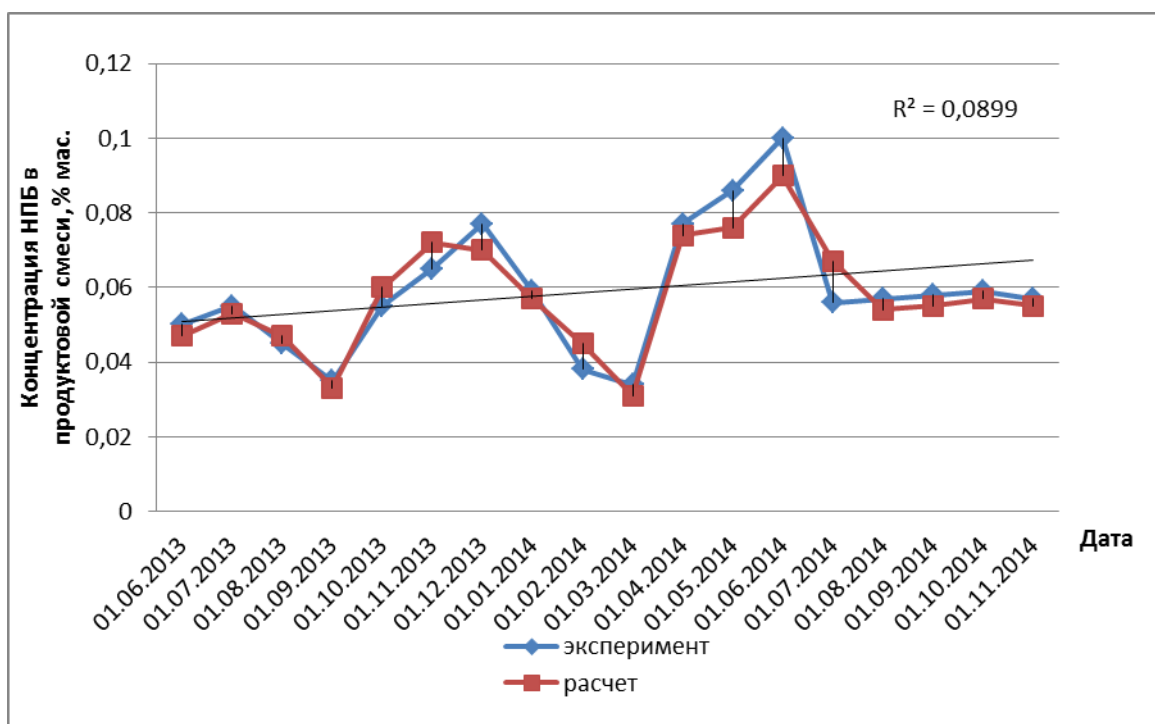


Рисунок 23 - Расчетные и экспериментальные значения концентрации НПБ –  
н-пропилбензола

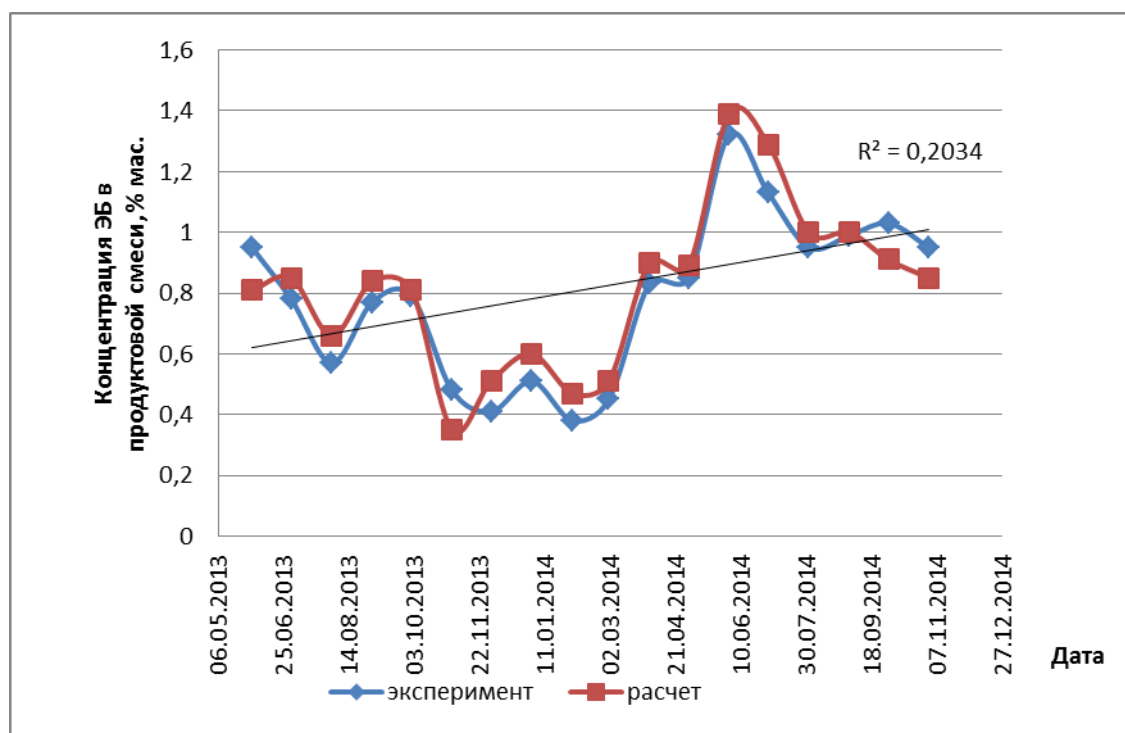


Рисунок 24 - Расчетные и экспериментальные значения концентрации ЭБ –  
этилбензола

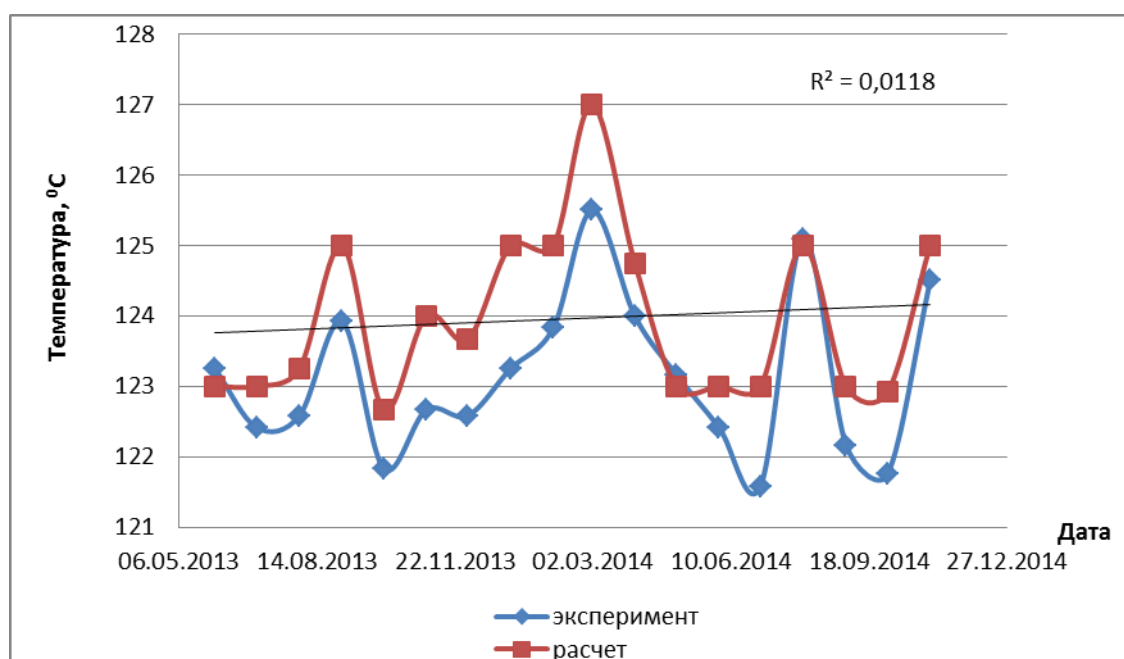


Рисунок 25 - Расчетные и экспериментальные значения температуры куба реактора

Таблица 12 - Сравнение расчетных и экспериментальных данных по выходу ИПБ и ПАБ

| Дата     | Концентрация ПАБ % мас. |        | $\Delta$ , % | Концентрация ИПБ % мас. |        | $\Delta$ , % | Концентрация НПБ % мас. |        | $\Delta$ , % |
|----------|-------------------------|--------|--------------|-------------------------|--------|--------------|-------------------------|--------|--------------|
|          | эксп.                   | расч., |              | эксп.                   | расч., |              | эксп.                   | расч., |              |
| июн.13   | 15,69                   | 15,77  | 0,51         | 30,12                   | 30,45  | 1,10         | 0,050                   | 0,047  | 6,00         |
| июл.13   | 11,42                   | 11,13  | 2,54         | 32,22                   | 30,77  | 4,50         | 0,055                   | 0,053  | 3,64         |
| авг.13   | 14,94                   | 14,22  | 4,82         | 31,67                   | 33,50  | 5,78         | 0,045                   | 0,047  | 4,44         |
| сен.13   | 12,19                   | 12,60  | 3,36         | 32,14                   | 32,88  | 2,30         | 0,035                   | 0,033  | 5,71         |
| окт.13   | 8,76                    | 8,66   | 1,14         | 28,87                   | 28,23  | 2,22         | 0,055                   | 0,056  | 1,82         |
| ноя.13   | 9,91                    | 9,77   | 1,41         | 27,05                   | 28,90  | 6,84         | 0,065                   | 0,062  | 4,62         |
| дек.13   | 6,84                    | 6,99   | 2,19         | 29,43                   | 29,76  | 1,12         | 0,077                   | 0,072  | 6,49         |
| январ.14 | 10,79                   | 10,44  | 3,24         | 33,6                    | 34,60  | 2,98         | 0,059                   | 0,057  | 3,39         |
| фев.14   | 9,99                    | 10,50  | 5,11         | 31,88                   | 32,00  | 0,38         | 0,038                   | 0,036  | 5,26         |
| мар.14   | 10,90                   | 10,57  | 3,03         | 28,62                   | 27,60  | 3,56         | 0,034                   | 0,032  | 5,88         |
| апр.14   | 11,53                   | 11,23  | 2,60         | 30,78                   | 30,30  | 1,56         | 0,077                   | 0,074  | 3,90         |
| май.14   | 8,55                    | 8,87   | 3,74         | 30,00                   | 29,56  | 1,47         | 0,086                   | 0,080  | 6,98         |
| июн.14   | 10,92                   | 10,77  | 1,37         | 31,67                   | 32,50  | 2,62         | 0,100                   | 0,095  | 5,00         |
| июл.14   | 11,30                   | 11,50  | 1,77         | 29,36                   | 27,90  | 4,97         | 0,056                   | 0,059  | 5,36         |
| авг.14   | 7,91                    | 7,61   | 3,79         | 27,04                   | 27,63  | 2,18         | 0,057                   | 0,054  | 5,26         |
| сен.14   | 13,00                   | 12,40  | 4,60         | 31,50                   | 33,00  | 4,76         | 0,058                   | 0,055  | 5,17         |
| окт.14   | 10,90                   | 10,56  | 3,12         | 27,38                   | 27,96  | 2,12         | 0,059                   | 0,057  | 3,39         |
| ноя.14   | 12,44                   | 12,03  | 3,30         | 31,38                   | 31,82  | 1,40         | 0,057                   | 0,055  | 3,51         |

здесь  $\Delta$  – погрешность расчета, %.

Погрешность расчетов математической модели по основным компонентам, таким как ИПБ и ПАБ не превышает 7%. Погрешность метода газовой хроматографии зависит от содержания в смеси определяемого компонента: чем больше концентрация компонента в смеси, тем выше точность его определения. Таким образом, так как погрешности по основным компонентам не превышают 10 % (допустимой погрешности газовой хроматографии [84-85]), можно сделать вывод о пригодности модели для проведения различных технологических расчетов, например, прогнозирования качества получаемого продукта, основными показателями которого являются концентрация н-пропилбензола (НПБ), этилбензола (ЭБ) и бутилбензолов в изопропилбензоле.

### **Выводы по главе 3**

1. Наибольший вклад в суммарный выход целевого продукта – изопропилбензола в процессе алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе вносят вторичные реакции трансалкилирования. Это установлено в результате сравнения кинетических параметров, рассчитанных с применением методов квантовой химии для двух конкурирующих реакций – алкилирования и трансалкилирования, что первая обладает наименьшей энергией активации (150,94 кДж/моль при значении предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса  $1,58 \cdot 10^5 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ), для реакции трансалкилирования энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равны 156,13 кДж/моль и  $5,34 \cdot 10^4 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ , соответственно).
2. Уровень детализации схемы превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола пропиленом обеспечивает универсальность и адекватность кинетического описания протекающих реакций в широком интервале изменения температуры в реакторе, объемной скорости подачи сырья, а также состава сырья (мольного соотношения бензол : пропилен).

3. Все реакции протекающие в реакторе алкилирования бензола пропиленом обратимы, исключением являются реакции образования триизопропилбензола ( $\Delta G = 112,37$  кДж/моль), переалкилирования триизопропилбензола в изопропилбензол и диизопропилбензол ( $\Delta G = - 117,34$  кДж/моль), получения толуола и ксилола ( $\Delta G = - 174,02$  кДж/моль), а также алкилирования бензола этиленом с образованием двух молекул толуола ( $\Delta G = - 172,82$  кДж/моль ).

4. Константа скоростей образования изопропилбензола и полиалкилбензолов, а также константа скорости реакции трансалкилирования полиалкилбензолов, лежат в пределах  $(1,09 - 3,54) \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/моль·с из чего следует, что скорости целевых реакций для данного процесса на несколько порядков выше скоростей побочных реакций, характеризующихся значениями констант скоростей от  $2,09 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль·с до  $1,65 \cdot 10^{-10}$  м<sup>3</sup>/моль·с.

## Глава 4. Оптимизация работы реактора и блока ректификационного разделения продуктов процесса получения изопропилбензола на хлоралюминиевом катализаторе

### 4.1 Оптимизация технологического режима работы реактора алкилирования бензола пропиленом

С применением разработанной математической модели были выполнены численные исследования по количественной оценке влияния технологических параметров на показатели процесса алкилирования бензола пропиленом [118] с целью оптимизации [119].

#### 4.1.1 Влияние технологических параметров на показатели процесса алкилирования бензола пропиленом

С технологической точки зрения, особый интерес вызывают исследования влияния мольного соотношения бензол : пропилен, ОСПС (объемной скорости подачи сырья) и температуры на количественный и качественный состав продуктового потока процесса алкилирования. Результаты исследования представлены на рисунках 26-27.

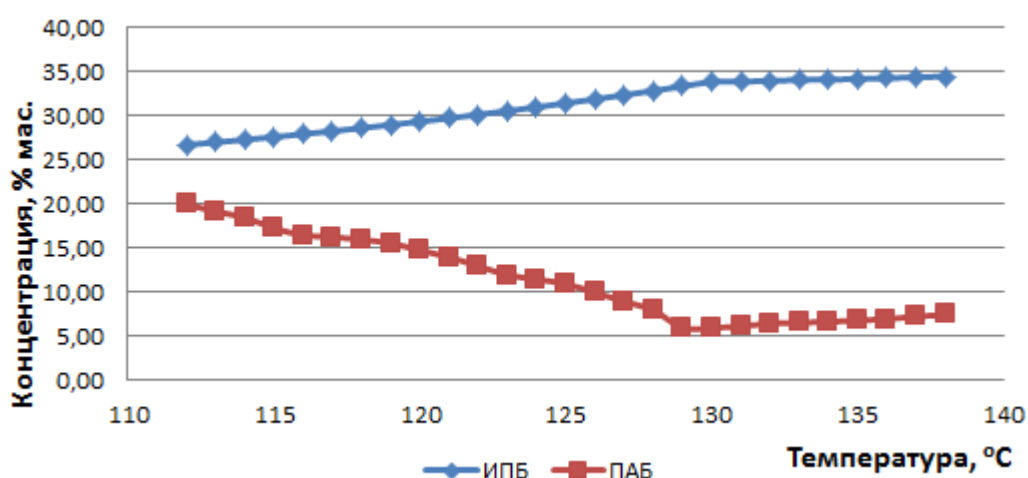


Рисунок 26 - Влияние температуры на концентрацию ИПБ и ПАБ  
в продуктовом потоке

Как следует из рисунка 26, повышение входной температуры от 112 до 140 °С приводит к уменьшению концентрации ПАБ с 20,00 до 6,00 % мас.) и увеличению концентрации ИПБ с 26,80 до 34,50 % мас. в продуктовом потоке, то есть к увеличению селективности процесса по целевому продукту. Это связано с протеканием процесса деалкилирования, для которого необходимы более высокие температуры, по сравнению с процессом алкилирования. Вместе с тем, при повышении температуры до 128 °С содержание ПАБ снижается, так как при достижении высоких значений температуры протекают реакции трансалкилирования, но при дальнейшем повышении температуры содержание ПАБ начинает увеличиваться за счет реакций образования полициклических соединений.

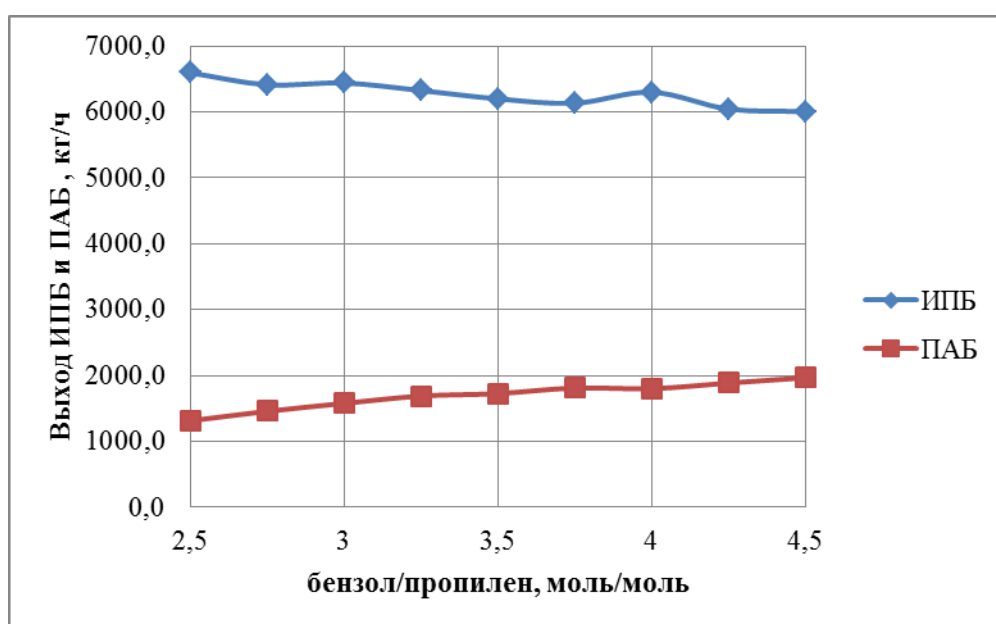


Рисунок 27 - Влияние мольного соотношения бензол : пропилен на выход ИПБ и ПАБ

При увеличении мольного соотношения бензол : пропилен происходит ускорение реакций, в которых принимает участие бензол, в основном это реакции трансалкилирования, приводящие к образованию ПАБ (Рисунок 27). Одновременно происходит снижение концентрации олефинов за счет разбавления смеси бензолом, а это сказывается на протекании побочных реакций. Таким

образом, увеличение соотношения бензол : пропилен приводит к снижению выхода ИПБ и увеличению выхода ПАБ [120].

#### 4.1.2 Оптимизация расхода катализаторного комплекса

Рассчитанные с использованием методов квантовой химии термодинамические параметры основных реакций, протекающих в процессе получения кумола, позволили выполнить сравнение двух конкурирующих реакций алкилирования и трансалкилирования. В результате было определено, что первая реакция обладает наименьшей энергией активации (для реакции алкилирования бензола пропиленом 150,94 кДж/моль при значении предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса  $1,58 \cdot 10^5 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ , для реакции трансалкилирования энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равны 156,13 кДж/моль и  $5,34 \cdot 10^4 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ , соответственно).

Реакция переалкилирования протекает значительно медленнее и существенно ускоряется при повышении температуры, так как имеет энергию активации  $\approx 156$  кДж/моль. Особенно уменьшается скорость переалкилирования при постепенном дезактивировании катализатора. В результате в реакционной смеси накапливается значительное количество полиалкилбензолов. Во избежание этого приходится ограничивать подачу реагентов, и возможность интенсификации процесса лимитируется медленной реакцией переалкилирования.

На изменение активности катализатора влияет, кроме примесей в составе сырья, накопление некоторых побочных продуктов алкилирования, способных прочно связывать хлорид алюминия или образовывать стабильные  $\sigma$ -комплексы, с трудом отдающие свой протон молекуле олефина. Такими веществами при низкой температуре, когда переалкилирование протекает медленно, являются полиалкилбензолы, а при высокой температуре – полициклические ароматические соединения и смолы. В результате оптимальные значения производительности и расхода катализатора при получении изопропилбензола достигаются при

некоторой средней температуре ( $\approx 120-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), когда переалкилирование протекает уже при большой скорости, а концентрация полициклических соединений, дезактивирующих катализатор, еще мала.

С использованием разработанной модели было проведено исследование по влиянию снижения расхода катализаторного комплекса на выходы целевого (ИПБ) и побочных компонентов (ПАБ).

Оптимальным будет такой расход катализатора, который обеспечит, не только высокую скорость целевой реакции алкилирования бензола пропиленом, но и скорость реакции трансалкилирования ПАБ, которая вносит значительный вклад в образование ИПБ.

С помощью разработанного оптимизационного модуля был определен расход катализаторного комплекса, при котором увеличивается выход изопропилбензола (Рисунок 28), и уменьшается количество нежелательных компонентов – ПАБ.

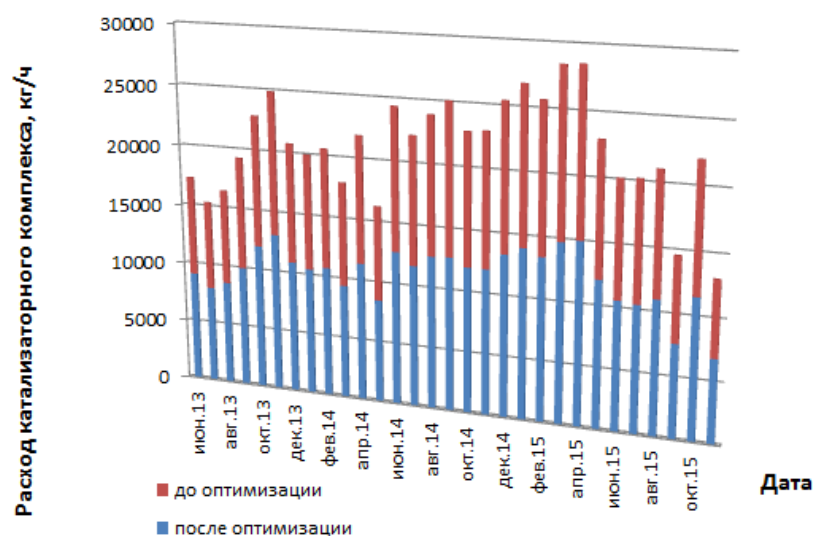


Рисунок 28 - Зависимость расхода катализаторного комплекса  
до и после оптимизации

Оптимизацией технологических параметров удалось добиться снижения расхода катализаторного комплекса на 10-15 % (1500 – 2000 кг/ч), что положительно сказалось на работе установки, а именно снизилось количество побочных компонентов реакции алкилирования – ПАБ.

Концентрация изопропилбензола в реакционной массе реактора алкилирования бензола пропиленом повысилась в среднем на 2-4 %, что в пересчете на производительность составляет 1000-1500 кг/ч (таблица 14) При этом выход полиалкилбензолов, снижающих селективность процесса, снизился (в среднем на 2-3 %). В пересчете на производительность снижение расхода ПАБ составило от 200 до 700 кг/ч (таблица 13).

Установлено, что для достижения высокой селективности процесса (концентрация ИПБ 99,90 % мас.) выход полиалкилбензолов (ПАБ) должен составлять 7–10 % от объема продуктовой смеси (не более 1500 кг/ч при выходе кумола 6000 кг/ч) для протеканий реакций трансалкилирования [121-122].

#### **4.1.3 Оптимизация работы реакторного блока алкилирования**

Для определения условий проведения процесса алкилирования, обеспечивающих поддержание требуемых значений концентраций этилбензола, н-пропилбензола и бутилбензолов, а также максимального значения концентрации изопропилбензола при переработке сырья различного состава применены методы многомерной оптимизации (см. раздел 2.6), учитывающие одновременно влияние всех технологических параметров на работу реактора алкилирования.

В данном случае схема оптимизации основывается на выборе из  $N$ -го числа параметров, находящегося в диапазоне  $a$ - $b$ , где  $b$  – является оптимальным параметром. Предложенный алгоритм находит такую комбинацию числа параметров  $N$ , при которой каждый из них максимально приближается к  $b$ , но не выходит за пределы диапазона  $a$ - $b$ .

В таблице 13 приведены интервалы варьирования технологических параметров работы реактора.

Таблица 13 - Интервалы варьирования независимых параметров

| Независимый параметр | Интервал варьирования | Шаг варьирования |
|----------------------|-----------------------|------------------|
| Т, К                 | 390-410               | 2                |
| Расход ОБФ*, кг/час  | 10 000 - 36 000       | 1000             |
| Расход ППФ, кг/час   | 1 500 – 3 500         | 500              |
| Расход КК, кг/час    | 6 500 – 15 000        | 500              |

\*расход возвратного бензола всегда равен - 5500 кг/ч

На модели были выполнены прогнозные расчеты при каждом наборе независимых параметров. Из набора различных вариантов расчета был определен режим, который удовлетворяет следующим критериям оптимальности:

- 1) максимальный выход ИПБ, не менее 30,00 % мас.;
- 2) минимальный выход НПБ, не более 0,05% мас.;
- 3) минимальный выход ЭБ, не более 0,02% мас.;
- 4) минимальный выход ББ, не более 0,05% мас.

Первый критерий отвечает за выход целевого продукта, следующие три – за качество продукта. Оптимальным будем считать тот технологический режим, при котором данные критерии будут выполняться.

Диалоговое окно модуля, реализующего процедуру оптимизации, приведено на рисунке 29. Программа рассчитывает и предлагает тот режим, при котором выполняются все заданные условия по содержанию ИПБ, ББ, НПБ и ЭБ.

Оптимизация

ППФ, кг/ч: 2000

ОБФ, кг/ч: 11000

Катализаторный комплекс, кг/ч: 8000

Возвратный бензол, кг/ч: 5500

Температура, К: 401

OK

Рисунок 29 - Диалоговое окно модуля оптимизации

Результаты расчета по модели при оптимальных параметрах [123] и сравнение оптимальных результатов с текущими представлено в таблицах 14-15.

Таблица 14 - Сравнение показателей процесса алкилирования при оптимальных и текущих технологических параметрах для ИПБ

| До оптимизации (текущие) |       |                       |            | После оптимизации (оптимальные) |       |                       |            | Δ ИПБ, % |
|--------------------------|-------|-----------------------|------------|---------------------------------|-------|-----------------------|------------|----------|
| Т, °С                    | Б:П   | ОСПС, ч <sup>-1</sup> | ИПБ % мас. | Т, °С                           | Б:П   | ОСПС, ч <sup>-1</sup> | ИПБ % мас. |          |
| 127                      | 4,038 | 3,671                 | 29,97      | 122                             | 2,888 | 3,944                 | 30,00      | 0,06     |
| 136                      | 5,000 | 5,021                 | 28,07      | 122                             | 5,400 | 3,815                 | 34,90      | 24,3     |
| 127                      | 3,889 | 2,987                 | 29,41      | 124                             | 2,888 | 3,276                 | 32,50      | 9,5      |
| 128                      | 4,240 | 2,987                 | 30,97      | 122                             | 2,888 | 3,706                 | 31,38      | 3,5      |
| 128                      | 4,038 | 2,987                 | 30,98      | 124                             | 2,888 | 4,245                 | 32,36      | 4,2      |
| 128                      | 4,200 | 3,609                 | 31,86      | 122                             | 2,275 | 3,531                 | 37,80      | 18,6     |
| 125                      | 4,773 | 3,233                 | 28,69      | 124                             | 3,150 | 3,505                 | 35,07      | 22       |
| 128                      | 4,565 | 2,828                 | 27,25      | 125                             | 1,925 | 4,679                 | 34,50      | 25,3     |

где Б:П - мольное соотношение бензол : пропилен, то есть отношение ОБШ к ППФ;  
ОСПС - объемная скорость подачи сырья .

Таблица 15 - Сравнение показателей процесса алкилирования при оптимальных и текущих технологических параметрах для ПАБ

| До оптимизации (текущие) |       |                       |            | После оптимизации (оптимальные) |       |                       |            | Δ ПАБ, % |
|--------------------------|-------|-----------------------|------------|---------------------------------|-------|-----------------------|------------|----------|
| Т, °С                    | Б:П   | ОСПС, ч <sup>-1</sup> | ПАБ % мас. | Т, °С                           | Б:П   | ОСПС, ч <sup>-1</sup> | ПАБ % мас. |          |
| 128                      | 4,038 | 3,671                 | 10,66      | 122                             | 2,888 | 3,944                 | 9,89       | 7,2      |
| 136                      | 5,000 | 5,021                 | 11,57      | 122                             | 5,400 | 3,815                 | 8,65       | 25,23    |
| 128                      | 3,889 | 2,987                 | 10,68      | 124                             | 2,888 | 3,276                 | 7,87       | 26,31    |
| 129                      | 4,240 | 2,987                 | 11,6       | 122                             | 2,888 | 3,706                 | 8,55       | 26,29    |
| 129                      | 4,038 | 2,987                 | 12,1       | 124                             | 2,888 | 4,245                 | 8,89       | 26,52    |
| 129                      | 4,200 | 3,609                 | 7,99       | 122                             | 2,275 | 3,531                 | 6,67       | 16,52    |
| 126                      | 4,773 | 3,233                 | 7,67       | 124                             | 3,150 | 3,505                 | 4,78       | 37,6     |
| 128                      | 4,565 | 2,828                 | 11,3       | 125                             | 1,925 | 4,679                 | 8,88       | 21,41    |

При проведении оптимизации было выявлено, что увеличение концентрации кумола в продуктовой смеси может достигать до 7,00-8,00 % мас. Значение концентрации кумола в продуктовой смеси 34,50 % мас. достигается при снижении температуры, мольного соотношения бензол : пропилен и увеличением объемной скорости подачи сырья.

Концентрация бутилбензола и этилбензола в продуктовом потоке при оптимальных технологических параметрах снижается незначительно, и также остается в пределах нормы (до 0,05 и до 0,02 % масс. соответственно).

Концентрация полиалкилбензолов при оптимальных технологических параметрах может быть снижена на 2,90 % мас., и составлять до 8,65 % масс. Снижение концентрации ПАБ влечет за собой не только увеличение концентрации целевого компонента – изопропилбензола, но и уменьшение скорости дезактивации хлоралюминиевого катализатора. Так как молекулы высокомолекулярных ПАБ большие по своим размерам они ведут к осмолению катализатора, что в итоге приводит к его дезактивации, то есть чем меньше полиаклибензолов будет образовываться, тем дольше катализатор будет сохранять свою селективность по целевому продукту.

#### **4.2 Оптимизация схемы направления и режимов работы блока ректификационного разделения продуктов**

По данным мониторинга цеха производства ИПБ ПАО «Омский каучук» за 2015 год товарный продукт содержит 99,70 % мас. целевого компонента. Это значение соответствует нормам для переработки ИПБ в альфа-метилстирол (а-МС).

Вместе с тем, существует востребованность в ИПБ как на отечественном, так зарубежных рынках как в самостоятельном продукте. При этом ИПБ должен соответствовать нормам ASTM (содержание целевого компонента не менее 99,90 % мас. (для реализации, к примеру, в странах Европы).

Для увеличения выхода с сохранением качества товарного продукта ИПБ совместно с цехом и лабораторией ПАО «Омский каучук» были рассмотрены различные варианты изменения технологической схемы блока ректификации. Одним из возможных вариантов увеличения концентрации ИПБ в товарном продукте является «переобвязка» колонн получения технического ИПБ (К-22/1 и К-22/2) (Рисунок 13). По регламентной схеме [74] колонны К-22/1 и К-22/2 блока ректификации работали параллельно. По предложенной схеме К-22/1 и К-22/2 будут работать последовательно.

Для прогнозирования показателей процесса разработана компьютерная модель технологической схемы процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе в среде HYSYS основываясь на данные мониторинга цеха за 2015 год.

#### **4.2.1 Разработка компьютерной модели блока ректификационного разделения продуктов процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе в среде HYSYS**

Программа HYSYS является надежным инструментом технологических расчетов массообменных процессов разделения. В основе всех технологических расчетов лежат известные методики, основанные на базовых законах химической термодинамики и фазового равновесия. «Встроенные» пакеты расчета свойств обеспечивают надежные результаты расчетов смесей углеводородов и неуглеводородных сред, применяемых в нефтехимической и химической промышленности [124].

С использованием регламентных данных по температуре, давлению, геометрическим характеристикам аппаратов и др., а также на основе результатов мониторинга работы установки производства ИПБ в среде HYSYS была разработана компьютерная модель технологической схемы блока разделения продуктов реактора алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом

катализаторе. В качестве исходных данных был взят состав ОБФ, приведенный в таблице 1. Для проведения дальнейших расчетов с использованием построенной модели, а именно для расчета показателей процесса при изменении схемы ректификации необходимо проверить было модель на адекватность. В таблице 16 приведены результаты сравнительного анализа расчетных и экспериментальных данных.

Таблица 16 - Сравнение расчетных и данных мониторинга (за 2015 год)  
по выходу товарного ИПБ

| Наименование компонента | Содержание компонентов, % мас. |                   | $\Delta$ , % |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------|
|                         | Расчетные                      | экспериментальные |              |
| изопропилбензол         | 99,83                          | 99,84             | 0,01         |
| этилбензол              | 0,033                          | 0,030             | 10,0         |
| н-пропилбензол          | 0,084                          | 0,080             | 4,0          |
| бутилбензолы            | 0,053                          | 0,050             | 6,0          |
| полиалкилбензолы        | -                              | -                 | -            |

Погрешность расчетов концентраций основных компонентов с применением математической модели не превышает 10 %, что позволяет сделать вывод о том, что модель адекватна и пригодна для использования в технологических расчетах, например для моделирования работы аппаратов при изменении технологической схемы блока разделения.

#### 4.2.2 Изменение схемы направления потоков блока ректификации производства ИПБ

Целью изменения схемы направления потоков блока ректификации производства ИПБ является получение товарного ИПБ с содержанием целевого компонента не менее 99,94 % мас. (по требованию заказчиков), при этом содержание примесей в продукте не должно превышать значений, отвечающих высшему сорту ИПБ, что соответствует требованиям ASTM. (Таблица 17).

Таблица 17. Сравнительная характеристика товарного ИПБ с требованиями к высшему сорту по ТУ 38.402-62-140-92

| Наименование показателей качества                    | Норма по ТУ | Товарный ИПБ |
|------------------------------------------------------|-------------|--------------|
| Плотность при 20°, г/см <sup>3</sup>                 | 0,861-862   | 0,862        |
| Массовая доля изопропилбензола, % мас. не менее      | 99,90       | 99,95        |
| Массовая доля органических примесей, % мас. не более |             |              |
| - этилбензола                                        | 0,05        | 0,03         |
| - н-пропилбензола                                    | 0,05        | 0,02         |
| - бутилбензолов и высших углеводородов               | 0,02        | -            |
| - неароматических соединений                         | -           | -            |

Следующим этапом работы является применение компьютерной модели для расчета показателей процесса при изменении последовательности колонн в блоке ректификации производства ИПБ, а именно изменение расположения колонны К-22/2 (Рисунок 32). В данном случае схемой предусматривается подача куба бензольной колонны (К-12) последовательно через две колонны технического ИПБ, далее в качестве питания колонны получения товарного ИПБ (К-42). При этом дистиллят К-22/2, смешиваясь с дистиллятом К-42, направляется в качестве питания этилбензольной колонны (К-62). Таким образом, благодаря изменению подачи дистиллята К-22/1 уменьшаются общая нагрузка на К-42 и нагрузка по количеству легких углеводородов (этилбензола). В таблице 18 приведены технологические параметры работы колонн блока ректификации производства ИПБ. При расчете ректификационных колонн варьировались следующие параметры: тарелка ввода питания в колонну, температуры на верхней и нижней тарелках, давления верха и куба колонн, расходы дистиллята и кубового продукта. КПД тарелок в колоннах принято минимальным для большего соответствия модели реальным данным (Таблица 19).

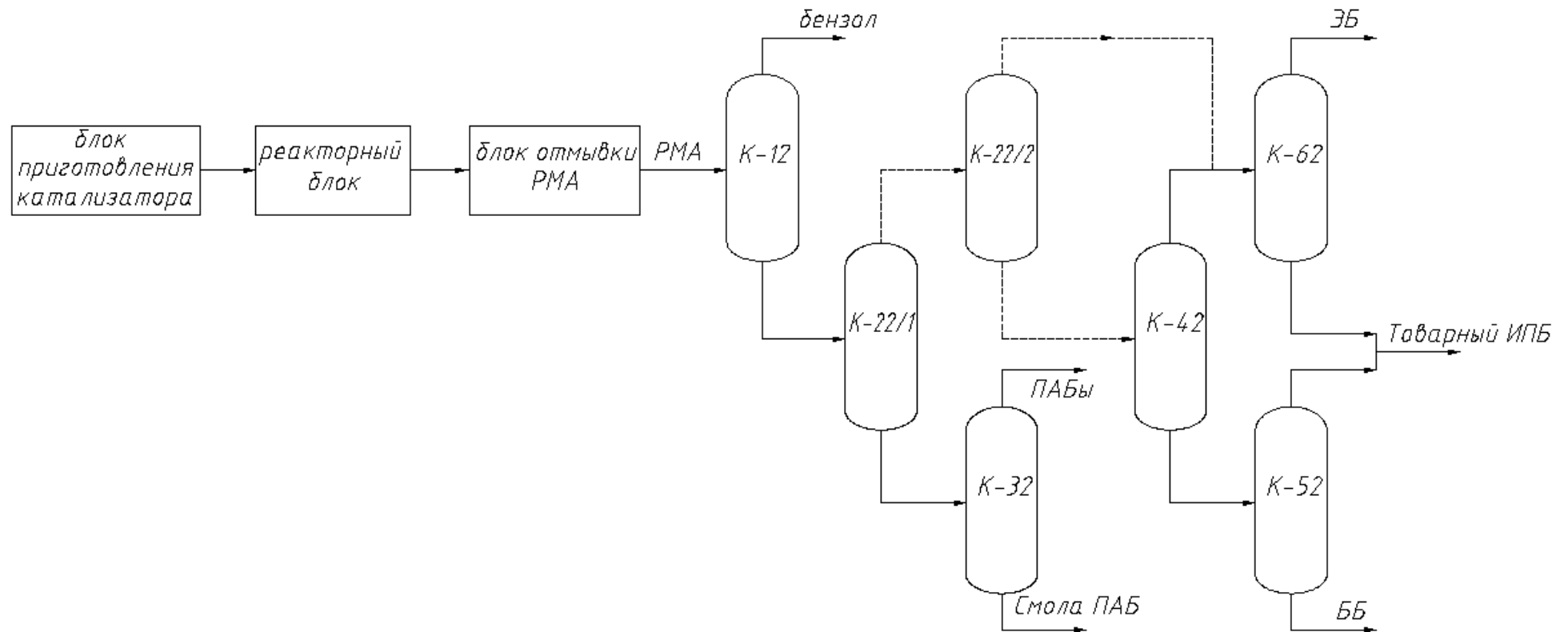


Рисунок 30 - Упрощенная технологическая схема производства ИПБ на хлоралюминиевом катализаторе.

где РМА – реакционная масса алкилирования, ЭБ – этилбензол, ПАБы – полиалкилбензолы, ББ – бутилбензолы, Товарный ИПБ – товарный изопропилбензол; - - - - - внесенные изменения направления потоков

Таблица 18. Рекомендуемые технологические параметры работы колонн схемы ректификации производства ИПБ

| Технологический параметр                         | Позиции колонн |                         |        |       |                         |       |
|--------------------------------------------------|----------------|-------------------------|--------|-------|-------------------------|-------|
|                                                  | К-12           | К-22/1                  | К-22/2 | К-42  | К-52                    | К-62  |
| КПД тарелок (или насадки), %                     | 60             | 55                      | 55     | 55    | 55                      | 55    |
| Питание                                          |                |                         |        |       |                         |       |
| Тарелка ввода питания                            | 24             | 24                      | 24     | 36    | 44                      | 20    |
| Расход на питание, кг/ч                          | 37050          | 14070                   | 10550  | 10180 | 8450                    | 2098  |
| Температура на входе в колонну, °С               | 125            | 110,6                   | 125    | 90    | 151,2                   | 100   |
| Давление на входе в колонну, кгс/см <sup>2</sup> | 1,796          | 2,550                   | 1,136  | 2,076 | 2,078                   | 1,95  |
| Дистиллят                                        |                |                         |        |       |                         |       |
| Расход флегмы, кг/ч                              | 11100          | 73800                   | 11400  | 93800 | 38300                   | 50400 |
| Отбор дистиллята, кг/ч                           | 22980          | 10550                   | 372,6  | 1725  | 6000                    | 257,3 |
| Температура верха колонны, °С                    | 82,2           | 88,6                    | 152    | 155   | 108,2                   | 150   |
| Давление верха колонны, кгс/см <sup>2</sup>      | 0,1            | 0,136<br>(100 мм рт ст) | 0,05   | 0,05  | 0,272<br>(200 мм рт ст) | 0,1   |
| Куб                                              |                |                         |        |       |                         |       |
| Отбор куба, кг/ч                                 | 14070          | 3517                    | 10180  | 8450  | 2450                    | 1840  |
| Температура куба колоны, °С                      | 176,0          | 184,6                   | 162    | 162   | 130,3                   | 163   |
| Давление куба колонны, кгс/см <sup>2</sup>       | 0,650          | 0,272<br>(200 мм рт ст) | 0,28   | 0,28  | 0,544<br>(200 мм рт ст) | 0,31  |

Таблица 19. Составы потоков схемы ректификации производства ИПБ

| Наименование компонента, % мас. | РМА   | Верх К-12 | Куб К-12 | Верх К-22/1 | Куб К-22/1 | Верх К-22/2 | Куб К-22/2 | Верх К-42 | Куб К-42 | Верх К-52 | Куб К-52 | Верх К-62 | Куб К-62 | Товарный ИПБ |
|---------------------------------|-------|-----------|----------|-------------|------------|-------------|------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|--------------|
| Бензол                          | 61,83 | 99,67     | 0,01     | 0,01        | -          | 0,39        | -          | -         | -        | -         | -        | 0,57      | -        | -            |
| ИПБ                             | 28,04 | 0,09      | 73,69    | 98,26       | -          | 84,26       | 98,77      | 94,72     | 99,64    | 99,97     | 98,86    | 42,56     | 99,89    | 99,95        |
| Толуол                          | 0,01  | 0,01      | 0,08     | 0,01        | -          | 0,32        | -          | -         | -        | -         | -        | 0,46      | -        | -            |
| ЭБ                              | 0,44  | 0,07      | 1,04     | 1,40        | -          | 15,02       | 0,90       | 5,27      | 0,01     | 0,01      | -        | 56,41     | 0,1      | 0,03         |
| НПБ                             | 0,06  | -         | 0,16     | 0,21        | -          | 0,01        | 0,22       | 0,01      | 0,26     | 0,02      | 0,82     | -         | 0,01     | 0,02         |
| Н-ББ                            | 0,02  | -         | 0,05     | 0,03        | 0,13       | -           | 0,03       | -         | -        | -         | -        | -         | -        | -            |
| Втор-ББ                         | 0,01  | -         | 0,06     | 0,05        | -          | -           | 0,05       | -         | 0,05     | -         | 0,16     | -         | -        | -            |
| Трет-ББ                         | 0,01  | -         | 0,03     | 0,04        | -          | -           | 0,04       | -         | 0,04     | -         | 0,15     | -         | -        | -            |
| ПАБ                             | 9,48  | -         | 24,97    | -           | 99,87      | -           | -          | -         | -        | -         | -        | -         | -        | -            |
| Пропан                          | 0,10  | 0,16      | -        | -           | -          | -           | -          | -         | -        | -         | -        | -         | -        | -            |

В таблице 19 приведены составы потоков, полученные в результате проведения расчетов. В сравнении с регламентной схемой изменение схемы и технологического режима блока ректификации приводит и к изменению составов технологических потоков, не только конечных, образующих товарный ИПБ, но и промежуточных. К примеру, при изменении технологического режима в колонне К-22/1 с кубовым продуктом частично отделяется тяжелый н-бутилбензол, что положительно влияет на отделение тяжелых бутилбензолов в К-52.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что изменение технологической схемы блока ректификации производства ИПБ является эффективным, т.к. при реализации предложенных технических решений удалось добиться качества товарного ИПБ, отвечающего высшему сорту по ТУ 38.402-62-140-92 [125] и требованиям потребителя, в количестве 8 т/ч.

Вместе с тем, достижение высокого качества товарного продукта невозможно при большом содержании нежелательных компонентов в РМА, таких как НПБ. В силу близости температур кипения ИПБ и НПБ, трудно разделить их на стадии ректификации, поэтому необходимо провести оптимизацию режима работы реактора алкилирования, обеспечивающего минимальный выход побочных компонентов.

Поэтому на следующем этапе выполнено внедрение математической модели реактора алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе в компьютерную модель установки производства ИПБ HYSYS.

#### **4.2.3 Внедрение математической модели реактора алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе в компьютерную модель установки производства ИПБ HYSYS**

Разработанная математическая модель процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе позволяет оценивать состав реакционной массы реактора алкилирования, при различных технологических режимах и составах сырья.

Среда моделирования HYSYS является программой открытого типа, позволяющей «встраивать» в себя любые программные модули.

Разработка математической модели реакторного процесса в среде HYSYS осложнена необходимостью задания значений констант скоростей множества протекающих химических реакций, определить которые возможно лишь экспериментальным путем.

Другим направлением моделирования процессов химической технологии является последовательное выполнение ряда этапов. На первом этапе построения математической модели обосновывается уровень формализации механизма превращений углеводородов. С одной стороны, учет в модели детального механизма позволяет решать задачи расчета конкретных аппаратов, прогнозирования работы установки на длительный период, с другой – приводит к сложности математического описания, затрудняет практическое применение вследствие неточности определения параметров модели, эти трудности могут быть решены сокращением размерности математического описания, но без потери чувствительности к составу сырья.

Попытки упростить математическое описание сложных смесей путем агрегирования компонентов приводят к потере информации, снижают эффективность компьютерного прогнозирования. Такие модели не инвариантны к составу сырья и не могут прогнозировать физико-химические и технологические закономерности протекания реакций в промышленных условиях.

Таким образом, основная трудность компьютерного прогнозирования промышленных процессов и производств заключается в обосновании необходимого уровня формализации механизма при моделировании и описании кинетики сложных углеводородных смесей с учетом специфики применяемых катализаторов.

Одним из важнейших этапов при построении математической модели каталитического процесса является определение кинетических параметров катализаторов (констант скоростей, предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса и энергий активаций). Развитие методов математического

моделирования в практике кинетического и технологического анализа процессов обеспечивает возможность оценки кинетических параметров различных контактов методом решения обратной кинетической задачи. Определенные таким образом параметры всех рассматриваемых реакций, протекающих в процессе алкилирования, позволяет использовать разработанную математическую модель применительно к различным промышленным условиям и определяет ее прогнозирующую способность.

При переходе к следующему этапу моделирования – построению модели контактного аппарата необходимо учитывать конструкционные и гидродинамические факторы, обуславливающие выбор модели реактора, а также учет возможных диффузионных осложнений при протекании химических реакций в нем.

Дальнейшее уточнение математической модели возможно путем апробации ее на реальных промышленных объектах применительно к различным производственным условиям, проведением постоянных расчетов текущих показателей процесса и сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными.

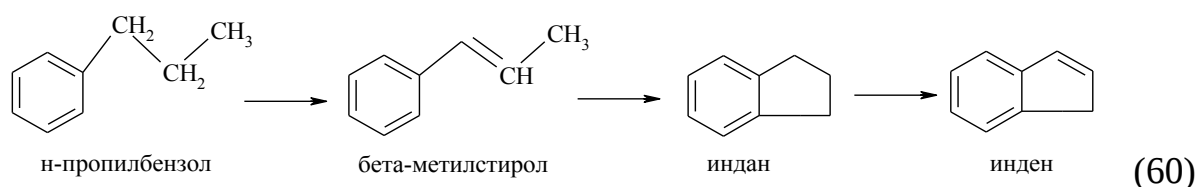
В данном случае для проведения оптимизационных расчетов показателей производства ИПБ, зависящих как от эффективности работы каталитического реактора изотермического типа, так и от эффективности работы ректификационных колонн блока разделения, программно-реализованная математическая модель реакторного процесса была внедрена в среду HYSYS и интегрирована с компьютерной моделью схемы получения изопропилбензола на хлоралюминиевом катализаторе. Таким образом, выходные параметры математической модели реактора алкилирования стали входными параметрами компьютерной модели блока ректификации схемы получения ИПБ.

Таким образом, комбинированная математическая модель процесса получения ИПБ, интегрированная с модулем HYSYS, обеспечила расчет показателей работы реактора алкилирования совместно с измененным блоком разделения продуктов и определение таких режимов работы аппаратов, которые

обеспечат наименьший выход побочных компонентов, отвечающее высшему сорту ИПБ.

ИПБ служит сырьем для производства не только фенола и ацетона, но и а-метилстирола (а-МС), который в свою очередь служит сырьем для получения альфаметилстирольного каучука. В цехе производства а-МС ПАО «Омский каучук», в товарном продукте в начале 2000-х годов был обнаружен так называемый X-компонент, не отделяемый на стадии ректификации и приводящий к снижению качества а-МС.

В лаборатории ПАО «Омский каучук» были проведены исследования по определению состава X-компонента и установлению причин его образования. В 2014 году методом масс-спектрометрии было определено, что в составе продуктовой смеси реактора дегидрирования ИПБ содержатся такие соединения, как индан и инден, предположительно и являющиеся X-компонентами, образование которых, по всей видимости, связано, с протеканием реакции дегидрирования н-пропилбензола (НПБ), через стадию образования неустойчивого соединения – бета-метилстирола:



Таким образом, причиной образования X-компонента является НПБ, который поступает на производство а-МС вместе с сырьем – ИПБ, его содержание колеблется в пределах от 0,1 до 0,2% мас. при допустимых пределах, не превышающих 0,05% мас.

Добиться уменьшения содержания НПБ возможно только путем изменения технологического режима работы реакторного блока алкилирования. Проведение численного эксперимента с применением математической модели при варьировании температуры и соотношения бензол : пропилен (Рисунок 31), позволило добиться минимального значения содержания НПБ (0,08% мас.) при минимальном соотношении, равном 2,5:1 и температуре в реакторе 115°C.

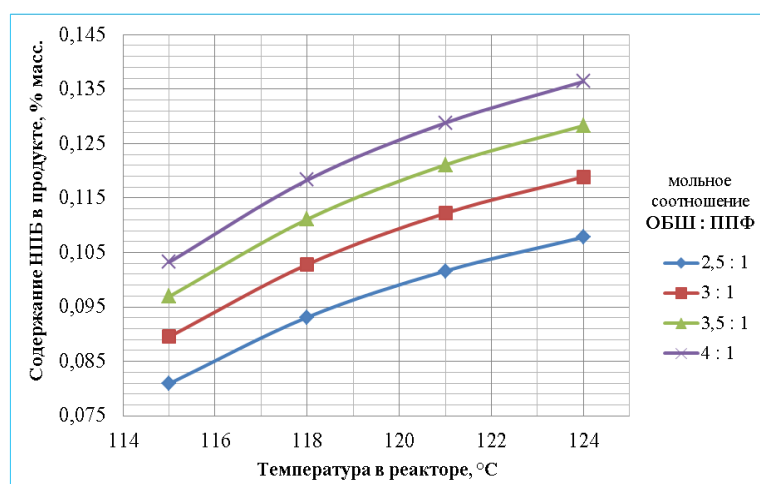


Рисунок 31 – Зависимость содержания НПБ от температуры и мольного соотношения реагентов

Далее при постоянном соотношении бензол : пропилен, равном 2,5:1, были проведены исследования по влиянию температуры и объемной скорости подачи сырья на концентрацию НПБ в продуктовой смеси реактора алкилирования (Рисунок 32). Минимальное содержание н-пропилбензола (0,05 % мас.) для данного состава сырья достигается при высокой ОСПС (4 ч<sup>-1</sup>) и низкой температуре (114–115°C), и минимальном мольном соотношении бензол : пропилен, равном 2,5:1 [126-127].

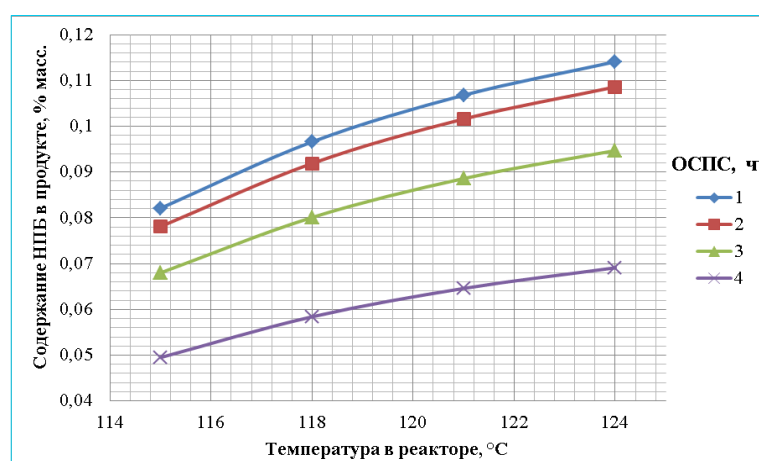


Рисунок 32 – Зависимость содержания НПБ от температуры и объемной скорости подачи сырья в реактор

Таким образом, оптимальный режим реактора алкилирования соответствует следующим значениям технологических параметров: при температуре 114 °С и мольном соотношении бензол : пропилен 2,5 : 1 был получен состав РМА, после системы ректификации был получен товарный ИПБ в количестве 11 т/ч, составом приведенным в таблице 20.

Таблица 20. Составы потоков процесса получения товарного ИПБ

| Наименование компонента, % мас. | РМА   | Товарный ИПБ |
|---------------------------------|-------|--------------|
| гексан                          | -     | -            |
| бензол                          | 40,27 | -            |
| изопропилбензол                 | 34,74 | 99,94        |
| толуол                          | 0,01  | -            |
| этилбензол                      | 1,63  | 0,03         |
| н-пропилбензол                  | 0,01  | 0,02         |
| бутилбензолы                    | 0,02  | 0,01         |
| полиалкилбензолы                | 23,32 | -            |
| пропан                          | 0,01  | -            |

Проведенные расчеты показали, что на установке получения ИПБ при соблюдении достигнутых значений параметров технологического режима работы реактора и ректификационных колонн можно получать товарный ИПБ с содержанием целевого компонента 99,94 % в количестве 11 т/ч, при этом количество примесей не будет превышать значений требуемых по высшему сорту продукта.

#### Выводы по главе 4

1. На изменение активности катализатора влияет, кроме примесей в составе сырья, накопление некоторых побочных продуктов алкилирования: при низкой температуре - полиалкилбензолов, а при высокой температуре – полициклических ароматических соединений и смолы. Таким образом, оптимальное значение расхода катализатора достигается при некоторой средней температуре в реакторе алкилирования на уровне ( $\approx$  120-130 °С), то есть когда достигается высокая

скорость реакции переалкилирования, а концентрация полициклических соединений, дезактивирующих катализатор, еще мала.

2. Концентрация кумола в продуктовой смеси может достигать 34,50 % масс. при снижении температуры с 128-132 °С до 114-115 °С, мольного соотношения бензол : пропилен с 7 : 1 до 2,5 : 1 и увеличении объемной скорости подачи сырья с 2,5 – 3 ч<sup>-1</sup> до 4 ч<sup>-1</sup>. При таком рекомендуемом режиме достигается минимальная концентрация полиалкилбензолов (8,65 % мас.).

3. Увеличение концентрации ИПБ в товарном продукте до 99,90 % мас. достигается при осуществлении последовательности разделения в ректификационных колоннах К-22/1 и К-22/2 за счет перераспределения нагрузки по легким и тяжелым углеводородам (этилбензолу и н-бутилбензолу соответственно). На К-42 приходит ИПБ с высоким содержанием целевого компонента и низким содержанием примесей (по регламенту выполняет роль К-52), а на К-52 происходит доочистка от примесей и концентрация целевого компонента. По регламентной схеме на колонну получения технического ИПБ приходилось 100 % мас. этилбензола и бутилбензола, то при изменении схемы ректификации приходится 16,8 % мас. этилбензола и 50, 2 % н-бутилбензола от общей нагрузки по РМА.

4. Разработанная в среде HYSYS компьютерная модель технологической схемы производства ИПБ адекватно описывает процессы теплообмена, ректификации и т.д., протекающие в последовательно соединенных аппаратах с погрешностью, не превышающей 10 %.

5. Интегрирование программно-реализованной математической модели реактора алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе с компьютерной моделью схемы получения ИПБ в среде моделирования HYSYS обеспечило расчет технологических режимов работы аппаратов процесса получения ИПБ, необходимых для получения товарного ИПБ высокого качества (99,94 % мас.) без потери выхода. Внедрение программы позволило улучшить качество выпускаемого изопропилбензола. Так, для предоставленного состава сырья минимальная концентрация н-пропилбензола в продуктовой смеси (0,05 %

мас.) достигается при высоких значениях объемной скорости подачи сырья ( $4 \text{ ч}^{-1}$ ) и низкой температуре ( $114\text{--}115^\circ\text{C}$ ), а также минимально возможном мольном соотношении бензол : пропилен, равном 2,5:1

### Основные выводы:

1. Предложенный уровень детализации схемы превращений углеводородов, включающей 19 реакций, наряду с реакциями образования изопропилбензола и полиалкилбензолов, реакции трансалкилирования, димеризации, образования побочных алкилароматических соединений, обеспечивает универсальность и адекватность кинетического описания протекающих реакций и позволяет сохранить чувствительность математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлоралюминиевого катализатора относительно состава углеводородного сырья и информативность относительно продуктов.
2. Результаты термодинамического анализа подтверждают, что все реакции, протекающие в реакторе алкилирования бензола пропиленом, обратимые, исключением являются реакции образования триизопропилбензола ( $\Delta G = 112,37$  кДж/моль), переалкилирования триизопропилбензола в изопропилбензол и диизопропилбензол ( $\Delta G = -117,34$  кДж/моль), образования толуола и ксилола ( $\Delta G = -174,02$  кДж/моль), а также алкилирования бензола этиленом с образованием двух молекул толуола ( $\Delta G = -172,82$  кДж/моль).
3. Разработанная математическая модель процесса алкилирования бензола пропиленом в промышленном реакторе процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом позволяет количественно оценить скорости превращения углеводородов в широком интервале изменения температуры в реакторе от 110 до 137 °С, объемной скорости подачи сырья от 2,0 до 4,0 ч<sup>-1</sup>, а также состава сырья (мольного соотношения бензол : пропилен от 2,5 : 1,0 до 7,0 : 1,0. Константы скоростей реакций образования изопропилбензола и полиалкилбензолов, а также трансалкилирования полиалкилбензолов, лежат в пределах  $(1,09 - 3,54) \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>3</sup>·с из чего следует, что скорости целевых реакций данного процесса на несколько порядков выше скоростей побочных реакций, характеризующихся значениями констант скоростей от  $2,09 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>3</sup>·с до  $1,65 \cdot 10^{-10}$  моль/м<sup>3</sup>·с.
4. Концентрация изопропилбензола в продуктовой смеси достигает 34,50 % мас. вместо 27,00-30,00 % мас. при снижении температуры с 128–132 °С до 114–

115 °С, мольного соотношения бензол : пропилен с 7,0 : 1,0 до 2,5 : 1,0 и увеличении объемной скорости подачи сырья с 2,5 – 3,0 ч<sup>-1</sup> до 4,0 ч<sup>-1</sup>. При таком рекомендуемом режиме достигается минимальная концентрация полиалкилбензолов (8,70% мас.).

5. Предложенный вариант изменения последовательности разделения в блоке ректификации продуктов процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом, заключающийся в отделении изопропилбензола с высоким содержанием целевого компонента и низким содержанием примесей в колонне получения технического ИПБ и доочистке от примесей в колонне получения товарного ИПБ обеспечивает увеличение концентрации изопропилбензола в товарном продукте до 99,94 % мас. за счет перераспределения расхода легких и тяжелых углеводородов в колонны ректификации: при уменьшении расхода этилбензола с 600 до 100 кг/ч и уменьшении расхода н-бутилбензола с 4,00 до 0,02 кг/ч.

6. Внедрение рекомендаций по изменению параметров технологического режима работы аппаратов и направления потоков в блоке ректификационного разделения позволяет увеличить производительность установки получения ИПБ до 11 т/ч с сохранением качества товарного продукта, соответствующего требованиям, предъявляемым к ИПБ высшего сорта.

### Список литературы:

1. Booming Petrochemical Industry Assures Cumene Sales to Grow by 4%. [Электронный ресурс] / Process Worldwide; ред. Доминик Стефан. URL: [http://www.process-worldwide.com/management/markets\\_industries/articles/393591/](http://www.process-worldwide.com/management/markets_industries/articles/393591/), свободный. – Загл. с экрана. – Яз. англ. Дата обращения: 02.06.2013 г.
2. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть 1 / под общ.ред. Поконовой Ю.В.; Стархова В.И. – С.Пб.: АНО НПО «Мир и семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.
3. Закошанский В.М. Альтернативные технологии получения фенола / В.М. Закошанский // Российский химический журнал. – 2008. – Т. III. – № 4. – С. 53-71
4. Е.А. Ананьева, Е.В. Егорова, Л.В. Ларин. Современное состояние и перспективы развития процессов получения фенола. I. Обзор рынка и современное состояние процессов получения фенола / «Вестник МИТХТ», 2007. Т 2, №2 – С.27-43.
5. Manfred Weber, Markus Weber, Michael Kleine-Boymann "Phenol" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2004, Wiley-VCH.
6. Рамазанов, К.Р. Доминирующие технологии получения фенола и ацетона сов-местно, метакриловых на основе ацетона и алкил(мет)акриловых мономеров, поли-алкил(мет)акрилатов, переработки отходов их производства / К.Р. Рамазанов, В.П. Севастьянов; Энгельс. технол. ин-т (филиал) Сарат. гос. техн. ун-та имени Гагарина Ю.А. – Энгельс, 2014. – 230 с.: 10 ил. – Библиогр.: 630 назв. – Рус. – Деп. в ВИНТИ. 27.01.2014. – №3 6-В-2014.
7. Hock, H. Autoxidation of Hydrocarbons Peroxides of benzene derivatives / H. Hock, S. Lang // Ber. – 1944. - Vol.77, № 3. - P. 257-264.
8. Закошанский, В.М. Кумольный процесс получения фенола-ацетона / В.М. Закошанский // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47, № 4. – С. 301-313.

9. Сайт Производство ацетона: получение, применение, рынок по данным АКПР (Академия конъюнктуры промышленных рынков [электронный ресурс]. Режимдоступа: [http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n\\_id=4886](http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4886)).
10. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия. 1988. – 592 с.
11. Паушкин Я. М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза. – М.: 1973. – 448 с.
12. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза. – М.: Химия, 1968. – 423 с.
13. Способ алкилирования бензола и алкилатор для его осуществления: патент Рос. Федерация № 2294320; заявл. 11.04.2005; опубл. 27.02.2007, Бюл № – 7 с.
14. High conversion and selectivity; p-xylene from toluene and methanol: патент США №6642426, заявл. 05.10.1998, опубл. 04.11.02, Бюл № – 10 с.
15. Apparatus for alkylation using solid catalyst particles in a transport reactor: патент США №6814943, заявл. 19.11.2002, опубл. 09.11.2004. Бюл № – 12 с.
16. M. Han. Intrinsic Kinetics of the Alkylation of Benzene with Propylene over  $\beta$  Zeolite Catalyst // Kinetics and Catalysis – 2000. №4. – С 588–593
17. Alkylation reactor design with effluent recycle and impure benzene regeneration: патент США №7652181, заявл. 02.05.2006, опубл. 26.01. 2010 Бюл № – 14 с.
18. Vogel, A.I., Tatchell, A.R., Furnis, B.S., Hannaford, A.J. and P.W.G. Smith. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th Edition. Prentice Hall, 1996.
19. Герзелиев, И.М. Синтез этилбензола и трансалкилирование бензола диэтилбензолами на цеолитных катализаторах / И.М. Герзелиев, С.Н. Хаджиев, И.Е. Сахарова // Нефтехимия. – 2011. – Т.51, № 1. – С. 40-49.
20. Способ получения этилбензола: патент Рос. Федерация № 2267476; заявл. 20.09.04; опубл. 10.01.06, Бюл. № – 5 с.
21. Справочник нефтехимика. Том 2 / под ред. С.К.Огородникова. – Л: Химия, 1978. С.100-103.
22. Способ получения изопропилбензола: патент Рос. Федерация № 247717; заявл. 21.10.11; опубл. 20.03.11, Бюл № – 8 с.

23. Способ получения моноалкилбензолов: патент Рос.Федерация № 2127240 ,заявл. 12.03.97, опубл. 10.03.1999. Бюл№ – 10 с.
24. Способ получения алкилбензола: патент Рос.Федерация № 2298541; заявл. 24.0.04; опубл. 10.05.07, Бюл № – 8 с.
25. Способ получения алкилбензола отгонкой этана: патент Рос. Федерация № 2320629; заявл. 08.06.04; опубл. 10.06.08, Бюл № – 8 с.
26. Способ получения алкилароматических соединений: патент Рос. Федерация № 2322430; заявл. 25, .02.04; опубл. 20.04.08, Бюл № – 7 с.
27. Пат. США. Процесс алкилирования: патент США № 8071829 В2; заявл. 20.02.09; опубл. 26.08.10, Бюл. – 16 с.
28. Производство кумола с высокой селективностью: патент США № 20110245558 А1; заявл. 31.03. 01. опубл. 6.10. 11, Бюл. № – 14 с.
29. CUMENE // Сайт компании Lummus Global [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.Lummus.cbi.com](http://www.Lummus.cbi.com).
30. Pat. US 5086193, IPC C 07C 264. Aromatic alkylation process; assign. Chemical Research and Licensing Company, [ABB Lummus Crest Inc.](#); filed Nov.9, 1990; publ. Feb. 4, 1992.
31. Pat. US 5894076, IPC C07C 266, 502 ,7163; C10G 4500. Process for alkylation of benzene; assign.Catalytic Distillation Technologies Company; filed May 12,1997; publ. Apr. 13,1999.
32. Pat. US 7524467, IPC B01J 8/04; C07C 2/00, 2/64. Process for the production of alkylbenzene; assign. Lummus Technology Inc. and Bloomfield NJ (US) Company; filed Jun 8, 2006; publ. Apr. 28, 2009.
33. Pat. US 4307254, IPC C 07C 41/05. Catalytic Distillation process; assign. Chemical Research and Licensing Company; filed Feb. 21, 1979; publ. Dec. 22, 1981.
34. Pat. US 5055627, IPC C 07C 2/68. Process for the preparation of cumene; assign. Chemical Research and Licensing Company; filed Sep. 11, 1979; publ. Oct. 8, 1991.
35. Pat. US 5866736, IPC C07C 266. Process for the production of alkyl benzene; assign. [Catalytic Distillation Technologies](#) Company; filed Oct. 14, 1997; publ. Feb. 2, 1999.

36. Pat. US 6002058, IPC B01D 3/00; C10G 29/20, 29/00, 65/04 ,65/00, 69/00, 49/00, 045/00, 001/00; C07C 002/64, 001/00, 005/03. Process for the alkylation of benzene; assign. Catalytic Distillation Technologies Company; filed May 12, 1997; publ. Dec. 14, 1999.
37. Pat. US 7074978, IPC C07C 2/66. Process for the production of alkylbenzene; assign. [ABB Lummus Crest Inc.](#) Company; filed Feb. 25, 2003; publ. Jul 11, 2006
38. Pat. US 7524467, IPC B01J 8/04; C07C 2/00, 2/64. Process for the production of alkylbenzene; assign. Lummus Technology Inc. and Bloomfield NJ (US) Company; filed Jun 8, 2006; publ. Apr. 28, 2009.
39. Серафимов, Л.А. Реакционно-массообменные процессы: проблемы и перспективы / Л.А. Серафимов [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 1993. – Т.27, №1. – С. 4-13.
40. Серафимов, Л.А. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы / Л.А. Серафимов [и др.]. – М.: Химия, 1993. – 412 с.
41. Q-MAX™ PROCESS FOR CUMENE PRODUCTION // Сайт компании UOP [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.accessengineeringlibrary.com](http://www.accessengineeringlibrary.com).
42. Pat. US 4857666, IPC C 07C 100, 268, 522. Alkylation / transalkylation process; assign. UOP Company; filed Sep.21,1988; publ. Aug.15,1989.
43. Pat. US 4587370, IPC C 07C 15/02, 15/00, 02/66, 02/00, 07/00, 07/04, 02/64. Aromatic hydrocarbon alkylation process product recovery method; assign. UOP Company; filed Jun 5, 1985; publ. May 6, 1986.
44. Хаджиев, С.Н. Сернокислотное алкилирование: справочник нефтепереработчика / С.Н. Хаджиев; под ред. Г.А. Ластовкина [и др.] – Л.: Химия, 1986. – С.167-171.
45. Миначев, Х.М. Разработка отечественного процесса производства этилбензола на цеолитных катализаторах / Х.М. Миначев [и др.] // Применение цеолитов в катализе: тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. – М., 1989. – С.237-238.
46. Selvin, R. Catalytic decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone / R. Selvin [et al.] // Applied Catalysis A: General 219. – 2001. – P. 125–129.

47. Герзелиев, И.М. Синтез этилбензола на цеолитных катализаторах/ И.М. Герзелиев [и др.] // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49, № 1. - С. 62-68.
48. Фам Т.Х. Моделирование и оптимизация совмещенных реакционно-ректификационных процессов (на примере синтеза кумола): Автореф. дис. к-та техн. наук. – М., 1997. – 18 с.
49. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок. Справочник. – СПб: Химиздат, 2000. – 544 с.
50. Нгуен Б.Т. Моделирование и оптимизация совмещенных процессов ректификации с каталитической реакцией (на примере получении кумола): автореф. дис. к-та техн. наук. – М., 1993. – 16 с.
51. Ramazanov, K.R. Increase of efficiency of cumol process of receiving phenol and acetone / K.R. Ramazanov // European Science and Technology: materials of the IV International research and practice conference. Munich. – 2013. – Vol. II. – P. 775-786.
52. Royston M. Roberts, Alí Alí Khalaf. Friedel-Crafts alkylation chemistry: a century of discovery // Studies in Organic Chemistry. M. Dekker. – 1984. - Vol. 10. – P. 790.
53. Promotors for controlling acidity and pore size of zeolite catalysts for use in alkylation: патент США № 0255397 A1, заявл. 24.06.2008; опубл. 16.10.2008, Бюл № – 9 с.
54. M. Han. Study on the alkylation of benzene with propylene over H $\beta$  zeolite // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2003. – P 175–184.
55. J. Fu. Study on alkylation of benzene with propylene over MCM-22 zeolite catalyst by in situ IR // Catalysis Communications– 2005. – №6. – P 770–776.
56. Катализатор для алкилирования бензола пропиленом и способ его приготовления: патент Рос. Федерация № 2097129; заявл. 28.01.95; опубл. 27.11.97, Бюл. № – 2 с.
57. Катализатор для процесса синтеза изопропилбензола (кумола) и способ его приготовления: патент Рос. Федерация № 95110647; заявл 28.06.95; опубл. 10.04.97, Бюл. № – 2 с.
58. Алкилирование ароматических углеводородов: патент США № 3641177 A1; заявл. 29.11.92; опубл. 08.02.99, Бюл. № – 3с.

59. Пат. 2442748 RU, МПК С 01F 7/58 (2006.01). Способ получения полиоксихлоридов алюминия / Рамазанов К.Р. (RU). – №2010131419; заявл. 26.07.2010; опубл. 20.02.2012.
60. Рамазанов, К.Р. Совершенствование кумольной технологии синтеза поликонденсационных мономеров / К.Р. Рамазанов // Химическая технология. – 2014. – №7. – С. 406-413.
61. Алкилирование ароматических соединений, цеолитные катализаторные катализаторы и процессы для его осуществления: патент США № 6977319 В2; заявл. 12.03.04; опубл. 20.12.05, Бюл. № – 12 с.
62. Способ получения алкилбензолов на твердокислотном катализаторе: патент Рос. Федерация № 2447051; заявл. 29.10.07; опубл. 10.04.12, Бюл. – 6 с.
63. Способ получения фенилалканов с заданным содержанием 2-фенилов: патент Рос. Федерация № 2447052; заявл. 29.10.07; опубл. 10.12.10, Бюл. № - 9 с.
64. Processes for producing alkylbenzenes over solid acid catalyst at low benzene to olefin ratios and low heavies make: патент США №8058199; заявл. 30.11.09; опубл. 15.11.11, Бюл. № – 7 с.
65. Басимова Р. А., Павлов М. Л., Мячин С. И., Прокопенко А. В., Мусина А. Г., Задорин А. Н. Кутепов Б. И. Ли И. А. Алкилирование бензола этиленом и трансалкилирование этилбензолов на цеолитных катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - №4–5. – С. 94-96.
66. Каталитическая композиция и способ трансалкилирования ароматических углеводородов: патент Рос. Федерация № 2351393, опубл. 15.12.2003. опубл. 27.01.2006, Бюл. № – 25 с.
67. Intrinsic kinetics of the alkylation of benzene with propylene over beta zeolite catalyst. Kinet. Catal. 2001, 42(4), pp. 533 – 538.
68. Julia Aguilar-Pliego. Alkylation of Benzene with Propylene in a Flow-Through Membrane Reactor and Fixed-Bed Reactor // Materials 2012, #5, 872-881.
69. I. Iliuta. Liquid-Phase Alkylation of Benzene with Propylene Catalysed by HY Zeolites // Chemical Engineering technology– 2001. №9. – С 933–944.

70. Kolesnikov I.M. Kinetics of alkylation of benzene with propylene in the presence of dimethyldichlorosilan // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* – 2004. – №6. – С. 400–411
71. Андреас Ф., Греббе К. Химия и технология пропилена. Л. «Химия», 1973.
72. Han M., Li X., Lin S. *Theor. Fund. Chem. Eng.* 2000, 36(3), pp. 259 – 263.
73. Intrinsic kinetics of the alkylation of benzene with propylene over beta zeolite catalyst. *Kinet. Catal.* 2001, 42(4), pp. 533 – 538.
74. ТР 2-035-2006: Постоянный технологический регламент на производство изопропилбензола методом алкилирования бензола пропиленом ОАО «Омский каучук» — 2011. — 259 с.
75. Рамазанов К.Р. Разработка технологии получения кумола в режиме каталитической дистилляции на твердофазном катализаторе / К.Р. Рамазанов // *Материалы отраслевого совещания по нефтехимии «Производство мономеров и продуктов на их основе».* – М., 2002. – С. 152-153.
76. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd Edition. See article «Phenol» – Vol.17. – P. 373.
77. Далин М.А. и др. Алкилирование бензола олефинами. – М.: Госхимиздат, 1957. – 117 с.
78. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Шарова Е.С. Системный анализ химико-технологических процессов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 96 с.
79. Жоров Ю.М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки. – Химия. – 1973. – 216 с
80. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии. – М.: Химия, 1975. – 576 с.
81. Гордеев Л.С., Кафаров В.В. Оптимизация процессов химической технологии. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. – 83 с.
82. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1985. – 448 с.
83. Розенброк Х., Стори С. Вычислительные методы для инженеров-химиков/ Пер с англ. Под ред. Б.И. Соколова. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

84. Грушка Э., Йенсен Э., Хатиб С., Левин С., Миллер Г.Р., Оган К., Пул К.Ф., Риз Ч., Скотт Р.П.У., Уден П.К. Количественный анализ хроматографическими методами. – Изд-во: «МИР», 1990. – 320 с.
85. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Ганкина Э.С., Шатц В.Д. Аналитическая хроматография. – М.: Химия, 1993. – 464 с.
86. Гартман, Т.Н. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов : Учеб. пособие для вузов / Т.Н. Гартман, Д.В. Клушин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.
87. Холоднов, В.А. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов: Практическое руководство / А.В. Холоднов, Т.В. Богачева, Л.И. Глушкова. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2003. – 480 с.
88. Цирлин А.М. Методы оптимизации в необратимой термодинамике и микроэкономике / А.М. Цирлин. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. - 415с. - Библиогр.:с.403-413. - ISBN 5-9221-0265-6.
89. Аттеков А.В., Галкин С.В., В.С. Зарубин В.С. Методы оптимизации: Учеб. для вузов. / Под ред. В.С. Зарубина, А.П. Крищенко. – 2-е изд., стереотип. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 440 с.
90. Математические методы и модели в расчетах на ЭВМ: Метод. указ. / Федер. агентство по образованию РФ ; ГОУВПО Иван. гос.хим.-технол. ун-т ; сост. С. В. Кулакова. - Иваново, 2005. - 36 с., № 962.
91. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 145 с.
92. Грибов В.Д., Муштакова С.П. Квантовая химия: Учебник для студентов химических и биологических специальностей высших учебных заведений. – М.: Гардарики, 1999. – 387 с.
93. Блатов В.А., А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии. Самара: изд. «Универ-групп», 2005 – 32 с.
94. Долганова И.О. Математическое моделирование в задачах повышения эффективности работы установки производства линейных алкилбензолов / И.О.

- Долганова, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. № 3 – С. 109-112.
95. Xiaoping Sun .Organic Mechanisms: Reactions, Methodology, and Biological Applications, Wiley, 2013. – 432 p.
96. Ким А.М. Органическая химия: Учеб. пособие. – 3-е изд., испр. И доп. - Новосибирск: Сиб.унив. изд-во, 2002. – 971 с.
97. Чудинова А.А. Термодинамический анализ процесса алкилирования бензола пропиленом / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н.// Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 7. – С. 121-129.
98. Chudinova A. A. Development of kinetic model of benzene alkylation with propylene process using quantum chemical approach / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н, Гавриков А.А. // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 115-летию со дня рождения академика Академии наук СССР, профессора К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения члена-корреспондента Академии наук СССР, профессора Ф.Н. Шахова, Томск, 7-11 Апреля 2014. - Томск: Изд-во ТПУ, 2014 - Т. 2 - С. 777-779
99. Белинская Н. С. , Фетисова В. А. Идентификация кинетических параметров реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола моноолефинами // Проблемы геологии и освоения недр : труды XV Международного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири, в 2-х томах, Томск, 4-8 Апреля 2011. - Томск: Изд-во ТПУ, 2011 - Т. 2 - С. 145-147
100. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – М.: Химия, 1991. – 4-е изд. – 448 с.
101. Жак В.Д., Мухин В.А., Накоряков В.Е., Сафонов С.А. Распространение затопленной струи в узкой щели // Прикладная механика и техническая физика. – 1985. – № 3. – С. 69–77.

102. Nakoryakov V.E., Kashinsky O.N., Kozmenko B.K. Experimental study of gas liquid slug flow in a small diameter vertical pipe // *International Journal of Multiphase Flow*. – 1986. – V. 12. – № 3. – P. 337–355.
103. Чудинова А. А. АВ INITIO исследование реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н, Гавриков А.А. // *Техника и технология современного нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 4-й международной научно-технической конференции аспирантов, магистрантов, студентов, творческой молодежи профильных предприятий и организаций, учащихся старших классов, Омск, 29-30 Апреля 2014. - Омск: ОмГТУ, 2014 - Т. 1 - С. 22-27*
104. Чудинова А.А. Определение кинетических параметров реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом с использованием методов квантовой химии / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н, Гавриков А.А. // *Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии: тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной школы-конференции, Омск, 12-18 Мая 2014. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014 – С. 196-198.*
105. Самойлов Н.А., Ильина Е.Г. Инженерные методы расчета физико-химических свойств веществ: учебное пособие. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2004. - 190 с.
106. Chudinova A.A. Comparison between alkylation and transalkylation reactions using ab Initio approach / Nurmakanova A.E., Salishcheva A.A., Chudinova A.A., Ivashkina E.N. // *Procedia Chemistry* № 10, - 2014. P p. 430-436
107. Чудинова А. А. Моделирование промышленного процесса алкилирования бензола пропиленом / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н, Гавриков А.А. // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Международной научно- практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 26-29 Мая 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - Т. 2 - С. 84-87*

108. Чудинова А. А. Моделирование работы промышленной установки получения кумола / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н, Гавриков А.А. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 71-72.
109. Ахметов С.А., Гостенова И.А. Практикум по инженерным расчетам физико-химических свойств углеводородных систем. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2006.-148 с.
110. Кондратьев А.С., Райгородский П.А. Задачи по термодинамике, статистической физике и кинетической теории. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. -256 с.
111. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для ВУЗов. – 10-е изд., стереотипное доработанное. Перепеч. с изд. 1973 г. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.
112. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов / Под ред. чл.-корр. АН СССР П. Г. Романкова. - 10-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1987. - 576 с.
113. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Учебник для ВУЗов. Изд. 2-е, в 2-х кн.: [Часть 2] Массообменные процессы и аппараты. М.:Химия, 1995. – 368 с.
114. Макрокинетика химических процессов и расчет реакторов : лабораторный практикум / Н. В. Ушева, А. В. Кравцов ; Томский политехнический университет (ТПУ). — Томск : Изд-во ТПУ, 2007. — 100 с.
115. Курамшин Э. М. Практикум по физической химии / Э. М. Курамшин и др.; Уфимский гос. нефтяной технический ун-т. - Уфа : Издательство УГНТУ, 2001. - 187 с.
116. Физическая химия : учебник / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Высшая школа, 1999. — 527 с.
117. Андреев М.В., Скачков И.В., Бальчугов А.В., Коробочкин В.В. Моделирование процесса абсорбции аммиака и метиламинов водой на новой

регулярной насадке // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326 - № 6. – с. 69-78.

118. Чудинова А.А. Моделирование работы действующего объекта нефтехимии на примере производства изопропилбензола / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н, Гавриков А.А. // От проектного инжиниринга к строительному: Сборник материалов VI научно-технической конференции молодых специалистов, Омск, 31 октября 2015. Омск : ООО «Омскбланкиздат», 2015. с. 50-52.

119. Киргина М. В. , Короленко М. В. , Иванчина Э. Д. , Чеканцев Н. В. Оптимизация процесса производства товарных бензинов на ОАО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ НПЗ" // Известия Томского политехнического университета. - 2012 - Т. 321 - №. 3. - С. 132-136

120. Chudinova A.A. Application of cumene technology mathematical model / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н, Гавриков А.А. // Procedia Chemistry №15. - 2015. pp.326-334

121. Чудинова А. А. Оптимизация расхода токсичного и коррозионно-активного катализатора в технологии получения кумола / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н, Гавриков А.А. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 77-79.

122. Чудинова А.А. Повышение экологической безопасности производства изопропилбензола с применением метода математического моделирования / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н., Гавриков А.А. // Актуальные проблемы науки и техники: Материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых, Уфа, 16-18 ноября 2015. т. 2, с. 231-233

123. Чудинова А.А. Alkylation of benzene with propylene optimization at the OJSC Omsky Kauchuk using a mathematical model / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е.,

Салищева А.А., Ивашкина Е.Н, Гавриков А.А. // Менделеев-2015: материалы IX международной конференции молодых ученых по химии, Санкт-Петербург, 7-10 апреля 2015. (В электронном виде). с. 353-354.

124. HYSYS Версия 3.1 Базис. HYPROTECH. Электронное пособие.

125. ТУ 38.402-62-140-92 Изопропилбензол (кумол)  $C_6H_5CH(CH_3)_2$  технический, первый сорт

126. Чудинова А.А. Влияние технологических параметров работы реактора алкилирования на концентрацию н-пропилбензола в продуктовой смеси / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н, Гавриков А.А. // Химия в интересах устойчивого развития № 22, 2014. – с. 569-575.

127. Чудинова А.А. Решение технологических задач в технологии получения изопропилбензола на ОАО «Омский каучук» с применением метода математического моделирования / Салищева А.А., Чудинова А.А., Ивашкина Е.Н. // Сборник тезисов XXV Менделеевской конференции молодых ученых, Томск, 19-25 апреля 2015. – М.: Издательство «Национальное образование», 2015. с. 80.

**Приложение А**  
(справочное)

**Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

о государственной регистрации программы для ЭВМ

**№ 2014661320**

**Моделирующая система технологии кумола**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Салищева Анастасия Александровна (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU), Гавриков Алексей Алексеевич (RU), Чудинова Алена Анатольевна (RU), Белинская Наталия Сергеевна (RU), Нурмаканова Асем Еслямбековна (RU)*



Заявка № **2014618746**

Дата поступления **01 сентября 2014 г.**

Дата государственной регистрации  
в Реестре программ для ЭВМ **28 октября 2014 г.**

Врио руководителя Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016612694

Моделирование технологии производства кумола

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Салищева Анастасия Александровна (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU), Гавриков Алексей Алексеевич (RU), Чудинова Алена Анатольевна (RU)*



Заявка № 2016610015

Дата поступления 11 января 2016 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 04 марта 2016 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Ивлиев* Г.П. Ивлиев

## Приложение Б

(справочное)

### Акт о внедрении Технологической системы моделирования процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе на установку производства изопропилбензола на ПАО «Омский каучук»

#### Акт о внедрении Технологической системы моделирования процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе на установку производства изопропилбензола ПАО «Омский каучук»

Мы, нижеподписавшиеся представители ПАО «Омский каучук» и Национального исследовательского Томского политехнического университета (НИ ТПУ) составили настоящий Акт о внедрении технологической системы моделирования процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе на установку производства ИПБ ПАО «Омский каучук». Программный модуль «Alkylation» передан руководству цеха гр.И-гр.М. для промышленной апробации

Эта программа, разработанная на основе математической модели процесса алкилирования, позволяет оценивать состав реакционной массы алкилирования, при различных технологических режимах и составах сырья. Компьютерная модель пригодна для расчета и оптимизации показателей процесса алкилирования бензола пропиленом, реализованного ПАО «Омский каучук», а также может быть использована для обучения инженерно-технического персонала предприятия.

Внедрение программы позволит улучшить качество выпускаемого изопропилбензола. Совместное использование компьютерной модели с пакетом HYSYS может обеспечить расчет показателей работы реактора алкилирования совместно с блоком разделения продуктов и определение таких режимов работы аппаратов, которые обеспечат наименьший выход побочных компонентов, отвечающее высшему сорту ИПБ.

От ПАО «Омский каучук»

Технический директор  
Обух В.Ф.

Начальник цеха гр. И-гр.М  
Коваленко А.А.

Начальник ПКО  
Седанов А.К.



От НИ ТПУ

Ивашкина Е.Н.

Юрьев Е.М.

Чудинова А.А.