

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт природных ресурсов \_\_\_\_\_

Направление подготовки: Энерго – и ресурсосберегающие процессы в химической  
технологии, нефтехимии и биотехнологии \_\_\_\_\_

Кафедра ХТТ и ХК \_\_\_\_\_

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
<b>Разработка математической модели твердофазного реактора получения этилбензола</b> УДК 665.633.023.2:519.876

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ5А	Игнатова Любовь Сергеевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой ХТТ и ХК	Юрьев Егор Михайлович	к.т.н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Немцова Ольга Александровна	инженер		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
к.т.н	Юрьев Егор Михайлович	к.т.н.		

Томск – 2017 г.

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



Институт природных ресурсов  
Направление 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»  
Магистерская программа «Процессы и аппараты химической технологии»  
Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

\_\_\_\_\_ Юрьев Е.М.  
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ  
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

**магистерской диссертации**

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
<b>2КМ5А</b>	<b>Игнатова Любовь Сергеевна</b>

Тема работы:

<b>Разработка математической модели твердофазного реактора получения этилбензола</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	421/с от 31.01.2017 г.

Срок сдачи студентом выполненной работы:

**20 мая 2017 г.**

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b>	
<i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Обобщенные данные о работе установки алкилирования бензола этиленом с цеолитным катализатором.

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Экономический обзор производства этилбензола.</li> <li>2) Физико-химические основы синтеза этилбензола.</li> <li>3) Современные технологии и катализаторы синтеза этилбензола. Твердые катализаторы, классификация.</li> <li>4) Кинетические и математические модели синтеза этилбензола.</li> <li>5) Постановка задачи исследования.</li> <li>6) Описание объекта исследования.</li> <li>7) Составление кинетической модели.</li> <li>8) Разработка компьютерной программы для моделирования синтеза этилбензола.</li> <li>9) Проверка модели на адекватность по промышленным данным.</li> <li>10) Оценка влияния состава сырья на выход продуктов синтеза.</li> <li>11) Оценка изменения состава и температуры потоков по реактору.</li> <li>12) Обсуждение результатов.</li> <li>13) Заключение (выводы).</li> </ol>
<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Установка (принципиальная схема) синтеза этилбензола на твердом катализаторе;</li> <li>2) Конструкция реактора</li> <li>3) Кинетическая модель синтеза этилбензола;</li> <li>4) Математическая модель синтеза этилбензола;</li> <li>5) Основное окно моделирующей программы;</li> <li>6) Сравнение моделирующих расчетов и промышленных данных;</li> <li>7) Результаты исследования на компьютерной программе.</li> </ol>
<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>
<p><b>«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»</b></p>	<p>Криницына З.В.</p>
<p><b>«Социальная ответственность»</b></p>	<p>Немцова О.А.</p>
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>	
<p>Химизм и механизм процесса алкилирования. Обзор катализаторов процесса алкилирования</p>	

<p><b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b></p>	<p><b>28 января 2017 г.</b></p>
--	---------------------------------

**Задание выдал руководитель:**

<p>Должность</p>	<p>ФИО</p>	<p>Ученая степень, звание</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>Зав.кафедрой ХТТ и ХК</p>	<p>Юрьев Е.М.</p>	<p>к.т.н.</p>		

**Задание принял к исполнению студент:**

<p>Группа</p>	<p>ФИО</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>2КМ5А</p>	<p>Игнатова Л.С.</p>		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

Группа	ФИО
2КМ5А	Игнатовой Любове Сергеевне

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

<p><i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i></p> <p><i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i></p> <p><i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i></p>	<p><i>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, изданиях, нормативно-правовые документы.</i></p>
---	---

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

<p><i>1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i></p>	<p><i>Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT – анализа проекта.</i></p>
<p><i>2. Разработка устава научно-технического проекта</i></p>	<p><i>Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.</i></p>
<p><i>3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i></p>	<p><i>Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НТИ.</i></p>
<p><i>4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i></p>	<p><i>Проведение оценки экономической эффективности исследования моделирования процесса алкилирования бензола этиленом.</i></p>

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

<p><i>1. Сегментирование рынка</i></p> <p><i>2. Оценка конкурентоспособности технических решений</i></p> <p><i>3. Матрица SWOT</i></p> <p><i>4. График проведения и бюджет НТИ</i></p> <p><i>5. Расчет денежного потока</i></p>
---

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына З.В.	Кандидат технических наук		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ5А	Игнатова Л.С.		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ5А	Игнатовой Любви Сергеевне

Институт	природных ресурсов	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	Энерго-ресурсосберегающие и процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Установка алкилирования бензола этиленом; Бензол, этилен, этилбензол; Нефтехимическая отрасль.
--	--

### Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<b>1. Производственная безопасность</b>	1.1 Анализ вредных факторов: 1.1.1 Вредные вещества; 1.1.2 Повышенный уровень шума и вибрации; 1.1.3 Недостаточная освещенность рабочей зоны. 1.2 Анализ опасных факторов: 1.2.1 Механические опасности; 1.2.2 Термические опасности; 1.2.3 Электрический ток; 1.2.4 Пожаровзрывоопасность.
<b>2. Экологическая безопасность</b>	2.1 Воздействие на атмосферу; 2.2 Воздействие на гидросферу; 2.3 Воздействие на литосферу.
<b>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях</b>	Перечень возможных ЧС при эксплуатации установки и мер по ликвидации последствий.
<b>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности</b>	Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

### Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Немцова Ольга Александровна	Инженер		

### Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ5А	Игнатова Любовь Сергеевна		

## РЕФЕРАТ

Диссертационная работа содержит 120 стр., 19 рис., 24 табл., 49 источников литературы, 3 приложения.

Ключевые слова: АЛКИЛИРОВАНИЕ, ЦЕОЛИТ, ЭТИЛБЕНЗОЛ, ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЕ, БЕНЗОЛ, ЭТИЛЕН, МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ.

Объектом исследования является процесс твердофазного алкилирования бензола этиленом.

Цель работы заключается в создании адекватной математической модели процесса алкилирования бензола этиленом, реально описывающий технологический процесс.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Теоретическое исследование промышленного процесса твердофазного алкилирования бензола этиленом и установление зависимостей показателей выхода и качества целевого продукта от состава сырья (мольного соотношения бензол : этилен) и технологических условий (температуры).
2. Проведение термодинамического и кинетического анализа реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола этиленом на цеолитсодержащих катализаторах.
3. Составление формализованной схемы превращения процесса твердофазного алкилирования.
4. Разработка математической модели процесса алкилирования бензола и этиленом.
5. Программная реализация математической модели и проверка ее на адекватность.

Основной метод, применяемый в работе – метод математического моделирования.

Результаты работы показали, что построенная математическая модель адекватно описывает реальный процесс алкилирования и может быть применена для качественной оценки влияния различных технологических параметров и состава сырья на эффективность процесса.

Областью применения модели является нефтехимическая промышленность.

Дипломная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft® Office Word 2010.

### **Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки**

#### **Определения**

В данной работе применимы следующие термины с соответствующими определениями:

**этилбензол (ЭБ), диэтилбензол (ДЭБ), триэтилбензол (ТЭБ), полиалкилбензол (ПАБ):** Органические соединения, углеводороды ароматического ряда, бесцветные жидкости. По степени воздействия на организм вещества относятся к малоопасным веществам (4-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007). Обладают общетоксическим, наркотическим и кожно-резорбтивным действием, сильной кумулятивностью. Оказывают раздражающее действие на кожу и слизистую оболочку глаз

## Оглавление

Введение	11
1. Химизм и механизм процесса алкилирования	13
2. Литературный обзор	23
2.1 Обзор катализаторов процесса алкилирования	23
2.1.1 Гомогенные катализаторы алкилирования	25
2.1.2 Гетерогенные катализаторы алкилирования	27
2.1.2.1 Цеолитные катализаторы	27
2.1.2.2 Нецеолитные катализаторы	30
2.1.2.3 Катализаторы с мезопористой структурой	31
2.2 Обзор технологий алкилирования бензола этиленом	32
2.3 Реакторы алкилирования бензола этиленом	36
2.4 Математические модели процесса алкилирования бензола этиленом	38
3. Экспериментальная часть	42
3.1 Технологическое оформление процесса алкилирования бензола этиленом	42
3.2 Составление формализованной схемы химических превращений в ходе процесса алкилирования	47
3.3 Составление кинетической модели процесса алкилирования бензола этиленом	49
3.4 Составление математической модели процесса алкилирования бензола этиленом	51
3.5 Программная реализация математической модели	54
4 Анализ результатов проведенного исследования	57
5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	64
5.1 Предпроектный анализ	64
5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	64
5.1.2 Анализ конкурентов технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	65
5.1.3 SWOT-анализ	66

5.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации	67
5.2 Структура работ в рамках научного исследования	68
5.3 План проекта	68
5.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	70
5.4.1 Расчет материальных затрат НТИ	70
5.4.2 Затраты на оборудование	71
5.4.3 Расчет основной заработной платы	71
5.4.4 Накладные расходы	74
5.4.5 Формирование бюджета затрат НИР	74
5.5 Определение эффективности исследования	75
6 Социальная ответственность	77
6.1 Производственная безопасность	77
6.1.1 Анализ вредных факторов	78
6.1.1.1 Вредные вещества	78
6.1.1.2 Повышенный уровень шума и вибрации	79
6.1.1.3 Недостаточная освещенность рабочей зоны	80
6.1.2 Анализ опасных факторов	81
6.1.2.1 Механические опасности	81
6.1.2.2 Термические опасности	81
6.1.2.3 Электрический ток	82
6.1.2.4 Пожаровзрывоопасность	83
6.2 Экологическая безопасность	84
6.2.1 Воздействие на атмосферу	84
6.2.2. Воздействие на гидросферу	84
6.2.3 Воздействие на литосферу	85
6.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	85
6.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	89
Заключение	89
Список публикаций	90
Список используемой литературы	92

Приложение А	97
Приложение Б	115
Приложение В	117

## Введение

Этилбензол является основным сырьем в производстве стирола. Основным способом его получения – это алкилирование бензола этиленом. Кроме этого возможно получение этилбензола путем сверхточной ректификацией из ароматических углеводородов  $C_8$  нефтяного происхождения. Примерно 1 % мировых мощностей основано на выделении этилбензола из потоков ксилолов. Этот процесс носит название суперфракционирование. Для его реализации требуются ректификационные колонны с более чем 300 тарелками, следовательно, процесс является дорогостоящим и не имеет распространения в зависимости от алкилирования. Реакция алкилирования может протекать как в жидкой, так и в газовой фазах.

Первым используемым для процесса жидкофазного алкилирования бензола катализатором являлся хлорид алюминия, но с 1958 года на замену ему пришел новый катализатор — фтороводород. Данный катализатор получил широкое распространение в мире благодаря своей высокой эффективности и качеству получаемого продукта, но не решил проблемы больших затрат на производство и утилизацию продуктов нейтрализации. Данная технология используется и в настоящее время. Также в качестве катализатора в процессе применяют концентрированную серную кислоту, но в этом случае возникают проблемы коррозии. В связи с этим необходимо сырье, очищенное от примесей (влаги, диенов, меркаптанов), интенсивное перемешивание реагирующих веществ и катализатора, вследствие их малой взаимной растворимости и др. Кроме того для сернокислотного алкилирования, проводимого при температурах 10-12 °С (в отличие от 20-30 °С при фтористоводородном алкилировании), требуются специальные системы теплообмена, что существенно увеличивает энергетические расходы. Эти недостатки обусловили интенсивный поиск новых каталитических систем [1].

С открытием новых катализаторов, изменяются и технологии производств. В России, начиная с 2003 года, современные твердые

цеолитсодержащие катализаторы вытесняют процессы алкилирования с использованием жидкофазных катализаторов. Нефтеперерабатывающие заводы, имеющие установки алкилирования, ставят перед собой задачи по повышению эффективности производства алкилата. Для оптимизации процессов широко используют метод математического моделирования, позволяющий экономить средства и время, а также обладает высокой параметрической чувствительностью. Разработанная модель реактора для достижения прогнозирующей способности должна учитывать все физико-химические особенности процесса.

Для построения компьютерной реализации модели необходимо проанализировать и структурировать имеющуюся информацию. Это, в свою очередь, позволяет четко понять, какие показатели влияют на выходные данные процесса. Получаемые при этом модели используются для сравнительного анализа производительности, а также для отслеживания и поддержания важных показателей.

## 1. Химизм и механизм процесса алкилирования

Алкилирование – это процесс введения различных алкильных заместителей в молекулу органического соединения, состоящий из ряда взаимосвязанных реакций: алкилирование, переалкилирование, изомеризация, полимеризация, диспропорционирование и др. Алкильная группа может принадлежать спиртам, алкилгалогениду или алкену [2].

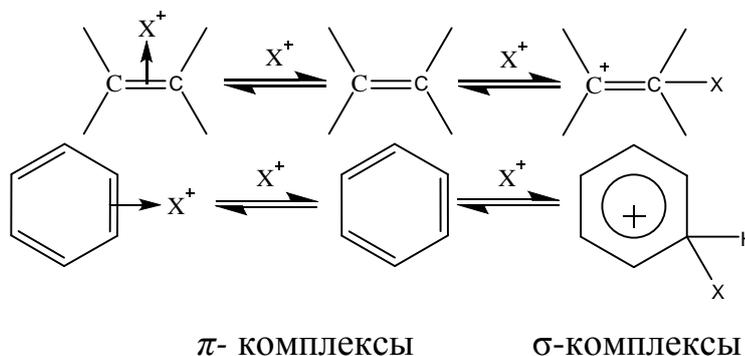
В связи с тем, что процесс алкилирования бензола этиленом является последовательно-параллельным процессом, то помимо образования целевого продукта – ЭБ, происходит образование ДЭБ и ТЭБ вплоть до получения гексаэтилбензола. При увеличении содержания олефинов в реакционной массе, происходит сдвиг процесса в сторону образования полиэтилбензолов. Поэтому, процесс необходимо проводить в избытке бензола, поддерживая оптимальное соотношение бензол/этилен.

Катализаторами процесса алкилирования могут являться как протонные, так и апротонные кислоты. Применение протонных кислот нашло свое распространение в процессе алкилирования бензола олефинами и спиртами, причем их активность уменьшается в ряду  $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$ . Апротонные кислоты, в том числе и кислоты Льюиса, изменяют свою активность в следующем ряду:  $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{ZrCl}_4 > \text{TaCl}_5 > \text{BF}_3 > \text{UCl}_4 > \text{TiCl}_3 > \text{WCl}_6 > \text{CdCl}_5 > \text{ZnCl}_2 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4 > \text{BeCl}_2 > \text{SbCl}_5 > \text{HgCl}_2 > \text{BiCl}_2 > \text{AsF}_3$ . Такие показатели, как активность катализатора, его стабильность и селективность имеют сложную зависимость от различных параметров: температуры, давления и т.д., а также зависят от природы и структуры алкилирующих агентов[3].

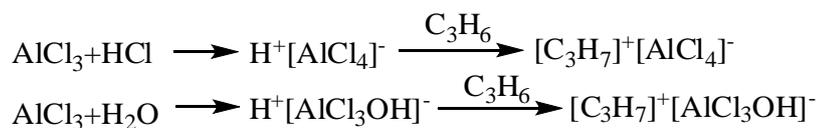
При алкилировании могут использоваться твердые и жидкие катализаторы. Преимуществом обладают твердые гетерогенные катализаторы, поскольку в случае их использования происходит отделение продуктов реакций от катализатора значительно легче, а, следовательно, значительно уменьшаются затраты на подготовку сырья, промывку, нейтрализацию реакционной массы,

очистку и нейтрализацию сточных вод, а также уменьшается коррозия аппаратуры.

В производстве этилбензола и кумола в качестве алкилирующих агентов широко применяются олефины или их углеводородные фракции (например, этилен и пропилен). При этом, как отмечалось выше, в качестве катализаторов используются протонные кислоты и кислоты Льюиса. В этом случае, олефины представляют собой основания Льюиса. Они обладают легкой поляризуемостью  $\pi$ -электронов двойной связи и способны образовывать с кислотами  $\pi$ - или  $\sigma$ -комплексы. Такие комплексы получаются при атаке протонами или иными положительно заряженными частицами двойной связи олефинов или ароматического соединения:

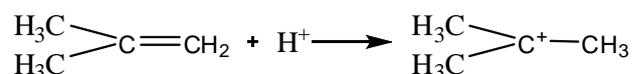
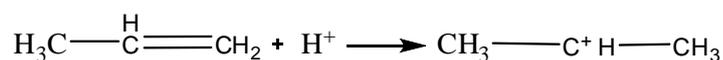


Образование  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов зависит от наличия в реакционной смеси промоторов типа HCl и H<sub>2</sub>O, поскольку чистые олефины при контакте с безводными металлгалогенидами MX<sub>3</sub> в реакцию не вступают:



В настоящее время считается, что  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы способны к взаимным переходам и высказывается предположение о важной роли интермедиатов, предшествующих образованию  $\sigma$ -комплексов [4].

Протонирование олефинов протекает по правилу Марковникова, что обусловлено выигрышем энергии в 25—29 кДж/моль:

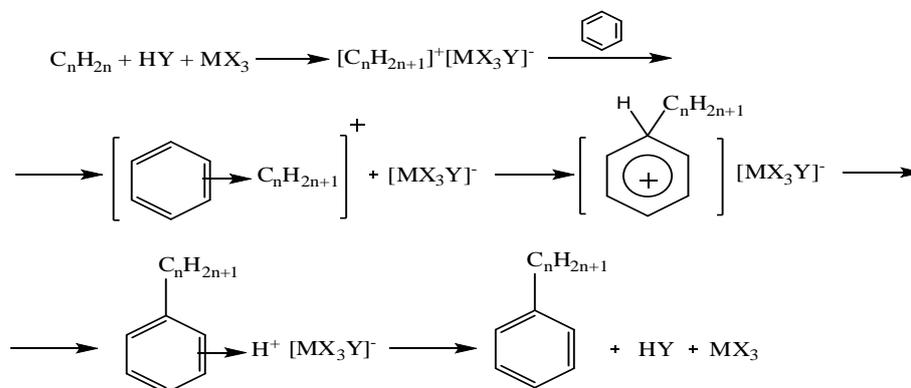


Скорость атаки олефинов протонами или другими положительными частицами зависит от основности непредельных углеводородов. Эта величина возрастает при введении электронодонорных заместителей. При наличии заместителей R, обуславливающих пространственные затруднения, процесс алкилирования протекает в более мягких условиях. Так, образование карбокатионов протекает при алкилировании бензола 2-метилпропеном при контакте с 80–90 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а пропиленом и этиленом – с 96 и 98 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вместе с тем изучение закономерностей алкилирования остается актуальной задачей, так как еще не полностью ясен механизм этой реакции. В частности, ранее предполагали, что при применении катализатора  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$  в качестве промежуточного продукта образуются алкилгалогениды:



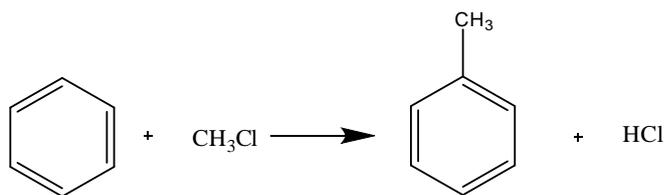
В последнее же время высказывается другая точка зрения. А именно, указывается на то, что взаимодействие катализатора с олефинами происходит за счет поляризации последнего [4].

Образование промежуточных комплексов при алкилировании бензола олефинами в общем виде выглядит следующим образом:

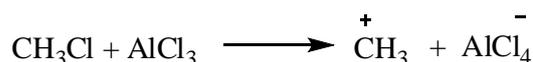


Классическим является механизм электрофильного замещения по Фриделю-Крафтсу: в реакции участвуют бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) и хлорметан ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) в

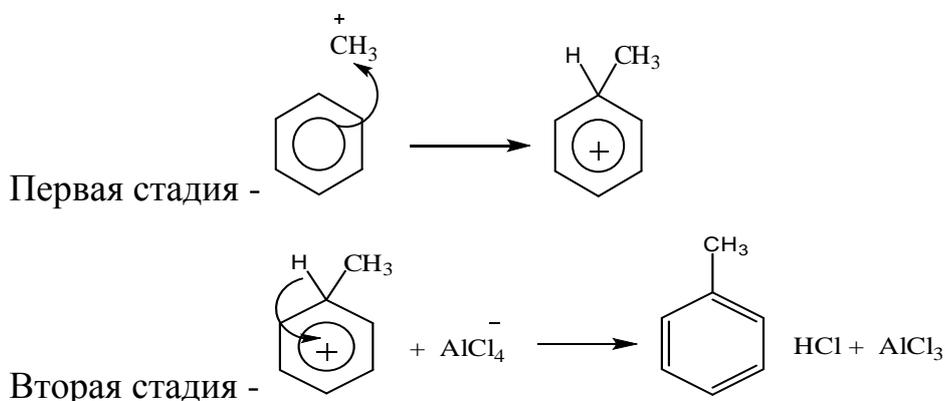
присутствии  $\text{AlCl}_3$ . Бензол подвергается обработке хлоралканом в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора:



Так реакция выглядит в общем виде. Электрофильная частица  $\text{CH}_3^+$  образуется в результате взаимодействия хлорметана и хлорида алюминия:

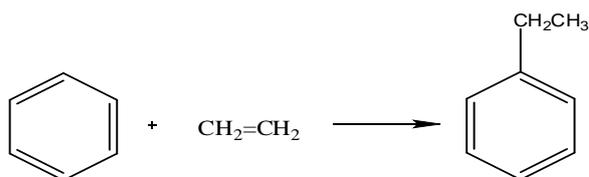


Механизм электрофильного замещения:

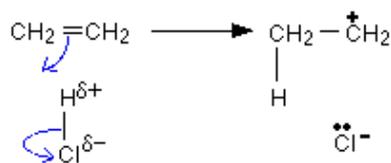


Ион  $\text{AlCl}_4^-$  отщепляет атом водорода, при этом происходит образование электрофильной частицы  $\text{CH}_3^+$ . Катализатор  $\text{AlCl}_3$  регенерируется на второй стадии.

На основе механизма Фриделя-Крафтса можно предложить промышленный способ производства алкилбензолов, заключающийся в том, что в качестве катализатора используется смесь хлорида алюминия и соляной кислоты ( $\text{AlCl}_3$  и  $\text{HCl}$ ). В промышленных масштабах использование олефина, а не хлорметана, например, продиктовано меньшими экономическими затратами.

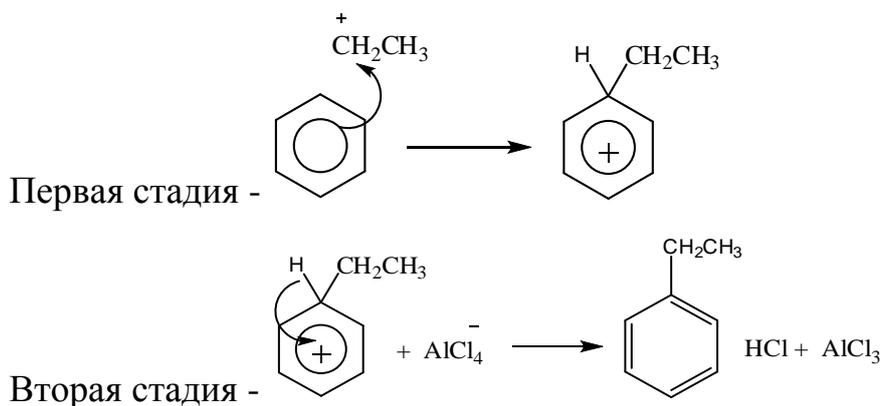


Данная схема является общей, подробнее превращения можно представить в виде:



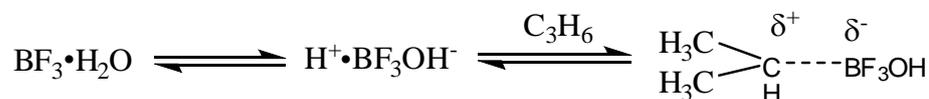
На первом этапе происходит взаимодействие олефина с соляной кислотой, при этом формируется электрофильная частица, а образовавшийся галоген-ион вступает в реакцию с хлоридом алюминия и образуется  $\text{AlCl}_4^-$ . Данная реакция не допускает образование хлоралкана.

Далее процесс идет по описанной выше двухстадийной схеме:



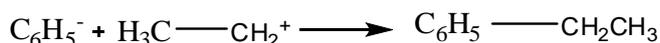
Ион  $\text{AlCl}_4^-$  отщепляет атом водорода, при этом происходит образование электрофильной частицы. Катализатор в виде смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{AlCl}_3$  регенерируются на второй стадии процесса.

Считают, что при алкилировании бензола олефинами на катализаторе  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  его активной формой являются комплексы  $\text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]$  или  $\text{H}_3\text{O}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ . В ходе реакции с олефинами происходит образование эфироподобных комплексов:

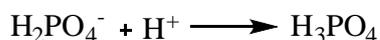
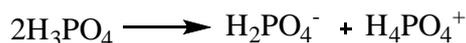


Было показано, что этилен с  $\text{BF}_3$  не образует  $\sigma$ -комплекс, тогда как полярные олефины дают  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы, которые и участвуют в реакции алкилирования [4].

Образование комплексов и механизм реакции алкилирования ароматических соединений олефинами в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно представить в следующем виде:



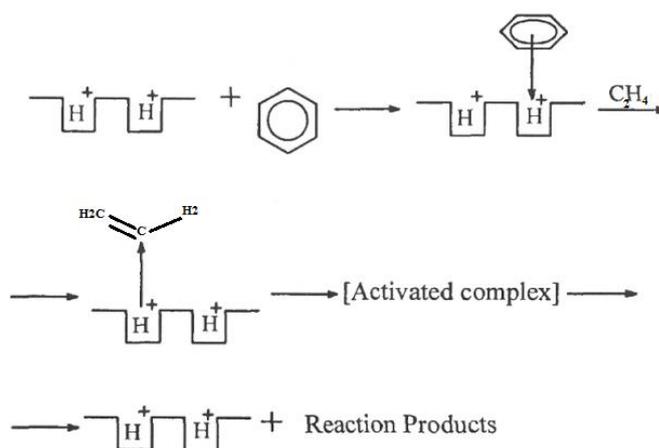
Реакции алкилирования олефинами ароматических соединений в присутствии в качестве катализаторов сильных протоносодержащих кислот может быть представлено следующим образом:



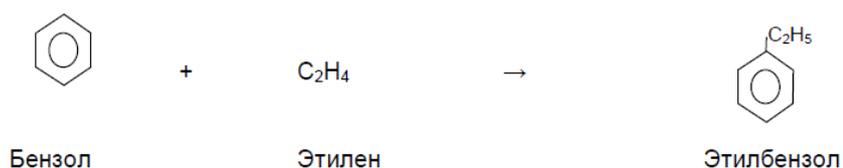
В настоящее время наиболее перспективными катализаторами являются цеолиты и ионообменные смолы, которые позволяют исключить проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды [4].

Описание механизмов реакций, протекающих на цеолитных катализаторах, является сложным процессом, поскольку необходимо знать строение активных центров цеолитов. В связи с тем, что используемые в рассматриваемом процессе катализаторы являются зарубежными и информация о них секретна, будем основываться лишь на некоторые литературные данные.

При описании механизма процесса алкилирования бензола олефинами исходят из следующего предположения: в результате близкого расположения брэнстедовских кислотных центров молекула бензола адсорбируется по соседству с карбокатионом, в результате чего их взаимодействие облегчается, причём в данном случае авторы основывались на данных Танабе, согласно которым при адсорбции на сильных брэнстедовских кислотных центрах бензол взаимодействует с цеолитом посредством  $\pi$  - электронов ароматического кольца [5];

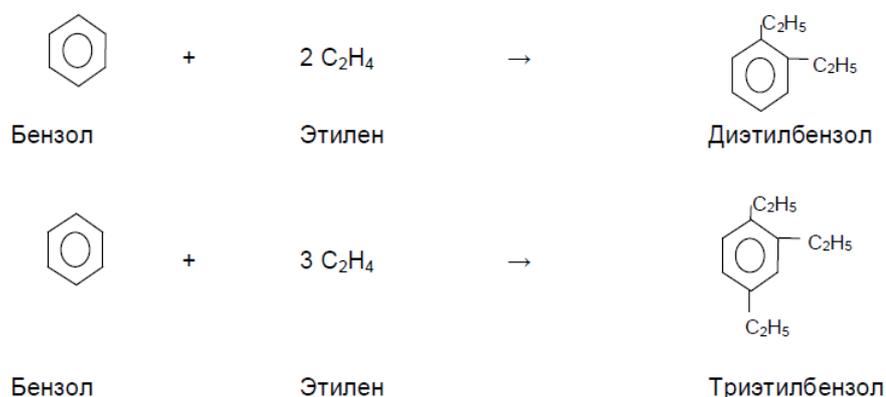


Основная реакция алкилирования бензола этиленом, протекающая в жидкой фазе, происходит при взаимодействии этилена с избыточным количеством бензола:



Данная реакция является экзотермической, что объясняет увеличение температуры по слоям катализатора. Тепловой эффект равен 115,556 кДж/моль [6].

Часть полученного этилбензола в дальнейшем этилируется с образованием полиэтилбензолов (ПЭБ):

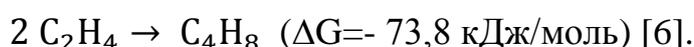


Эти побочные процессы также экзотермичны. Тепловой эффект каждой из реакций составляет 116,393 кДж/моль.

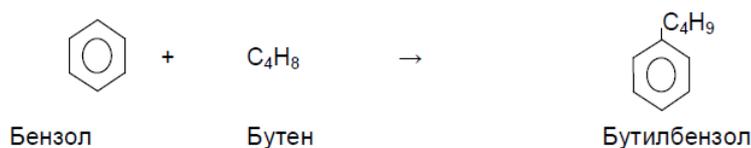
Далее, происходит выделении ди- и триэтилбензолов из ЭБ внутри секции дистилляции с их последующим превращением в ЭБ за счет протекания реакций трансалкилирования.

В зависимости от активности, избирательности катализатора, соотношения сырьевых потоков этилбензол в дальнейшем этилируется до ПЭБ. Содержание ПЭБ в реакторе алкилирования составляет до 15 % масс. Чем меньше величина получаемых ПЭБ, тем меньше образования побочных продуктов в реакторе трансалкилирования, и, как следствие, происходит увеличение производительности и качества продукции. В случае увеличения соотношения сырьевых потоков бензол/этилен, количество ПЭБ уменьшается, но, одновременно с этим, увеличивается нагрузка на колонну по извлечению непрореагировавшего бензола. Используя катализатор EBMax, даже при невысоком соотношении Б/Э, удается достичь низкий выход ПЭБ [7].

Кроме этого в реакторе алкилирования протекает реакция олигомеризации этилена, являющейся побочной реакцией:



Образование бутилбензола ( $\Delta G = -12,8 \text{ кДж/моль}$ ) может протекать по следующей реакции:



Количество образовавшихся олигомеров в реакционной смеси чрезвычайно мало.

Помимо этого, происходит образование тяжелых соединений, таких как диарилалканы типа дифенилэтана и т.п. Они удаляются в виде кубовых остатков в колонне ПЭБ.

Удаление полиалкилбензолов, полученных на стадии алкилирования, происходит за счет их взаимодействия с бензолом в результате трансалкилирования, при этом они превращаются в дополнительное количество этилбензола. Для этого процесса используется специальный катализатор

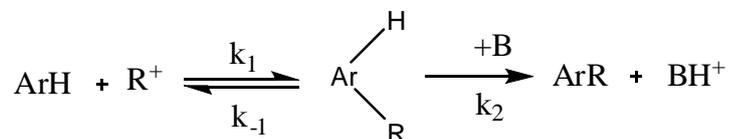
трансалкилирования ЕВМах. Для увеличения степени конверсии ПЭБ в реактор подается небольшой избыток бензола [7].



Небольшое количество бутилбензола, который образовался в реакторе алкилирования, превращается в бутан в результате реакции деалкилирования, который удаляется со сбросным газом, а тяжелый дифенилэтан и его производные выводятся с колонны отделения ПЭБ в виде кубового остатка.

Таким образом, реакция алкилирования является сложной, и ее механизм представляет собой многомаршрутный процесс, который зависит от многих факторов: природы катализаторов, соотношения компонентов и условий проведения реакции, алкилирующих агентов и растворителей, структуры образующихся комплексов и др. Следовательно, для управления процессом необходимо контролировать указанные выше условия.

Процесс алкилирования ароматических углеводородов можно представить упрощенной схемой:



Основными причинами, приводящими к снижению выхода целевых продуктов и протеканию побочных реакций, являются:

- Наличие примесей в исходном сырье приводит к дезактивации катализатора. Образующиеся азеотропы или трудноразделяемые смеси способны накапливаться в некоторых местах установки, что в свою очередь

приводит к изменению условий протекания процесса, а, следовательно, и качества продукта;

- Непостоянность состава катализаторного комплекса приводит к снижению селективности реакций, либо к полному прекращению протекания таких реакций, как переалкилирование;

- Образующиеся с катализатором прочные комплексы полиалкилароматики приводит к дезактивации катализатора;

- Протекание вторичных реакций, таких как изомеризация, способны целевые продукты превращать в побочные, тем самым снижая селективность процесса.

Эти и другие причины обязательно необходимо учитывать как при выборе катализатора и условий проведения процессов и реакций, так и при управлении процессами.

## **2. Литературный обзор**

С развитием нефтехимической отрасли производство этилбензола заняло важное место. Около 99 % производимого этилбензола в дальнейшем поступает на производство стирола, который, в свою очередь, перерабатывается в полистирол. Данный продукт широко применяется во многих отраслях промышленности, таких как: автомобилестроение, радио- и электротехнике, в строительной промышленности, а также при производстве бытовых товаров и упаковки. В настоящее время мировая мощность по этилбензолу составляет 35 млн тонн в год[8]. При этом ежегодный прирост мирового рынка по этилбензолу составляет 3-4%. Ожидается ввод новых производственных мощностей в Азиатско-Тихоокеанском регионе (Китай), а также в Латинской Америке и на Ближнем Востоке. Такое наращивание производства связано с увеличением объема потребления стирола и полистирола [9].

Процесс алкилирования бензола этиленом – основной процесс для производства этилбензола. Используя разные типы катализаторов, варьируя технологическим параметрами, возможно получение помимо целевого продукта этилбензола полиалкилбензолов, таких как : ди-, триэтилбензолы. Их количество может достигать до 15 % масс от общего алкилата. Для увеличения выхода ЭБ комбинируют процесс алкилирования с трансалкилированием, что позволяет преобразовывать побочные продукты в этилбензол.

Далее рассмотрим варианты ведения процесса на различных катализаторах.

### **2.1 Обзор катализаторов процесса алкилирования**

Стремительное развитие нефтехимии и промышленное освоение многочисленных каталитических процессов стало возможным благодаря огромному разнообразию созданных новых катализаторов. Однако, в процессе разработки современных катализаторов прежде всего возникают три основные

проблемы: поиск высокоэффективных каталитически активных композиций, формирование их в определенную структуру и обеспечение максимальной эффективности, стабильности и продолжительности работы катализаторов. Поэтому перед исследователями стоят задачи правильного подбора катализаторов, опираясь на научные основы предвидения их каталитического действия, выбор способа и вспомогательных стадий приготовления с тем, чтобы обеспечить нужную структуру и текстуру, а также задачи регенерации и стабильности катализаторов.

Процесс алкилирования бензола олефинами является каталитическим и может протекать как в гомогенной системе, так и в гетерогенной (Рисунок 1).



Рисунок 1 – Катализаторы процесса алкилирования

Выбор катализатора определяет также параметры технологического процесса – температура, давление, требуемая степень очистки сырья.

Каталитические реакции алкилирования бензольных углеводородов протекают по различным механизмам в зависимости от природы катализатора и условий процесса. Однако под действие кислотных катализаторов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) все реакции протекают по ионному механизму [4].

В зависимости от катализатора меняется технологическое оформление процесса. Так, при использовании в качестве катализаторов – цеолиты,

значительно упрощается процесс подготовки исходного сырья, а также нет необходимости в нейтрализации и промывки продуктовой смеси процесса.

Наиболее заметно эти достоинства проявляются для газофазного гетерогенного алкилирования. Для этого процесса нужны высокоселективные полифункциональные катализаторы.

### **2.1.1 Гомогенные катализаторы алкилирования**

Факт алкилирования бензола олефинами с использованием гомогенного катализатора Фриделя – Крафтса – был опубликован в 1878 г [10]. В качестве таких катализаторов применялись различные минеральные соли и кислоты Льюиса, такие как  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , комплексы типа  $HF$ ,  $BF_3 \cdot H_3PO_4$ ,  $2BF_3 \cdot H_4P_2O_7$ ,  $BF_3 \cdot H_2O$ , молибденовые и вольфрамовые гетерополиокислоты.

Комплексы на основе катализаторов Фриделя-Крафтса из-за технологических недостатков – токсичности, коррозии аппаратуры, что представляет опасность в обращении и при транспортировке, и большого количества сточных вод – уступают ( в промышленных процессах) концентрированным кислотам, а в последние годы – твердым кислотным катализаторам [3].

Процессы на основе хлорида алюминия имеют ряд и других существенных недостатков: быстрая дезактивация катализатора, необходимость осушки сырья, при промывке и нейтрализации алкилатов образуется хлористый водород и алюминий – хлоридные стоки. Кроме того, продукты реакции требуется отделять от гомогенного катализатора, что является достаточно сложным с технической стороны и энергоемким процессом.

$AlCl_3$  с исходным бензолом и с продуктами алкилирования способен образовывать устойчивые комплексные соединения. В процессе получения алкилбензолов происходит непрерывное разложение одних и образование других, новых комплексов [3]. Процесс приготовления каталитического комплекса Густавсона происходит следующим образом: при интенсивном

нагреве этилхлорид пропускают через суспензию  $AlCl_3$  в ароматическом углеводороде (смеси бензола и диэтилбензола).

В случае применения безводного  $AlCl_3$  как катализатора, активатором служит хлористый водород. В таком случае в реакционную зону вводят или  $HCl$ , или алкилхлорид, например, этилхлорид, способные выделять хлористый водород при взаимодействии с бензолом. Кроме этого, возможно добавление к катализатору небольшого количества водяного пара или воды, способного усиливать реакцию гидролиза  $AlCl_3$  с выделением хлористого водорода.

$AlCl_3$ , находясь в твердом состоянии, слабо катализирует реакцию и имеет низкую растворимость в среде углеводородов, но, в ходе выделения хлористого водорода, хлорид алюминия начинает превращаться в темную тяжелую маслянистую жидкость, ограниченно растворимую в бензоле, этилбензоле и их смеси. Этот комплекс Густавсона имеет высокую каталитическую активность, и, тем самым, реакция постепенно ускоряется [9].

Комплекс Густавсона представляет собой  $\sigma$ -комплекс, состоящий из хлористого алюминия и хлористого водорода с 1 – 6 молекулами ароматического строения:



Во избежании медленного катализа твердым  $AlCl_3$ , комплекс Густавсона готовят предварительно и затем подают в реакционную зону. Кроме хлористого водорода, в активный комплекс могут вводить небольшое количество воды или соответствующие хлорпроизводные. Их роль заключается в генерации хлористого водорода. Но предпочтительным является использование  $HCl$  или  $RCl$ , поскольку вода способна разлагать катализатор. Также, в качестве катализаторных ядов могут выступать соединения серы, аммиака, диены и ацетилен [10].

Следует отметить, что катализаторный комплекс, содержащий металлоорганику, сильно коррозионноспособен, имеет слабую устойчивость к воздействию воды, образуя с ней гидроокись алюминия:



Образовавшийся осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  малорастворим, в результате чего забиваются аппараты и трубопроводы производства, поэтому содержание влаги в бензоле, подаваемом на алкилирование должно быть не более 0,006 %.

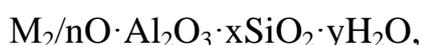
В связи с серьезными технологическими проблемами и имеющимися недостатками процесса алкилирования с применением гомогенных катализаторов, все больше предприятий осуществляют переход на гетерогенные цеолитсодержащие катализаторы.

### **2.1.2 Гетерогенные катализаторы**

К гетерогенным катализаторам алкилирования относятся цеолитные, нецеолитные и катализаторы с микро-мезопористой структурой [11]. Рассмотрим каждый из них подробнее.

#### **2.1.2.1 Цеолитные катализаторы**

Среди новых каталитических систем, с применением которых связаны многие достижения нефтепереработки и основного органического синтеза, а также нетрадиционных способов получения ксилолов и п-винилтолуола, стирола, этилбензола, особое место принадлежит синтетическим кристаллическим алюмосиликатам – цеолитам, обладающим рядом ценных специфических свойств. Благодаря наличию регулярной и стабильной кристаллической структуры определенного типа с порами и каналами молекулярных размеров они проявляют исключительно высокую селективность и избирательность. Эта особенность цеолитов позволяет готовить на их основе высокоселективные катализаторы, с помощью которых можно подвергать превращениям определенные вещества из смеси разных соединений. Состав цеолитов можно изобразить следующей эмпирической формулой:



где  $x$  больше или равен 2, поскольку тетраэдры Al присоединяются только к тетраэдрам  $\text{SiO}_4$ ;  $n$  – валентность катиона [5].

При использовании цеолитных катализаторов технологическая схема существенно упрощается по сравнению с жидкофазным алкилированием. В данном случае, непрореагировавший бензол и диэтилбензол возвращаются в реактор трансалкилирования, а кубовый остаток совместно с отходящими газами обеспечивает потребности установки в топливе (на 60%). Кроме этого, в данном процессе катализатор не вызывает коррозию и не загрязняет окружающую среду [5].

В сравнении с гомогенным катализаторами цеолитные катализаторы имеют ряд преимуществ:

- Достаточно устойчивы к примесям в сырье;
- Проявляют большую активность и селективность в процессе;
- Отсутствуют проблемы с коррозией и экологией;
- Упрощается технологическое оформление процесса.

Для процесса алкилирования бензола и трансалкилирования ди- и полиалкилбензолов цеолитсодержащие катализаторы впервые начали разрабатывать с середины 60-х годов прошлого века. В 1966 году автор показал [12], что применение цеолитов типов X и Y для процесса алкилирования более эффективно, нежели рентгеноаморфных алюмосиликатов.

С момента начала первых исследований потребовалось более 10 лет для разработки промышленного процесса. Только в 1976 году компанией Mobil-Badger была пущена первая газофазная установка с применением катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5. После успешного внедрения процесса получения этилбензола на цеолитсодержащих катализаторах данная технология быстро заняла лидирующее положение. Ученые с разных стран стали активно разрабатывать различные цеолитные катализаторы, а также совершенствовать процесс.

Так, известен способ получения этилбензола путем алкилирования бензола этиленом с использованием каталитической композиции, включающей цеолит, а также оксиды кремния, алюминия, магния или природные глины или их комбинации. Каталитическое алкилирование проводят при 100-350°C, давлении 10-50 атм, объемной скорости 0,1-200 ч<sup>-1</sup> и мольном соотношении бензол : этилен 1-20 [13]. Кроме этого, итальянскими учеными разработан катализатор, содержащий только цеолит и оксид алюминия[14].

Также, в 2003 году американцы разработали способ получения этилбензола в присутствии катализатора, в котором первый пористый неорганический материал представляет собой цеолит типа ZSM-5, а второй пористый неорганический материал является силикалитом 1 или силикалитом 2[15].

Недостатком данных способов алкилирования бензола этиленом является недостаточно высокий выход этилбензола и селективность по целевому продукту.

Российские же разработчики смогли повысить выход этилбензола и селективность процесса алкилирования за счет применения шарикового цеолитсодержащего алюмосиликатного катализатора [16].

Кроме изобретения новых катализаторов, со времен пуска первой установки получения ЭБ на цеолитных катализаторах, процесс претерпел и ряд технологических изменений и модернизаций:

- Проведение алкилирования и последующего трансалкилирования в отдельных реакторах (диэтилбензольная фракция выделяется в блоке фракционирования и в количестве, превышающем термодинамически равновесную концентрация, подается в реактор трансалкилирования).
- Перевод процесса алкилирования и трансалкилирования в области высоких температур, соответствующих твердофазным условиям.

Разделение процессов алкилирования и трансалкилирования привело к существенному увеличению величины конверсии ди – и полиалкилбензолов, а перевод процесса в жидкую фазу позволил не только снизить температуру

процесса и продлить срок службы катализатора, но и повысить выход этилбензола на 10% за счет снижения доли побочных реакций. Однако переход от газофазного оформления процесса к жидкофазному требовал новых катализаторов.

Несмотря на эти преимущества, до сих пор действуют установки с применением комплексного соединения хлорида алюминия с ароматическими углеводородами.

### **2.1.2.2 Нецеолитные катализаторы**

В.Н.Ипатьев разработал катализатор «Туре А-2», который представляет собой фосфорную кислоту на кизельгуре. Данный катализатор использовался американской фирмой «UOP» для получения этилбензола и для производства кумола (реакцией алкилирования бензола с ППФ (пропан-пропиленовая фракция) при 200 °С, давлении 3-4 МПа и, поддерживая высокое мольное соотношение бензол : олефины – около (6 – 10) : 1. Срок службы катализатора при условии добавки промотора (воды) составляет от нескольких месяцев до трех лет. Особенностью работы катализатора является отсутствие реакций трансалкилирования образующихся побочных продуктов – полиалкилбензолов. Такая особенность требует строительства отдельного блока трансалкилирования с использованием хлоридов алюминия [17] .

Также фирмой «UOP» был использован более эффективный катализатор фторид бора  $\text{BF}_3$ , нанесенный на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ограничение содержания примесей диенов и  $\text{H}_2\text{O}$  в сырье, несмотря на необходимость подпитки  $\text{BF}_3$ , обуславливает как стабильность работы катализатора, так и низкую коррозию оборудования. Технологическому режиму процесса соответствует температура 125 – 150 °С, давление 0,6 МПа и мольном соотношении бензол : этилен, равном (5 – 6) : 1. При объемной скорости подачи бензола 1,5 ч<sup>-1</sup> степень превращения этилена составляет 90%, а выход продуктов алкилирования – более 70%, в том числе 58% этилбензола и 12% диэтилбензола. Полиалкилбензолы рециркулируются в реактор переалкилирования.

Фирмой UOP запатентован катализатор алкилирования бензола олефинами  $C_{10} - C_{14}$  на основе глины Fitrol-13, с использованием в качестве добавки 20% оксида алюминия и металлы IIIA, IIIB и IVB групп. Например, при использовании в реакции алкилирования такого типа катализатора, модифицированного нитратом церия (3 % мас. церия) и пройдя термообработку при температуре 600 °С паровоздушной смесью смогли достичь конверсию олефинов 99% при выходе алкилата 91,35 %, в том числе 95 % линейных алкилбензолов [17] .

### **2.1.2.3 Катализаторы с микро-мезопористой структурой**

Образование транспортных пор в цеолитном катализаторе позволяет повысить эффективность катализатора.

В рассмотренной работе [18] был предложен способ селективного получения линейных фенилдодеканов с преобладанием 2-фенилдодекана. Данный метод основан на проведении процесса газо-жидкофазного алкилирования бензола додеценом-1 в проточных условиях с применением микро-мезопористых катализаторов.

Разработанный катализатор алкилирования бензола додеценом-1 на основе микро-мезопористого морденита позволяет достичь конверсию додецена-1 100 % и селективность по линейным изомерам 92% и по 2-фенилдодекану во фракции фенилдодеканов 72%.

Технологические условия для обеспечения максимального выхода целевого продукта соответствуют температуре 100 °С, давлению 3 МПа, массовой скорости подачи смеси 5 – 20 ч<sup>-1</sup>, мольном отношении бензол : додецен – 1 = 8 : 1, при этом также наблюдается стабильная работа катализатора во времени.

При использовании гетерогенных катализаторов необходим постоянный контроль качества катализаторного комплекса, который теряет свою активность в результате осмоления тяжелыми ароматическими соединениями.

При достаточно активном катализаторном комплексе вокруг активных центров катализатора концентрируются молекулы полиалкилбензолов.

## 2.2 Обзор технологий алкилирования бензола этиленом

Основные параметры технологий производства этилбензола представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные технологии производства этилбензола

Параметр	Технология				
	Monsato-Lummus	UOP/Lummus	UOP/Lummus	Mobil - Badger	Bager Licesing LLC
Температура, °С	110-135	240-270	-	-	220-255
Катализатор	AlCl <sub>3</sub>	Y	EBZ-500	MCM-22	EBEMax
Бензол/Этилен в сырье, мол.	(8,0-14,0)÷1	7,2÷1	(4,0-6,0)÷1	4,0÷1	(2,47-2,8)÷1
Выход ЭБ, % масс	99,7	98,2	99,6	99,5	99,9

Далее будут рассмотрены более подробно представленные технологии производства этилбензола.

В 1958 году в Японии компании UOP/Lummus впервые разработали технологию жидкофазного алкилирования бензола с использованием в качестве катализатора – цеолиты типа Y (размер пор 8-9 Å). Главное преимущество этого процесса - низкие температуры проведения процесса, следовательно, увеличивалась и продолжительность работы катализатора, сохраняя высокую активность. Наряду с этим, существовали и недостатки: наличие в цеолитной структуре крупных полостей в местах соединения давало возможность образовывать побочные продукты конденсации, которые, в свою очередь, не могли диффундировать через поры размером 8-9 Å, и как следствие, происходило закоксовывание катализатора и его дезактивация.

Для решения этой проблемы компании Chevron и PolimeriEuropa, а в дальнейшем и Mobil начали разрабатывать катализаторы, которые содержали ультрастабильный цеолит типа Y. Для этого использовали цеолит типа β в реакциях алкилирования и трансалкилирования [19].

В настоящее время на рынке этилбензола внедрением и разработкой процесса его получения занимаются такие крупные компании, как Mobil, Polimeri Europa, UOP/Lummus, CDTECH и др.

Компании Polimeri Europa принадлежат разработки целого ряда катализаторов типа Бета, имеющие название PBE (PBE-1 и PBE-2), кроме этого им принадлежит и технология производства ЭБ, включающая блок предварительной очистки бензола от влаги и молекулярного кислорода. Также происходит удаление неконденсируемых примесей, которые содержит этиленовое сырье, и легкие ароматические углеводороды, которые образуются в результате протекания реакций. В 2005 г была пущена первая установка по технологии компании Polimeri Europa[20].

Компанией UOP/Lummus разработан катализатор EBZ 500гм, который используется в технологиях, получивший название «EBOne» и «CDTECHEB». Технология «EBOne» - это процесс жидкофазного получения ЭБ. По данной технологии «EBOne» в мире функционирует около 26 установок.

Технология «CDTECH EB» совмещает газофазное и жидкофазное оформление реактора алкилирования. Отличительной чертой является комбинирование реактора алкилирования и дистилляционной колонны. В настоящее время в мире имеются 6 действующих установок производства этилбензола.

Компанией MobilBadger продано наибольшее число лицензий на производство этилбензола. Разработав в 1995 г технологию жидкофазного алкилирования «EBmax» (1 поколение), которая основывается на использовании уникальных катализаторов алкилирования MCM-22 и трансалкилирования Trans-4, компании удалось занять лидирующую позицию. Более половины производимого этилбензола в мире производится по технологии «EBmax».

Технологическая схема процесса представлена на Рисунке 2 [21].

Реакторы алкилирования представляют собой многополочный реактор, в который, между слоями катализатора, вводится этилен. Происходит 100 %

конверсия этилена в реакторе. Т.к. реакции, протекающие в процессе, экзотермические, то образующееся тепло, используется на получение пара и подогрев сырья.

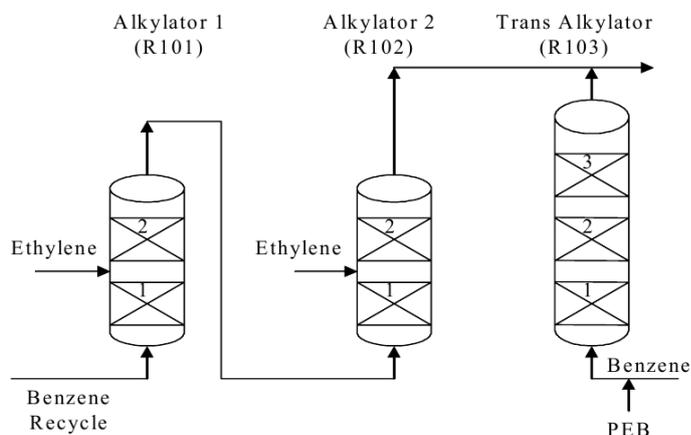


Рисунок 2– Схема процесса «EBmax»

Пройдя последовательно реакторы алкилирования и трансалкилирования, реакционная масса поступает в зону разделения, включающая в себя дистилляционные колонны.

Также распространение на российских предприятиях имеет установка гетерогенного жидкофазного алкилирования бензола этиленом газами, содержащими от 15 до 100% этилена, в присутствии непрерывно вводимого  $AlCl_3$

После разделения продуктов реакции от катализатора, катализатор направляют на нейтрализацию, не проходя стадию регенерации (Рисунок 3). Алкилат, отмытый от хлоралюминия и соляной кислоты, направляют в ректификационные колонны для отделения товарного этилбензола, непрореагировавшего бензола и ПЭБ. Производительность по данной технологии на 11 установках достигает свыше 3 млн. т в год.

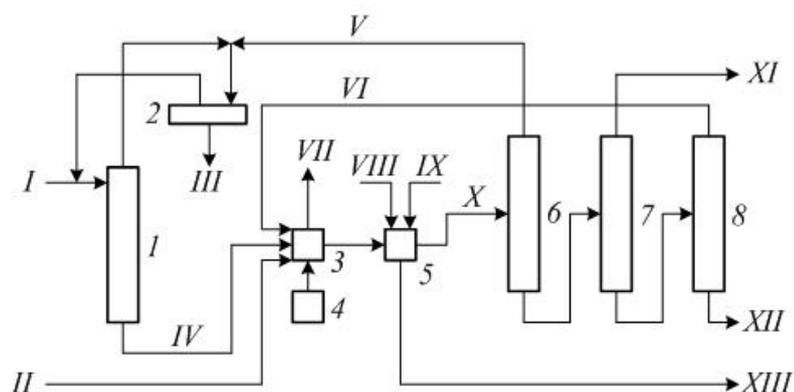


Рисунок 3 – Схема процесса «Monsato Co» и «Lummus Crest»

*I* – колонна, *2* – сепаратор, *3* – реактор, *4* – емкость с катализатором  $AlCl_3$ , *5* – аппарат промывки алкилата, *6, 7, 8* – ректификационные колонны;

*I* – бензол, *II* – этилен, *III* – сточные воды, *IV* – сухой бензол, *V* – циркулирующий бензол, *VI* – полиалкилбензолы, *VII* – отходящий газ, *VIII* – вода, *IX* – щелочь, *X* – алкилат, *XI* – этилбензол, *XII* – остаток, *XIII* – водный раствор  $AlCl_3$

Всего в мире существует 70 действующих установок производства этилбензола. Из них 17 установок в качестве катализатора используют хлорид алюминия, 28 установок применяют цеолитный катализатор, но процесс проводится в газовой фазе. В оставшихся 25 установках используются цеолитные катализаторы и процесс является жидкофазным[19].

Очевидно, что учитывая преимущества цеолитного жидкофазного процесса, растущие потребности в этилбензоле будут покрываться преимущественно за счет данной технологии.

В отечественной промышленности разработкой катализаторов для данного процесса занимался «ГрозНИИ», ИНХС РАН, ИОХ РАН, ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Эксплуатация установки на заводе «ГрозНИИ» (г.Грозный), мощностью 230 тыс.т в год) начата в 2003 году. Поэтому, были загружены зарубежные катализаторы фирмы Sud-Chemie для алкилирования ЕВЕМАХ – 1 и катализатор трансалкилирования ЕВЕМАХ – 2.

Кроме этого, в 2010 году компанией «Сибур-Химпром» (г. Пермь) было принято решение о модернизации и переходе с установки жидкофазного алкилирования на основе мощностью 120 тыс.т/год на технологию «ЕВМах» с

использованием цеолитных катализаторов. Мощность действующей установки составляет 220 тыс.т. в год [21].

Но несмотря на все преимущества процесса на основе цеолитных катализаторов процесс перехода на другой вид катализатора очень трудоемкий, долгий и дорогостоящий, именно поэтому в России продолжают эксплуатироваться 2 установки с использованием  $AlCl_3$  – это ОАО "Ангарский завод полимеров", введен в 1977 году, мощность установки 55 тыс.т. в год и ОАО «Нижекамскнефтехим», введен в 1977 году, мощностью 172 тыс.т в год [22].

### **2.3 Реакторы алкилирования бензола олефинами**

Отличительной особенностью цеолитных катализаторов является необходимость поддержания в зоне реакции высокого отношения бензола к олефинам, образование заметных количеств полиалкилбензолов.

Для создания высокого отношения реагентов на входе в реактор требуются большие энергетические затраты, поэтому весьма эффективно в этом случае применение секционированного реактора рассредоточенной подачей олефинов в несколько зон при последовательной подаче через секции бензола. При этом возможно протекание различных побочных реакций в связи с увеличением времени контакта продуктов реакции с катализатором [23].

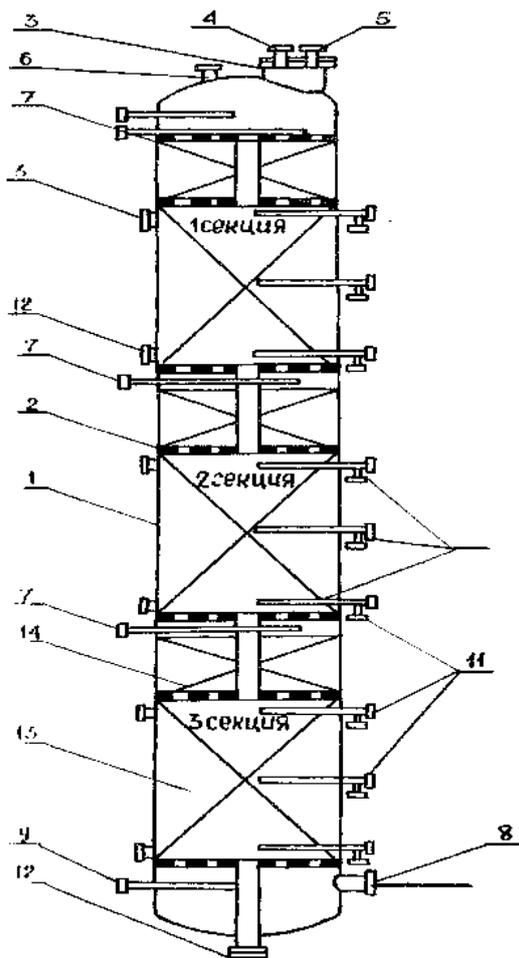


Рисунок 4 - Реактор алкилирования бензола олефинами на цеолитном катализаторе:

1 - корпус; 2 - перфорированная решетка; 3 - люк для загрузки катализатора.; 4 -воздушник; 5 - штуцер для ввода инертного газа; 6 -штуцер для предохранительного клапана; 7 - штуцер входа газосырьевой смеси; 8 - штуцер выхода; 9- муфта для манометра; 10 -штуцер с гильзой для термопары; 11-штуцер для отбора проб; 12 -люк для выгрузки катализатора;13-катализатор;14-насадка;

Секционирование реактора позволяет иметь высокое отношение бензол : олефины или в каждой секции при низком общем их соотношении в процессе, а также

состав продуктов, близкий к получаемому на действующих промышленных установках.

Кроме описанного реактора, в процессе алкилирования бензола олефинами возможно использование трубчатого реактора.

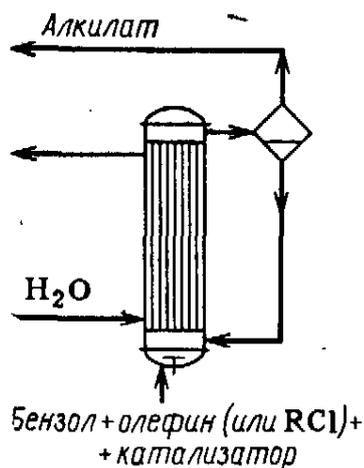


Рисунок 5 - Трубчатый реактор алкилирования бензола олефинами

В достоинства аппаратов такого типа входят: простота конструкции; непрерывная передача тепла от одного теплоносителя к другому; интенсивный теплообмен. Имеются также и недостатки: металлоемкость; температурные деформации; сложность

разборки и чистки трубного пространства.

Трубчатые реакторы позволяют эффективно регулировать температуру процесса, что в нашем случае существенно увеличивает селективность,

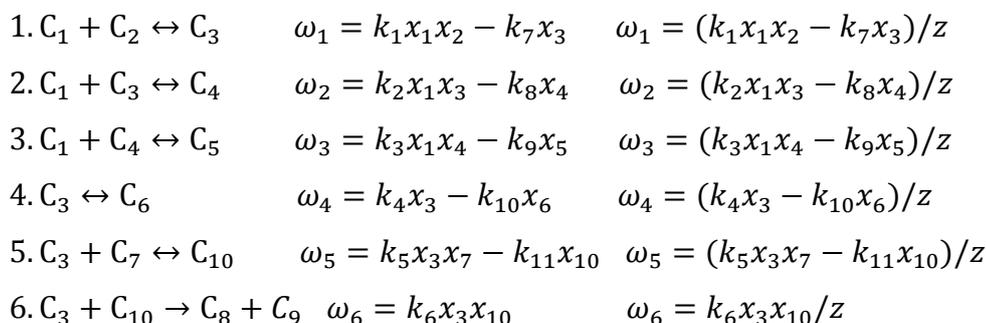
продолжительность работы катализатора, а также выход целевых продуктов [24].

Несмотря на то, что процесс алкилирования бензола этиленом используется с середины прошлого века, постоянно растущий спрос на этилбензол явился причиной необходимости повышения объемов его производства. Это может быть достигнуто двумя путями: созданием новых мощностей производства или оптимизацией имеющихся установок.

## 2.4 Разработанные математические модели процесса алкилирования бензола этиленом

Одним из методов оптимизации и повышения эффективности процесса является метод математического моделирования.

Авторами [25] была разработана кинетическая модель процесса твердофазного алкилирования на цеолитом катализаторе ZSM-5. На основании лабораторных данных ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» предложена следующая схема превращений:



Где  $C_i$  – концентрация компонентов, кмоль/м<sup>3</sup>:

$C_1$ - этилен ( $C_2H_4$ ),  $C_2$ - бензол ( $C_6H_6$ ),  $C_3$  – этилбензол ( $C_6H_5C_2H_5$ ),  $C_4$ - диэтилбензол ( $C_6H_4(C_2H_5)_2$ ),  $C_5$  – триэтилбензол ( $C_6H_3(C_2H_5)_3$ ),  $C_6$  – ксилол ( $C_6H_4(CH_3)_2$ ),  $C_7$  – стирол ( $C_6H_5C_2H_3$ ),  $C_8$  – толуол ( $C_6H_5CH_3$ ),  $C_9$ - парафин ( $CH_4$ ),  $C_{10}$ - водород ( $H_2$ );

$x_i$  – концентрация компонентов, нумерация которых совпадает с нумерацией  $C_i$ , мольн.доли;

$w_i$ - приведенная скорость реакций, с<sup>-1</sup>

В данной модели, входящие в уравнения скоростей константы, являются некоторыми приведенными величинами, которые имеют размерность обратного времени.

Авторы анализируют кинетические уравнения в виде двух функциональных зависимостей: в рамках закона действующих масс – второй столбец, а также в виде зависимостей Ленгмюра-Хиншельвуда – третий столбец.

В работе предполагается, что скорость данного процесса может замедляться за счет торможения следующими процессами:

- 1) Поверхностной реакцией:  $z = (1 + k_E x_1 + k_B x_2)^2$ ;
- 2) Адсорбцией бензола:  $z = 1 + k_E x_1$  ;
- 3) Адсорбцией этилена  $z = 1 + k_B x_2$ ,

где  $k_E$  и  $k_B$  – безразмерные константы торможения.

В качестве гидродинамического режима выбран режим идеального вытеснения в изотермическом реакторе. Математическое описание процесса выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{s} \frac{dN}{dt} = F_N, F_N = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^6 \delta_j \omega_j, \delta_j = \sum_{i=1}^{10} \gamma_{ij}$$

Для решения системы уравнений применялся метод Рунге-Кутты 5-го порядка. Анализ показал, что кинетические уравнения в виде зависимостей Ленгмюра-Хиншельвуда с учетом торможения поверхностной реакцией этилена с бензолом достовернее описывают экспериментальные значения [25]. Полученная авторами модель позволяет описать процесс в пределах погрешности количественного анализа.

Модель, приведенная в работе [26], разработана в Иране для установки получения этилбензола.

Для описания реактора алкилирования была использована квазигомогенная модель идеального вытеснения в стационарном режиме. Данная модель учитывает протекание реакций моно-, ди- и триалкилбензолов ( $r_1$ ,  $r_2$  и  $r_3$  соответственно). Системы дифференциальных уравнений решены

методом Рунге - Кутта. Корректировка кинетических параметров реакций была произведена с использованием имеющихся экспериментальных данных по выходным потокам реакторов с использованием оптимизационного метода случайного поиска программы MATLAB, в результате чего были получены следующие выражения для скоростей химических реакций:

$$r_1 = \frac{k_r \cdot C_{\text{этилена}}}{1 + k_{\text{эб}} \cdot C_{\text{эб}}}, \frac{\text{кмоль бензола}}{\text{кг катализатора} \cdot \text{час}};$$

$$k_r = 0,69 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-6,344 \cdot 10^4}{RT}\right);$$

$$k_{\text{эб}} = -1,5202 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-3,933 \cdot 10^3}{RT}\right);$$

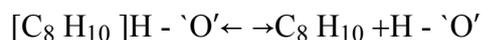
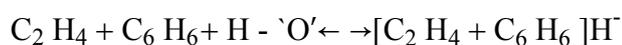
$$r_2 = 2,80 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-4,7030 \cdot 10^4}{RT}\right) \cdot C_{\text{эб}} \cdot C_{\text{этилена}}, \frac{\text{кмоль этилбензола}}{\text{кг катализатора} \cdot \text{час}};$$

Протеканием реакции образования триэтилбензола здесь пренебрегали вследствие его малой концентрации.

После оценки значений кинетических параметров данная математическая модель, включающая уравнения материального и теплового балансов, была реализована на языке Fortran.

Рассчитанные с помощью модели значения выходной температуры, давления, степени конверсии реагентов и состав продуктовой смеси сравнивались с экспериментальными значениями с реальной установки. Прогнозируемые значения параметров имели хорошую сходимость с экспериментальными данными, и авторы данной модели предполагают использовать свою разработку при проектировании пилотных установок, новых заводов.

Следующая модель, предложенная авторами [27] предполагает следующий механизм протекания реакции алкилирования на цеолитном катализаторе H-ZSM-5:



Изменение концентраций компонентов с учетом диффузии и протекающей реакции описывалось следующим уравнением:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{1}{\zeta^2} \frac{\partial}{\partial \zeta} (\zeta^2 N_i) + \frac{1}{\rho} v_i r; \quad i = 1, 2, \dots, n$$

В этом уравнении  $q_i$  – концентрация  $i$ -го компонента,  $\rho$  – плотность цеолита,  $\zeta$  – скорость диффузии,  $N_i$  – мольный расход  $i$ -го компонента,  $v_i$  – стехиометрический коэффициент,  $r$  – скорость реакции.

Диффузионный поток  $i$ -го компонента описывался уравнением Максвелла – Больцмана:

$$\frac{-\rho \cdot q_i \cdot \bar{v} \varepsilon_i}{RT} = \frac{\sum_{j=1}^n q_j \cdot N_j - \sum_{i=1}^n q_i \cdot N_i}{q_i \cdot q_j \cdot D_{ij}} + \frac{N_i}{q_i \cdot D_i}, \quad i=1, 2, \dots, n.$$

где  $D$  – коэффициент диффузии.

Так как в реакции алкилирования бензола этиленом скорость реакции определяется концентрацией последнего, то скорость этой реакции рассчитывалась по уравнению:

$$r = k C_{\text{этилена}} = k \frac{P}{RT}$$

Все параметры, необходимые для решения составленной системы уравнений, были вычислены с использованием квантово-химических методов.

Разработанная программа также позволяет рассчитывать фактор эффективности использования зерна катализатора для любого набора технологических параметров.

Таким образом, проанализировав литературные источники, можно отметить, что процесс алкилирования бензола этиленом на сегодняшний день имеет широкий спектр математических моделей, построенных на различных допущениях. Следовательно, имеется возможность создания уникальной модели процесса, взяв на вооружение опыт моделирования процессов алкилирования во всем мире.

### **3. Экспериментальная часть**

Построение математических моделей процессов алкилирования в общем случае представляет собой многоэтапный процесс, который включает анализ химических превращений веществ в реакторе, формализацию схемы превращений, построение кинетической модели на основе составленной схемы, обоснование выбора гидродинамического режима в реакторе и построение математической модели, идентификацию кинетических параметров модели и проверку ее на адекватность, а также компьютерную реализацию модели. Далее будут подробно рассмотрены названные этапы построения математической модели процесса алкилирования бензола этиленом на цеолитсодержащих катализаторах.

#### **3.1 Технологическое оформление процесса алкилирования бензола этиленом**

Установка ЭБ-220 предназначена для получения этилбензола с использованием жидкофазной технологии EBMaх на предприятии одного из российских заводов и рассчитана на использование этиленового сырья полимерного качества.

Технологический процесс разработан Лицензиаром - фирмой «Badger Licensing LLC», являющейся совместным предприятием с компанией ExxonMobil Chemical Company. Процесс производства ЭБ, после внедрения в 1980 году компаниями «Mobil»/«Badger», постоянно совершенствовался, что привело к получению уникальной на сегодняшний день технологии EBMaх. Данный процесс протекает в жидкой фазе с использованием цеолитных катализаторов. Всего было продано 50 лицензий на право пользования данным процессом, общей производительностью установок 21 млн.т/год. При этом, на технологию EBMaх приходится порядка 16 млн.т/год. Расчетная мощность данной российской установки составляет 220 тыс. тонн/год (27,5 тонн/час) при 8000 часах эксплуатации в год [28].

Рассмотрим подробно технологическое оформление процесса алкилирования бензола высшими олефинами.

Установка этилбензола ЭБ-220 состоит следующих блоков:

- реакторный блок;
- блок дистилляции.

Технологическая схема установки представлена на Рисунке 6.

Сырьевой этилен поступает с установки ЭП-60 (из парка) в сепаратор E-29, далее во всасывающую линию компрессоров А-30/1,2. Сепаратор E-29 необходим для отделения капель жидкости, поступающей либо с сырьевым этиленом, либо из охлажденного рециркуляционного потока.

В системе алкилирования EBMax бензол каталитически взаимодействует с этиленом, образуя ЭБ. Гранулированный цеолитный катализатор алкилирования содержится в неподвижных слоях катализатора. Первым слоем является P-3. В реакторе P-1 находится ещё шесть слоёв катализатора. Газосырьевая смесь последовательно проходит через P-3 и P-1.

Система алкилирования позволяет выполнять замену катализатора в P-3, не останавливая P-1 и не снижая при этом выработку ЭБ. При нормальной эксплуатации существенная потеря активности катализатора наблюдается лишь в 1-ом слое катализатора алкилирования в P-3. Этот слой защищает остальные 6 слоев от отравления следами азотистых соединений, не удаленными ранее в системе очистки бензола. За счёт работы P-3 в течение 5 ÷ 10 лет не требуется замена катализатора. Бензол подаётся в систему алкилирования из насосной бензола.

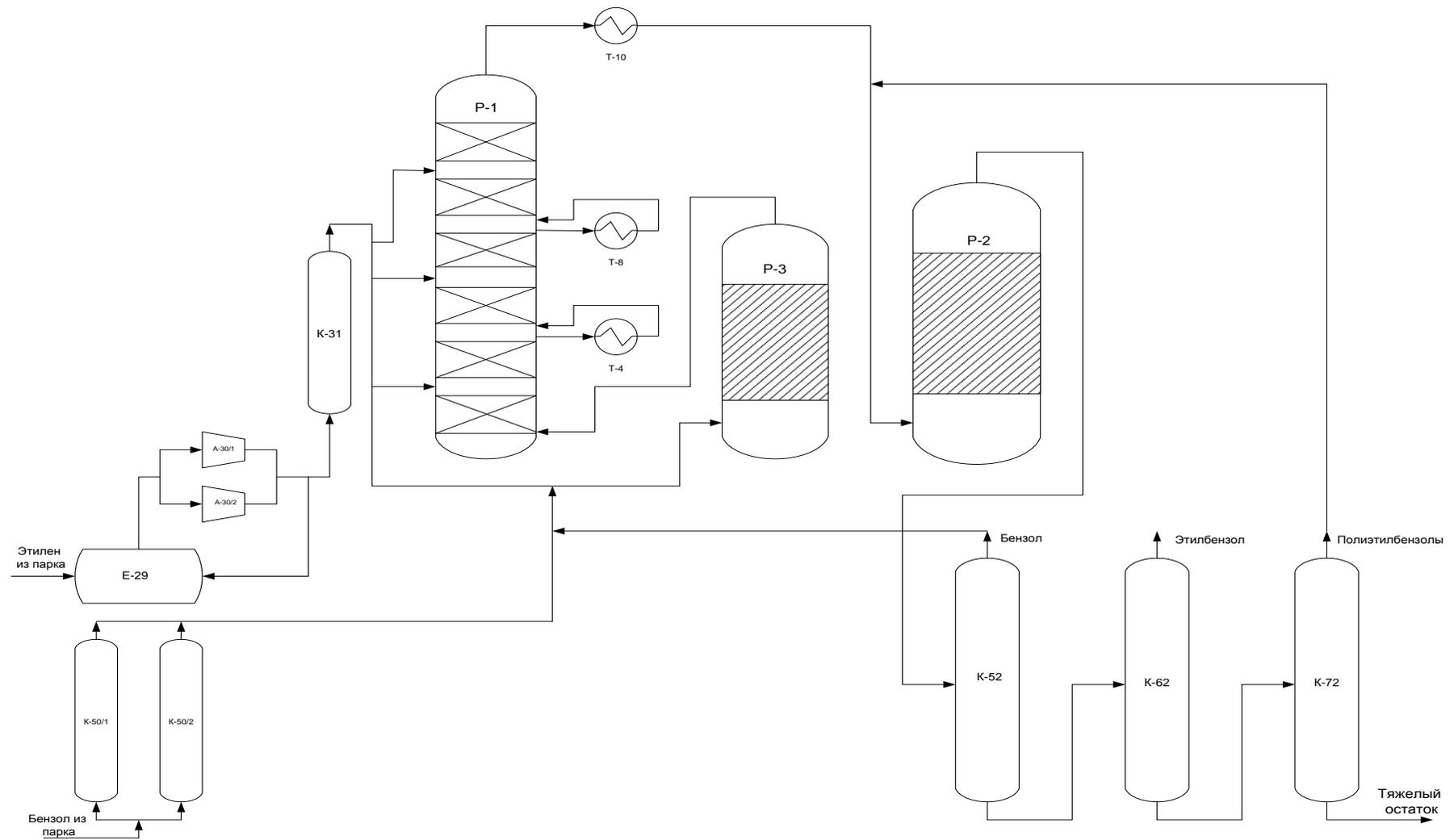


Рисунок 6 – Технологическая схема установки ЭБ-220

P-1, P-3 – реакторы алкилирования, P-2 – реактор трансалкилирования, E-29 – сепаратор, K-52,62,72 – ректификационные колонны, K-31,50/1,50/2 – адсорберы, T-4,8,10-теплообменники, A-30/1,2 – компрессоры.

Газопродуктовая смесь после Р-3 смешивается со свежим этиленом. Далее смесь последовательно проходит через первый и второй слой катализатора реактора алкилирования Р-1. Между первым и вторым слоями вводится поток свежего этилена. По аналогии подача этилена происходит и между другими слоями. Газопродуктовая смесь с верха реактора Р-1 охлаждается в межтрубном пространстве подогревателя сырья трансалкилирования Т-10.

В системе трансалкилирования рециркуляционный ПЭБ смешивается с бензолом и в реакторе Р-2 образуется дополнительное количество ЭБ. Эта реакция протекает в жидкой фазе и носит экзотермический характер. Реактор Р-2 содержит один слой катализатора трансалкилирования ЕВМах ЕМ-3700. В отличие от катализатора алкилирования ЕМ-3300, этот катализатор гораздо медленнее теряет свою активность в процессе поглощения тяжелых соединений. Система трансалкилирования устроена таким образом, что при повышении рабочей температуры на 30°C происходит увеличение скорости превращения ПЭБ за счёт незначительного снижения активности катализатора.

Бензол смешивается с потоком ПЭБ и через трубное пространство подогревателя сырья трансалкилирования в Т-10 поступает в низ реактора трансалкилирования Р-2[29].

Колонна К-52 предназначена для удаления непрореагировавшего бензола из газопродуктовой смеси реакторов Р-1 и Р-2. Содержание бензола в продуктивном ЭБ не должно превышать 0,0002% (масс.). Минимизация концентрации ЭБ в дистилляте К-52 снижает скорость образования ПЭБ в системе алкилирования, тем самым снижая нагрузку на систему трансалкилирования. Дистиллят колонны К-52 из ёмкости Е-56 подаётся насосами в системы алкилирования и трансалкилирования и на орошение К-52. Кубовый продукт колонны К-52, содержащий ЭБ, ДЭБ, ТЭБ и более тяжёлые соединения, направляется в колонну К-62 для разделения.

Рабочие условия в колонне извлечения бензола К-52:

Тверха=180°C, Ткуба=257°C

$P_{\text{верх}}=0,92\text{МПа}$ ,  $P_{\text{куба}}=0,97\text{МПа}$

Колонна К-62 предназначена для выделения целевого продукта – этилбензола из смеси алкилбензолов. Максимальную концентрацию целевого продукта в дистилляте добиваются путем подбора оптимальных рабочих условий. Пары, выходящие из колонны К-62 конденсируются в испарителе Т-64, представляющий собой емкость с паровым пространством, способный вырабатывать пар низкого давления. Конденсат этилбензола попадает в ёмкость Е-66.

Рабочие условия в колонне извлечения ЭБ К-62:

$T_{\text{верх}}=173^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{куба}}=233^{\circ}\text{C}$

$P_{\text{верх}}=0,15\text{МПа}$ ,  $P_{\text{куба}}=0,2\text{МПа}$

Колонна К-72 служит для отделения полиэтилбензолов (в основном это ДЭБ, ТЭБ) от диарилалканов (например, дифенилэтан) и прочих полициклических соединений, которые не могут быть превращены в ЭБ в реакторе трансалкилирования Р-2. Рабочие условия К-72 подобраны таким образом, чтобы сводились к минимуму потери ПЭБ с кубовым остатком и ограничивалось содержание тяжелых соединений в дистилляте. Если концентрация тяжелых компонентов в сырье реактора Р-2 окажется очень высокой, то это приведет к увеличению скорости старения катализатора[8].

Рабочие условия в колонне извлечения ПЭБ К-72:  $T_{\text{верх}}=140^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{куба}}=232^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{верх}}=29,33\text{кПа}$  (абс.),  $P_{\text{куба}}=42,66\text{кПа}$  (абс.)

Данное технологическое оформление процесса используется на одном из российских заводов. Заложенные принципы процесса полностью себя оправдали. С момента ввода установки и по настоящее время данная установка ЭБ-220 производит этилбензол, по качеству, соответствующий показателям для получения стирола [30] .

### 3.2 Составление формализованной схемы химических превращений веществ в ходе процесса алкилирования

Составление схемы превращений является важнейшим этапом построения математической модели, учитывающей физико-химические основы протекания процесса. От степени детализации химических превращений в значительной степени зависит точность расчетов и адекватность математической модели реальному процессу, а также сложность математического описания и возможность компьютерной реализации. Поэтому, с одной стороны, схема превращений должна в достаточной степени отражать физико-химическую сущность процесса, а с другой стороны быть не слишком сложной и перегруженной большим набором реакций для того, чтобы была возможность ее математической и компьютерной реализации.

При составлении схемы реакций, прежде всего, следует руководствоваться имеющимися теоретическими знаниями о процессе алкилирования, а также данными, полученными непосредственно с установки алкилирования и информацией, содержащейся в технологическом регламенте. После анализа состава потока и имеющихся представлений о химизме процесса алкилирования бензола этиленом был составлен полный список реакций, протекающих в реакторах алкилирования. Термодинамическая вероятность их протекания была подтверждена расчетам изобарно-изотермического показателя – изменения энергии Гиббса  $\Delta G$ .

Таблица 3 – Основные реакции процесса алкилирования бензола этиленом (Т=523 К, Р=3,2 МПа) [31]

Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , кДж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
Бензол + Этилен=Этилбензол	-126,4	-137,6	-54,5
Этилбензол + Этилен = Диэтилбензол	-123,3	-40,3	-102,3
Диэтилбензол + Этилен = Триэтилбензол	-75,7	-3,9	-77,7
2Бензол + Этилен = ДФЭ + Метан	-188,1	-43,8	-165,2
Бензол + Пропилен = ИПБ	-98,2	-159,2	-14,9
Бензол + Бутилен = ВББ	-91,8	-150,9	-12,8
Этилбензол + Пропилен = Этилкумол	-75,0	-125,2	-9,5
Этилбензол + Бутилен = Этилбутилбензол	-78,1	-146,5	-1,5
Толуол + Этилен = Этилтолуол	-89,7	-154,3	-9,0

В данной схеме: ВББ – вторичный бутилбензол; ИПБ – изопропилбензол; ДФЭ – дифенилэтан.

Учитывая, что концентрации некоторых компонентов малы, а выделение всех веществ в индивидуальные компоненты (например, этилкумол), нецелесообразно с точки зрения показательности математической модели, необходимо составить формализованную схему превращений, т.е. объединить индивидуальные вещества в псевдокомпоненты с близкой реакционной способностью в отношении определенной реакции.

Значительную роль при объединении компонентов оказывает показатель степени компенсации, который характеризует частичную компенсацию энергии, затрачиваемой на разрыв старых связей энергией образования новых связей при движении по пути реакции. Данные представлены в таблице 4 [32].

Таблица 4 – Значения степени компенсации реакций

<b>Реакция</b>	<b><math>\sum D_i</math>, кДж/моль</b>
Бензол + Этилен=Этилбензол	715,0
Этилбензол + Этилен = Диэтилбензол	1370,0
Диэтилбензол + Этилен = Триэтилбензол	2055,0
2Бензол + Этилен = ДФЭ + Метан	755,0
Бензол + Пропилен = ИПБ	685,0
Бензол + Бутилен = ВББ	685,0
Этилбензол + Пропилен = Этилкумол	715,0
Этилбензол + Бутилен = Этилбутилбензол	715,0
Толуол + Этилен = Этилтолуол	715,0

Для формализации схемы превращений реакции были объединены в группы с близкими значениями степени компенсации.

Таким образом, можно выделить следующие псевдокомпоненты: тяжелые соединения\*, состоящие из ДФЭ, ИПБ, ВББ, этилкумола, этилбутилбензола и этилтолуола. А также в качестве псевдокомпонента Этилен\* будем подразумевать этилен, бутилен, пропилен, поскольку чистота поступающего потока этилена свыше 99,9 %.

Построенная на основе вышесказанного формализованная схема превращений углеводородов представлена на рисунке 7.

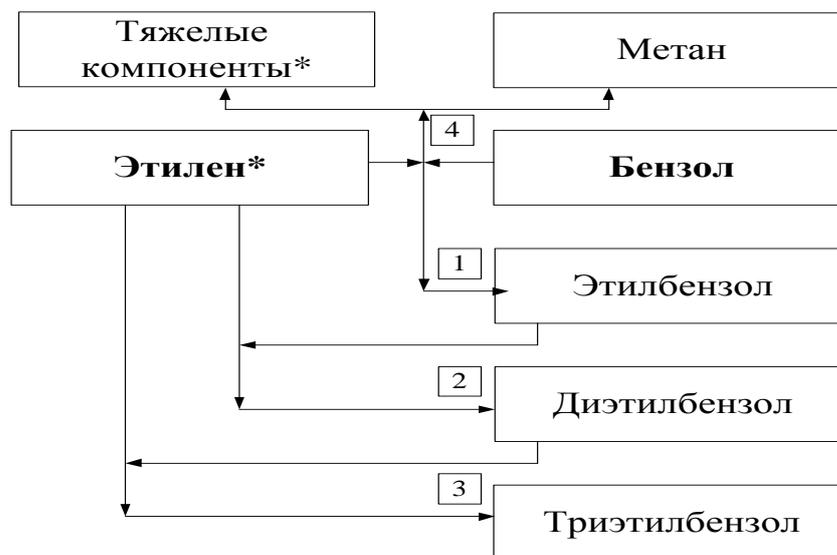


Рисунок 7 – Формализованная схема превращений

### 3.3 Составление кинетической модели процесса алкилирования бензола этиленом

Разработана кинетическая модель процесса согласно формализованной схеме превращений:

$$\frac{dC_{\text{бензола}}}{d\tau} = -W_1 + 2W_4$$

$$\frac{dC_{\text{этилена*}}}{d\tau} = -W_1 - W_2 - W_3 - W_4$$

$$\frac{dC_{\text{этилбензола}}}{d\tau} = W_1 - W_2$$

$$\frac{dC_{\text{диэтилбензола}}}{d\tau} = W_2 - W_3$$

$$\frac{dC_{\text{триэтилбензола}}}{d\tau} = W_2 - W_3$$

$$\frac{dC_{\text{метана}}}{d\tau} = W_4$$

$$\frac{dC_{\text{тяжелых соединений*}}}{d\tau} = W_4$$



С начальными условиями:

$$\text{при } \tau = 0 \quad C_i(0) = C_{i,0},$$

где  $i$  – соответствующий углеводород.

Уравнения скоростей реакций для каждого компонента были составлены согласно закону действующих масс и представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Скорости образования и взаимодействия отдельных  
КОМПОНЕНТОВ

№	Образование	Выражение для скорости реакции
1	Этилбензола	$W_1 = k_{0(1)} \cdot e^{-Ea(1)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{этилен}}$
2	Диэтилбензола	$W_2 = k_{0(2)} \cdot e^{-Ea(2)/RT} \cdot C_{\text{этилбензол}} \cdot C_{\text{этилен}}$
3	Триэтилбензола	$W_3 = k_{0(3)} \cdot e^{-Ea(3)/RT} \cdot C_{\text{диэтилбензол}} \cdot C_{\text{этилен}}$
4	Тяжелых соединений*	$W_4 = k_{0(4)} \cdot e^{-Ea(4)/RT} \cdot C_{\text{бензол}}^2 \cdot C_{\text{этилен}}$
5	Метана	$W_4 = k_{0(4)} \cdot e^{-Ea(4)/RT} \cdot C_{\text{бензол}}^2 \cdot C_{\text{этилен}}$

$W_n$  — 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>.

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной. Определение кинетических параметров осуществлялось решением обратной кинетической задачи на основе экспериментальных данных, полученных с промышленной установки алкилирования.

Опираясь на литературные источники, примем значения энергии активации равными значениям в таблице 6 [33].

Таблица 6 - Значения энергии активации  $E$

Номер реакции	1	2	3	4
$E$ , кДж/моль	63,4	47,0	91,0	67,3

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 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 2 кинетических параметра уравнения Аррениуса – предэкспоненциальный множитель и энергию активации. Для этого необходимо задаться одним из них для каждой реакции, а другой искать в соответствии с методами многомерной оптимизации [34].

### **3.4 Составление математической модели процесса алкилирования бензола этиленом**

Представим систему реакторов алкилирования в виде ячеечной модели, где каждая ячейка подразумевает отдельный слой катализатора, в котором реализуется гидродинамический режим идеального вытеснения. Принимается поршневое течение без перемешивания вдоль потока при равномерном распределении субстанций в направлении, перпендикулярном движению.

Между ячейками происходит смешение поступающего сырьевого потока с предыдущего слоя катализатора с потоком свежего этилена. Время пребывания частиц на каждом слое различно и зависит от высоты слоя катализатора (таблица 7) [30].

Таблица 7 – Высота слоя катализатора, м

P-3	P-1					
	1	2	3	4	5	6
2,665	1,545	1,355	1,740	1,355	1,740	1,755

Принимая решение о применимости модели идеального вытеснения обычно руководствуются геометрическими характеристиками реактора: длина аппарата должна быть много больше его диаметра. В случае алкилирования этиленом в присутствии цеолитного катализатора реактор представляет собой аппарат диаметром 1500 мм, высотой свыше 25000 мм, что соответствует данному условию. Тем не менее, необходимо подтвердить эти выводы расчетом критерия Пекле, который определяется по формуле:

$$Pe = C_p \rho v L / \lambda$$

где  $L$  – характерный линейный размер поверхности теплообмена, м;  
 $v$  – скорость потока, м<sup>3</sup>/час;  
 $C_p$  – теплоёмкость при постоянном давлении, кДж/(кг\*К);  
 $\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  
 $\lambda$  – коэффициент теплопроводности жидкости, Вт/(м·К).

Значение диффузионного критерия Пекле для процесса алкилирования бензола этиленом составило 835. Следовательно, гипотеза о том, что в реакторе наблюдается режим, близкий к режиму идеального вытеснения, подтверждается и для процесса алкилирования целесообразно выбрать модель идеального вытеснения ( $Pe > 200$ ).

Уравнение, описывающее модель внутри каждой ячейки:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial l};$$

где  $u$  — линейная скорость потока, м/с.

Модель реактора идеального вытеснения можно построить на основании типовой модели идеального вытеснения с учётом скорости химической реакции. Уравнение, описывающее гидродинамическую модель для выбранного вещества, дополняется такой величиной, как скорость реакций по данному веществу:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = -u \frac{\partial c_i}{\partial l} \pm W_i;$$

Уравнение теплового баланса реактора в дифференциальной форме запишется как:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum_j (\Delta H_j W_j)}{C_p \times \rho};$$

Опираясь на литературные источники, примем значения теплоемкости веществ равными значениями в таблице 8 [31].

Таблица 8 - Значения теплоемкости веществ

Вещество	Бензол	Этилен*	Этилбензол	Диэтилбензол	Триэтилбензол	Метан	Тяжелые компоненты*
Ср, Дж/(моль*К)	144,06	66,11	216,27	286,65	288,54	48,50	360,60

Таким образом, математическая модель реактора представляет собой следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{dC_{\text{бензола}}}{d\tau} = -U \frac{dC_{\text{бензола}}}{dl} - k_1 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{бензола}} - k_4 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{бензола}}^2 \\ \frac{dC_{\text{этилена}^*}}{d\tau} = -U \frac{dC_{\text{этилена}^*}}{dl} - k_1 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{бензола}} - k_2 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{этилбензола}} - k_3 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{диэтилбензола}} - k_4 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{бензола}}^2 \\ \frac{dC_{\text{этилбензола}}}{d\tau} = -U \frac{dC_{\text{этилбензола}}}{dl} + k_1 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{бензола}} - k_2 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{этилбензола}} \\ \frac{dC_{\text{диэтилбензола}}}{d\tau} = -U \frac{dC_{\text{диэтилбензола}}}{dl} + k_2 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{этилбензола}} - k_3 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{диэтилбензола}} \\ \frac{dC_{\text{триэтилбензола}}}{d\tau} = -U \frac{dC_{\text{триэтилбензола}}}{dl} + k_3 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{диэтилбензола}} \\ \frac{dC_{\text{метана}}}{d\tau} = -U \frac{dC_{\text{метана}}}{dl} + k_4 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{бензола}}^2 \\ \frac{dC_{\text{тяжелых соединений}^*}}{d\tau} = -U \frac{dC_{\text{тяжелых соединений}^*}}{dl} + k_4 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{бензола}}^2 \\ \frac{dT}{d\tau} = \frac{(Q_1 \cdot k_1 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{бензола}} + Q_2 \cdot k_2 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{этилбензола}} + Q_3 \cdot k_3 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{диэтилбензола}} + Q_4 \cdot k_4 \cdot C_{\text{этилена}} \cdot C_{\text{бензола}}^2) RT}{\rho C_{p \text{ см}}} \end{array} \right.$$

### 3.5 Программная реализация математической модели

Инновационный подход к решению проблемы повышения эффективности промышленных каталитических процессов должен базироваться на глубоких знаниях научных основ моделирования, и что не менее важно, одновременно внедряться в промышленность. Только при этом условии может возникнуть обратная связь между научной разработкой и промышленной эксплуатацией.

Для внедрения математической модели на производстве и ее апробации необходима реализация ее в виде технологической моделирующей системы, обеспечение возможности ее использования как исследователем (создателем модели), так и представителями предприятия, заинтересованными в повышении эффективности действующего производства.

Программный продукт, реализующий разработанную математическую модель процесса алкилирования, должен отвечать ряду требований:

- 1) обеспечение точности инженерных расчетов, возможности проведения прогнозирования и оптимизации режимов работы реальной промышленной установки алкилирования. Данное требование выполняется за счет того, что в основу моделирующей системы закладывается математическая модель, учитывающая физико-химические закономерности протекания процессов, протекающих в реакторе;

- 1) обеспечение необходимой функциональности: возможность определения расчетным путем количественных показателей, важных с точки зрения конкретного производства, и которые могут быть использованы для оценки экономического эффекта для предприятия, использующего разработанную моделирующую систему;

- 2) универсальность и системность: программный продукт должен представлять собой единую компьютерную моделирующую систему,

- 3) объединяющую в себе базу данных, базу знаний, пакет моделирующих программ, и при этом обладающую удобным пользовательским

интерфейсом, что определяет ее возможности использования производственным персоналом нефтеперерабатывающего предприятия.

4) гибкость: возможность изменения, уточнения заложенных в программном продукте характеристик веществ, реакций, схемы превращений.

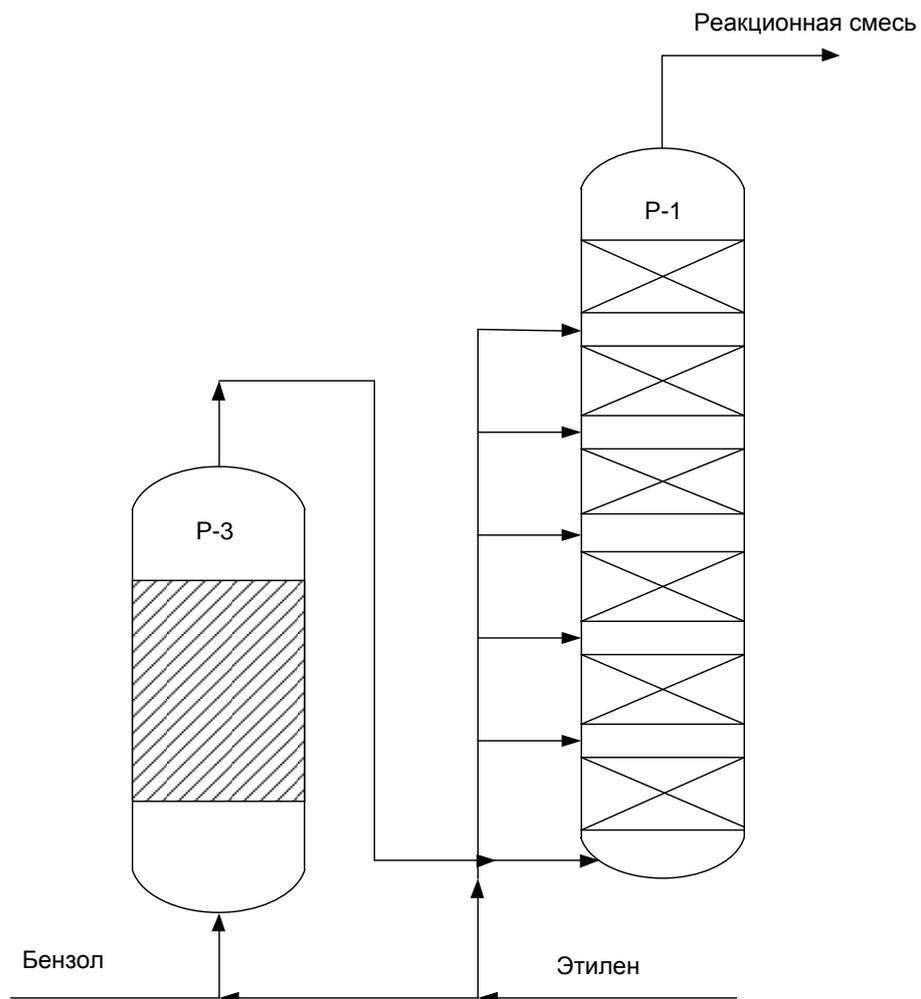


Рисунок 8 – Упрощенная схема отделения алкилирования

```

Program Alkylation;
type mas1=array[1..7] of real;
    mas2=array[1..4] of real;
    mas3=array[1..8] of real;
const
d=1.5; {диаметр реактора}
Tn=468; Tm=533;
ht=5.0; a=0.1;
c1=7; {количество слоев}
n=7; {количество веществ}
m=4; {количество реакций}
r=8.314; {универсальная газовая постоянная}
hcl:mas1=(2.665, 1.545, 1.355, 1.740, 1.355, 1.740, 1.755); {высота слоя, м}
Cp:array[1..n] of real=(48.5, 66.11, 144.06, 216.27, 286.65, 360.6, 288.54); {теплоемкость вещества, Дж/(моль*К)}
rho:array[1..n] of real=(1.120, 1.008, 877, 867, 866, 862, 861); {плотность вещества, кг/м3}
hr:mas2=(-126400, -123300, -75700, -188100); {энтальпия реакции, Дж/моль}
q:array[1..n] of real=(0, 6500, 53989.8, 10.1994, 0, 0, 0); {расход вещества на выходе, кг/ч}
mm:array[1..n] of real=(16, 28, 78, 106, 134, 162, 182); {молярные массы веществ, г/моль}
ea:array[1..m] of real=(63400, 47000, 91000, 67300); {энергии активации реакции, Дж/моль}
k0:array[1..m] of real=(1100, 6000, 10100, 9000); {предэкспон. множитель}
var cm, mas1: f:mas3:k:mas2;
    b, t, ttk, v, psm, cet0, h, tem, tt, s, Cpcm:real;
    i, j, jn:integer;
F1:текст;
Procedure pr(c:mas1; k, hr:mas2; cpcm:real; var f:mas3);
begin
    f[1]:=k[4]*sqrt(c[3])*c[2];
    f[2]:=-k[1]*c[2]*c[3]-k[2]*c[2]*c[4]-k[3]*c[2]*c[5]-k[4]*c[2]*c[3]*c[3];
    f[3]:=-k[1]*c[2]*c[3]-k[4]*c[2]*c[3]*c[3];
    f[4]:=k[1]*c[2]*c[3]-k[2]*c[2]*c[4];
    f[5]:=k[2]*c[2]*c[4]-k[3]*c[2]*c[5];
    f[6]:=k[3]*c[2]*c[5];
    f[7]:=k[4]*c[2]*c[3]*c[3];
    f[8]:=(-k[1]*c[2]*c[3]*Hz[1]-k[2]*c[2]*c[4]*Hz[2]-k[3]*c[2]*c[5]*Hz[3]-k[4]*c[2]*c[3]*c[3]*Hz[4])*0.00845*523/(3.4*cpcm);
end;
begin
assign(F1, 'rez.pas'); rewrite(F1); b:=Trunc(int(tem/a/20));
{найдем массовые доли}

```

Рисунок 9 – Окно программы

На рисунке 8 представлена упрощенная технологическая схема отделения алкилирования, применяемая для расчета программы. Программная реализация осуществлена с применением интегрированной среды программирования PascalABC.NET (рисунок 9). Листинг программа приведена в Приложении Б. В отличие от многих профессиональных сред, среда разработки PascalABC.NET не имеет громоздкого интерфейса и не создает множество дополнительных вспомогательных файлов на диске при компиляции программы.

#### 4 Анализ результатов проведенного исследования

В результате проведенной работы были определены термодинамические и кинетические закономерности процесса алкилирования бензола этиленом на цеолитсодержащем катализаторе. Кинетические параметры основных реакций процесса приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Кинетические параметры процесса алкилирования бензола этиленом при температуре – 523 К и давлении – 3,2 МПа

Реакция	$A_0, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$k, \text{с}^{-1}$
Бензол + Этилен* = Этилбензол	$4,73 \cdot 10^4$	63,4	$3,86 \cdot 10^{-1}$
Этилбензол + Этилен* = Диэтилбензол	$3,45 \cdot 10^4$	47,0	$1,56 \cdot 10^{-1}$
Диэтилбензол + Этилен* = Триэтилбензол	$1,14 \cdot 10^3$	91,0	$5,87 \cdot 10^{-1}$
2Бензол + Этилен* = Тяжелые соединения* + Метан	$9,81 \cdot 10^2$	67,3	$7,10 \cdot 10^{-2}$

Для проверки полученной математической модели процесса алкилирования на адекватность реальному процессу, была проведена оценка сходимости результатов расчета с использованием разработанной модели и данных АСУ ТП установки получения этилбензола одного из российских заводов по ключевым показателям эффективности работы реактора в широком интервале изменения состава сырья и технологических условий процесса.

Отклонение расчетных данных от экспериментальных за период с 2013 по 2016 год приведено в таблицах В.1 и В.2 (Приложение В) и на рисунках 18 – 21.

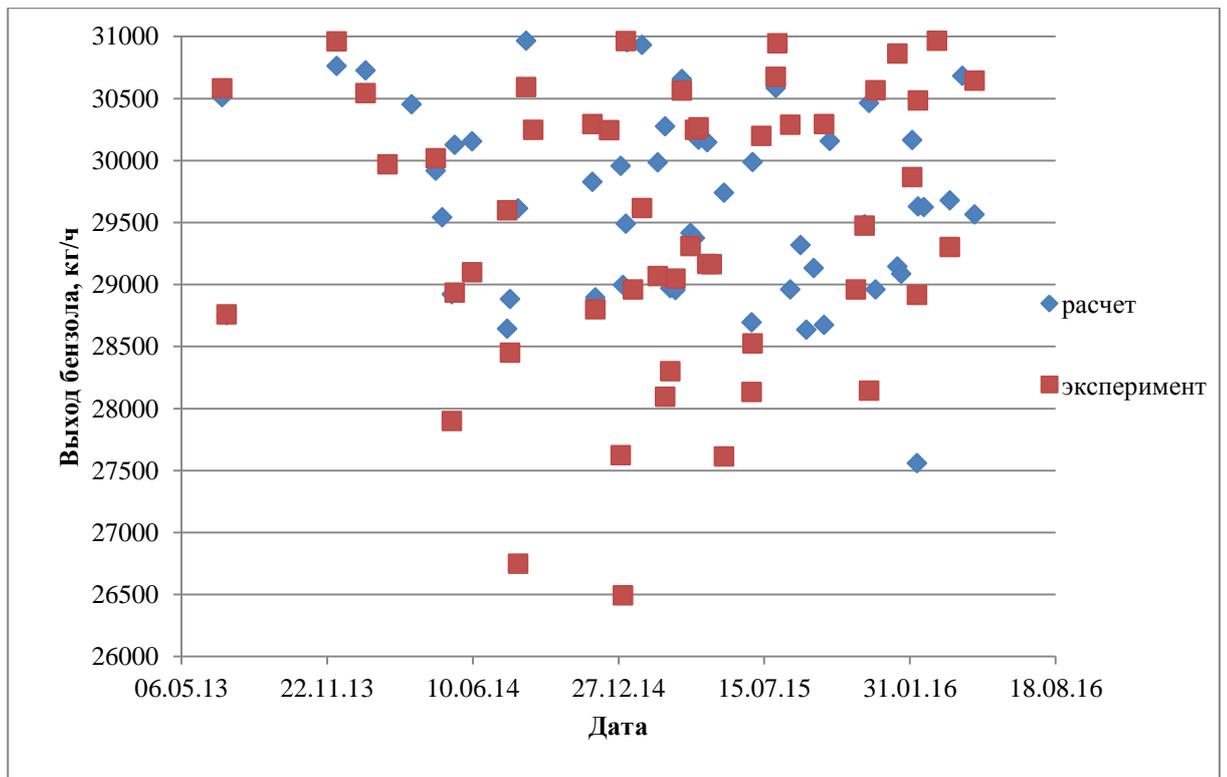


Рисунок 10 – Расчетные и экспериментальные значения выхода бензола

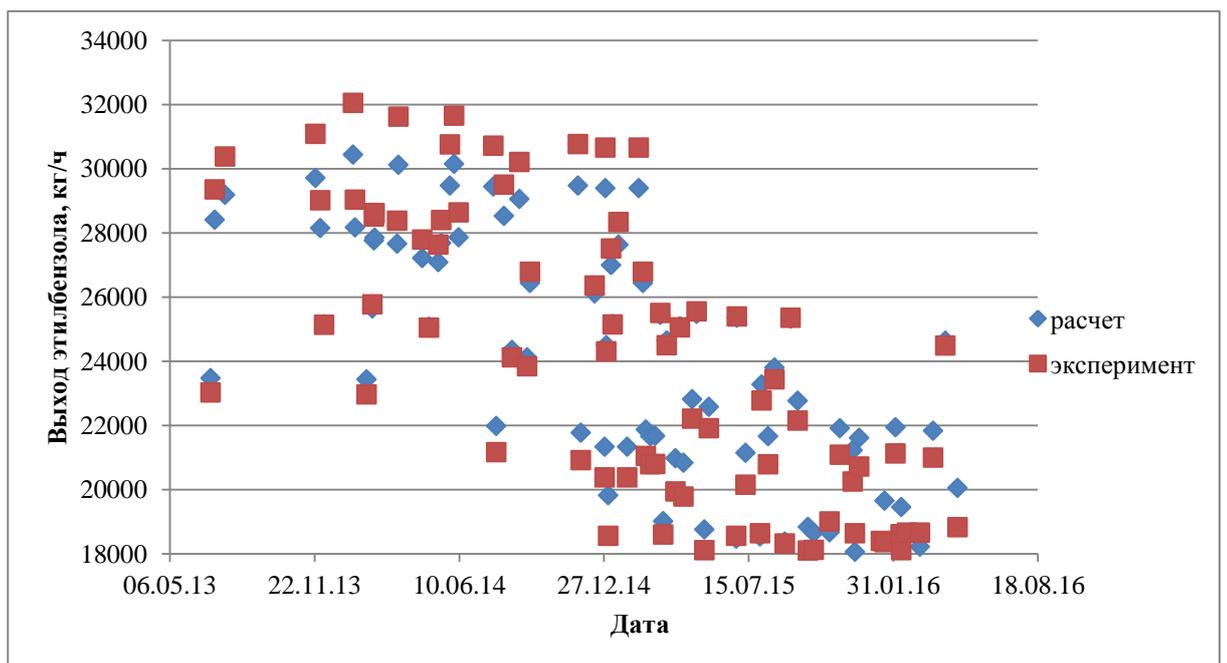


Рисунок 11 – Расчетные и экспериментальные значения выхода этилбензола

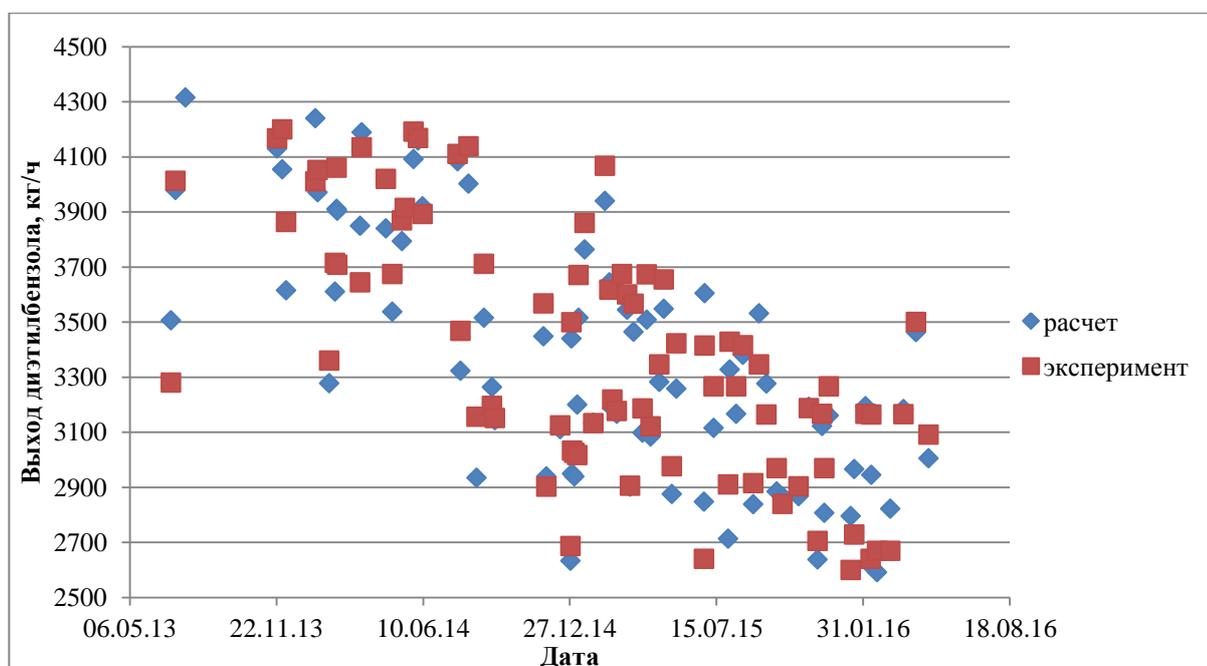


Рисунок 12 - Расчетные и экспериментальные значения выхода диэтилбензола

Исходя из результатов, полученных путем сравнения расчетных и экспериментальных данных показателей процесса алкилирования бензола этиленом, можно сделать вывод, что математическая модель, в основу которой положены найденные кинетические параметры, позволяет с достаточно высокой точностью описать реальный процесс, так как расчетные экспериментальные данные имеют хорошую сходимость. Так, проанализировав свыше 80 значений, средняя погрешность при расчете выхода целевого продукта – этилбензола составила 3,0 %, погрешность по выходу диэтилбензола составила 4,2 %, триэтилбензола – 3,5 %, отклонение расчетных от экспериментальных данных выхода тяжелых соединений и метана составило по 4,5 %.

Для получения количественных зависимостей изменения основных параметров выходного потока, а именно выхода целевого и побочных продуктов от условий проведения процесса и от состава сырья был проведен ряд расчетов. Пределы изменения технологических условий в данном случае диктовались требованиями технологического регламента установки алкилирования: в силу высокой опасности рассматриваемых производств выход за пределы установленных диапазонов значений по какому-либо параметру считается недопустимым. Шаги варьирования технологических параметров выбирались с учетом точности измерения тех или иных параметров, а также точности их регулирования.

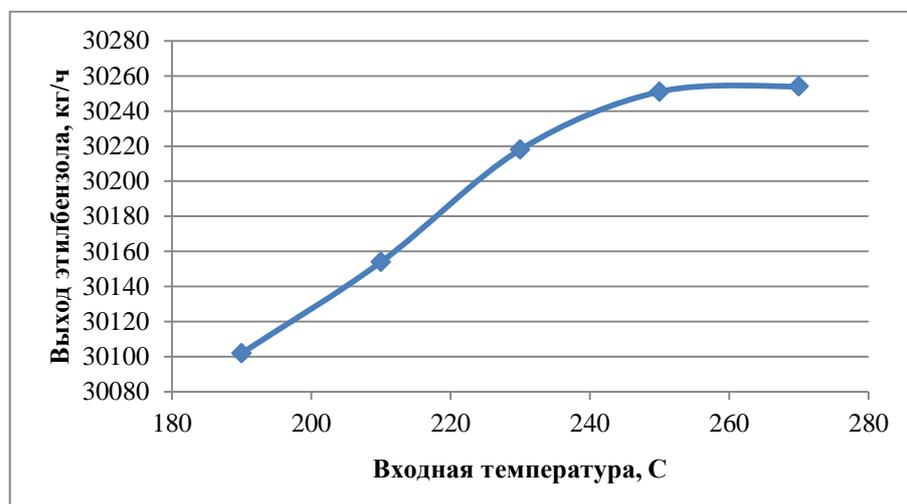


Рисунок 13 – Зависимость выхода этилбензола от входной температуры

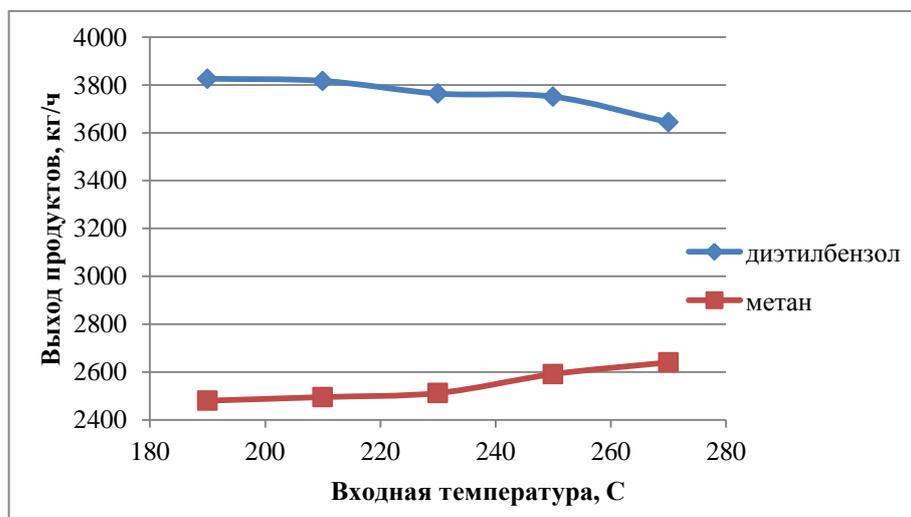


Рисунок 14 – Зависимость выхода диэтилбензола и метана от входной температуры

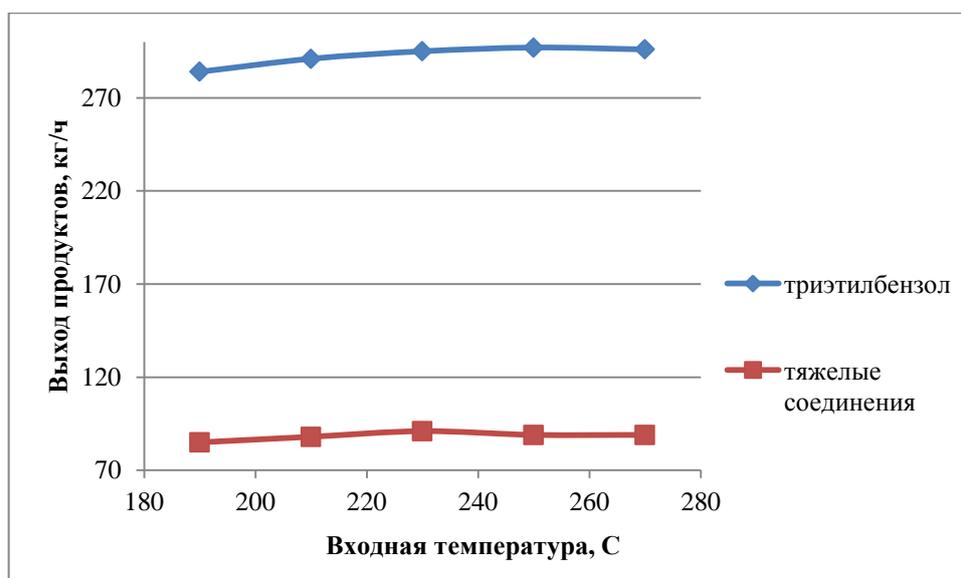


Рисунок 15 – Зависимость выхода триэтилбензола и тяжелых соединений от входной температуры

Как видно из рисунков 13 – 15, при увеличении температуры входного потока с 190°C до 290 °С выход целевого продукта – этилбензола возрастает, однако при этом снижается выход диэтилбензола, а также увеличивается выход газа (метана). При этом выход триэтилбензола и более тяжелых соединений практически не изменяется.

На рисунках 16 – 18 приведены зависимости выхода этилбензола, диэтилбензола, триэтилбензол и тяжелых соединений от мольного соотношения «бензол:этилен».

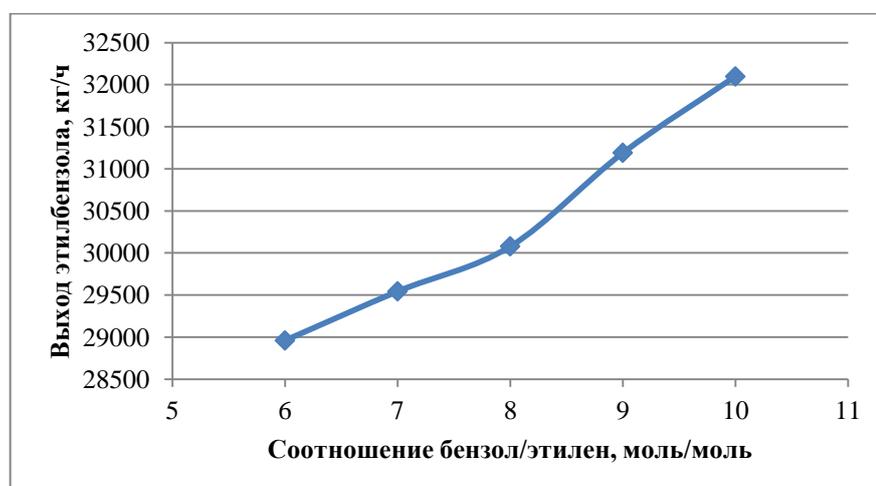


Рисунок 16 – Зависимость выхода этилбензола от соотношения бензол/этилен

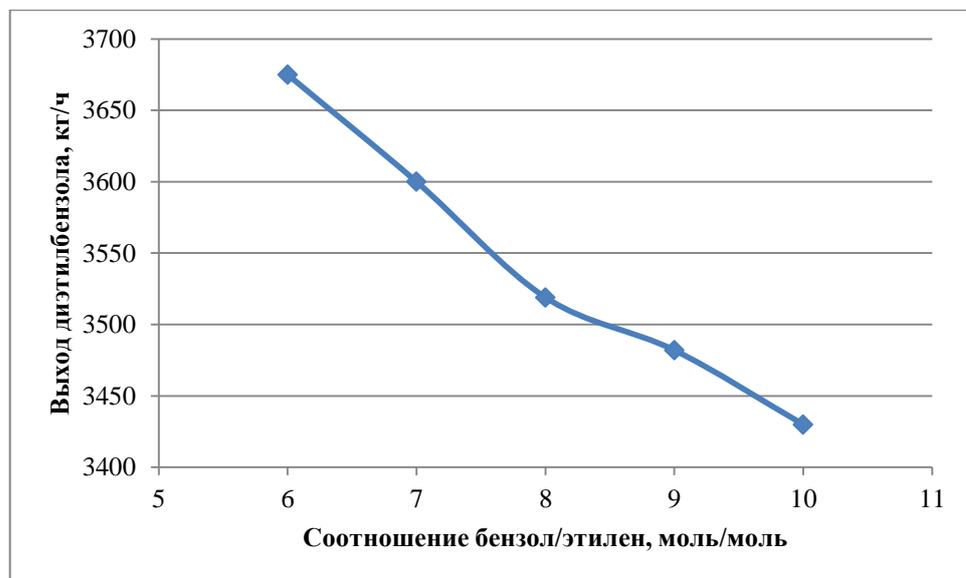


Рисунок 17 – Зависимость выхода диэтилбензола от соотношения бензол/этилен

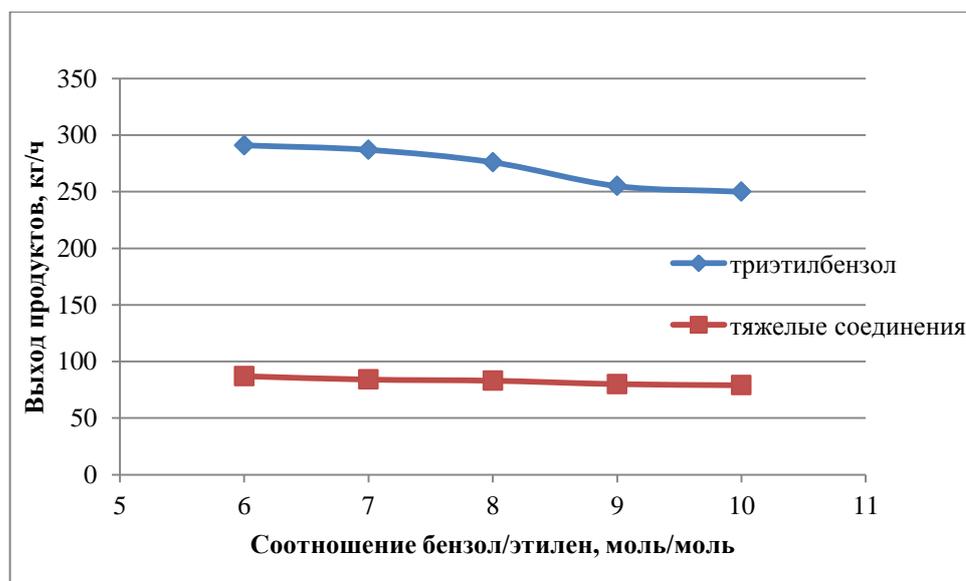


Рисунок 18 – Зависимость выхода триэтилбензола и более тяжелых соединений от соотношения бензол/этилен

По результатам исследований, представленных на рисунках 16 – 18, можно сделать следующие выводы: при увеличении соотношения «бензол:этилен» значительно возрастает выход целевого продукта, при этом наблюдается снижение выхода побочных продуктов.

Изучение влияния таких технологических параметров проведения процесса алкилирования бензола этиленом как температура входного потока,

соотношение «бензол:этилен», позволяет рекомендовать следующие их оптимальные значения: температура входного потока 230°C, соотношение «бензол:этилен» 8:1. При оптимальном режиме проведения процесса значительно увеличивается выход целевого продукта – этилбензола. При этом выход диэтилбензола – исходного вещества целевой реакции трансалкилирования – снижается незначительно. Также выход побочных продуктов увеличивается до приемлемых значений.

## 5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

### 5.1 Предпроектный анализ

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга) [35].

#### 5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

По результатам проведенного сегментирования рынка были определены основные сегменты, а также выбраны наиболее благоприятные (рисунок 19).

Профиль	Вид услуги		
	Моделирование процесса	Рекомендации по реконструкции	Проектирование процесса
Нефтехимический	/ / / / / / / /		/ / / / / / / /
Фармацевтический			
Пищевое			

Рисунок 19 – Карта сегментирования рынка услуг по оптимизации химических производств:

 НИ ТПУ   
  НИ МГУ   
  КемТИПП

Таким образом, наиболее благоприятным сегментом и направлением для исследований является моделирование процессов, а также проектирование оборудования нефтехимических производств.

### 5.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов [35].

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Таблица 10 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к1</sub>	К <sub>к2</sub>
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
1. Повышение производительности	0,15	4	3	2	0,6	0,45	0,3
2. Удобство в эксплуатации	0,05	3	3	3	0,15	0,15	0,15
3. Энергоэкономичность	0,08	5	4	4	0,4	0,32	0,32
4. Надежность	0,08	5	3	3	0,4	0,24	0,24
5. Безопасность	0,1	5	5	5	0,5	0,5	0,5
6. Простота эксплуатации	0,05	4	3	3	0,2	0,15	0,15
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>							
1. Конкурентоспособность продукта	0,11	4	3	3	0,44	0,33	0,33
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	1	2	2	0,05	0,1	0,1
3. Цена	0,08	4	4	3	0,32	0,32	0,24
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,07	4	4	4	0,28	0,28	0,28
5. Финансирование научной разработки	0,08	3	5	4	0,24	0,4	0,32
6. Срок выхода на рынок	0,05	4	4	4	0,2	0,2	0,2
7. Наличие сертификации разработки	0,05	1	3	3	0,05	0,15	0,15
<b>Итого</b>	<b>1</b>				<b>3,83</b>	<b>3,59</b>	<b>3,28</b>

Где Бк1 - ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», Бк2- ОАО «Нижнекамскнефтехим»

Математические модели процесса алкилирования бензола этиленом на цеолитных катализаторах не имеют компьютерной реализации, что является веским преимуществом нашей научной разработки.

### 5.1.3 SWOT-анализ

Таблица 11 – Матрица SWOT для НТИ по моделированию процесса алкилирования бензола этиленом

	<b>Сильные стороны проекта:</b> С1.Высокая точность математической модели С2.Более низкая стоимость производства по сравнению с испытаниями на стендовой и пилотной установках С3.Наличие бюджетного финансирования С4.Компьютерная реализация модели С5.Близость разработки к завершённости	<b>Слабые стороны проекта:</b> Сл1.Устаревшая технология, заложенная в модель Сл2.Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой Сл3.Необходимость больших компьютерных ресурсов и времени для разработки модели Сл4.Отсутствие современного оборудования для проведения испытания опытного образца
<b>Возможности:</b> В1.Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2.Возможность модернизации модели для перехода на новые технологии В3.Рост заинтересованности производителей в научно-технических разработках моделей различных процессов В4.Долгосрочная стратегия развития отрасли на государственном уровне	1.Разработка математической модели процесса алкилирования бензола этиленом с целью перехода к более совершенным технологиям, конструкциям оборудования и новым катализаторам 2.Проведение экспериментов в лабораториях ТПУ для проверки модели на адекватность 3.Создание удобного интерфейса программы на основе модели 4.Создание тренажерной системы для сотрудников предприятия	1.Постепенный переход к новым технологиям 2.Повышение квалификации кадров у потребителя 3.Использования кластера кибер-центра ТПУ для снижения временных затрат на создание модели 4.Приобретение необходимого оборудования опытного образца
<b>Угрозы:</b> У1.Резкий переход производителя от заложенной технологии к технологии с использованием других катализаторов У2.Ограниченный рынок основного сырья (бензол) У4. Угроза снижения спроса на этилбензол	1.Продвижение новой технологии с целью появления спроса на усовершенствованную модель 2.Сокращение временных затрат на создание модели 3.Модернизация модели в пользу использования цеолитных катализаторов	1.Разработка научного исследования 2.Повышение квалификации кадров у потребителя 3.Приобретение необходимого оборудования опытного образца 4.Продвижение новой технологии с целью появления спроса

SWOT- анализ является совершенно необходимой частью работы ее руководства, ведь именно благодаря аналитическому подходу к разработанной модели мы можем понимать, благодаря каким факторам она улучшает свои позиции на рынке и какие факторы, наоборот, ухудшают [35].

### 5.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 12 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	5
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	3
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	4
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	3
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	3
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	4
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	5
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	4
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	3
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>	<b>60</b>	<b>58</b>

Значение суммарного балла (Бсум) позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так, если значение Бсум получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации. Если от 59 до 45 – то перспективность выше среднего. Если от 44 до 30 – то перспективность средняя. Если от 29 до 15 – то перспективность ниже среднего. Если 14 и ниже – то перспективность крайне низкая [36].

В результате было определено, что перспективность научно-технической разработки высока. Для дальнейшего повышения ее

эффективности необходимо привлечение высококвалифицированных специалистов в команду проекта. Это связано с привлечением специалистов для проведения расчетов, создания интерфейса программы, а также решения вопросов коммерциализации научной разработки.

## 5.2 Структура работ в рамках научного исследования

В данном разделе составлен перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования, проведено распределение исполнителей по видам работ. Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 13.

Таблица 13- Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Студент
	3	Обзор современных методов исследований по выбранному направлению	Студент
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, студент
Теоретическое обоснование и проведение экспериментальных исследований	5	Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследований	Руководитель, студент
	6	Построение моделей и проведение экспериментов	Студент
	7	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Студент
Обобщение полученных результатов, выводы по проделанной работе	8	Оценка эффективности проведенных исследований	Руководитель
	9	Определение целесообразности проведения ОКР	Студент
<i>Проведение ОКР</i>			Студент
Разработка технической документации и проектирование	10	Разработка модели и ее компьютерная реализация	Студент
	11	Оценка эффективности	Студент

	12	Сбор информации по охране труда	Студент
	13	Подбор данных для выполнения экономической части работы	Студент
Оформление отчета по НИР	14	Составление пояснительной записки	Руководитель, Студент
	15	Сдача работы на рецензию	Студент
	16	Предзащита	Студент, руководитель
	17	Подготовка к защите дипломной работы	Студент
	18	Защита дипломной работы	Студент, руководитель

### 5.3 План проекта

Таблица 14 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Получение задания и составление плана работ	1	13.02.2017	13.02.2017	Юрьев Е.М., Игнатова Л.С.
2	Ознакомление с экспериментальными данными	2	14.02.2017	17.02.2017	Игнатова Л.С.
3	Изучение технологии процесса	2	18.02.2017	19.02.2017	Игнатова Л.С.
4	Работа с литературой	10	20.02.2017	05.03.2017	Игнатова Л.С.
5	Расчет термодинамических кинетических параметров, создание модели	36	06.03.2017	24.04.2017	Юрьев Е.М., Игнатова Л.С.
6	Разработка презентации и раздаточного материала	3	25.04.2017	29.04.2017	Игнатова Л.С.
7	Обработка результатов	5	30.04.2017	07.05.2017	Игнатова Л.С.
8	Оформление таблиц данных, графиков	2	08.05.2017	12.05.2017	Игнатова Л.С.
9	Обсуждение результатов	4	13.05.2017	16.05.2017	Юрьев Е.М., Игнатова Л.С.
10	Оформление пояснительной записки	10	19.05.2017	30.05.2017	Игнатова Л.С.
<b>Итого:</b>		75			

Таблица 15 –Календарный план-график проведения НИОКР

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Т <sub>к</sub> , кал, дн.	Продолжительность выполнения работ												
				февр.		март			апрель			май				
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
1	Получение задания и составление плана работ	Руководитель Магистр	1													
2	Ознакомление с экспериментальными данными	Магистр	2													
3	Изучение технологии процесса	Магистр	2													
4	Работа с литературой	Магистр	10													
5	Расчет термодинамических кинетических параметров, создание модели	Руководитель Магистр	36													
6	Разработка презентации и раздаточного материала	Магистр	3													
7	Обработка результатов	Магистр	5													
8	Оформление таблиц данных, графиков	Магистр	2													
9	Обсуждение результатов	Руководитель Магистр	4													
10	Оформление пояснительной записки	Магистр	10													
<i>i</i>			75													



Руководитель



Магистр

## 5.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

### 5.4.1 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расч i} , \quad (1)$$

Материальные затраты, необходимые для данной разработки, отражены в таблице 16.

Таблица 16 - Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед., с НДС руб.			Затраты на материалы, (З <sub>м</sub> ), руб.		
		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Бумага	листов	400	600	500	0,6	0,6	0,6	288	432	360
Чернила для принтера	мл	100	150	50	4	4	4	480	720	240
Тетрадь	шт.	2	1	4	15	15	15	36	18	72
Ручка	шт.	3	2	4	10	10	10	36	24	48
Карандаш	шт.	1	2	1	7	7	7	8,4	16,8	8,4
Итого								848	1210	728

#### 5.4.2 Затраты на оборудование

Все расчеты по приобретению спецоборудования, включая 15% на затраты по доставке и монтажу, отображены в таблице 17.

Таблица 17 – Расчет затрат на оборудование для научных работ

Наименование оборудования	Кол-во	Стоимость с НДС, руб.
Компьютер, в т.ч	1	37920
Системный блок	1	26290
Монитор	1	9690
Манипулятор-мышь	1	590
Клавиатура	1	690
Коврик для мыши	1	430
Сетевой фильтр	1	230
Принтер	1	3990
ИТОГО		41910

#### 5.4.3 Расчет основной заработной платы

Численность исполнителей принимается как  $N_{рук}=1$ ,  $N_{исп}=2$ , общее число исполнителей – 3 человек.

Эффективный фонд рабочего времени одного работающего рассчитывается по формуле [35]:

$$T_{\text{эф.раб}} = T_{\text{кал}} - T_{\text{пот}}, \text{ дни} \quad (2)$$

где  $T_{\text{эф.раб}}$  – эффективный фонд рабочего времени в году, дни;

$T_{\text{кал}}$  – количество дней на выполнение НИР;  $T_{\text{пот}}$  – потери рабочего времени одного исполнителя при выполнении НИР, дни.

Расчет эффективного рабочего времени одного исполнителя сведен в таблицу 18.

Таблица 18 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Исполнитель
Календарное число дней	41	75
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	17	17
- праздничные дни	2	2
Номинальный фонд рабочего времени		
Потери рабочего времени		
- отпуск	-	-
- невыходы по болезни	-	-
Эффективный фонд рабочего времени	22	56

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (3)$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле [35]:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (4)$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата одного работника;

$T_{\text{р}}$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (табл. 19);

$Z_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (5)$$

где  $Z_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 рабочих дня  $M = 11,2$  месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 рабочих дней  $M = 10,4$  месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

$$Z_{\text{дн(рук)}} = \frac{43111,73 \cdot 1}{22} = 1960, \text{ руб}$$

$$Z_{\text{дн(исп)}} = \frac{3510 \cdot 2}{56} = 125, \text{ руб}$$

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (6)$$

где  $Z_{\text{б}}$  – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{пр}}$  – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

$k_{\text{д}}$  – коэффициент доплат и надбавок;

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).  $Z_{\text{м(рук)}} = 33162,87$ .

$$Z_{\text{м(рук)}} = 33162,87 \cdot 1,3 = 43111,73, \text{ руб}$$

$$Z_{\text{м(исп)}} = 2700 \cdot 1,3 = 3510, \text{ руб}$$

Основная заработная плата руководителя(от ТПУ) рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда.

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (7)$$

$$Z_{\text{осн(рук)}} = 1960 \cdot 22 = 43340, \text{ руб}$$

$$Z_{\text{осн(исп)}} = 125 \cdot 56 = 7000, \text{ руб}$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата одного работника;

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

Таблица 19 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_6$ , руб.	$k_p$	$Z_m$ , руб.	$Z_{дн}$ , руб.	$T_p$ , раб. дн.	$Z_{осн}$ , руб.
Руководитель	33162,9	1,3	43111,7	1960	22	43340
Магистр	2700	1,3	3510	125	56	7000

Рассчитываем отчисления на социальные нужды (27,1%):

$$Q_{соц.н.} = 0,271 * ЗП, \text{руб.} \quad (8)$$

Таблица 20– Заработанная плата одного исполнителя НИР

	Заработная плата	Социальные отчисления
Руководитель	43340	11745
Исполнитель	7000	0
ИТОГО	50340	11745

#### 5.4.4 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{накл} = (\text{сумма статей } 1 \div 7) \cdot k_{нр}, \quad (9)$$

где  $k_{нр}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

#### 5.4.5 Формирование бюджета затрат НИР

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией

в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 21.

Таблица 21- Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Материальные затраты НИИ	848	1210	728
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	41910	41910	41910
3. Затраты на электроэнергию	675	675	675
4. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	50340	50340	50340
5. Социальные отчисления	15354	15354	15354
6. Накладные расходы	17460	17518	17441
<b>7. Бюджет затрат НИИ</b>	<b>126587</b>	<b>127006</b>	<b>126447</b>

### 5.5 Определение эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (10)$$

где  $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость i-го варианта исполнения;

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разгах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (11)$$

где  $I_{pi}$  – интегральный показатель ресурсоэффективности для  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$b_i^a, b_i^p$  – бальная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

$n$  – число параметров сравнения.

Таблица 22 - Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,98	1	0,96
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,05	4,45	3,9
3	Интегральный показатель эффективности	4,13	4,45	4,06
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	0,93	1	0,91

В ходе выполнения данного раздела были определены финансовый показатель разработки, показатель ресурсоэффективности, интегральный показатель эффективности и, на основании сравнительной эффективности вариантов исполнения, оптимальным был выбран вариант исполнения 2.

## **6 Социальная ответственность**

Одним из национальных приоритетов для сохранения человеческого капитала является обеспечение безопасности жизни и здоровья работников во время трудовой деятельности [36]. Для этого требуется постоянное улучшение условий и охраны труда, экологической и промышленной безопасности.

Соответствующие контролирующие органы, а именно: Правительство РФ, Федеральная служба по труду и Государственные инспекции труда обеспечивают соблюдения требований охраны труда на предприятиях.

Несмотря на это, требуется постоянное совершенствование системы страхования от несчастных случаев на производстве, профессиональных заболеваний. Также существует необходимость в создании страховых тарифов в зависимости от условий труда и уровня его охраны на рабочих местах [36].

Специальная оценка условий труда осуществляется согласно [37].

Объектом исследования является установка алкилирования бензола этиленом одного из российских заводов. При эксплуатации данной установки возможно возникновение следующих опасностей для работающего персонала:

- Наличием в системе большого количества легковоспламеняемых нефтепродуктов (бензол, этилен, полиалкилбензолы, этилбензол);

- Наличием в системе высоких температур и давления;

- Наличием высокого напряжения в электросетях (380 и 660 В).

- Необходимостью обслуживания запорной арматуры, расположенной на высоте.

### **6.1 Производственная безопасность**

Во время работы на установки алкилирования на человека воздействуют следующие опасные и вредные производственные факторы:

вредные химические вещества, шум и вибрация, недостаточная освещенность рабочего места, а также персонал подвергается механической, термической, электрической и пожаровзрывоопасностям. Поэтому большое значение имеет правильное обустройство рабочих мест персонала.

## 6.1.1 Анализ вредных факторов

### 6.1.1.1 Вредные вещества

В процессе алкилирования используются химически вредные вещества:

-Этилен, бензол;

-Этилбензол;

В таблице 23 представлен перечень вредных веществ и класс опасности, согласно [38].

Таблица 23 – Характеристика токсичных свойств сырья, полупродуктов и готовой продукции производства.

Наименование вредных веществ	Класс опасности [38]	ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>	Характеристика токсичности [38]
Этилен	4	300	На организм человека действует как наркотик. При лёгком отравлении вначале чувствуется головная боль, головокружение, сердцебиение, слабость, беспричинная весёлость, сухость во рту, тошнота.
Бензол	2	0,5	При превышении концентрации в воздухе выше 2,2% об. происходит молниеносное отравление, выражающиеся в виде быстрой потери сознания и наступлении смерти. С увеличением температуры окружающей среды сила токсического воздействия повышается.
Этилбензол	2	0,5	Токсичен, отравление им приводит к следующим симптомам: головная боль, сонливость, головокружение и кашель

Работа с вредными и опасными химическими реактивами проводится в специализированных помещениях, оборудованных вытяжными шкафами. В соответствии с законодательством РФ, рабочие и служащие, по роду своей деятельности связанные с вредными и опасными условиями труда, должны в обязательном порядке проходить медицинский осмотр. Производственные

помещения должны быть укомплектованы аптечками для оказания первой доврачебной помощи.

Каждый работник или посетитель производства обеспечивается следующими средствами защиты:

- головы (каска);
- органов дыхания (изолирующие дыхательные аппараты, противогазы, респираторы);
- лица и органов зрения (лицевые щитки, защитные очки, прозрачные экраны);
- кожи рук (защитные перчатки, рабочие рукавицы).

### 6.1.1.2 Повышенный уровень шума и вибрации

Шум оказывает вредное воздействие на организм человека, а также значительно ухудшает условия труда. При длительном воздействии интенсивного шума на слух человека наступает его частичная или полная потеря. Шум также может стать причиной усталости, пониженной работоспособности, головных болей, стрессов.

В соответствии с [39] уровень шума на рабочем месте оператора ПК не должны превышать 50 дБА. При наличии шумного агрегата на рабочих местах в помещениях уровень шума не должен превышать 75 дБА.

В таблице 24 указаны предельные уровни звука в зависимости от категории тяжести и напряженности труда.

Таблица 24 – Предельные уровни звука, дБ, на рабочих местах

Категория напряженности труда	Категория тяжести труда			
	1. Легкая	2. Средняя	3. Тяжелая	4. Очень тяжелая
1. Мало напряженный	80	80	75	75
2. Умеренно напряженный	70	70	65	65
3. Напряженный	60	60	-	-
4. Очень напряженный	50	50	-	-

Источниками шума и вибрации на рабочем месте в операторской являются электродвигатели насосов насосной станции, а именно насосы

позиции Н-59/1,2, нагнетательный компрессор, которые находятся в непосредственной близости от рабочего места.

Вибрация вызывает в организме человека многочисленные реакции, которые являются причиной функциональных расстройств периферийной нервной системы, суставов, крови (тромбы). Вредное воздействие вибрации выражается в виде повышенного утомления, головной боли, болей в суставах [40].

Чтобы снизить уровень шума и вибрации оборудования и приборы устанавливаются на фундаменты и амортизирующие прокладки. Кроме этого, используют звукопоглощающие материалы для отделки помещений с максимальными коэффициентами звукопоглощения в области частот 63-8000 Гц.

### **6.1.1.3 Недостаточная освещенность рабочей зоны**

Рабочий персонал, в частности операторы, следящие и регулирующие технологию процесса, основное рабочее время проводят в операторной, за мониторами. Согласно [41,42] в помещениях с ПЭВМ необходима система комбинированного освещения. Естественное освещение обеспечивается через оконные проемы с коэффициентом естественного освещения не менее 1,2% в зонах с устойчивым снежным покровом и не ниже 1,5% на остальной территории.

К освещенности в помещениях с ПЭВМ предъявляют следующие требования: во время выполнения зрительных работ высокой точности общая освещенность должна быть не менее 300 лк, а комбинированная – 750 лк; аналогичные требования во время выполнения работ средней точности – 200 и 300 лк соответственно [43]. Кроме того является обязательным равномерное освещение всего поля зрения. Прямая блескость от источников освещения должна быть ограничена. Максимальное допустимое значение яркости светящихся поверхностей, находящихся в поле зрения, составляет 200 кд/м<sup>2</sup>. Яркость бликов на экране монитора не должна превышать 40 кд/м<sup>2</sup>.

Для обеспечения нормируемых показателей освещенности необходим постоянный контроль исправности осветительного оборудования и его замена, в случае неисправности.

## **6.1.2 Анализ опасных факторов**

### **6.1.2.1 Механические опасности**

Источников механической опасности на установке алкилирования может быть огромное количество. Например, аппараты установки имеют огромные размеры, их обслуживание и ремонт в связи с этим очень затруднителен и травмоопасен (ремонт на большой высоте и т.д.). В ходе эксплуатации установки может случиться взрыв или пожар. В связи с этим, работники могут пострадать от осколков, обломков или ударной волны. Наличие в системе высокого давления и температуры может служить причиной для травм.

Для предотвращения производственных травм, работники должны строго соблюдать правила поведения на производственных площадках, а также инструкции по эксплуатации оборудования. Т.е. должно соблюдаться регулярный ремонт и диагностика оборудования.

При нахождении в опасной зоне необходимо использование защитной одежды, перчаток, очков, каски.

В случае механической опасности, работники должны как можно быстрее на нее среагировать и принять все необходимые меры для ее устранения.

### **6.1.2.2 Термические опасности**

Источником термической опасности на данном производстве являются теплообменное оборудование, трубопроводные магистрали с подогретыми реагентами, а также реактор алкилирования, в котором проходит экзотермическая реакция. К тому же, установка эксплуатируется при

повышенной температуре 230 - 260°C. Нарушение герметичности оборудования, приводит к получению ожогов.

Для того чтобы избежать термических повреждений, нужно следовать инструкции при эксплуатации оборудования.

Используемые средства защиты:

- лицевые щитки, защитные очки, прозрачные экраны;
- защитные перчатки, рабочие рукавицы;
- спецодежда;
- каски.

### **6.1.2.3 Электрический ток**

Поражение электрическим током возможно в следующих условиях: при использовании оборудования с поврежденной изоляцией, в случае, когда человек касается включенного в сеть поврежденного участка электрической проводки (например, питающего прибор шнура и потенциально опасных частей устройств), либо стоит на токопроводящем полу и прикасается металлической части прибора с поврежденной изоляцией и включенным в сеть [44, 45].

Для предотвращения электрического травматизма рабочих, необходимо соблюдение следующих мероприятий: расстояния до токоведущих частей должны быть соблюдены, для предотвращения ошибочных операций и доступа к токоведущим частям должны применяться блокировки аппаратов и ограждающих устройств, а также предупреждающие сигнализации, надписи и плакаты, устройства для снижения напряженности электрических и магнитных полей до допустимых значений, средства защиты.

На данной установке алкилирования источник питания имеет металлический кожух, исключая возможность прикосновения к токоведущим частям, кроме этого, имеется зануление.

#### **6.1.2.4 Пожаровзрывоопасность**

Поскольку на установке алкилирования используются такие вещества, как этилен, бензол, этилбензол и углеводородные газы, имеющие широкий предел взрываемости, то при взаимодействии с кислородом существует опасность взрыва или пожара.

Кроме этого, возникновение пожара возможно при аварийной разгерметизации оборудования, либо неправильной организации проведения огневых работ, небрежных действий персонала.

Одним из главных требований предупреждения пожаров и несчастных случаев является недопущение скопления газов, паров, жидких нефтепродуктов. Для этого используется вентиляция мест возможного их скопления и уборка разлитых нефтепродуктов.

Для устранения возможности пожара, выделяют следующие мероприятия:

- проведение инструктажей по пожарной безопасности;
- по окончании работы производится отключение электрооборудования, освещения и электропитания;
- использование только исправного оборудования;
- курение в строго отведенном месте;
- назначение ответственного за пожарную безопасность помещения;
- содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

К первичным средствам пожаротушения относятся: огнетушители (порошковые, углекислотные и др.), ящики с песком, асбестовое полотно, вода. Они должны быть в исправном состоянии и окрашены в красный цвет. Эти средства позволяют своевременно ликвидировать очаг возгорания.

## **6.2 Экологическая безопасность**

### **6.2.1 Воздействие на атмосферу**

В ходе производства этилбензола возможно загрязнение атмосферы следующими выбросами вредных веществ:

- выбросы от маслосклада, от неплотностей оборудования, от воздушника дренажной емкости, выбросы от вентиляции, с компрессоров и т.д. (углеводородные газы).
- выбросы технологических систем в атмосферу (сод. бензол, этилбензол);

В соответствии с Законом РФ о государственном предприятии, природоохранные мероприятия должны полностью компенсировать отрицательное воздействие деятельности предприятия на окружающую среду.

На установке алкилирования предусмотрены следующие мероприятия для защиты окружающей среды:

- герметичность оборудования для проведения технологического процесса, что позволяет минимизировать неорганизованные выбросы за счёт неплотностей технологического оборудования;
- сброс газообразных продуктов в закрытую факельную систему через факельный сепаратор.

### **6.2.2 Воздействие на гидросферу**

Данное производство оказывает негативное влияние на гидросферу, основным источником опасности для окружающей среды, в данном случае являются:

- сточные воды от торцевых уплотнений насосов;
- химзагрязненные стоки (содержат ароматические углеводороды, этилбензол, бензол);
- дождевые и талые воды.

Для защиты окружающей среды принимаются следующие действия:

- насосы с двойным торцевым уплотнением для перекачки нефтепродуктов и токсичных продуктов;
- заводские очистные сооружения;

Производство этилбензола не оказывает негативного воздействия на растительный и животный мир, поскольку этот вопрос решён при строительстве основных производственных объектов.

### **6.2.3 Воздействие на литосферу**

На данном производстве осуществляется ежегодный плановый ремонт оборудования и чистка трубопроводов, реакторных устройств и контактных поверхностей от шлама, который необходимо утилизировать. Утилизация данных отходов оказывает негативное влияние на литосферу. Для утилизации необходимо проводить захоронение на специальных полигонах для промышленных отходов.

### **6.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

При возникновении чрезвычайной ситуации необходимо проведение мероприятий, представляющих собой спасательные работы и неотложные аварийно-восстановительные работы в очаге поражения. Данные мероприятия проводятся согласно положению комплекса государственных стандартов по предупреждению и ликвидации чрезвычайной ситуации и определены в [46].

На установке алкилирования, для возникновения чрезвычайной ситуации, возможны следующие нарушения: прекращение подачи сырья, хладагента, электроэнергии; остановка газовых либо воздушных нагнетателей; нарушение герметичности соединений трубопроводов, аппаратов или их разрыв; неисправность системы автоматизации процесса.

При возникновении аварийной ситуации персонал должен незамедлительно сообщить об аварийной ситуации диспетчеру, начальнику

установки и, руководствуясь "Планом локализации аварийных ситуаций" (ПЛАС), принять соответствующие меры по ликвидации аварии.

Во избежание отравления ядовитыми парами необходимо использовать СИЗ.

Кроме того, рабочим должны проводиться обучение и проверка знаний требований безопасности труда в соответствии с [47] для исключения возможности несчастных случаев.

Типичной ЧС для нефтехимического производства является пожар, это обуславливается широким спектром горючих веществ, используемых в производстве.

Ликвидация последствий чрезвычайной ситуации [46].

Спасательные и другие неотложные работы в очагах поражения состоят из:

- разведки очага поражения, по результату которой получают истинные данные о сложившейся обстановке, определяют объем работ, способ ведения спасательных и аварийных работ, план ликвидации последствий ЧС;
- эвакуацию людей из опасных зон и оказание им первой медицинской помощи, а также поиск и освобождение из-под завалов пострадавших;
- локализацию и тушение пожара;
- санитарную обработку людей, транспорта, зданий, сооружений и промышленных объектов;
- аварийно-восстановительные работы на объекте.

Неотложные мероприятия, необходимые для проведения спасательных работ:

- оборудование временных путей движения транспорта;
- локализация аварий на сети коммунально-энергетических систем;
- восстановление сооружений и участков энергетических и водопроводных сетей;

Выполнение спасательных работ проводится только специально обученными спасательными формированиями из числа работников промышленного объекта.

В случае выброса в атмосферу токсичных химических веществ проводят обеззараживание и санитарную обработку.

На промышленных предприятиях для защиты человека необходимо применять средства индивидуальной защиты (СИЗ), которые подразделяются на СИЗ повседневного использования и СИЗ кратковременного использования [48].

Территориальный орган Росгидромета выполняет общее наблюдение за состоянием окружающей среды, проводя контроль атмосферы, гидросферы, почвы и работы газоочистных и пылеулавливающих установок. Правила контроля состояния окружающей среды установлены государственными стандартами[49].

В случае стихийного бедствия или военного конфликта необходимо эвакуироваться. При стихийном бедствии необходимо оповестить всех работников об угрозе возникновения бедствия. Для предотвращения стихийных бедствий и максимального снижения их последствий необходимо: строгое соблюдение специфических мер безопасности, оповещение населения, специальная подготовка и оснащение формирований, оказание своевременной медицинской помощи пострадавшим.

#### **6.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

Каждый гражданин РФ имеет право на труд в условиях, отвечающих требованиям безопасности и гигиены, и на охрану здоровья [49].

Удобная поза и свобода трудовым движениям обеспечивается правильным расположением и компоновкой рабочего места. Кроме этого, при использовании оборудования, отвечающего требованиям эргономики и инженерной психологии, трудовой процесс становится эффективней,

уменьшается утомляемость и предотвращается опасность возникновения профессиональных заболеваний.

При неправильном положении тела сотрудника на рабочем месте возникает быстрая статическая усталость, снижается качество и скорость выполняемой работы, реакция на опасность. В качестве оптимальной рабочей позы принимается поза, при которой работник не наклоняется вперед свыше  $10...15^\circ$ .

При работе, увеличивается нагрузка на мышцы нижних конечностей, и, тем самым, происходит увеличение энергозатрат на  $6...10\%$  по сравнению с сидячим положением. Но при работе сидя, могут возникнуть застойные явления в органах таза, затруднение работы органов кровообращения и дыхания.

Также, для верной организации процесса, необходимо учитывать психофизиологические особенности человека.

Существенное влияние на эффективность работы оператора оказывает правильный выбор типа и размещение пультов управления процесса. При этом необходимо учитывать, что в горизонтальной плоскости зона обзора без поворота головы составляет  $120^\circ$ , с поворотом –  $225^\circ$ ; оптимальный угол обзора по горизонтали без поворота головы –  $30-40^\circ$  (допустимый  $60^\circ$ ), с поворотом –  $130^\circ$ . Допустимый угол обзора по горизонтали оси зрения составляет  $130^\circ$ , оптимальный  $-30^\circ$  вверх и  $40^\circ$  вниз.

Расположение приборных панелей должно быть таковым, чтобы плоскости лицевых частей индикаторов находились перпендикулярно линиям взора оператора, а необходимые органы управления находились в пределах досягаемости. Наиболее важные органы управления следует располагать спереди и справа от оператора.

Для лучшего отличия органов управления, они должны иметь разную форму и размер, а также быть окрашены в разные цвета либо иметь маркировку. Для быстрого управления рычагами, необходимо, чтобы они имели рукоятки различной формы, что позволяет управлять процессом, не отрывая глаз от работы.

## **Заключение**

В результате проделанной работы были изучены термодинамические и кинетические закономерности процесса алкилирования бензола этиленом в присутствии цеолитного катализатора, были детально изучены механизмы реакций, рассчитаны основные кинетические параметры, составлена кинетическая модель процесса.

Положенная в основу модели схема превращений углеводородов в достаточной степени детализирована, то есть обеспечивает чувствительность модели к составу перерабатываемого сырья и не усложняет расчетов благодаря агрегированию компонентов в группы по реакционной способности и строению.

Разработанная компьютерная программа позволяет проводить оценку и уточнение кинетических параметров модели реактора, выполнять мониторинг текущей работы установки алкилирования, проводить исследования по влиянию различных технологических параметров на эффективность процесса (в том числе, с целью обучения производственного персонала), осуществлять оптимизацию технологических режимов работы реактора при различном составе сырья.

Проведение процесса алкилирования бензола этиленом при оптимальных условиях позволит более рационально и эффективно использовать ресурсы промышленных предприятий и производственные мощности установок, что, безусловно, положительно отразится на финансовых показателях деятельности предприятий.

## Список публикаций

1. **Игнатова Л. С.** , Кошкин С. А. Расчет термодинамических показателей реакций процесса алкилирования бензола этиленом методом DFT // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4-8 Апреля 2016. - Томск: Изд-во ТПУ, 2016 - Т. 2 - С. 497-499;

2. **Игнатова Л. С.** , Кошкин С. А. Разработка модели реактора трансалкилирования бензола этиленом на цеолитсодержащих катализаторах // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П.Кулева, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: ТПУ, 2016 - С. 343-344;

3. Кошкин С. А. , **Игнатова Л. С.** , Ивашкина (Михайлова) Е. Н. Составление формализованной схемы превращений углеводов в процессе трансалкилирования – первый этап моделирования технологии получения этилбензола на цеолитсодержащих катализаторах // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 6-й Международной научно-технической конференции, Омск, 25-30 Апреля 2016. - Омск: ОмГТУ, 2016 - С. 14-15;

4. Кошкин С. А. , Долганова (Шнидорова) И. О. , **Игнатова Л. С.** Моделирование процессов алкилирования и трансалкилирования технологии этилбензола на цеолитсодержащих катализаторах // Актуальные проблемы науки и техники: материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых учёных: в 3 т., Уфа, 16-18 Ноября 2015. - Уфа: УГНТУ, 2015 - Т. 1 - С. 221-222;

5. **Игнатова Л. С.** , Хлебникова Е. С. , Ивашкина (Михайлова) Е. Н. Моделирование промышленного процесса алкилирования бензола этиленом на алюмохлористом катализаторе // Актуальные проблемы науки и техники:

материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых учёных: в 3 т., Уфа, 16-18 Ноября 2015. - Уфа: УГНТУ, 2015 - Т. 1 - С. 228-229.

### Список используемой литературы

1. Берберов А.Б., Афонин Д.С., Борзаев Х.Х., Иванов Е.В., Гуцин П.А. Алкилирование бензола этиленом // Башкирский химический журнал – 2014, Т.21, №1, С.5—8;
2. Поконова, Юлия Васильевна. Нефть и нефтепродукты / Ю. В. Поконова. — СПб.: Профессионал Мир и семья, 2003. — С.904;
3. Тимофеев, Владимир Савельевич. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза : учебное пособие для вузов / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. — 2-е изд., перераб.. — Москва: Высшая школа, 2003. — С.536;
4. Ким А.М. Органическая химия: Учеб. Пособие.-3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. — С.971;
5. Р.М.Мустафаева. Цеолитсодержащие катализаторы в процессах получения ароматических углеводородов. — Баку, 2012 г;
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. — 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1982. — С.592;
7. Боруцкий П.Н., Козлова Е.Г., Подклетнова Н.М., Гильчёнок Н.Д., Соколов Б.Г., Зуев В.А., Шатовкин А.А. Алкилирование бензола высшими олефинами на гетерогенных катализаторах.//Нефтехимия, 2007, том 47, № 4, С.276—288;
8. Производство и рынок этилбензола в России // Евразийский химический рынок. 2014. — Т. 76, № 1. URL: [www.chemmarket.info](http://www.chemmarket.info) (дата обращения: 10.12.2016);
9. Этилбензол(ЕВ): обзор мирового рынка 2017 г. и прогноз до 2021 г. URL: [www.chemguide.ru](http://www.chemguide.ru)
10. Хаджиев С.Н, Алкилирование изопарафиновых и ароматических углеводородов: сборник науч. трудов, Москва, 1980;

11. Абзалилова Л.Р. Традиционные и инновационные материалы в промышленности синтетических каучуков в России и мире: учебное пособие .: — Москва: Высшая школа, 2013. — С.423;
12. Venuto P.B., Hamilton L.A., Landis P.S. Organic reactions catalyzed by crystalline aluminosilicates // *Journal of Catalysis*. —1996. — №5. — P.81;
13. Каталитическая композиция и способ алкилирования и/или переалкилирования ароматических соединений: патент Италии № 97120884 ; заявл. 11.12.1997; опубл. 10.09.1999, Бюл. № — С.25;
14. Способ получения моноалкилированных ароматических соединений: патент Италии № 99108253; заявл. 06.04.1999; опубл. 20.02.2001, Бюл. № — С.4;
15. Способ конверсии углеводородов и катализатор для его осуществления; патент США № 2001131562 заявл. 20.05.2000; опубл. 20.07.2003; Бюл. № — С.4;
16. Способ алкилирования бензола этиленом и катализатор для его осуществления; патент Рос. Федерация № 2256640 заявл . 19.04.2004; опубл.20.07.2005; Бюл. № — С.4;
17. A. Commarieub. Use of methanesulfonic acid as catalyst for the production of linear alkylbenzenes // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 2004. — P 343—351;
18. Тимошин С.Е. Алкилирование бензола додеценем-1 на цеолитных катализаторах с микро-мезопористой структурой: автореф. дис. канд. хим. наук. — М., 2006. — С.22;
19. 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№ — С.7;
20. Meyers R.A. Handbook of Petrochemicals Production Processes // McGraw – Hill Professional. —2005. —С.1280;
21. Lee s. Encyclopedia of Chemical Processing // CRC Press. —2009. — С.3388;

22. Герзелиев И.М., Мячин С.И. Этилбензол по-русски // The Chemical Journal. 2009. — №8. — С. 32-35;
23. Alkylation reactor design with effluent recycle and impure benzene regeneration: патент США №7652181, заявл. 02.05.2006, опубл. 26.01.2010 г. Бюл№ — С.14;
24. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса/ Под ред. Олбрайта Л. Ф., Голдсби А.Р —Пер.с англ./ Под ред. Липович В. Г. — М.: Химия, 1982г. — С.336;
25. А.В. Балаев, Н.М. Сафуанова. Разработка кинетической модели реакции алкилирования бензола этиленом на цеолитном катализаторе. // Башкирский химический журнал — 2010 г., Т.17, №3. — С.63-66;
26. N. Ganji. Modelling and Simulation Of Benzene Alkylation Process Reactors For Production of Ethylbenzene // Petroleum & Coal – 2004 г., №1. — С 55 — 63;
27. N. Hansen. Analysis of Diffusion Limitation in the Alkylation of Benzene over H-ZSM-5 by Combining Quantum Chemical Calculations, Molecular Simulations, and a Continuum Approach // The Journal of Physical Chemistry — 2009 г., №1. — С 235 – 246;
28. Оборудование и технологии для нефтегазохимического комплекса. // Энергетика и нефтегазохимический комплекс Татарстана в начала XXI века — 2009 г., №5. — С 36;
29. Chemguide. Helping you to understand chemistry [Электронный ресурс] , URL: [www.chemguide.co.uk](http://www.chemguide.co.uk), вход свободный;
30. Технологический регламент производства этилбензола;
31. Сталл Д. Вестрам Э. Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. — С 806;
32. Гурвич Л.В. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. — М.: Наука, 1974. — С 351;

33. И.О. Долганов, И.М. Долганова, Е.Н. Ивашкина, Э.Д.Иванчина. Развитие подхода к моделированию процесса получения этилбензола // Вестник науки Сибири — 2012 г., № 1(2), С 35;
34. Общая и неорганическая химия. Ахметов Н.С. — М.: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001 — 4-е изд., испр. — С 743;
35. О страховых взносах в Пенсионный фонд Российской Федерации, Фонд социального страхования Российской Федерации, Федеральный фонд обязательного медицинского страхования и территориальные фонды обязательного медицинского страхования [Текст]: Закон от 24.07.2009 № 212-ФЗ // Собрание законодательства –2009 г, 24 июля – 11 с.
36. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 - 2016 годы от 25 декабря 2013 г (с изм. от 29.12.2016)., 14 с.
37. О специальной оценке условий труда: Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ от 28 декабря 2013 г.: // Российская газета – 2013. – 30 декабря. – 3 с.
38. ГОСТ 12.1.007. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
39. «Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы: санитарно-эпидемиологические правила СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03: утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 30 мая 2003 // Постановление о введении. – 2003. – 3 июня. – 18 с.
40. Комплекс упражнений на рабочем месте за компьютером [Электронный ресурс] / Соло на клавиатуре. – Электрон. дан. – ООО «ЭргоСоло», 2014. URL: [http://ergosolo.ru/reviews/health/office\\_exercises/](http://ergosolo.ru/reviews/health/office_exercises/), свободный. – Загл. с
41. Естественное и искусственное освещение: строительные нормы и правила СНиП 23-05-95: приняты постановлением Минстроя России от 2 августа 1995 // Официальное издание. – 1995. – 35 с.
42. ГОСТ 12.1.003-89. Шум. Общие требования безопасности.

- 43.ГОСТ 12.1.012-90. Вибрационная безопасность. Общие требования.
- 44.ГОСТ 12.1.002–84. Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни и требования к проведению контроля на рабочем месте [Текст].-введ. 01.01.1986.- М.: Стандартиформ, 2009. – 7 с.
- 45.СанПиН 2.2.4.1191-03.Электромагнитные поля в производственных условиях зданий [Электронный ресурс]. - Режим доступа [www.URL: http://www.vrednost.ru/2241191-03.php](http://www.vrednost.ru/2241191-03.php)
- 46.ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения [Текст]. - введ. 01.01.1995.- М.: Издательство стандартов, 1994. – 11 с.
- 47.ГОСТ 12.0.004-90. Организация обучения безопасности труда [Текст]. - введ. 01.07.1991.- М.: Стандартиформ, 2010. – 16 с.
- 48.Белов С.В., Ильницкая А.В., Козьяков А.Ф. Безопасность жизнедеятельности и др. 7-е изд., стер. — М.: Высшая школа, 2007. — 616 с.
- 49.Конституция Российской Федерации [Электронный ресурс]. - Режим доступа [www. URL: http://www.consultant.ru/popular/cons](http://www.consultant.ru/popular/cons)

## Приложение А

Раздел (1): (Химизм и механизм процесса алкилирования)

Раздел (2.1): (Обзор катализаторов процесса алкилирования)

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ5А	Игнатова Любовь Сергеевна		

Консультант кафедры ХТТ и ХК:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой ХТТ и ХК	Юрьев Егор Михайлович	к.т.н.		

Консультант — лингвист кафедры ИЯПР:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры иностранных языков	Сыскина Анна Александровна	к.фил.наук		

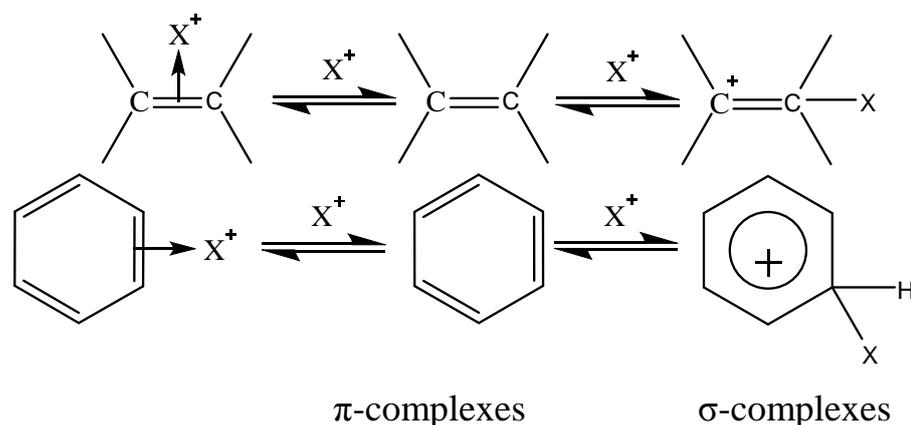
## 1 Chemical behavior and mechanism of alkylation

During the process DEB and TEB formation with further obtainment of hexaethyl benzene occurs, as well as formation of the main product, which is EB. This is due to the fact that the process of alkylation of benzene with ethylene represents sequential-parallel process. At increasing olefin content in reaction mass the process shifts towards the side of polyethylbenzene formation. Therefore, it is necessary to conduct the process in benzene excess, maintaining optimal benzene/ethylene ratio.

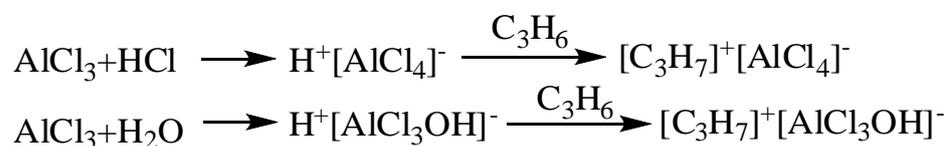
Protonic and aprotic acids may both be the catalysts of alkylation. The use of protonic acids is wide spread in the alkylation of benzene with olefins and alcohols, and it should be mentioned that their acidity decreases in the row  $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$ . Aprotic acids, including Lewis acids, alter their acidity the following way:  $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{ZrCl}_4 > \text{TaCl}_5 > \text{BF}_3 > \text{UCl}_4 > \text{TiCl}_3 > \text{WCl}_6 > \text{CdCl}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4 > \text{BeCl}_2 > \text{SbCl}_5 > \text{HgCl}_2 > \text{BiCl}_3 > \text{AsF}_3$ . Such characteristics as activity, stability and selectivity of the catalyst have sophisticated dependence on various parameters like temperature, pressure and etc., and also they depend on the nature and composition of alkylating agents [3].

During the alkylation solid and liquid catalysts are used. Solid heterogeneous catalysts are prevailing because in case of their use it is much simpler to separate the product from the catalyst, consequently, the expenditures for feed preparation and wastewater treatment and neutralization reduce, and equipment corrosion decreases.

During ethylbenzene and cumene production olefins or their hydrocarbon fractions (for instance, ethylene and propylene) are widely used as alkylating agents. In addition, as it was mentioned above, protonic acids and Lewis acids are used as catalysts. In this case, olefins are represented as Lewis bases. They have easy polarization of double bond  $\pi$ -electrons and can form  $\pi$ - or  $\sigma$ -complexes with acids. Such complexes are formed when double bond of olefins or aromatic compound is attacked by protons or other positively charged particles:

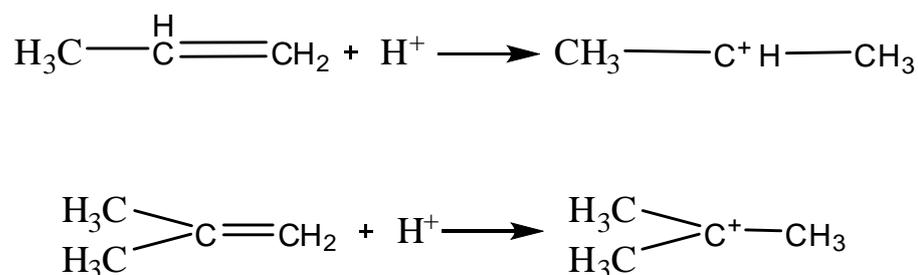


$\pi$ - or  $\sigma$ -complex formation depends on presence of promoting agents like HCl and H<sub>2</sub>O in reaction mass as pure olefins do not enter into a reaction when exposed to anhydrous metalhalogenides MX<sub>3</sub>:



Currently it is acknowledged that  $\pi$ - or  $\sigma$ -complexes are capable of inter-transition, and the assumption of important role of intermediates, preceding  $\sigma$ -complex formation, is being made [4].

Olefin protonation proceeds according to Markovnikov rule which is specified by energy gain of 25-29 kJ/mole:



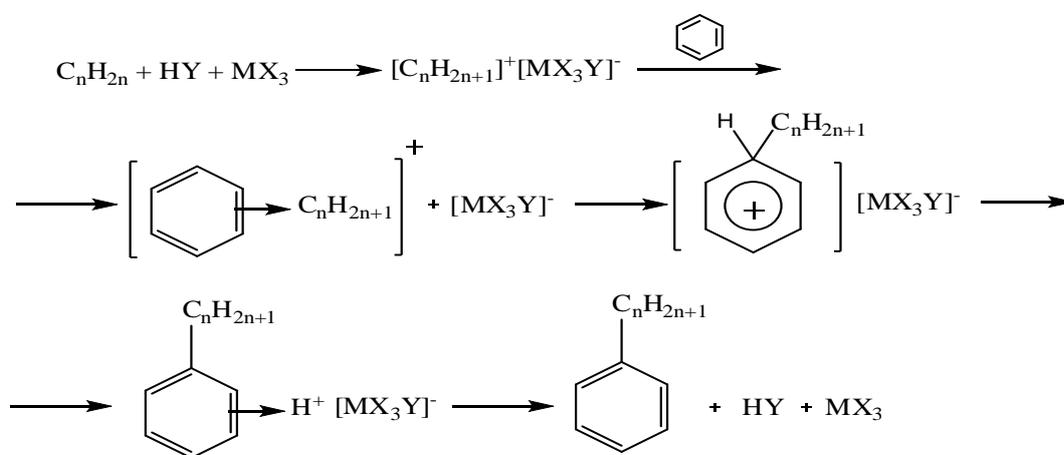
The rate of attack of olefins by protons or other positively charged particles is contingent upon the basicity of unsaturated hydrocarbons. This value increases in case of electron donating substituent injection. If R substituents, stipulating steric hindrances, are presented, the alkylation proceeds in softer conditions. For example, carbocations are formed during alkylation of benzene with 2-methylpropene in case of reaction with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 80-90%, and during alkylation of benzene with propylene and ethylene in case of reaction with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 96 and 98%. Study of alkylation laws is still an essential problem as the mechanism of this reaction is not completely clear

yet. Particularly, it was supposed before that application of the  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$  catalyst could result in formation of alkylhalogenides as intermediate products:

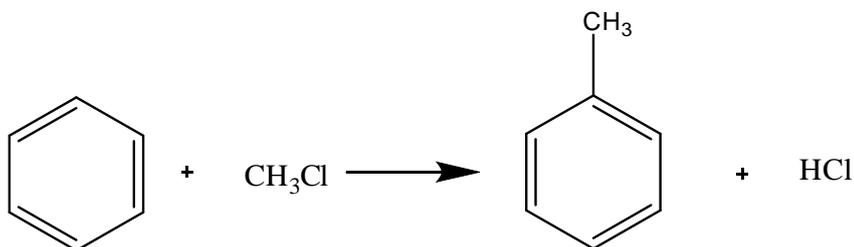


Another point of view has been claimed lately. In particular, it has been denoted that interaction of the catalyst with olefins proceeds by means of olefin polarization [4].

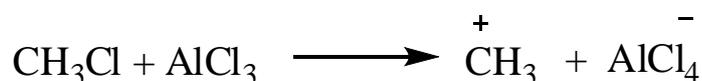
In general terms intermediate complex formation during alkylation of benzene with olefins is represented the following way:



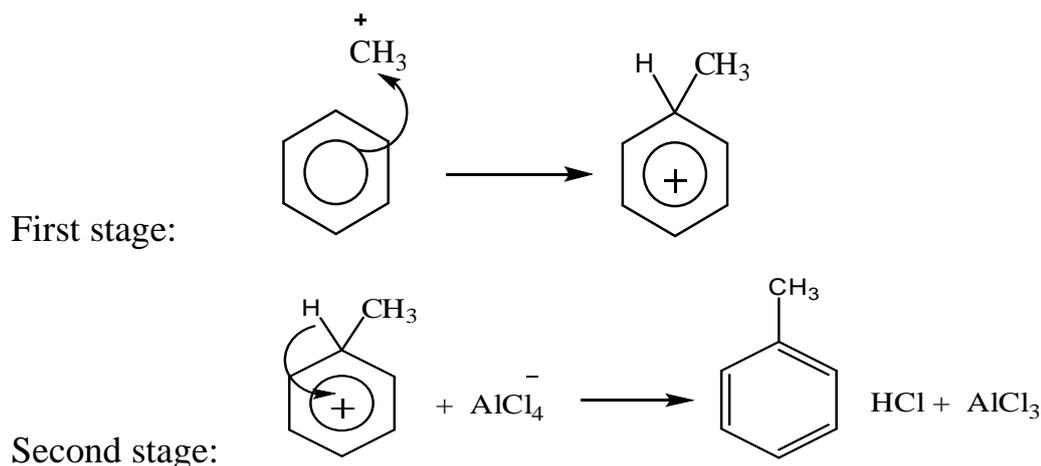
The classical mechanism is the Friedel-Crafts electrophilic substitution which means that benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) and methyl chloride ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) participate in the reaction in the presence of  $\text{AlCl}_3$ . Benzene is exposed to the chloroalkane treatment in the presence of aluminum chloride as a catalyst:



This is the general form of the reaction. Interaction of methane chloride with aluminum chloride results in formation of electrophilic particle  $\text{CH}_3^+$ :

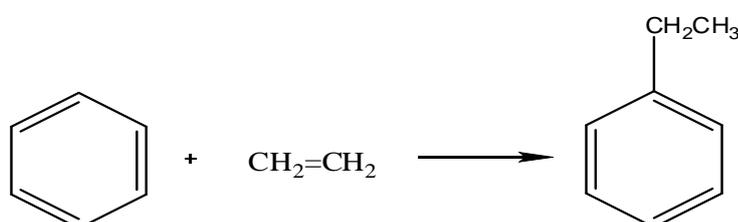


The mechanism of electrophilic substitution is:

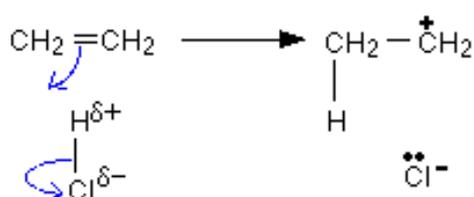


$\text{AlCl}_4^-$  ion eliminates the hydrogen atom and therefore electrophilic particle  $\text{CH}_3^+$  is formed.  $\text{AlCl}_3$  catalyst is regenerated at the second stage.

It is possible to propose the industrial method of alkylbenzene production on the basis of Friedel-Crafts mechanism. This method involves the mixture of aluminum chloride and hydrochloric acid ( $\text{AlCl}_3$  and  $\text{HCl}$ ) as the catalyst. The utilization of olefin instead of methane chloride on industrial scale is motivated by less economical expenses.

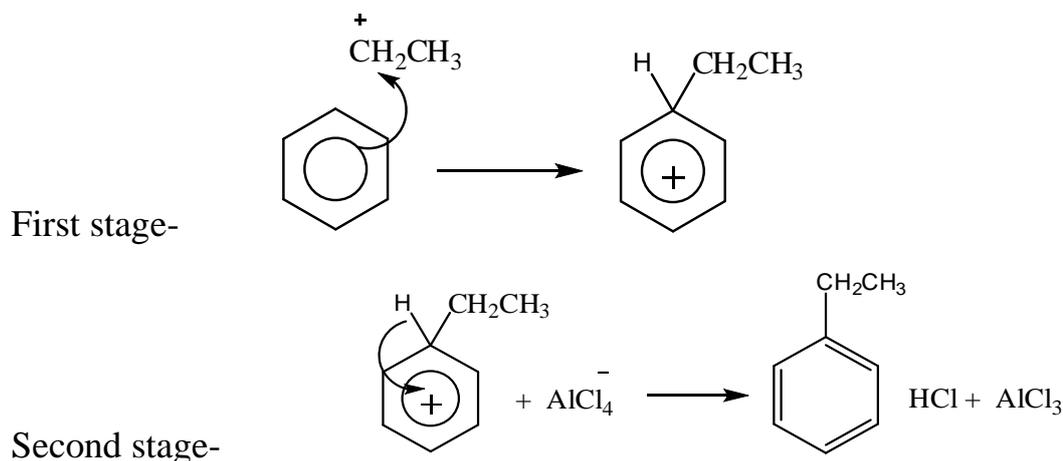


The presented scheme is general, so it can be showed in a more detailed form:



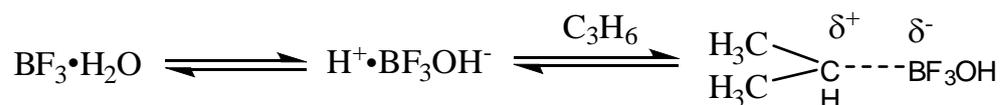
Olefin reacts with hydrochloric acid at the first stage, consequently electrophilic particle is formed, and generated halogen-ion enters into the reaction with aluminum chloride with further  $\text{AlCl}_4^-$  formation. This reaction does not permit chloroalkane formation.

Subsequently the process proceeds according to the two-stage scheme, described above:



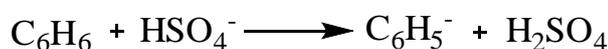
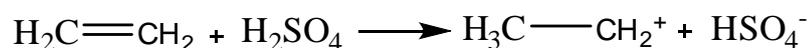
$\text{AlCl}_4^-$  ion eliminates the hydrogen atom and therefore electrophilic particle is formed. Mixture of  $\text{HCl}$  and  $\text{AlCl}_3$  catalyst is regenerated at the second stage.

It is considered that during alkylation of benzene with olefins on the  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  catalyst, the catalyst active form is represented by  $\text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]$  or  $\text{H}_3\text{O}^+[\text{BFOH}]^-$  complexes. During the reaction with olefins formation of ester analogue complexes occurs:

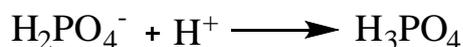
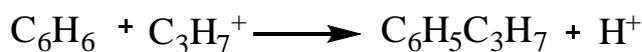
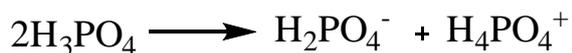


It was shown that ethylene cannot form  $\sigma$ -complex with  $\text{BF}_3$  while polar olefins can produce  $\pi$ - and  $\sigma$ -complexes, which take part in the reaction of alkylation [4].

Complex formation and mechanism of alkylation of aromatic compounds with olefins in the presence of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  can be presented the following way:



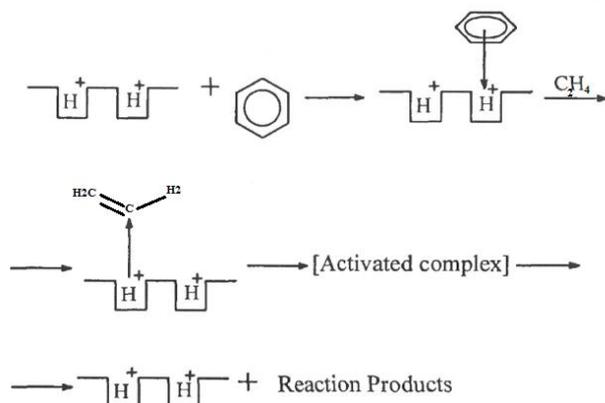
Reactions of alkylation of aromatic compounds in the presence of strong proton-containing acids as catalysts can be shown as:



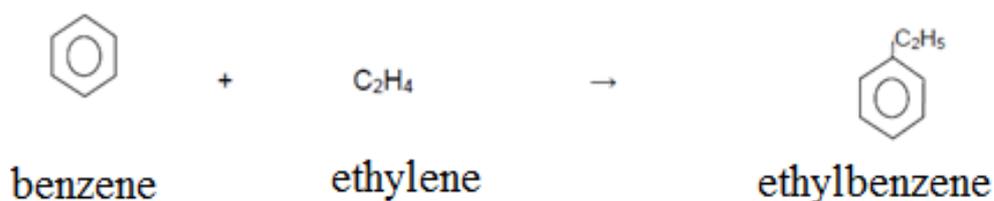
At the present time the most promising catalysts are zeolites and ion resins, which allow eliminating the problems connected with environment pollution [4].

Description of mechanisms of the reactions, proceeding on zeolite catalysts, is a tough process, as it is of great importance to know the morphology of zeolite active sites. Taking into account the fact that applied in the process catalysts are foreign, and information about them is secret, the authors rest on some literature data.

When describing the mechanism of alkylation of benzene with olefins, the following hypothesis is being accepted: benzene molecule adsorbs next to the carbocation due to the adjacent location of Bronsted acid centers, consequently the interconnection between them becomes easier. It should be added that the authors were basing on Tanabe data, which says that during adsorption on strong Bronsted acid centers benzene interacts with zeolite using the  $\pi$ -electrons of aromatic ring [5]:

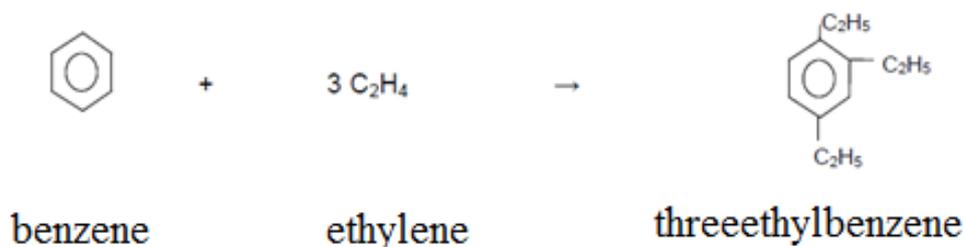
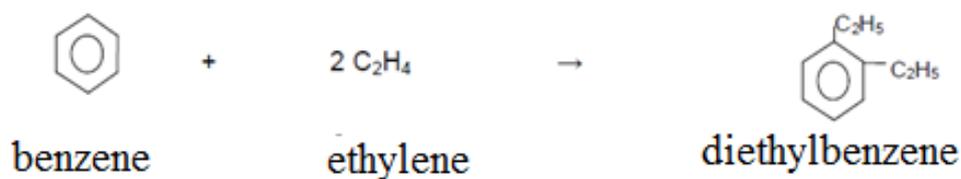


The main reaction of alkylation of benzene with ethylene, proceeding in liquid phase, occurs during the interaction of ethylene with excess benzene volume:



This reaction is exothermic which explains the temperature rise along the catalyst layers. The enthalpy change amounts to 115,556 kJ/mole [6].

The portion of obtained ethylbenzene is further ethylated with polyethylbenzene (PEB) formation:

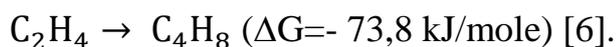


These secondary processes are also exothermal. The enthalpy change equals 116,393 kJ/mole.

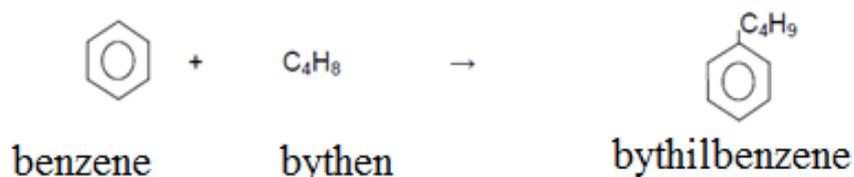
After that, di- and triethylbenzene are extracted of out of EB inside the distillation block with their further transformation into EB due to trans alkylation reactions.

Ethylbenzene is then ethylated to PEB depending on catalyst activity and selectivity, and ratios of the feed stocks. PEB content in the alkylation reactor equals up to 15 % wt. The less the quantity of obtained PEB, the less secondary products in trans alkylation reactor are formed, and, as a result, increase of efficiency and product quality takes place. In case of increase of the feed benzene/ethylene ratio, the PEB quantity reduces. Simultaneously, the load of unreacted benzene extraction column rises. By the use of EBMax catalyst it is possible to achieve a low PEB yield, even in case of small B/E ratio [7].

Besides, the secondary reaction of ethylene oligomerization proceeds in the alkylation reactor:



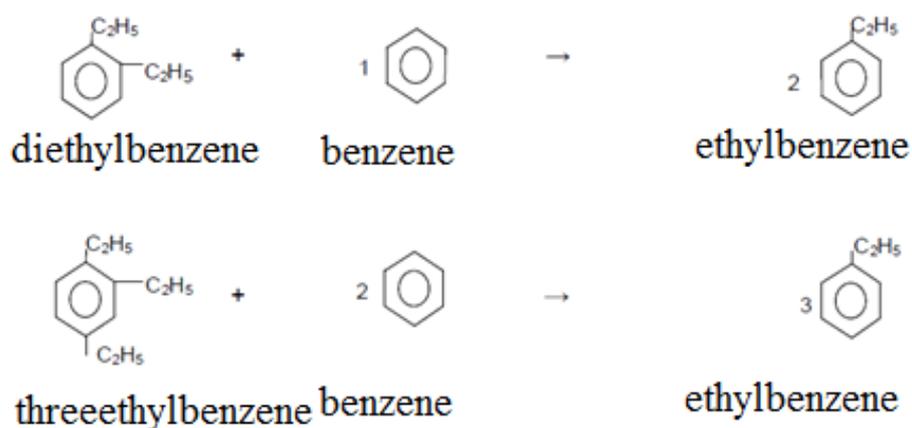
Butylbenzene can be formed ( $\Delta G = -12,8 \text{ kJ/mole}$ ) through the following reaction:



The amount of formed oligomers in the reaction mixture is extremely small.

Except for that heavy substances, such as diarylalkanes of diphenylethan type and etc. are formed. They are then eliminated in the PEB column as the bottom products.

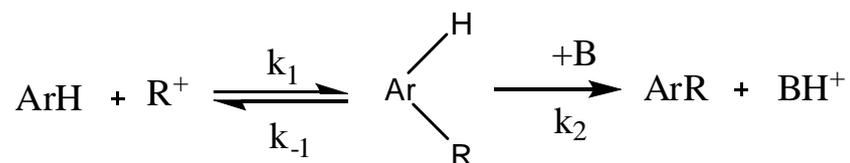
The elimination of polyalkylbenzenes, which were obtained at alkylation stage, happened through their interaction with benzene during trans alkylation. They transform in the additional amount of ethylbenzene. For this process a special trans alkylation EBMax catalyst is applied. To enhance the PEB conversion rate, a little benzene excess is injected into the reactor [7].



Some quantity of butylbenzene, formed in the alkylation reactor, is being transformed into butane according to the reaction of dealkylation. Butane, in its turn, is removed with the off-gas, and the heavy diphenyl ethane and its derivatives are extracted out of the PEB extraction column as the bottom product.

Thus, alkylation reaction is a difficult reaction, and its mechanism represents a multipath process. Each participation of every process depends on many factors, such as catalyst nature, component ratio and reaction conditions, alkylating agents and solvents, structure of the formed complexes and other. Hence, it is necessary to regulate the mentioned conditions in order to control the process.

Aromatic hydrocarbon alkylation can be presented as the simplified scheme:



The primary reasons for decreasing end product yield and proceeding secondary reactions are:

- The presence of contaminants in the initial feed leads to catalyst deactivation. Forming azeotrops and roughly separated mixtures are able to accelerate in some places of the unit, which in its turn results in changing process conditions and, therefore, changing product quality;
- Unsteady composition of the catalyst complex leads to the decrease of reactions selectivity, or to the complete termination of some reactions, for example, transalkylation;
- Forming with the catalyst stable complexes of polyalkylaromatics are the reason for catalyst deactivation;
- Secondary reactions, such as isomerization, can transform the end products in the byproducts, reducing the process selectivity.

All these and other reasons are obligatory to take into consideration when choosing the catalyst and process and reaction conditions, and when monitoring processes.

## 2 Literature review

With the developing petrochemical industry ethylbenzene production has occupied an important place. Approximately 99 % of produced ethylbenzene further

goes to styrene production, which, in its turn, is processed into polystyrene. This product is widely used in various industrial sectors such as automobile manufacturing, radio- and electrotechnics, building industry, and household product and packing production. Currently the world ethylbenzene productive capacity amounts to 35 million tons per year [8]. At this rate, annual increment of the ethylbenzene world market is 3-4%. Implication of new productive capacities in Asia-Pacific region (China), Latin America and Middle East is being anticipated. This kind of production enhancement is connected with the increase of styrene and polystyrene consumption [9].

The process of alkylation of benzene with ethylene is the main process for ethylbenzene manufacture. By putting different types of catalysts to use, varying operating conditions it is possible to obtain polyalkylbenzenes (for instance, di- and triethylbenzenes), aside from obtaining the main product – ethylbenzene. Volume of the additional products may be up to 15 % wt. of total alkylate quantity. To enhance EB yield alkylation can be combined with trans alkylation, this allows transforming the secondary products into ethylbenzene.

The ways of process conduction using different types of the catalysts are considered below.

## **2.1. Alkylation catalysts overview**

Fast petrochemistry development and industrial study of multiple catalyst processes has become more available because of vast diversity of created new catalysts. Nevertheless, there are three main challenges coming up during the creation of the modern catalysts. They include search for highly effective and catalytically active compositions, formation of these compositions into defined structures, and maintenance of the highest efficiency, stability and service life of the catalysts. Due to this researchers have tasks of choosing the correct catalysts, basing on scientific fundamentals of catalytic action foresight, method and supportive stages of

preparation in order to provide necessary structure and texture, and also the challenges of catalyst regeneration and stability.

The process of alkylation of benzene with olefins is a catalytic process, and it can be conducted both in homogeneous and heterogeneous systems (Figure 1).

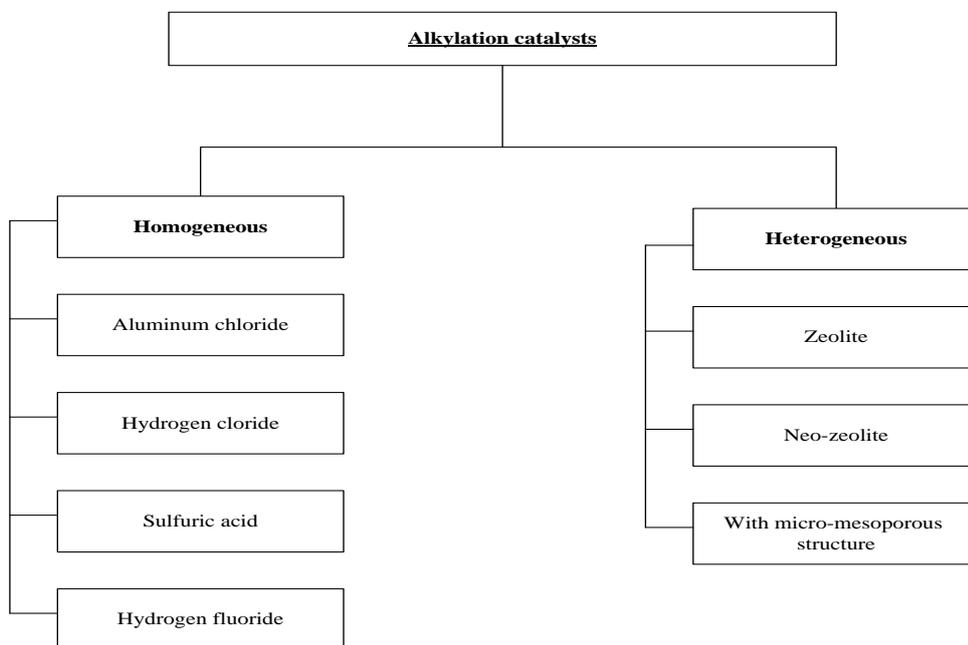


Figure 1 – Alkylation catalysts

The choice of the catalyst determines operating conditions of technological process which involve temperature, pressure, required feed purification degree.

Catalytic reactions of alkylation of benzene hydrocarbons proceed through various mechanisms depending on catalyst nature and process conditions. But, in the environment of acid catalysts ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) all reactions proceed via ion mechanism [4].

The process is equipped according to the catalyst. For example, when using zeolites as catalysts the initial feed treatment becomes easier, and there is no need in neutralization and washing of the process product mixture.

These advantages are mostly noticed for the gas-phase heterogeneous alkylation. Highly selective polyfunctional catalysts are to be applied in this process.

### 2.1.1. Homogenous alkylation catalysts

The fact of using homogenous Friedel-Crafts catalyst in the alkylation of benzene with olefins was published in 1878. [10]. These catalysts were presented as different mineral salts and Lewis acids, such as  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , complexes like

$\text{HF}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $2\text{BF}_3 \cdot \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , molybdenum and tungsten heteropoly-acids.

Complexes, based on Friedel-Crafts catalysts, give way to concentrated acids (in industrial processes), and recently – to solid acid catalysts due to technological disadvantages such as toxicity, equipment corrosion (which is dangerous during treatment and transportation), and large quantity of waste waters [3].

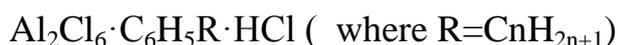
Processes, being conducted with aluminum chloride, have some other significant disadvantages like fast catalyst deactivation, the necessity of feed drying, and formation of hydrogen chloride and aluminum – the chloride wastes – during washing and neutralization of alkylates. Besides, reaction products must be separated from homogenous catalyst which is quite technically difficult and energy-consuming process.

$\text{AlCl}_3$  may form stable complex compounds with initial benzene and alkylation products. During the process of alkylbenzene obtainment the constant decomposition of one and formation of other, new complexes occurs [3]. The process of Gustavson catalytic complex preparation is carried out the following way: at the intensive heating ethylchloride is being flowed through the suspension of  $\text{AlCl}_3$  in aromatic hydrocarbon (benzene and diethylbenzene mixture).

In case of implication of the waterless  $\text{AlCl}_3$  as the catalyst, hydrogen chloride represents an activator. In these terms,  $\text{HCl}$  or alkylchloride, such as ethylchloride, is injected into the reaction zone, as they may produce hydrogen sulfide when reacting with benzene. Also it is possible to add little quantity of water vapor or water to the catalyst, as they can intensify the reaction of  $\text{AlCl}_3$  hydrolyze with hydrogen chloride release.

The solid  $\text{AlCl}_3$  weakly catalyzes the reaction and has a low hydrocarbon miscibility, but during hydrogen chloride release it can turn into the dark heavy oily liquid, which is partially miscible in benzene, ethylbenzene and combination. This Gustavson complex has a high catalytic activity, thus, the reaction is gradually accelerated [9].

The Gustavson complex is a  $\sigma$ -complex consisting of aluminum chloride and hydrogen chloride with 1-6 molecules of aromatic structure:



To avoid the slow catalysis with solid  $\text{AlCl}_3$ , the Gustavson complex is initially prepared and the injected into reaction zone. The small amount of water or relative chlorinated derivatives can be added to the active complex except for hydrogen chloride. Their role is to generate hydrogen sulfide. However, it is more preferred to use  $\text{HCl}$  or  $\text{RCl}$ , as the water is capable of decomposing the catalyst. Also, sulfur, ammonia compounds, diolefine and acetylene can be the catalytic poisons [10].

It is important to notice that the catalytic complex with organometallic compounds is highly prone to corrosion, has a weak water resistance and forms aluminum hydrate with it:



The formed precipitation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  is poorly soluble, consequently manufacturing equipment and pipelines are clogged. That is why moisture content in benzene for alkylation must not exceed 0,006 %.

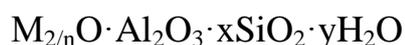
Due to serious technological problems and existing drawbacks of the alkylation process using homogenous catalysts, a growing number of manufactures is switching to heterogenous zeolite-containing catalysts.

### **2.1.2. Heterogenous catalysts**

Heterogenous alkylation catalysts involve zeolite, non-zeolite and micro-mesoporous structure catalysts [11]. All of them are reviewed below in more details.

### 2.1.2.1. Zeolite catalysts

Among the new catalytic systems playing an important role in a great number of refinery and heavy chemical accomplishments, and unconventional methods of xylene and n-vinyl toluene, styrene, ethylbenzene production, zeolites (synthetic crystallized aluminosilicates) retain a significant place. Zeolites have a number of useful specific properties. For instance, owing to presence of regular and steady crystal structure of the specified type with pores and channels of molecular size, they may exert a high selectivity. This zeolite feature allows preparing highly selective catalysts, which can be used to subject some substances, made of various compounds, to conversion. Zeolite composition can be presented with the use of the following formula:



where x is more or equal to 2, as Al tetrahedrons are only attached to SiO<sub>4</sub> tetrahedrons; n is a cation valence [5].

Technological scheme is substantially simplified comparing to liquid-phase alkylation if zeolite catalysts are applied. In this case unconverted benzene and diethylbenzene return to the trans-alkylation reactor, and the bottom product in combination with effluent gases provides unit fuel requirement (up to 60%). Besides, the catalyst does not cause corrosion and pollute the environment in this process [5].

Zeolite catalysts have a variety of advantages compared to homogenous catalysts:

- Sufficiently resistant to the feed contaminants;
- Show a high activity and selectivity in the process;
- Eliminate corrosive and ecological problems;
- Simplify technological arrangement of the process.

Zeolite-containing catalysts were first being developed for the alkylation of benzene and trans-alkylation of di- and polyalkyl benzenes starting from the mid 60-s of the past century. In 1966 the author [12] showed that application of zeolites of X and Y types was more effective than using of X-ray amorphous aluminosilicates.

It took 10 years to design the industrial process from the moment of first study. Only in 1976 the first gas-phase unit with the application of ZSM-5 zeolite was launched by Mobil-Badger company. After successful implementation of ethylbenzene production process using zeolite-containing catalysts this technology rapidly took a leading position. Scientists from different countries started to develop various zeolite catalysts and improve the process.

For example, there is a method of ethylbenzene production by alkylation of benzene with the use of catalytic composition, including zeolite and oxides of silica, aluminum and magnesium, or natural clays and its combinations. Catalytic alkylation is conducted under the temperature of 100-350 °C, pressure of 10-50 atm, weight hour space velocity of 0,1-200 h<sup>-1</sup>, and benzene/ethylene mole ratio of 1-20 [13]. In addition, Italian scientists developed the catalysts containing only zeolite and aluminum oxide [14].

In 2003 American scientists created the method of ethylbenzene production in the presence of catalyst, which includes ZSM-5 zeolite as the first porous inorganic material, and 1 or 2 silicate as the second porous inorganic material [15].

Disadvantages of these methods of alkylation of benzene with ethylene are insufficient product yield and main product selectivity.

Russian developers were able to enhance ethylbenzene yield and alkylation selectivity by using bead zeolite-containing aluminosilicate catalyst [16]. Since launching the first unit of EB production on zeolite catalysts, except for new catalyst creation the process has undergone of a row of technological changes and modernization:

- Conduction of alkylation and further trans-alkylation in separate reactors (diethylbenzene fraction is produced in fractionation section, and if its quantity is more than thermodynamically equilibrium concentration value, it enters the reactor of trans-alkylation).
- Conversion of alkylation and trans-alkylation to high temperature region, corresponding to solid-phase conditions.

Splitting the processes of alkylation and trans-alkylation led to significant enhance of conversion degree of di- and polyalkyl benzenes. Transferring the process to liquid phase allowed reducing the process temperature and prolonging the catalyst service life and also increasing ethylbenzene yield by 10% by means of decreasing the portion of secondary reactions. But moving from gas-phase process arrangement to liquid-phase process arrangement demanded new catalysts.

Despite these advantages, there are still units working with the application of complex compound of aluminum chloride with aromatic hydrocarbons.

### **2.1.2.2. Non-zeolite compounds**

Ipatyev V.N. has developed «Type A-2» catalyst representing the phosphoric acid on kieselgur. This catalyst was used by American «UOP» company to obtain ethylbenzene and cumene (through the reaction of alkylation of benzene with PPF (propane-propylene fraction) at 200 °C, pressure of 3-4 MPa, and high benzene/olefin mole ratio of about (6-10):1). The catalyst service life amounts to several months to three years provided promotor (water) injection. The feature of catalyst operation is the absence of trans-alkylation of formed secondary products, polyaklyl benzenes. This feature requires building of individual trans-alkylation section with the use of aluminum chlorides [17].

«UOP» company has also applied more effective  $\text{BF}_3$  catalyst, supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Limitation of dienes and  $\text{H}_2\text{O}$  content in the feed specifies the catalyst operating stability and low equipment corrosion, in spite of the necessity of  $\text{BF}_3$  additional feeding. Process operating mode corresponds to the temperature of 125-150 °C, pressure of 0,6 MPa and benzene/ethylene mole ratio of (5-6):1. In case of benzene weight hour space velocity of 1,5 h<sup>-1</sup>, ethylene conversion rate equals 90%, and alkylation product yield equals more than 70% including 58% of ethylbenzene and 12% of diethylbenzene. Polyalkyl benzenes are recirculated to the trans-alkylation reactor.

«UOP» company took out a patent for the catalyst of alkylation of benzene with olefins C10 – C14 on the basis of Fitrol-13 clay, and using aluminum oxide, 20% and IIIA, IIIB and IVB metals as an additive. For instance, in case of implementing this type of catalyst, modified with cerous nitrate (3% wt. of cerium), and after heat treatment with air-vapor mixture at the temperature of 600 °C, it was possible to achieve olefin conversion rate of 99% at alkylate yield of 91,35% including 95% of linear alkylbenzenes [17].

### **2.1.2.3. Micro-mesoporous structure catalysts**

Transport pore formation in a zeolite catalyst allows increasing catalyst efficiency.

In the considered work [18] the method of selective production of linear phenyl dodecane with prevailing 2- phenyl dodecane was proposed. This method is founded on the process of gas-liquid phase alkylation of benzene with 1-dodecene in flowing conditions with the application of micro-mesoporous catalysts.

The created catalyst of alkylation of benzene with 1-dodecene on the basis of micro-mesoporous mordenite allows gaining 1-dodecene conversion rate of 100% and selectivity to linear isomers of 92% and to 2-phenyl dodecane of 72% in the phenyl dodecane fraction.

Operating conditions for the highest product yield correspond to the temperature of 100 °C, pressure of 3 MPa, mass feed rate of 5-20 h<sup>-1</sup> and benzene/1-dodecene mole ratio of 8:1. In this case the steady catalyst operation during the process is observed.

When using heterogeneous catalysts the constant control of catalytic complex quality is needed, as this complex loses its activity due to asphaltization with heavy aromatic compounds. If the catalytic complex is of sufficient activity, polyalkyl benzene molecules concentrate around catalyst active sites.

## Приложение Б

```
Program Alkylation;
type mas1=array[1..7] of real;
    mas2=array[1..4] of real;
    mas3=array[1..8] of real;
const
d=1.5;{ диаметр реактора }
Tn=468;Tk=533;
hT=5.0;a=0.1;
cl=7;{ количество слоев }
n=7;{ количество веществ }
m=4;{ количество реакций }
r=8.314; { универсальная газовая постоянная }
hcl:mas1=(2.665, 1.545, 1.355, 1.740, 1.355, 1.740, 1.755); { высота слоя, м }
Cp:array[1..n] of real=(48.5, 66.11, 144.06, 216.27, 286.65, 360.6, 288.54);
{ теплоемкость веществ, Дж/(моль*К) }
p:array[1..n] of real=(1.120, 1.008, 877, 867, 866, 862, 861); { плотность веществ,
кг/м3 }
hr:mas2=(-126400, -123300, -75700, -188100); { энтальпия реакции, Дж/моль }
g:array[1..n] of real=(0, 6500, 53389.8, 10.1994, 0, 0, 0); { расход веществ на входе,
кг/ч }
mm:array[1..n] of real=(16, 28, 78, 106, 134, 162, 182); { молярные массы веществ,
г/моль }
ea:array[1..m] of real=(63400, 47000, 91000, 67300 ); { энергии активации
реакции, Дж/моль }
k0:array[1..m] of real=(47000, 34000, 1140, 981 ); { предэкспон. множитель }
var cm,c:mas1; f:mas3;k:mas2;
    b,t,ttk,v,psm,cet0,h,tem,tt,s,Cpcm:real;
    i, j,jn:integer;
    F1:text;
Procedure pr(c:mas1; k,hr:mas2; cpcm:real; var f:mas3);
begin
f[1]:=k[4]*sqr(c[3])*c[2];
f[2]:=-k[1]*c[2]*c[3]-k[2]*c[2]*c[4]-k[3]*c[2]*c[5]-k[4]*c[2]*c[3]*c[3];
f[3]:=-k[1]*c[2]*c[3]-k[4]*c[2]*c[3]*c[3];
f[4]:=k[1]*c[2]*c[3]-k[2]*c[2]*c[4];
f[5]:=k[2]*c[2]*c[4]- k[3]*c[2]*c[5];
f[6]:=k[3]*c[2]*c[5];
f[7]:=k[4]*c[2]*c[3]*c[3];
f[8]:=(-k[1]*c[2]*c[3]*Hr[1]-k[2]*c[2]*c[4]*Hr[2]-k[3]*c[2]*c[5]*Hr[3]-
k[4]*c[2]*c[3]*c[3]*Hr[4])*0.00845*523/(3.4*cpcm);
end;
begin
```

```

assign(F1,'rez.pas'); rewrite(F1); b:=Trunc(int(tem/a/20)); {находим массовые
доли}
s:=0; for i:= 1 to n do s:=s+g[i];
for i:= 1 to n do begin cm[i]:=g[i]/s; writeln ('cm['i,']=', cm[i]) end; {находим
плотность смеси}
for i:= 1 to n do
psm:=psm+p[i]*cm[i]; writeln ('psm =', psm, ' кг/м3');
{находим объемный расход, м3/ч}
v:=s/psm; writeln ('v =', v, ' м3/ч');
for i:=1 to cl do h:= h+hcl[i]; writeln ('h =', h, ' м');
ttk:=h*d/v/3600; writeln ('ttk =', ttk, ' сек');
{находим мольные концентрации}
for i:=1 to n do begin
c[i]:=g[i]/mm[i]/v; writeln ('c['i,']=', c[i]) end; {моль/л}
cet0:=c[2];
{находим теплоемкость смеси}
срсм:=0;
for i:=1 to n do
срсм:=срсм+ср[i]*cm[i]; writeln('срсм =', срсм, ' Дж/моль ');
tem:=Tn;
jn:=1;
repeat
tem:=tem+hT;
for j:=1 to n do begin jn:=jn+1;
for i:=1 to m do k[i]:=k0[i]*exp(-ea[i]/r/tem);
writeln(F1,' Расчет реактора при температуре');
writeln(F1,' T=',Tem:4:0,' K');
writeln(F1,'Константы k1=',k[1]:4:4);
writeln(F1,' k2=',k[2]:4:4);
writeln(F1,' k3=',k[3]:4:4);
writeln(F1,' k4=',k[4]:4:4);
writeln(F1,' расход=',s:4:4);
writeln(F1,' время,с Спарафина Сэтилена СБензола СЭБ СДЭБ
СТЭБ Стяж T');
writeln(F1,tt:5:0, ' ',c[1]:6:5,' ',c[2]:6:5,' ',c[3]:6:5,' ',c[4]:6:5,'
',c[5]:6:5,' ',c[6]:6:5,' ',c[7]:6:5,' ', Tem:6:5);
pr(c,k, hr, срсм,f);
for i:=1 to n do
c[i]:=c[i]+a*f[i];
Tem:=Tem+a*f[8];
if jn=b then writeln(F1,'степень превращения этилена =',((Cet0-c[2])/Cet0):6:2);
writeln(F1,' ',c[1]:6:5,' ',c[2]:6:5,' ',c[3]:6:5,' ',c[4]:6:5,' ',c[5]:6:5,'
',c[6]:6:5,' ',c[7]:6:5,' ', Tem:6:5);
end; until tem>Tk;
close(f1); end.

```

## Приложение В

Таблица В.1 – Результаты минимизации отклонений расчетных и экспериментальных данных при подборе кинетических параметров для процесса алкилирования бензола этиленом

Дата	Бензол (расчет), кг/ч	Бензол (эксперимент), кг/ч	Отклонение (бензол) %	Этилбензол (расчет), кг/ч	Этилбензол (эксперимент), кг/ч	Отклонение (этилбензол) %	Диэтилбензол (расчет), кг/ч	Диэтилбензол (эксперимент), кг/ч	Отклонение (диэтилбензол) %
01.07.13	30510	30582	0,24	23480	23029	1,92	3507	3281	6,44
07.07.13	28753	28761	0,03	28414	29360	3,33	3979	4013	0,86
21.07.13	31276	31752	1,52	29191	30383	4,09	4316	4654	7,84
23.11.13	31087	31908	2,64	29719	31084	4,59	4130	4167	0,90
30.11.13	31808	31810	0,01	28154	29018	3,07	4055	4200	3,57
05.12.13	30763	30960	0,64	25156	25143	0,05	3616	3864	6,87
14.01.14	30726	30545	0,59	30444	32050	5,27	4240	4011	5,40
17.01.14	33801	31561	6,63	28173	29043	3,09	3971	4052	2,04
02.02.14	31934	32015	0,25	23436	22973	1,97	3279	3361	2,51
10.02.14	31938	31052	2,77	25649	25773	0,48	3611	3715	2,88
12.02.14	32159	32160	0,00	27763	28506	2,68	3911	4061	3,84
13.02.14	31351	29969	4,41	27851	28621	2,77	3904	3708	5,03
16.03.14	31287	31367	0,26	27667	28381	2,58	3849	3645	5,30
18.03.14	30455	31595	3,74	30126	31625	4,98	4189	4135	1,30
20.04.14	29918	30018	0,33	27219	27797	2,13	3840	4020	4,69
29.04.14	29543	31542	6,77	25080	25046	0,13	3538	3675	3,86
12.05.14	28921	27900	3,53	27091	27632	1,99	3794	3869	1,98
16.05.14	30127	28934	3,96	27687	28407	2,60	3902	3915	0,33
28.05.14	31875	31564	0,98	29478	30764	4,36	4092	4192	2,45
03.06.14	32596	31478	3,43	30150	31657	5,00	4159	4168	0,22
09.06.14	30154	29100	3,50	27863	28637	2,78	3921	3892	0,74
27.07.14	28643	29600	3,34	29444	30718	4,33	4084	4110	0,65
31.07.14	28884	28450	1,50	21983	21173	3,68	3324	3468	4,35
11.08.14	29614	26750	9,67	28527	29508	3,44	4003	4138	3,38
22.08.14	30966	30594	1,20	24350	24122	0,94	2935	3156	7,53
01.09.14	31741	30247	4,71	29060	30210	3,96	3516	3712	5,57
12.09.14	31025	32612	5,12	24130	23844	1,18	3264	3196	2,08
16.09.14	31693	31751	0,18	26440	26789	1,32	3144	3152	0,25
21.11.14	29829	30293	1,56	29480	30766	4,36	3448	3568	3,48
25.11.14	28895	28800	0,33	21780	20924	3,93	2940	2902	1,29
14.12.14	31339	30245	3,49	26110	26364	0,97	3111	3125	0,45
28.12.14	31957	31964	0,02	21340	20387	4,47	2634	2687	2,01
29.12.14	31855	32425	1,79	29400	30660	4,29	3440	3500	1,74
30.12.14	29957	27625	7,78	24500	24311	0,77	2950	3033	2,81
02.01.15	28996	26495	8,63	19830	18565	6,38	2940	3026	2,93
06.01.15	29492	30964	4,99	27000	27513	1,90	3200	3017	5,72
08.01.15	30952	31264	1,01	25160	25149	0,05	3516	3671	4,41
16.01.15	31302	28961	7,48	27640	28346	2,55	3764	3860	2,55
28.01.15	30933	29616	4,26	21340	20387	4,47	3134	3133	0,03
13.02.15	31481	32064	1,85	29400	30660	4,29	3940	4068	3,25
19.02.15	29984	29068	3,05	26440	26789	1,32	3644	3618	0,71
23.02.15	31252	31628	1,20	21880	21047	3,81	3188	3219	0,97
01.03.15	30275	28096	7,20	21670	20790	4,06	3167	3177	0,32

08.03.15	28971	28301	2,31	21680	20802	4,05	3605	3675	1,94
15.03.15	28956	29047	0,31	25445	25512	0,26	3545	3600	1,57
19.03.15	31541	31961	1,33	19024	17608	7,44	2902	2906	0,12
24.03.15	30656	30565	0,30	24649	24499	0,61	3465	3567	2,95
05.04.15	29415	29311	0,35	20980	19950	4,91	3098	3186	2,84
11.04.15	29376	30248	2,97	25093	25063	0,12	3509	3674	4,69
16.04.15	30169	30269	0,33	20845	19785	5,08	3084	3122	1,22
28.04.15	30148	29167	3,25	22826	22215	2,68	3283	3346	1,93
04.05.15	31962	29164	8,75	25479	25555	0,30	3548	3655	3,02
15.05.15	34258	31267	8,73	18764	18120	3,43	2876	2977	3,50
21.05.15	29741	27613	7,16	22588	21919	2,96	3259	3423	5,04
28.06.15	28696	28134	1,96	18475	17950	2,84	2848	2640	7,29
29.06.15	29989	28525	4,88	25355	25397	0,17	3605	3415	5,27
11.07.15	31027	30199	2,67	21155	20161	4,70	3115	3267	4,86
31.07.15	30586	30676	0,29	17138	16850	1,68	2714	2911	7,27
02.08.15	32040	30946	3,41	23281	22780	2,15	3328	3429	3,03
11.08.15	31059	31264	0,66	21673	20793	4,06	3167	3267	3,15
20.08.15	28961	30289	4,59	23809	23441	1,55	3381	3416	1,04
03.09.15	29319	31567	7,67	18382	18330	0,28	2838	2915	2,70
11.09.15	28637	31275	9,21	25325	25359	0,13	3533	3346	5,28
21.09.15	29134	31648	8,63	22775	22151	2,74	3278	3164	3,46
05.10.15	28674	30295	5,65	18847	18110	3,91	2885	2970	2,96
13.10.15	30157	32064	6,32	18667	18130	2,87	2867	2840	0,93
04.11.15	31026	31519	1,59	18675	19010	1,79	2868	2904	1,27
18.11.15	31929	28961	9,30	21918	21094	3,76	3192	3188	0,12
30.11.15	29486	29476	0,03	16387	16780	2,40	2639	2705	2,51
06.12.15	30465	28144	7,62	21232	20256	4,60	3123	3167	1,40
09.12.15	31741	31054	2,16	18073	16494	8,74	2807	2970	5,80
15.12.15	28961	30567	5,55	21615	20723	4,13	3162	3267	3,34
14.01.16	29147	30864	5,89	17956	18030	0,41	2796	2600	7,00
19.01.16	29087	31262	7,48	19663	18366	6,60	2966	2729	8,00
03.02.16	30165	29866	0,99	21948	21130	3,73	3195	3167	0,87
10.02.16	27561	28918	4,92	16164	16100	0,39	2616	2640	0,90
11.02.16	29631	30485	2,88	19458	18122	6,87	2946	3164	7,41
19.02.16	29624	31690	6,97	15915	15000	5,75	2591	2670	3,03
26.03.16	29679	29303	1,27	21841	20999	3,86	3184	3166	0,57
08.03.16	31054	30966	0,28	18223	18669	1,53	2822	2670	5,40
12.04.16	30684	31854	3,81	24640	24488	0,62	3464	3501	1,07
29.04.16	29566	30644	3,65	20054	18834	6,09	3005	3091	2,85

Таблица В.2 – Результаты минимизации отклонений расчетных и экспериментальных данных при подборе

кинетических параметров для процесса алкилирования бензола этиленом

Дата	Триэтилбензол (расчет), кг/ч	Триэтилбензол (эксперимент), кг/ч	Отклонение (триэтилбензол) %	Тяжелые соединения (расчет), кг/ч	Тяжелые соединения (эксперимент), кг/ч	Отклонение (тяж.соединения) %	Метан (расчет), кг/ч	Метан (эксперимент), кг/ч	Отклонение (метан) %
01.07.13	267	287	7,49	91	88	3,30	2491	2640	5,98
07.07.13	291	290	0,34	81	83	2,47	2648	2716	2,57
21.07.13	216	225	4,17	63	67	6,35	2447	2511	2,62
23.11.13	248	258	4,03	67	69	2,99	2213	2300	3,95
30.11.13	264	271	2,65	82	88	7,32	2670	2790	4,49
05.12.13	205	211	2,93	61	67	9,84	2550	2564	0,55
14.01.14	245	226	7,76	95	94	0,85	2900	3015	3,97
17.01.14	267	254	4,87	87	84	3,80	3180	3260	2,52
02.02.14	301	297	1,33	72	72	0,28	2976	3015	1,31
10.02.14	266	270	1,50	79	81	2,31	2675	2706	1,16
12.02.14	278	281	1,08	86	85	1,14	2519	2675	6,19
13.02.14	204	198	2,94	86	87	0,85	1980	2015	1,77
16.03.14	297	301	1,35	86	79	7,78	2067	2160	4,50
18.03.14	255	264	3,53	94	96	2,40	2540	2640	3,94
20.04.14	249	259	4,02	84	91	8,06	2436	2511	3,08
29.04.14	235	246	4,68	77	82	5,99	2971	3018	1,58
12.05.14	278	288	3,74	84	81	3,34	2646	2764	4,46
16.05.14	288	294	2,16	86	84	2,02	2803	2726	2,75
28.05.14	306	316	3,40	92	92	0,44	1978	2088	5,56
03.06.14	312	328	5,15	94	96	2,32	2034	2168	6,59
09.06.14	290	306	5,68	86	92	6,60	2241	2300	2,63
27.07.14	305	287	5,85	91	93	1,65	2772	2845	2,63
31.07.14	233	267	14,39	68	72	6,32	2980	3018	1,28
11.08.14	297	305	2,61	88	84	5,06	3015	3164	4,94
22.08.14	197	205	4,11	75	76	1,25	2640	2762	4,62
01.09.14	252	267	6,16	90	85	5,79	2085	2106	1,01
12.09.14	228	210	7,82	74	76	2,19	2640	2860	8,33
16.09.14	217	226	4,37	82	85	4,03	2516	2640	4,93
21.11.14	245	257	4,85	92	94	2,61	2782	2761	0,75
25.11.14	197	199	0,83	67	65	3,13	2890	2941	1,76
14.12.14	213	205	3,95	81	81	0,44	2502	2601	3,97
28.12.14	169	184	9,13	66	62	5,72	2659	2655	0,14
29.12.14	244	250	2,31	91	93	1,81	2458	2564	4,33
30.12.14	198	206	3,88	76	80	5,91	2223	2310	3,90
02.01.15	197	201	1,84	61	66	7,79	2681	2768	3,26
06.01.15	222	226	1,89	84	84	0,59	2561	2618	2,24
08.01.15	252	260	3,38	78	79	1,78	2911	3195	9,77
16.01.15	275	281	2,25	86	81	5,35	3191	3215	0,76
28.01.15	216	206	4,45	66	69	4,92	2987	3018	1,05
13.02.15	291	305	4,68	91	88	3,66	2686	2600	3,19
19.02.15	264	265	0,56	82	79	3,31	2530	2467	2,48
23.02.15	221	219	0,76	67	74	9,78	1991	2082	4,59

01.03.15	219	225	2,88	67	71	6,34	2078	2168	4,35
08.03.15	260	267	2,74	67	68	1,80	2551	2705	6,05
15.03.15	254	266	4,65	79	81	3,15	2447	2611	6,72
19.03.15	194	208	7,31	59	62	5,36	2982	3016	1,15
24.03.15	247	254	2,96	76	81	6,57	2657	2833	6,64
05.04.15	212	222	4,61	65	62	4,62	2814	2981	5,95
11.04.15	251	267	6,43	77	71	8,11	1989	2061	3,64
16.04.15	211	219	3,82	64	61	4,48	2045	2188	7,01
28.04.15	230	235	2,36	70	66	6,32	2252	2344	4,10
04.05.15	255	267	4,91	79	72	8,38	2783	2611	6,17
15.05.15	191	193	0,84	60	58	3,01	2991	3045	1,82
21.05.15	227	231	1,61	70	65	6,11	3026	3102	2,52
28.06.15	189	190	0,75	60	58	2,85	2651	2677	0,99
29.06.15	260	260	0,03	78	72	8,29	2096	2165	3,31
11.07.15	214	218	2,03	65	62	4,79	2651	2577	2,78
31.07.15	176	179	1,61	57	56	1,75	2527	2644	4,64
02.08.15	234	237	1,32	72	67	6,70	2793	2987	6,96
11.08.15	219	223	1,84	67	63	5,29	1977	2064	4,40
20.08.15	239	242	1,16	73	68	7,13	2512	2700	7,47
03.09.15	188	190	1,14	61	59	3,21	2669	2765	3,58
11.09.15	253	255	0,82	78	72	8,27	2468	2511	1,73
21.09.15	229	232	1,47	70	66	6,28	2234	2422	8,42
05.10.15	192	196	2,06	60	58	3,00	2691	2677	0,53
13.10.15	190	194	1,80	60	58	3,02	2571	2675	4,03
04.11.15	191	193	1,52	62	60	3,82	2921	3016	3,24
18.11.15	221	225	1,76	68	64	5,51	3201	3012	5,91
30.11.15	169	175	3,52	57	56	1,67	2997	3150	5,09
06.12.15	215	226	5,32	65	62	4,87	2696	2900	7,55
09.12.15	185	192	3,84	56	55	1,37	2540	2670	5,10
15.12.15	218	220	0,83	67	63	5,23	2001	2150	7,43
14.01.16	184	177	3,70	60	58	2,93	2088	2234	6,97
19.01.16	200	205	2,58	61	59	3,24	2561	2467	3,68
03.02.16	221	231	4,38	68	64	5,54	2457	2567	4,46
10.02.16	167	180	7,82	55	55	0,93	2992	3015	0,76
11.02.16	198	188	5,01	60	58	3,01	2667	2799	4,94
19.02.16	165	167	1,45	52	57	8,88	2824	2935	3,92
26.03.16	220	201	8,76	67	61	9,34	1999	2016	0,83
08.03.16	186	190	1,98	57	57	0,88	2055	2185	6,31
12.04.16	247	251	1,78	76	77	1,35	2262	2355	4,10
29.04.16	204	210	3,18	62	63	1,78	2793	2893	3,57