

На правах рукописи



Ивашкина Елена Николаевна

**СОЗДАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИРУЮЩИХ СИСТЕМ
МНОГОСТАДИЙНЫХ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В
ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРАХ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск- 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный консультант:

Иванчина Эмилия Дмитриевна доктор технических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, профессор кафедры ХТТиХК

Официальные оппоненты:

Носков Александр Степанович доктор технических наук, профессор, Институт катализа СО РАН, заместитель директора по научной работе

Бальчугов Алексей Валерьевич доктор технических наук, доцент, Ангарская государственная техническая академия, заведующий кафедрой МАХП

Сваровский Александр Яковлевич доктор технических наук, профессор, Северский технологический институт национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», профессор кафедры МАХП

Ведущая организация: Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Защита диссертации состоится «29» мая 2012 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43 , корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « » апреля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доцент, к.т.н.


Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

Современное состояние нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли России характеризуется низкой глубиной переработки сырья (70–73 %) и невысоким качеством выпускаемых продуктов, в том числе и при производстве полуфабрикатов синтетических моющих средств – линейных алкилбензолов (ЛАБ), потребность в которых сегодня высока (рост спроса составляет 6 % в год). При этом высок уровень энерго- и ресурсопотребления, который усугубляется значительной изношенностью оборудования.

Основной научно-технической проблемой является отсутствие инновационных способов повышения ресурсоэффективности химико-технологических процессов углубленной переработки нефтяного сырья (каталитического крекинга, гидроочистки дизельного топлива, гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков, дегидрирования высших алканов, алкилирования ароматических углеводородов и др.) как на стадии проектирования, так и при эксплуатации действующих установок. Именно эти технологии позволяют повысить глубину переработки углеводородного сырья до 80–85 %.

В настоящее время накоплен значительный научный и практический опыт по совершенствованию каталитических процессов переработки легкого углеводородного сырья с использованием математических моделей*. Иерархический подход к моделированию каталитических реакторов был разработан в 60-х гг. 20 века (М.Г. Слинько). На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета более тридцати лет развивается направление математического моделирования многокомпонентных каталитических процессов переработки прямогонных бензинов. Но методологических основ создания и применения моделирующих систем многостадийных процессов углубленной переработки углеводородов в промышленных реакторах, адекватных по своей прогнозирующей способности, нет. Очевидно, это связано с большим числом компонентов и реакций, протекающих в таких процессах, а также их нестационарностью, обусловленной дезактивацией катализаторов коксогенными соединениями, ядами, изменяющимся составом и влажностью сырья. Кроме того, при построении моделей многостадийных процессов необходимо учитывать сопряженность аппаратов химического производства.

Актуальность проблемы диссертационной работы обусловлена широким распространением многостадийных нефтехимических процессов в промышленности и необходимостью разработки методологических основ создания и применения нестационарных математических моделей и моделирующих систем на примере производства линейных алкилбензолов, включающего стадии дегидрирования алканов C_9 – C_{14} , гидрирования побочных продуктов и алкилирования бензола алкенами. Особое внимание в работе уделено решению проблемы выбора, тестирования и продления срока службы Pt-катализаторов, применяемых при получении ЛАБ, а также увеличения производительности промышленной установки и оптимизации работы основного и вспомогательного оборудования.

* Носков А.С. Два века математического моделирования

Работы, положенные в основу диссертации, выполнялись в рамках госбюджетной темы «Изучение химических процессов, фазообразования и модифицирования в системах с участием наноразмерных дискретных и пленочных структур», этап «Разработка научно-методических основ построения кинетических моделей дезактивации нанокатализаторов» (2008–2011 гг., ГР № 1.29.09.), а также хоздоговорных НИР по разработке способов тестирования и прогнозирования активности и стабильности катализаторов нефтехимических процессов, вовлеченных в производство ЛАБ.

В работе приведены результаты исследований, выполненных при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (2010–2011 гг., ГР № 14.740.11.0548-0720), РФФИ (2011 г. ГР № 1-07-98001-р_сибирь_а) по теме «Методы прогнозирования ресурсоэффективности нефтехимических процессов в сложных технологических условиях», Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (У.М.Н.И.К) (2007–2010 гг. № 7445) по теме «Разработка единой технологической моделирующей системы процессов нефтепереработки и нефтехимии при получении алкилбензолов».

Выполненная работа базировалась на результатах многолетних исследований многокомпонентных каталитических процессов переработки углеводородного сырья, проводимых на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы – разработка и применение моделирующих систем для повышения ресурсоэффективности многостадийных процессов углубленной переработки алканов в промышленных реакторах.

Для достижения поставленной цели последовательно решались следующие методологические, научные и технологические **задачи**:

1. Оценка с использованием методов квантовой химии термодинамических закономерностей реакций многостадийных процессов углубленной переработки алканов C_9 – C_{14} в линейные алкилбензолы.
2. Формализация механизма протекания многокомпонентных каталитических реакций в процессах углубленной переработки алканов C_9 – C_{14} , основанная на учете реакционной способности индивидуальных углеводородов.
3. Установление кинетических закономерностей превращения углеводородов при их углубленной переработке в промышленных реакторах дегидрирования, гидрирования и алкилирования.
4. Обоснование выбора гидродинамической модели реакторов дегидрирования, гидрирования и алкилирования на основе критериального анализа, а также оценка области протекания каталитических реакций в многостадийных нефтехимических процессах.
5. Разработка математических моделей аппаратов – каталитических реакторов и вспомогательного оборудования – для каждой стадии нефтехимического

производства с учетом сопряженности элементов химико-технологической схемы.

6. Установление закономерностей изменения активности, селективности и стабильности катализаторов дегидрирования и гидрирования от природы и концентрации дезактивирующих веществ.

7. Создание теоретических моделей, учитывающих факторы нестационарности промышленных процессов нефтехимии, обусловленных изменением активности, селективности и стабильности катализаторов при воздействии ядов, паров воды, закоксовывании.

8. Установление погрешности проводимых с использованием разработанных нестационарных математических моделей расчетов путем сопоставления результатов моделирования с данными промышленных экспериментов.

9. Программная реализация нестационарных математических моделей реакторных процессов углубленной переработки алканов C_9-C_{14} в линейные алкилбензолы и апробация моделирующих систем в промышленности.

10. Модернизация и повышение ресурсоэффективности многостадийного производства линейных алкилбензолов на основе математического моделирования различных вариантов реконструкции и увеличения производительности промышленной установки; тестирование катализаторов нефтехимических процессов и выдача рекомендаций по продлению сроков их службы; оптимизация технологических режимов эксплуатации оборудования всей технологической цепочки.

Единой методологической основой проведения исследований явилась стратегия системного анализа, применяемая для оптимизации и прогнозирования нефтехимического производства.

Научная новизна

Установленные закономерности изменения реакционной способности углеводородов C_9-C_{14} и активности катализаторов, применяемых при производстве линейных алкилбензолов, обеспечили создание систем моделирования многостадийных нефтехимических процессов, обладающих прогнозирующей способностью, что позволило приблизиться к достижению максимально возможной глубины переработки сырья.

При этом:

1. Установлено, что реакционная способность углеводородов C_9-C_{14} , количественно выраженная константами скоростей химических реакций и константами равновесия для обратимых процессов, является основным критерием чувствительности математических моделей к изменению углеводородного состава сырья в производстве линейных алкилбензолов. Определена зависимость реакционной способности различных групп углеводородов C_9-C_{14} от числа углеродных атомов в молекуле и положения двойной связи. Реакционная способность алкенов с внутренними двойными связями к образованию алкилбензолов при алкилировании выше, чем у алкенов-1. Нормальные алканы при дегидрировании более реакционноспособны к образованию алкенов-2,3...6, чем к образованию алкенов-1: константа равновесия реакции дегидрирования алканов до алкенов-1 на порядок ниже, чем константа равновесия реакции дегидрирования

алканов до алкенов-2,3...6. При увеличении числа атомов углерода в молекуле n-алкана с 9 до 14 при дегидрировании его реакционная способность увеличивается.

2. Установлено, что определенные с использованием теории переходного состояния кинетические параметры целевых и побочных реакций, протекающих в промышленном реакторе алкилирования, позволили сформировать математическую модель, адекватно описывающую реальный процесс. При этом установлено, что реакция образования 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола протекает быстрее (константа скорости при 328 К составляет $6,33 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), чем реакция образования 3..7-фенилалканов из алкенов-2..7 и бензола (константа скорости при 328 К составляет $2,54 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$).

3. Установлено, что введение промотирующих добавок в состав катализаторов дегидрирования в виде солей калия и натрия при практически одинаковом содержании платины (0,92–1,06 % мас.) способствует повышению стабильности катализаторов: энергии активации реакций коксообразования на катализаторе, содержащем 0,91 % мас. K^+ и Na^+ , выше на 10 %, чем на катализаторе, содержащем 0,22 % мас. K^+ и Na^+ .

4. Установлено, что конвективные процессы переноса тепла и вещества в процессах дегидрирования, гидрирования и алкилирования преобладают над молекулярным. При этом наблюдается гидродинамический режим, близкий к идеальному вытеснению (для процесса дегидрирования $\text{Pe}_D=1663-2375$, для процесса гидрирования $\text{Pe}_D=280,9-401,3$; для процесса алкилирования $\text{Pe}_D=5910,6-8443,8$), что обосновывает выбор модели реактора. Основные химические реакции данных нефтехимических процессов протекают в кинетической области. По мере закоксовывания катализатора модуль Тиле для реакций дегидрирования снижается в среднем на 1,5–2%.

5. Установлено, что необходимым условием поддержания устойчивого равновесия реакции конверсии коксогенных соединений водой является увеличение расхода воды в реактор дегидрирования. При повышении температуры процесса с 743 до 773 К необходимо увеличить расход воды с 4 до 9 л/час для обеспечения постоянной конверсии данной реакции около 20 %.

6. Установлено, что использование в процессе гидрирования астехиометрического компонента (серы) в количествах, обеспечивающих поддержание равновесия реакции гидрирования сульфида никеля, позволяет повысить селективность процесса. В основе прогнозирования оптимального расхода диметилдисульфида в реактор гидрирования лежит зависимость константы равновесия данной реакции от температуры, концентрации водорода и состава сырья. При увеличении температуры процесса на 15 К для обеспечения максимальной селективности катализатора в реакциях гидрирования алкенов и диенов необходимо увеличить концентрацию серы в сырье в 1,5 раза при прочих равных условиях.

7. Установлено, что прогнозирование и оптимизация многостадийных нефтехимических процессов базируется на построении нестационарных математических моделей, которые позволяют количественно учитывать степень дезактивации катализаторов коксогенными соединениями и взаимное влияние аппаратов технологической схемы комплексной технологии. Установлено, что в зависимости от «жесткости» технологического режима срок службы катализатора

дегидрирования, содержащего 0,92 % мас. платины, изменяется от 260 до 330 суток; организация дополнительных потоков рециркуляции сырья позволяет увеличить глубину переработки алканов до 46 %. При этом оптимальное соотношение рециркуляции алканов находится в пределах 0,1–0,7 в зависимости от состава сырья и степени дезактивации катализатора дегидрирования.

Практическая ценность

1. Разработаны моделирующие системы многостадийных каталитических процессов углубленной переработки алканов C_9 – C_{14} , которые используются на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ», г. Кириши для повышения ресурсоэффективности нефтехимического производства, для прогнозирования выхода и качества получаемой продукции при переработке различного по составу сырья и типов катализаторов, для расчета и уточнения материального баланса промышленных установок получения линейных алкилбензолов (свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2011617783, № 2011617788, № 2006611573, № 2006611571, № 2007612042, № 2008611366, № 2008611367, № 2009614379, № 2011617785).

2. Получены исходные данные для расчета с использованием технологической моделирующей системы различных вариантов реконструкции промышленной установки дегидрирования при переходе ее на двухреакторную схему работы; произведено прогнозирование показателей процесса дегидрирования с учетом эксплуатации различных платиносодержащих катализаторов, оценена их стабильность; рассчитаны варианты реконструкции теплообменного и печного оборудования производства с учетом изменяющейся нагрузки по сырью.

3. Создана методика количественного расчета оптимального режима осернения никельсодержащего катализатора гидрирования побочных продуктов производства линейных алкилбензолов.

4. Разработана и внедрена методика оценки оптимального расхода воды в реактор дегидрирования высших алканов, основанная на расчете термодинамического равновесия реакции коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения. Выработанные рекомендации использованы на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ», г. Кириши для продления сроков службы платиносодержащих катализаторов с 240–260 суток до 300–320 суток. Акт о внедрении прилагается.

5. На базе построенных математических моделей созданы компьютерные тренажеры для тестирования и обучения инженерно-технического персонала нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимических комплексов, которые используются на ООО «КИНЕФ», ООО «Сибирские промышленные технологии» для управления химико-технологическими процессами в случае возникновения аварийных ситуаций. Это позволило существенно повысить уровень квалификации персонала при решении задач мониторинга, оптимизации и прогнозирования производства (свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2008611366).

6. Материалы диссертационной работы апробированы и внедрены в учебный процесс Национального исследовательского Томского политехнического университета, а также Кузбасского государственного технического университета им.

Т.Ф. Горбачева. Теоретические основы построения нестационарных математических моделей использованы при изложении разделов дисциплин «Теоретические основы химической технологии топлива и углеродных материалов», «Инновационное развитие химической технологии», «Системный анализ химико-технологических процессов», «Компьютерные моделирующие системы в химической технологии» и др. Основные положения диссертации отражены в монографиях и учебных пособиях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных при численном моделировании результатов проводилась сравнением с экспериментальными данными, полученными в ходе опытно-промышленных и промышленных экспериментов на действующем производстве линейных алкилбензолов, проведенных в период с октября 2005 по декабрь 2011 года, и подтверждается небольшим значением погрешности расчетов, проведенных с использованием сертифицированной компьютерной моделирующей системы.

Защищаемые положения

1. Методологические основы построения и функционального применения нестационарных математических моделей и моделирующих систем для расчета, оптимизации и прогнозирования ресурсоэффективных режимов эксплуатации промышленных установок переработки алканов C_9-C_{14} в многостадийной технологии линейных алкилбензолов.

2. Формализованные схемы превращений алканов C_9-C_{14} в процессах производства линейных алкилбензолов, построенные по результатам подробного термодинамического анализа с привлечением методов квантовой химии и промышленного эксперимента.

3. Кинетические закономерности превращений алканов C_9-C_{14} в процессах производства линейных алкилбензолов, построенные с учетом факторов нестационарности, обусловленной дезактивацией катализаторов коксогенными соединениями и действием ядов.

4. Технологические рекомендации по обеспечению ресурсоэффективных режимов эксплуатации многостадийного производства линейных алкилбензолов: методика прогнозирования показателей работы промышленной установки дегидрирования при эксплуатации двухреакторной схемы; способ оптимизации графика расхода воды в реактор дегидрирования; методика оптимизации режимов осернения никельсодержащего катализатора гидрирования высших алкадиенов; методика тестирования платиносодержащих катализаторов дегидрирования высших алканов.

5. Анализ результатов опытно-промышленных испытаний и внедрения выполненных научно-технических разработок на действующем нефтехимическом производстве.

Личный вклад автора

Состоит в выборе научного направления исследований, постановке новых задач оптимизации и прогнозирования процессов углубленной переработки

углеводородного сырья в линейные алкилбензолы, выборе методов и разработке алгоритмов решения задач, проведении теоретических исследований влияния большой группы значимых факторов на характеристики процессов дегидрирования, гидрирования, алкилирования, сопоставлении полученных результатов с экспериментальными данными, полученными в результате проведения опытно-промышленных и промышленных испытаний на производстве, обобщении теоретических закономерностей, формулировке основных положений и выводов диссертационной работы.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертации докладывались и обсуждались на Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии СТТ 2008», г. Томск, на 8-м Петербургском Международном Форуме ТЭК, г. Санкт-Петербург, 2008 г., XI Международной научно-практической конференции «Химия XXI век: Новые продукты новые технологии», г. Кемерово, 2008 г., XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18, Malta, 2008 г., II Научно-практической конференции «Математическое моделирование и компьютерные технологии в разработке месторождений», г. Уфа, 2009 г., VIII International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions dedicated to the anniversary of the birth of Professor Kirill I. Zamaraev, Novosibirsk, 2009 г., VII Международной конференции «Химия нефти и газа», г. Томск, 2009 г., XIX International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-19, Vienna, Austria, 2010 г., Всероссийской молодежной школа-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», г. Омск, 2010г., Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2011», г., Уфа, XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 2011 г., на V школе-семинаре молодых ученых «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», г. Иваново, 2011 г., VIII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 2011 г., на Российском конгрессе по катализу «Роскатализ», г. Москва, 2011 г., Всероссийской научной школе-конференции молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности», г. Томск, 2011 г. Получены 11 свидетельств об официальной регистрации программы для ЭВМ.

Публикации

Основные результаты диссертационных исследований представлены в 133 работах, включающих 2 монографии и 32 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертации на соискание ученой степени доктора наук.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы из 265 наименований, содержит 176 рисунков, 90 таблиц, 408 страниц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель исследований, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава отражает современное состояние и инновационное развитие многоступенчатой технологии линейных алкилбензолов – полуфабрикатов синтетических моющих средств – в России и за рубежом.

Показано, что линейные алкилбензолы являются востребованным продуктом как на российском, так и на мировом рынке нефтепродуктов: для производства синтетических моющих средств в России необходимо наличие в сырьевой базе 100–120 тыс. т ЛАБ в год. В то же время производственные мощности в России составляют 60 тыс. т этого продукта в год, из которых около половины ориентировано на экспорт. Поэтому существует необходимость в увеличении производительности действующих промышленных установок по получению ЛАБ, а также в увеличении глубины использования нефтяного сырья (табл. 1) с сокращением отходов и потерь тепла и энергии на каждой стадии производства, рис. 1.

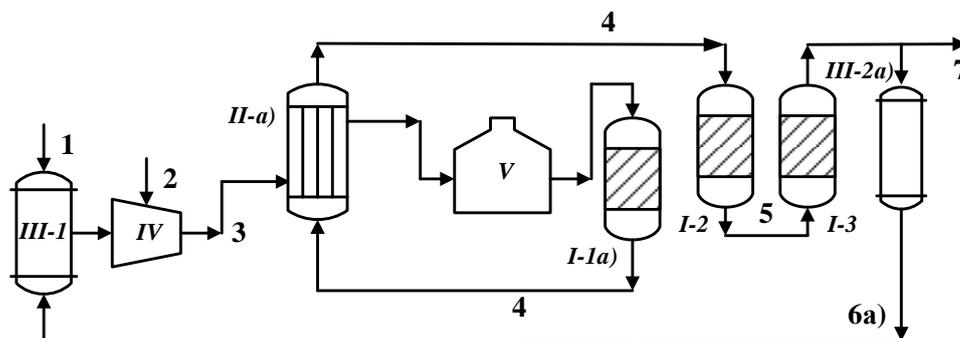


Рисунок 1 – Действующая технологическая схема производства ЛАБ с одним реактором и одноходовым кожухотрубчатый теплообменником (базовый вариант): аппараты: I-1 реактор дегидрирования; I-2 – реактор гидрирования; I-3 – реактор алкилирования; II-a) – кожухотрубчатый сырьевой теплообменник; IV – компрессор; V – трубчатая печь; потоки: 1 – n-парафины; 2 – водородсодержащий газ (ВСГ); 3 – общий сырьевой поток; 4 – продукты процесса дегидрирования; 5 – продукты процесса гидрирования; 6 – рециклические алканы; 7 – продукты процесса алкилирования.

Показано, в том числе на примере работ иностранных и зарубежных ученых, что системный анализ и математическое моделирование позволяют повысить ресурсоэффективность промышленных процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Таблица 1

Показатели работы действующей технологической схемы производства ЛАБ

Максимальная нагрузка по сырью, м ³ /час	Характеристики теплообменника		Выход целевого продукта (ЛАБ), т/сут : побочного продукта (диолефинов), т/сут	Характеристики трубчатой печи		Глубина переработки сырьевой фракции парафинов C ₉ –C ₁₄ , %
	Тип	Максимальная температура нагрева, °С		Тепловая мощность, кВт·час	Потребление мазута, тыс.т мазута в год	
75–80	одноходовой кожухотрубчатый	355	175 : 8	13500	9,9	14–16

Вторая глава посвящена разработке методологических основ моделирования нефтехимических процессов производства линейных алкилбензолов, а именно стадий дегидрирования высших алканов, гидрирования алкадиенов и алкилирования бензола и кинетическому описанию многокомпонентных реакций.

Рассмотрены основные этапы построения математических моделей реакционных процессов переработки углеводородного сырья. Особое внимание уделено принципам формализации схем механизмов и сокращения размерности математического описания при моделировании многокомпонентных каталитических процессов.

При этом математическое моделирование процесса дегидрирования высших алканов представляет собой последовательность этапов, включающих в себя: подробный термодинамический анализ протекающих процессов, установление детального механизма реакций, его формализацию, составление схемы превращения, выбор модели дезактивации Pt-катализатора, составление на основе формализованного механизма реакций кинетической модели процесса, разработка модели реактора.

Показано, что основной сложностью при моделировании процессов превращения углеводородов высококипящих фракций нефти является оценка термодинамических параметров предполагаемых реакций, т.к. в справочной литературе имеются ограниченные данные для углеводородов C_{9+} . Поэтому возникла необходимость использования пакетов прикладных программ, реализующих квантово-химические методы расчета энтальпии, энтропии, энергии Гиббса для каждой из предполагаемых реакций с участием индивидуальных углеводородов.

Для расчета термодинамических параметров процесса дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} был использован метод квантово-химического моделирования PM3, который обеспечивает достаточную точность для качественного воспроизведения многих физико-химических свойств молекул и может быть использован для моделирования механизмов химических реакций.

Для всех возможных реакций протекающих в процессе дегидрирования, были рассчитаны энергии Гиббса ΔG_r (кДж/моль) и константы равновесия K_p в интервале температур от 733 до 763 К и давлении 0,2 МПа, что соответствует рабочим условиям процесса.

Для подтверждения правильности проведенных расчетов термодинамических параметров, полученные с использованием квантово-химических методов структуры молекул углеводородов были проверены на отсутствие мнимых частот колебаний. Как показали расчеты, все заданные структуры являются стационарными.

Результаты сравнения рассчитанных параметров с экспериментальными данными показали, что при условиях процесса (733 К и 0,2 МПа) средняя относительная погрешность определения энтропии компонента не превысила 5 %.

На примере реакции дегидрирования додекана $C_{12}H_{26} \rightarrow C_{12}H_{24} + H_2$ приведена оценка термодинамической вероятности образования алкена с различным положением двойной связи:

1. $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$ (додецен-1)
2. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$ (додецен-2)
3. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ (додецен-3)
4. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ (додецен-4)
5. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ (додецен-5)
6. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ (додецен-6)

Определено, что ΔG_r образования алкена-1 составляет в среднем $-49,3$ кДж/моль. Для всех остальных алкенов оно примерно -72 кДж/моль (табл. 2). При составлении схемы превращений их разделили на две группы: с положением двойной связи у первого углеродного атома (алкен-1) и у всех последующих атомов углерода (алкен-2 (n), где n – атом углерода с двойной связью, n=2–6). Такое разделение обусловлено различным вкладом данных компонентов в суммарный показатель качества конечного продукта, поскольку бензол, алкилируемый алкеном-1, обладает большей биоразлагаемостью, чем его гомологи.

Аналогичные расчеты были также проведены для реакций дегидрирования алкенов в алкадиены, изомеризации, циклизации алканов, ароматизации циклоалканов, алканов, алкенов и алкадиенов, дегидрирования изоалканов до изоалкенов, а также крекинга алканов, алкенов и алкадиенов. Все перечисленные реакции в данном случае являются побочными.

Таблица 2

Изобарно-изотермический потенциал ΔG_r реакций дегидрирования алканов в алкены, кДж/моль

Т, °С	Номер реакции		
	1	2	3
460	-45,35	-68,03	-67,19
470	-46,65	-69,38	-68,57
480	-47,95	-70,74	-69,94
490	-49,25	-72,10	-71,32
Т, °С	Номер реакции		
	4	5	6
460	-67,52	-63,22	-67,52
470	-68,90	-64,57	-68,90
480	-70,28	-65,92	-70,27
490	-71,65	-67,27	-71,65

Установлено, что побочные реакции образования кокса протекают в процессе дегидрирования высших алканов $\text{C}_9\text{--C}_{14}$ с большой вероятностью и необратимо ($\Delta G_r \approx -1700$ кДж/моль). Наиболее вероятно образование коксогенные соединения (КГС) из алкенов и алкадиенов, т. к. при образовании ароматичной структуры наблюдается «выигрыш» в энергии по сравнению с системой несопряженных двойных связей. При составлении схемы превращений веществ данный тип реакции был учтен.

На основании вышеприведенных исследований был формализован механизм превращения углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов $\text{C}_9\text{--C}_{14}$ с учетом реакционной способности веществ и термодинамических параметров реакций.

С учетом формализации основных стадий процесса обоснована схема превращений веществ, представленная на рис. 2.

Продолжение табл. 3	
Алкен-2(n) → н-Алкадиен+Н ₂	0,3732 с ⁻¹
н-Алкадиен+Н ₂ → Алкен-1	0,0268 м ³ ·с ⁻¹ ·моль ⁻¹
н-Алкадиен+Н ₂ → Алкен-2(n)	0,0347 м ³ ·с ⁻¹ ·моль ⁻¹
Изоалкан → Изоалкен+Н ₂	0,2178 с ⁻¹
Изоалкен → Изоалкадиен+Н ₂	0,5784 с ⁻¹
Изоалкадиен+Н ₂ → Изоалкен	0,0023 м ³ ·с ⁻¹ ·моль ⁻¹
Алкан → Циклоалкан+Н ₂	0,0004 с ⁻¹
Алкан → Арен+4Н ₂	0,0149 с ⁻¹
Алкен → Арен+3Н ₂	0,0426 с ⁻¹
Алкадиен → Арен+2Н ₂	0,0608 с ⁻¹
Циклоалкан → Арен+3Н ₂	0,4733 с ⁻¹
Алкан → Продукты крекинга	0,0001 с ⁻¹
Алкен → Продукты крекинга	0,0001 с ⁻¹
Алкадиен → Продукты крекинга	0,0001 с ⁻¹
Арен → Продукты коксообразования	0,000017 с ⁻¹
Алкен → Продукты коксообразования	0,000006 с ⁻¹
Алкадиен → Продукты коксообразования	0,000015 с ⁻¹

Таблица 4

Энергии активации катализаторов дегидрирования различных марок

Марка катализатора	Марка 1	Марка 2	Марка 3
Энергия активации реакции дегидрирования парафинов, кДж/моль	165,7	164,3	163,6
Энергия активации реакции дегидрирования олефинов, кДж/моль	169	169	168,9
Энергия активации реакции коксообразования, кДж/моль	196	200	220

Катализаторы дегидрирования различаются по содержанию основного металла – платины (марка 1 – 1,06 мас. %, марка 2 – 0,99 мас. %, марка 3 – 0,92 мас. %), носитель катализаторов марки 2 и марки 3 представляет собой кордиерит с нанесением α -Al₂O₃, носитель катализатора марки 1 – γ -Al₂O₃.

Дальнейшие исследования показали, что предложенный подход к моделированию многокомпонентных каталитических процессов переработки высокомолекулярных алканов также применим к следующим стадиям производства – гидрированию побочных продуктов алкадиенов на никельсодержащих катализаторах и HF-алкилированию бензола алкенами.

В таблице 5 приведены значения термодинамических характеристик реакций процесса алкилирования бензола деценом. Термодинамические характеристики рассчитаны с использованием программного продукта для квантово-химических расчетов HyperChem 8 (метод ab initio, базис 3-21G), энтальпии образования веществ рассчитаны полуэмпирическим методом РМЗ.

Формализованная схема превращений и кинетическая модель процесса имеют вид, рис. 3, табл. 6.

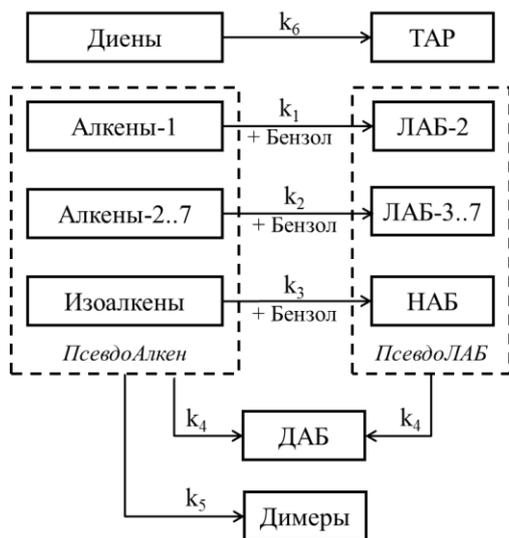


Рисунок 3 – Формализованная блок-схема превращений в процессе алкилирования

Таблица 5
Термодинамические характеристики реакций процесса алкилирования бензола алкенами (при 328 К)

Реакция	Изменение энергии Гиббса, кДж/моль	Изменение энтальпии, кДж/моль
1. Образование 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола	-33,7	-94,4
2. Образование 3..7-фенилалканов из алкенов-2..7 и бензола	-26,3	-71,8
3. Образование нелинейных разветвленных алкилбензолов из алкенов и бензола	-10,0	-52,6
4. Образование диалкилбензолов	-10,5	-76,4
5. Образование димеров из алкенов	-13,2	-66,6
6. Образование ТАР и алканов из диенов	-140,6	-150,2

Таблица 6
Выражения для скоростей реакций процесса алкилирования бензола высшими олефинами

Компонент	Выражение для скорости
Алкен-1	$dC_{\text{алкен-1}} / dt = -k_1 \cdot C_{\text{алкен-1}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{алкен-1}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) - k_5 \cdot C_{\text{алкен-1}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
Алкен-2..7	$dC_{\text{алкен-2..7}} / dt = -k_2 \cdot C_{\text{алкен-2..7}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{алкен-2..7}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) - k_5 \cdot C_{\text{алкен-2..7}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
Изоалкен	$dC_{\text{изоалкен}} / dt = -k_3 \cdot C_{\text{изоалкен}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{изоалкен}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) - k_5 \cdot C_{\text{изоалкен}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
Диен	$dC_{\text{диен}} / dt = -k_6 \cdot C_{\text{диен}}^2$
Бензол	$dC_{\text{бензол}} / dt = -k_1 \cdot C_{\text{алкен-1}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_2 \cdot C_{\text{алкен-2..7}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_3 \cdot C_{\text{изоалкен}} \cdot C_{\text{бензол}}$
2-фенилалкан (ЛАБ-2)	$dC_{\text{ЛАБ-2}} / dt = k_1 \cdot C_{\text{алкен-1}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ-2}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
3..7-фенилалкан (ЛАБ-3..7)	$dC_{\text{ЛАБ-3..7}} / dt = k_2 \cdot C_{\text{алкен-2..7}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ-3..7}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
НАБ	$dC_{\text{НАБ}} / dt = k_3 \cdot C_{\text{изоалкен}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{НАБ}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
ДАБ	$dC_{\text{ДАБ}} / dt = k_4 \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
Димер	$dC_{\text{димер}} / dt = k_5 \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})^2$
ТАР	$dC_{\text{ТАР}} / dt = k_6 \cdot C_{\text{диен}}^2$
Алкан	$dC_{\text{алкан}} / dt = k_6 \cdot C_{\text{диен}}^2$

В данном случае константы $k_1 - k_6$ являются эффективными, так как представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий механизма реакций.

При решении обратной кинетической задачи для предварительной оценки значений энергий активации основных реакций процесса использовались положения теории переходного состояния:

$$E_a = \Delta G^\ddagger + RT \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; ΔG^\ddagger – изменение энергии Гиббса при образовании переходного состояния, Дж/моль.

Для оценки значений энергий активации с использованием программного комплекса HyperChem 8,0 (метод *ab initio*, базис 3-21G, метод поиска максимума QST) были рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования переходных состояний, теплоты образования переходных состояний были рассчитаны с использованием полуэмпирического метода PM3. Далее на основе полученных данных были получены оценки значений энергий активации рассматриваемых реакций (табл. 7).

Таблица 7

Энергии активации реакций в процессе алкилирования бензола алкенами

Тип реакции	Энергия активации, кДж/моль
1. Образование 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола	42,8
2. Образование 3..7-фенилалканов из алкенов-2..7 и бензола	45,0
3. Образование нелинейных алкилбензолов из разветвленных алкенов и бензола	42,6
4. Образование диалкилбензолов	49,5
5. Образование димеров из алкенов	67,2
6. Образование ТАР и алканов из диенов	63,9

Полученные таким образом значения кинетических параметров были уточнены путем сравнения расчетных данных с экспериментальными, полученными в режиме нормальной эксплуатации установки алкилирования, и сведения к минимуму расхождения расчетных и экспериментальных данных по каждому из параметров (выход целевого и побочного продукта, температура, бромное число целевого и побочного продукта, содержание 2-фенилалканов в ЛАБ, доля линейных изомеров и т.д.). Результаты оптимизационного поиска приведены в таблице 8.

Таблица 8

Итоговые значения кинетических параметров модели процесса алкилирования (при 328 К)

Тип реакции	Предэкспоненциальный множитель, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Константа скорости, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$
1. Образование 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола	$4,10 \cdot 10^5$	$6,33 \cdot 10^{-2}$
2. Образование 3..7-фенилалканов из алкенов-2..7 и бензола	$3,75 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^{-2}$
3. Образование нелинейных алкилбензолов из разветвленных алкенов и бензола	$3,20 \cdot 10^5$	$5,19 \cdot 10^{-2}$
4. Образование диалкилбензолов	$2,50 \cdot 10^5$	$3,24 \cdot 10^{-3}$
5. Образование димеров из алкенов	$9,09 \cdot 10^7$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
6. Образование ТАР и алканов из диенов	$2,97 \cdot 10^7$	$1,98 \cdot 10^{-3}$

В третьей главе изложены методологические аспекты построения математических моделей контактных аппаратов со стационарным слоем катализатора на примере дегидрирования, реакторов с суспендированным слоем катализатора на примере процесса гидрирования, а также жидкофазных реакторов на примере процесса алкилирования.

При построении модели реактора дегидрирования было сделано допущение о том, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения. В пользу этого говорит тот факт, что промышленные процессы получения н-моноолефинов осуществляются в реакторах, длина которых много больше его диаметра ($L \gg D$). Реактор дегидрирования (рис. 5) представляет собой аппарат емкостного типа с радиальным вводом сырья. Его габаритные размеры составляют: диаметр – 1675 мм, высота – 7555 мм. Объем загруженного катализатора составляет $3,14 \text{ м}^3$.

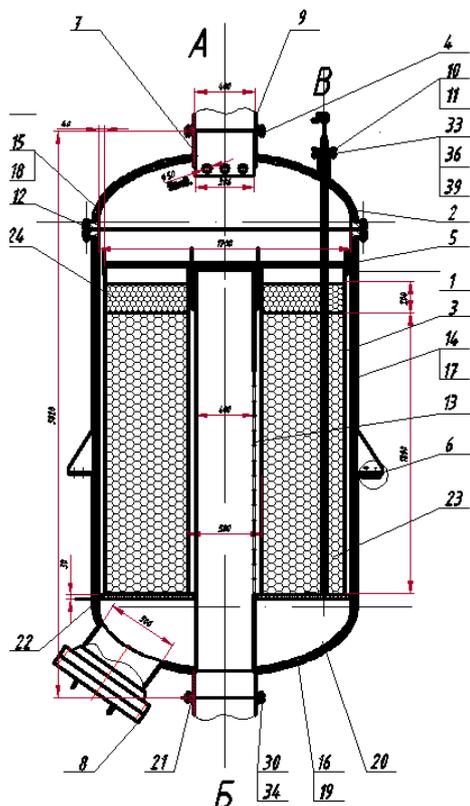


Рисунок 4 – Реактор процесса дегидрирования: 1-обечайка, 2-крышка, 3- кассета, 4-штуцер, 5-крышка внутренняя, 6-опора, 7-распределительное устройство, 8-люк-лаз, 9,10-фланец, 11-уплотнение, 12,21-прокладка, 13-труба центральная перфорированная, 14,15,16-изоляция, 17,18,19-кожух, 20-днище, 22-кольцо с ребрами, 23-катализатор платиновый, 24- алюминиевые шарики

Математическая модель реактора представлена системой уравнений материального и теплового баланса по каждому компоненту выбранной формализованной схемы превращений.

$$(2) \quad \begin{cases} G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^n a_j r_j \\ G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = -(1 - \varepsilon) \frac{\sum_{j=1}^n (\Delta H_j a_j r_j)}{C_p \cdot \rho} \end{cases}$$

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} z=0: C_i=0, T=T_{\text{нач}}; \\ V=0: C_i=C_{i,\text{вх}}, T=T_{\text{вх}}. \end{aligned}$$

C_i – концентрация i -го углеводорода, моль/ м^3 ;
 V – объем катализатора, м^3 ;
 a – коэффициент дезактивации;
 r_j – скорость j -й реакции, моль/ $(\text{м}^3 \cdot \text{с})$;
 G – расход сырья, $\text{м}^3/\text{ч}$;
 Z – «приведенное время» или суммарный объем переработанного сырья, м^3 , $z = G \cdot t$;
 t – время, с;
 M – количество компонентов;
 N – количество реакций;
 T – температура процесса, К;
 ΔH_j – тепловой эффект реакции, Дж/моль;
 C_p – теплоемкость смеси, Дж/(кг·К);
 ρ – плотность смеси, кг/ м^3 .
 ε – порозность слоя катализатора, которая для промышленных катализаторов дегидрирования составляет 0,19–0,58.

Рассчитанный тепловой критерий Пекле Pe_T равен 2494. Согласно сведениям из литературных источников отношение между критериями Пекле, диффузионным и тепловым, составляет $Pe_T / Pe_D = 1.05 - 1.5$. Следовательно $Pe_D = 2375 - 1663$. Так как

$Pe_D > 200, Pe_T > 0$, конвективные потоки переноса тепла и вещества в слое катализатора значительно преобладают над диффузионными и гипотеза о том, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения, подтверждается.

При составлении модели реактора и определении кинетических параметров описываемых реакций было сделано допущение о том, что диффузионные осложнения в реакторе отсутствуют и реакции протекают в кинетической области.

Это допущение было проверено путем расчета модуля Тиле и оценки фактора эффективности использования внутренней поверхности зерна катализатора, зависящих от геометрических характеристик катализатора, константы скорости рассматриваемой реакции и эффективного коэффициента диффузии:

$$\varphi = l \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{эфф}}} \quad (3); \quad D_{эфф} = D_i \left(1 - e^{-\frac{D_k}{D_i}}\right), \quad (4)$$

где l – радиус частицы катализатора, м; k – константа скорости химической реакции, c^{-1} ; $D_{эфф}$ – эффективный коэффициент диффузии, m^2/c ; D_i – коэффициент молекулярной диффузии, m^2/c ; D_k – коэффициент диффузии Кнудсена (зависит от диаметра поры катализатора), m^2/c .

Результаты расчета показали, что фактор эффективности для реакций дегидрирования алканов и алкенов, а также для реакции дегидроциклизации изоалканов составляет около 40–50 %. Таким образом, перечисленные реакции протекают в переходной области, и их скорости определены как наблюдаемые параметры. Модуль Тиле реакций изомеризации алканов, гидрокрекинга и дегидроциклизации алкадиенов значительно меньше единицы. Степень использования зерна катализатора для таких реакций достигает 99 %. Следовательно, реакции изомеризации алканов, гидрокрекинга и дегидроциклизации алкадиенов протекают в кинетической области.

Процесс гидрирования производится в жидкой фазе на алюмоникелевом катализаторе при давлении 1,0–1,2 МПа и температуре 453–473 К, рис. 5.

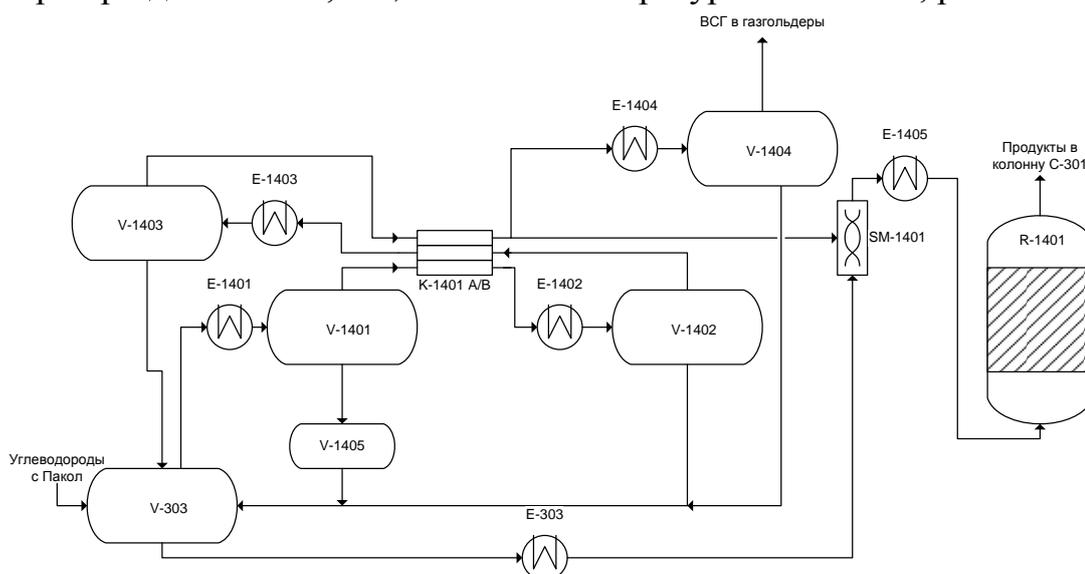


Рисунок 5 – Технологическая схема блока гидрирования высших алкадиенов

При температуре 453 К тепловой критерий Пекле Pe_T равен 421,4. При этом $Pe_D = 280,95 - 401,35$. Следовательно, в реакторе наблюдается гидродинамический

режим идеального вытеснения.

Математическая модель процесса гидрирования на суспендированном катализаторе представляет собой следующую систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_H^*}{d\tau} = -\beta(C_H^* - C_{HL}) \\ \frac{dC_{HL}}{d\tau} = \beta(C_H^* - C_{HL}) - k_1 C_O C_{H_2} - k_2 C_{DO} C_{H_2} - k_3 C_{iO} C_{H_2} - k_4 C_{iDO} C_{H_2}; \\ \frac{dC_P}{d\tau} = k_1 C_O C_{H_2}; \\ \frac{dC_{iP}}{d\tau} = k_3 C_{iO} C_{H_2}; \\ \frac{dC_O}{d\tau} = -k_1 C_O C_{H_2} + k_2 C_{DO} C_{H_2}; \\ \frac{dC_{iO}}{d\tau} = -k_3 C_{iO} C_{H_2} + k_4 C_{iDO} C_{H_2}; \\ \frac{dC_{DO}}{d\tau} = -k_2 C_{DO} C_{H_2}; \\ \frac{dC_{iDO}}{d\tau} = -k_4 C_{iDO} C_{H_2}; \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Начальные условия:} \\ \tau = 0, C_{Gases} = C_{Gases}^{in}; C_H^* = C_H^{*,in}; C_{HL} = C_{HL}^{in}; C_P = C_P^{in}; C_{iP} = C_{iP}^{in}; \\ C_O = C_O^{in}; C_{iO} = C_{iO}^{in}; C_{DO} = C_{DO}^{in}; C_{iDO} = C_{iDO}^{in}. \end{array} \quad (5)$$

где C_H^* — равновесная концентрация газа, кмоль/м³; τ — время, с; β — коэффициент массопереноса между газовой и жидкой фазами, м² с/кг; C_{HL} — концентрация водорода в жидкой фазе, кмоль/м³; k — константа скорости реакции (размерность зависит от порядка реакции); C_{Gases} — концентрация углеводородных газов, кмоль/м³; in — индекс для обозначения концентраций веществ на входе из реактора.

Выходные концентрации определяются в момент времени, равный времени контакта для жидкой фазы $\tau = \tau_L = \frac{V_L}{Q_L}$.

Смесь алканов и алкенов после стадий дегидрирования и гидрирования поступает в реактор алкилирования.

В качестве гидродинамической модели реактора алкилирования принята модель реактора идеального вытеснения (РИВ). На рис. 6 приведен эскиз реактора алкилирования и указаны основные конструктивные характеристики.

Допущение о возможности применения модели РИВ для рассматриваемого реакторного процесса проверено путем расчета диффузионного и теплового критерия Пекле для потока на входе в реактор алкилирования. С учетом того, что усредненное значение объемного расхода реакционной смеси в реактор алкилирования составляет около 283 м³/ч, а внутренний диаметр реактора равен 2,6 м, линейная скорость потока в реакторе составила 0,0148 м/с. Тепловой критерий Пекле Pe_T оказался равен 8865,9. Значение диффузионного критерия Пекле находится в пределах 5910,6–8443,8.

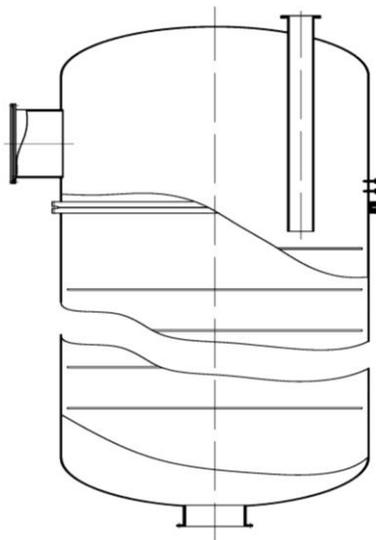


Рисунок 6 – Реактор алкилирования:
 высота реакционной зоны 15000 мм;
 внутренний диаметр 2600 мм; объем
 реактора 80,2 м³; тип контактных
 устройств: тарелки ситчатого типа;
 количество тарелок 30 шт.; направление
 ввода сырья и вывода продуктов реакции:
 аксиальное, снизу вверх; отвод тепла от
 реакционной зоны отсутствует

Сравнение значений вклада диффузии и вклада химической реакции в изменение концентрации реагентов внутри капля катализатора диаметром 1,5 мм показало, что внутренняя диффузия реагентов протекает значительно быстрее химической реакции:

$$\frac{D_{AB}}{\Delta r} \cdot F \gg k'_i \cdot \Delta V \quad k'_i = k_i \cdot C_{\text{бенз}}^{\text{ср}}, \quad (6)$$

где D_{AB} — коэффициент молекулярной диффузии реагентов в кислотной фазе, м²/с; Δr — радиус капли, м; F — площадь поверхности капли, м²; k'_i — константа скорости реакции псевдопервого порядка, с⁻¹; k_i — константа скорости i -ой реакции (по данным табл. 8), м³/(моль·с); $C_{\text{бенз}}^{\text{ср}}$ — усредненная концентрация бензола, моль/м³; ΔV — объем капли катализатора, м³.

Для оценки коэффициента диффузии олефинов во фтороводороде использовано уравнение Ситарамана, Ибрахима и Кулоора. Результаты проведенного сравнения для целевых реакций процесса алкилирования, обладающих наибольшими скоростями, представлены в табл. 9.

Таблица 9

Результаты оценки вклада внутренней диффузии и вклада химической реакции в изменение концентрации реагентов при температуре 328 К

Реакция	$\frac{D_{AB}}{\Delta r} \cdot F, \text{ м}^3/\text{с}$	$k' \cdot \Delta V, \text{ м}^3/\text{с}$
1. Образование 2-фенилалканов из α -олефинов и бензола	6,2 · 10 ⁻⁷	5,7 · 10 ⁻¹¹
2. Образование 3..7-фенилалканов из β, γ -олефинов и бензола		2,3 · 10 ⁻¹¹
3. Образование нелинейных алкилбензолов из разветвленных олефинов и бензола		4,7 · 10 ⁻¹¹

Показано, что внешняя диффузия реагентов к фазе катализатора также не оказывает определяющего влияния на скорость процесса в целом, а значит, процесс алкилирования протекает в кинетической области:

$$k^* \ll \beta \quad k^* = \frac{k' \cdot \Delta V}{F}, \quad (7)$$

где k^* — константа скорости реакции псевдопервого порядка, отнесенная к единице поверхности, м/с; β — коэффициент массоотдачи, м/с.

В случае, если капля катализатора движется в потоке со скоростью, равной скорости движения реагентов, коэффициент массоотдачи рассчитывается по уравнению:

$$Nu \rightarrow 2 \quad \beta = \frac{D_{AC} \cdot Nu}{d_{\text{капли}}}, \quad (8)$$

где Nu — критерий Нуссельта; D_{AC} — коэффициент молекулярной диффузии

олефинов в углеводородной фазе (в парафинах), м²/с; $d_{\text{капли}}$ — диаметр частицы катализатора, м.

Результаты проведенных расчетов для целевых реакций процесса алкилирования представлены в табл. 10:

Таблица 10

Сравнение значений константы скорости и коэффициента массоотдачи при температуре 328 К

Реакция	β , м/с	k^* , м/с
1. Образование 2-фенилалканов из α -олефинов и бензола	4,1·10 ⁻²	8,1·10 ⁻⁶
2. Образование 3..7-фенилалканов из β, γ, η -олефинов и бензола		3,3·10 ⁻⁶
3. Образование нелинейных алкилбензолов из разветвленных олефинов и бензола		6,7·10 ⁻⁶

При переходе от изменения концентраций веществ по длине реактора к изменению концентраций по объему реактора принято допущение о том, что химические превращения протекают только в фазе катализатора. Это соответствует тому факту, что HF-катализатор занимает долю общего объема реактора пропорционально соотношению объемных расходов углеводородов и HF в реакционной смеси.

Уравнение материального баланса в стационарном состоянии для квазигомогенной модели реактора по i -му компоненту имеет вид:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_{x.p.i} \quad \boxed{\text{Начальные условия: при } \tau = 0 \ C_i(0) = C_{i,0}} \quad (9)$$

где $W_{x.p.i}$ — скорость химической реакции, моль/(м³·с); C_i — концентрация i -го вещества, моль/м³; τ — время пребывания реагентов в реакционной зоне (время контакта), рассчитанное по формуле $\tau = \frac{V}{G}$, V — объем катализатора, м³, G — объемная скорость подачи сырья, м³/с.

Уравнение теплового баланса для адиабатического реактора алкилирования:

$$\rho^{CM} C_p^{CM} \frac{dT}{d\tau} = \pm \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j \quad (10)$$

где $-\Delta H_j$ — теплота j -ой химической реакции, Дж/моль; W_j — скорость j -ой химической реакции, м³/(моль·с); C_p^{CM} — массовая теплоемкость реакционной смеси, Дж/кг К; ρ^{CM} — плотность реакционной смеси, кг/м³; T — температура, К.

Таким образом, построены уравнения материальных и тепловых балансов процессов дегидрирования, гидрирования и алкилирования, которые стали основой технологической моделирующей системы — основного инструмента для мониторинга, прогнозирования и оптимизации работы промышленной установки. При этом основой прогнозирования промышленных процессов является количественная оценка скоростей дезактивации катализаторов под воздействием сернистых соединений, паров воды, коксогенных структур.

Приведены результаты кинетического анализа дезактивации катализаторов переработки высокомолекулярных алканов C₉–C₁₄. Данные исследования позволили провести физико-химическое моделирование нестационарных процессов дегидрирования, гидрирования и алкилирования в течение длительного периода эксплуатации всего производства в целом.

Установлено, что основным фактором, обуславливающим нестационарность процесса дегидрирования высших парафинов, является дезактивация катализатора коксогенными соединениями.

Выполненные экспериментальные исследования показали, что на Pt-катализаторах дегидрирования образуется кокс рыхлой (аморфной) структуры, о чем свидетельствует пик теплового эффекта с максимумом при температуре 813 К (540 °С) (рис. 7).

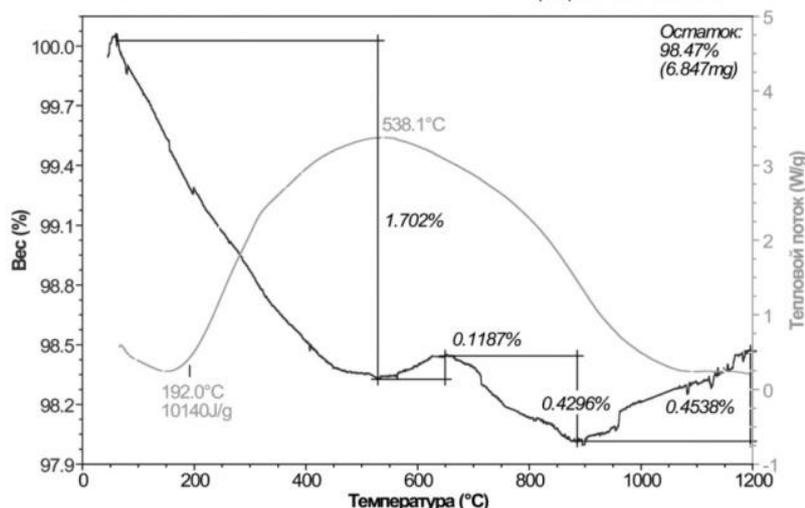


Рисунок 7 – Дериватограмма отработанного платинового катализатора дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} марки 3

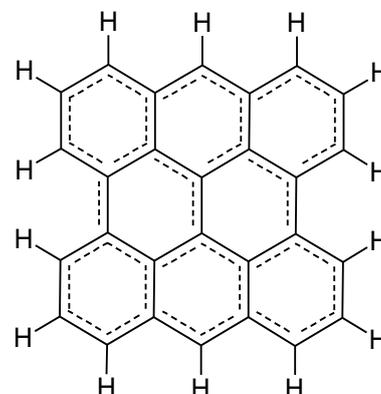


Рисунок 8 – Принятая элементарная коксогенная структура (КГС)

Проведенный термогравиметрический анализ (ТГА) трех образцов катализаторов дегидрирования высших парафинов: марка 1, марка 2, марка 3, эксплуатируемых на установке в разное время, показал, что на всех катализаторах преобладают коксогенные структуры аморфного типа, о чем свидетельствуют максимумы тепловых эффектов при 783 К, 783 К и 813 К соответственно для перечисленных катализаторов.

Структура аморфного кокса не имеет определенного состава и характеризуется индексом водорода, который может изменяться в пределах от 0,2 до 2. На основе этого было принято допущение о том, что аморфный кокс, образующийся в процессе дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} , имеет брутто-формулу $CH_{0,5}$ и структуру, изображенную на рис. 8.

Было определено, что зависимость активности платиносодержащих катализаторов дегидрирования от количества отлагающегося на их поверхности кокса имеет нелинейный характер.

Для определения вида зависимости, связывающей активность Pt-катализатора дегидрирования с концентрацией кокса $a = f(C_c)$, нами сделаны следующие допущения:

- 1) образование кокса происходит через ряд промежуточных «полуразрушенных форм углеводорода» вплоть до углерода, способного внедряться в приповерхностный слой металла или графитизироваться, что характерно для металлов платиновой группы;

2) для описания дезактивации использована модель бесконечного коксообразования, когда рост коксовых отложений возможен на всей поверхности.

В результате обработки экспериментальных данных, полученных в промышленных условиях, с учетом сделанных допущений была предложена зависимость активности катализатора дегидрирования от концентрации кокса на его поверхности, которая и была заложена в математическую модель процесса:

$$a = \exp(-b_j \cdot C_C), \quad (11)$$

где a – относительная активность катализатора, $0 \dots 1$, доли единицы; b_j – кинетический коэффициент дезактивации j -реакции, $j=1 \dots 22$ (см. рис. 2), определяется на основании экспериментальных данных; C_C – концентрация кокса, % мас.

С использованием программных пакетов Gaussian'98 и HyperChem, реализующих метод квантово-химического моделирования, был проведен термодинамический анализ реакции конверсии коксогенной структуры водой, которая периодически подается в реактор дегидрирования.

Было показано, что для реакции $C_{28}H_{14} + 28H_2O = 28CO + 35H_2$ термодинамические характеристики при средней температуре процесса 753 К и давлении 0,20 МПа имеют следующие значения, табл. 11.

Таблица 11

Термодинамические характеристики реакции

ΔG_r кДж/моль	ΔH_r кДж/моль	ΔS_r кДж/(моль·К)
-2100	348	3,250

Такое значение энергии Гиббса ($\Delta G_r = -2100$ кДж/моль) говорит о возможности протекания данной реакции при технологических условиях процесса дегидрирования.

Полученные закономерности изменения конверсии аморфного кокса водой легли в основу прикладной методики, позволяющей рассчитывать оптимальный расход воды в реактор в зависимости от темпа подъема температуры процесса и степени дезактивации катализатора.

Разработанная методика основана на необходимости поддержания конверсии аморфной коксогенной структуры водой во всем интервале температур постоянной. Тогда, отношение константы равновесия при изменении температуры к константе равновесия при начальной температуре должно быть равно единице:

$$\frac{K_{i+1}}{K_1} = \left(\frac{n_{CO(i+1)}^*}{n_{CO(1)}^*} \right)^{63} \cdot \left(\frac{n_{H_2O} - n_{CO(1)}^*}{n_{H_2O(i+1)} - n_{CO(i+1)}^*} \right)^{28} \cdot \left(\frac{n_{H_2O} + 1,5n_{CO(1)}^*}{n_{H_2O(i+1)} + 1,5n_{CO(i+1)}^*} \right)^{35} = 1$$

где

K_{i+1} – константа равновесия при T_{i+1} , Па²¹

K_1 – константа равновесия при T_1 , Па²¹

$n_{H_2O(i+1)}$ – начальное количество вещества H_2O при T_{i+1} , моль

n_{H_2O} – начальное количество вещества H_2O при T_1 , моль

$n_{CO(i+1)}^*$ – равновесное количество вещества CO при T_{i+1} , моль

$n_{CO(1)}^*$ – равновесное количество вещества CO при T_1 , моль

$(n_{H_2O(i+1)} - n_{CO(i+1)}^*)$ – равновесное количество вещества H_2O при T_{i+1} , моль

$(n_{H_2O} - n_{CO(1)}^*)$ – равновесное количество вещества H_2O при T_1 , моль

$(n_{H_2O(i+1)} + 1,25n_{CO(i+1)}^*)$ – равновесное количество вещества H_2 при T_{i+1} , моль

$(n_{H_2O} + 1,25n_{CO(1)}^*)$ – равновесное количество вещества H_2 при T_1 , моль (12)

Определено, что процесс гидрирования высших алкадиенов в производстве линейных алкилбензолов также нестационарен, т.к. проводится при селективном осернении никельсодержащего катализатора.

В ходе выполненных численных исследований, а также по результатам опытно-промышленного эксперимента, проведенного в начале 2011 года, была получена зависимость оптимального количества диметилдисульфида, применяемого для осернения никельсодержащего катализатора, от технологических условий процесса и состава перерабатываемого сырья:

$$x(\text{ДМДС}) = \frac{1}{2} l \cdot \omega(\text{ДО}) \cdot K(T) \cdot 10^6 \quad (13)$$

где $x(\text{ДМДС})$ – мольная доля диметилдисульфида в сырьевом потоке углеводородов; l – мольное соотношение водород/алкадиены; $\omega(\text{ДО})$ – массовая доля алкадиенов в сырье; $K(T)$ – константа равновесия реакции $\text{NiS} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + \text{Ni}$.

Таким образом, критерием оптимального содержания ДМДС в потоке жидкого углеводородного сырья является возможность достижения равновесия в гетерогенной системе $\{\text{Ni}, \text{NiS}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}\}$. Опытным путем было определено, что при избыточном расходе серы катализатор постепенно превращается в сульфид никеля. Об этом свидетельствовало наличие сероводорода в продуктах превращения после реактора гидрирования. При недостаточной расходе серы сульфид никеля восстанавливается до металлического Ni, до тех пор, пока не произойдет полное восстановление катализатора. Об окончании процесса свидетельствует отсутствие сероводорода в продуктах превращения реактора гидрирования. В этом случае необходимо увеличить расход серы в реактор. В противном случае катализатор теряет свою селективность.

Таким образом, были получены полные математические модели всех стадий производства полуфабрикатов синтетических моющих средств, учитывающие нестационарность промышленных процессов вследствие изменения активности катализаторов под воздействием коксогенных соединений в процессе дегидрирования и при селективном отравлении сернистыми соединениями в процессе гидрирования.

Далее была выполнена проверка созданных моделей на адекватность реальным процессам.

В табл. 12 и на рис. 9 приведены результаты сравнительного анализа рассчитанных на математической модели показателей процесса дегидрирования и экспериментальных данных с промышленной установки в период ее эксплуатации с декабря 2010 по февраль 2011 года (табл. 12), а также с марта 2011 по июль 2011 года (рис. 9).

Таблица 12
Сравнение расчетных и экспериментальных концентраций побочных продуктов дегидрирования

Концентрация алкадиенов, % мас.		Погрешность, % отн.
Лабораторный анализ	Расчет на модели	
0,67	0,71	5,97
0,72	0,71	1,39
0,72	0,72	0,00
0,75	0,71	5,33
0,75	0,73	2,67
0,85	0,85	0,00
0,85	0,84	1,18
0,85	0,85	0,00
0,85	0,80	5,88
0,85	0,89	4,71

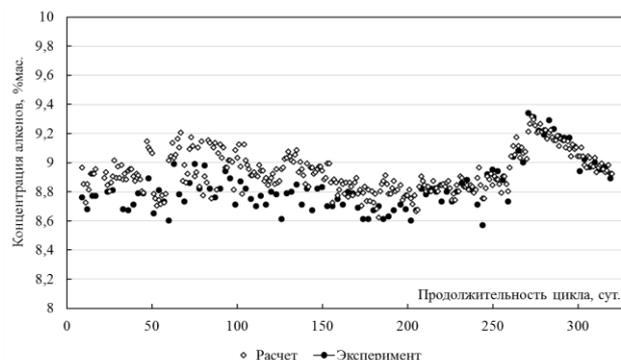


Рисунок 9 – Сравнение расчетных и экспериментальных концентраций целевых продуктов дегидрирования

Показано, что значение относительной погрешности расчетов не превышает 3–4 % по концентрации алкенов и алкадиенов в продуктовой смеси.

В табл. 13–16 приведены результаты сравнения расчетных и экспериментальных значений основных выходных параметров процесса алкилирования, из которых следует, что математическая модель адекватно описывает изменение выхода целевого и побочного продуктов при изменении условий проведения процесса и/или изменении состава сырья, а также таких показателей качества продукции, как бромные числа и бромные индексы.

Таблица 13
Сравнение расчетных и экспериментальных значений выхода ТА

Дата	Выход ТА, кг/ч		Отклонение, %
	эксперимент	расчет	
07.11.11	292,3	298,2	2,2
08.11.11	263,6	255,7	3,1
09.11.11	257,5	258,5	0,1
10.11.11	266,2	276,9	3,9
11.11.11	243,6	244,3	0,3
12.11.11	273,2	261,5	4,3
13.11.11	314,1	295,2	5,8
14.11.11	236,6	242,9	2,6

Таблица 14
Сравнение расчетных и экспериментальных значений выхода ЛАБ

Дата	Выход ЛАБ, кг/ч		Отклонение, %
	эксперимент	расчет	
07.11.11	7205,6	7309,2	1,4
08.11.11	7102,3	7183,7	1,1
09.11.11	6994,4	7074,8	1,1
10.11.11	7123,7	7203,2	1,1
11.11.11	7226,9	7281,8	0,8
12.11.11	7495,5	7566,2	0,9
13.11.11	7454,6	7564,5	1,5
14.11.11	7373,5	7410,3	0,5

Показано, что наблюдается удовлетворительная сходимость результатов расчета и эксперимента по абсолютным значениям самых критичных показателей эффективности работы блока, таких как выход ЛАБ (средняя погрешность расчетов составляет 1,1 %).

Таблица 15

Сравнение расчетных и экспериментальных значений бромного индекса ЛАБ

Дата	Бромный индекс ЛАБ, мг/100г		Отклонение, %
	эксперимент	расчет	
07.11.11	2,0	1,9	5,0
08.11.11	3,0	3,2	6,7
09.11.11	3,0	3,0	0,0
10.11.11	2,5	2,4	4,0
11.11.11	4,0	3,7	7,5
12.11.11	5,0	5,2	4,0
13.11.11	3,5	3,4	2,8
14.11.11	3,5	3,4	2,8

Таблица 16

Сравнение расчетных и экспериментальных значений бромного числа ТА

Дата	Бромное число ТА, г/100г		Отклонение, %
	эксперимент	расчет	
07.11.11	1,9	1,8	5,3
08.11.11	2,0	1,9	5,0
09.11.11	1,6	1,7	6,2
10.11.11	1,8	1,7	5,5
11.11.11	1,7	1,9	11,7
12.11.11	1,9	1,9	0,0
13.11.11	1,9	2,0	5,3
14.11.11	1,9	1,8	5,3

В табл. 17–18 приведены результаты сравнения расчетных значений и определенных в лаборатории хроматографически концентраций алкенов и алкадиенов, полученных в реакторе гидрирования.

Таблица 17

Сравнение определенных на модели и в лаборатории содержаний алкенов в выходном потоке реактора гидрирования

Содержание алкенов в выходном потоке реактора гидрирования, %		Абсолютная погрешность	Относительная погрешность, %
Расчет на модели	Лабораторный анализ		
9,95	9,73	0,22	2,22
10,46	9,75	0,71	7,32
10,23	9,87	0,36	3,66
10,19	9,64	0,55	5,72
10,04	9,73	0,31	3,15
10,07	9,88	0,19	1,90
10,21	9,67	0,54	5,63
10,22	9,50	0,72	7,53
10,19	9,99	0,20	2,00
10,33	9,83	0,50	5,11
10,21	9,92	0,29	2,90

Таблица 18

Сравнение определенных на модели и в лаборатории содержаний алкадиенов в выходном потоке реактора гидрирования

Содержание алкадиенов в выходном потоке реактора гидрирования, %		Абсолютная погрешность	Относительная погрешность, %
Расчет на модели	Лабораторный анализ		
0,23	0,24	0,01	4,17
0,19	0,20	0,01	5,00
0,20	0,22	0,02	9,09
0,21	0,22	0,01	4,55
0,20	0,20	0,00	0,00
0,21	0,20	0,01	5,00
0,21	0,20	0,01	5,00
0,21	0,20	0,01	5,00
0,22	0,24	0,02	8,33
0,23	0,22	0,01	4,55
0,25	0,24	0,01	4,17
0,36	0,38	0,02	5,26

Относительная погрешность определения содержания алкенов составила от 1 %

до 9,74 %, в большинстве случаев около 2–7 %. В пересчете на выпуск ЛАБ это отклонение составляет около 3,6–12,6 т/сут.

Относительная погрешность определения содержания алкадиенов составила 0–9,09 %, в большинстве случаев около 4–5 %.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что созданные математические модели каталитических процессов переработки высокомолекулярных алканов с достаточной точностью описывают технологию линейных алкилбензолов и могут быть применимы для решения важных производственных задач.

В четвертой главе приведены результаты внедрения и апробации технологической моделирующей системы, обеспечивающей выполнение непрерывного мониторинга, прогнозирование и оптимизацию параметров производства линейных алкилбензолов.

С использованием данной системы впервые выполнена оценка влияния углеводородного состава сырья на эффективность процесса дегидрирования.

Моделирование проведено при неизменных технологических условиях процесса: давление 0,19 МПа, температура 756 К, расход сырья 75 м³, мольное соотношение водород/сырье= 7/1.

Показано, что основным источником алкенов, пригодных для производства ЛАБ, являются алканы C₁₂–C₁₃ (рис. 10).

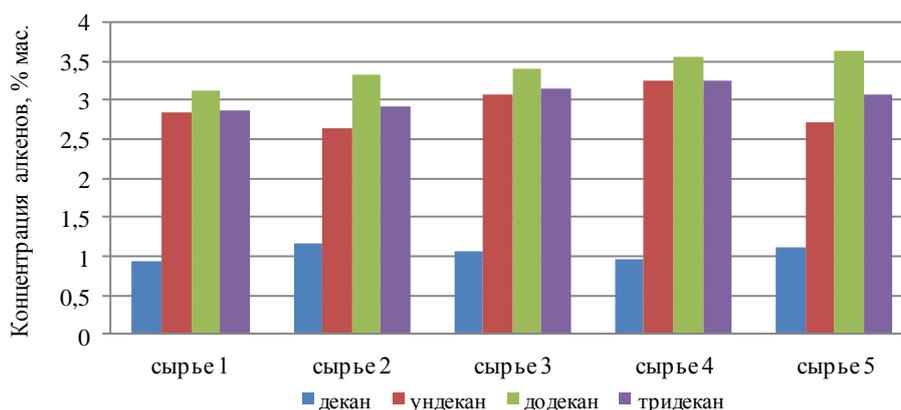


Рисунок 10 – Зависимость концентрации алкенов от содержания в сырье алканов C₁₀–C₁₃

Установлено, что в зависимости от состава сырья селективность процесса изменяется в широких пределах (в данном случае от 61 до 73 %). Кроме того, в зависимости от состава сырья на поверхности катализатора дегидрирования отлагается различное количество кокса (от 1,8 до 2,2 % мас. на конец цикла) при прочих равных условиях. Это означает, что для каждого состава сырья существует оптимальный технологический режим работы катализатора, при котором его можно эксплуатировать максимально длительное время при заданных показателях выхода и качества продукции.

С применением созданных теоретических моделей в режиме прогнозного расчета реактора дегидрирования, при идентичном исходном составе сырья, неизменных температуре, давлении и заданной концентрации целевого продукта (9,25 % мас.), была произведена оценка длительности работы катализаторов различных марок, рис. 11.

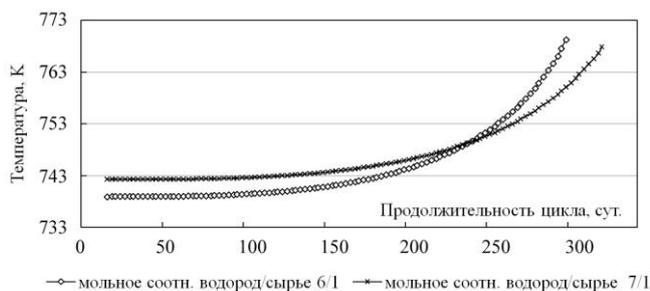


Рисунок 11 – Длительность пробега катализатора марки 3 при расходе сырья в реактор дегидрирования $75 \text{ м}^3/\text{ч}$

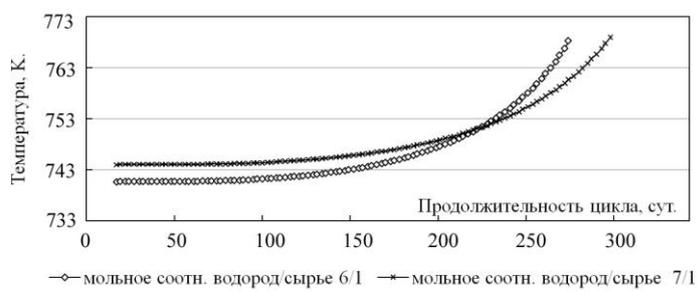


Рисунок 12 – Длительность пробега катализатора марки 3 при расходе сырья в реактор дегидрирования $80 \text{ м}^3/\text{ч}$

При расчете был определен темп подъема температуры в реакторе при загрузке катализатора марки 3. Определено, что для достижения заданной концентрации алкенов в продуктах процесса дегидрирования необходимо поддерживать температуру на начало цикла, равную 738 К и на конец цикла – 770 К при $l=6/1$. При увеличении мольного соотношения до $l=7/1$ температура на начало цикла составит 741 К и на конец цикла 769 К .

Концентрация кокса, на поверхности катализатора дегидрирования в сырьевом цикле с меньшим содержанием водорода в реакционной зоне, на конец цикла составит $1,4 \text{ \% мас.}$ В цикле с мольным соотношением водород/сырье $7/1$ – $1,3 \text{ \% мас.}$ Расчетная продолжительность рабочего цикла с мольным соотношением водород/сырье $=6/1$ составила 275 суток (прогнозный выход целевого продукта 170 тыс.т). Прогнозная длительность работы катализатора марки 3 с мольным соотношением $\text{H}_2/\text{сырье}=7/1$ составляет 300 суток (прогнозный выход алкенов $185,29$ тыс.т).

С применением нестационарной математической модели рассчитан темп подъема температуры в реакторе дегидрирования при условии увеличения расхода сырья до $80 \text{ м}^3/\text{ч}$, рис. 12.

Показано, что при той же заданной концентрации алкенов в продуктах процесса дегидрирования ($9,25 \text{ \% мас.}$) температура на начало цикла составит 740 К при $l=6/1$. При увеличении мольного соотношения до $l=7/1$ температура на начало цикла составит 743 К . Расчетная продолжительность рабочего цикла катализатора марки 3 при мольном соотношении водород/сырье $=6/1$ составила 253 суток (прогнозный выход целевого продукта $166,5$ тыс. т), в то время, как при $l=7/1$ – 276 суток (прогнозный выход алкенов $181,82$ тыс.т).

Таким образом, для катализатора марки 3 оптимальным режимом эксплуатации является расход исходного сырья $75 \text{ м}^3/\text{ч}$ и мольное соотношение водород/сырье $=7/1$. В зависимости от состава сырья при этих условиях катализатор прослужит 300 – 320 суток.

Выполненные прогнозные расчеты показателей процесса дегидрирования в жестких условиях эксплуатации катализатора показали, что, в зависимости от состава сырья, максимально возможная выработка ЛАБ составляет 180 – 182 т/сут. При этом рассчитан температурный режим, обеспечивающий заданный выход целевого продукта с учетом известной даты плановой остановки реактора 26 декабря 2011 года.

Пятая глава посвящена практическому использованию технологической моделирующей системы для тестирования катализаторов дегидрирования и продления сроков их службы.

Приведены результаты экспериментального определения физико-химических и структурных свойств катализаторов дегидрирования (табл. 19), которые в дальнейшем стали основой при составлении схемы механизма процесса и определении кинетических параметров предполагаемых реакций.

Результаты анализа количественного элементного состава (исследования проводили с использованием метода сканирующей электронной микроскопии) показали, что все образцы представляют собой платину и промоторы, нанесенные на носитель, табл. 20.

Таблица 19

Эксплуатационные характеристики платиновых катализаторов дегидрирования трех марок, загруженных на установку в разное время

Характеристики образцов	Марка 1	Марка 2	Марка 3
$S_{уд}$ (по БЭТ), м ² /г	140	37	40
Объем пор, см ³ /г	0,640	0,151	0,110
Диаметр пор, Å	183	164	110
Активность, кг продукта/ кг катализатора · час	5,34	2,14	2,17
Удельная каталитическая активность, моль/м ² ·с	$4,42 \cdot 10^{-8}$	$6,78 \cdot 10^{-8}$	$6,45 \cdot 10^{-8}$
Селективность, %	65–70	71–75	75–80
Средний срок службы, сут.	130–175	150–240	260–330
Температура в реакторе, К	743–768	742–760	750–757

Таблица 20

Элементный состав образцов

Содержание, мас. %	Марка 1	Марка 2	Марка 3
C	4,11	5,46	7,45
O ²⁻	46,61	48,50	44,11
Na ⁺ , K ⁺	0,22	0,15	0,91
Al ³⁺	46,91	43,69	44,43
Cl ⁻	0,16	0,74	1,55
Cu ²⁺	0,33	0,09	0,11
Sn ⁰ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	0,57	0,42	0,50
Pt ⁰	1,06	0,99	0,92
Σ	99,97	100,04	99,98

Элементный анализ катализаторов показал, что в ряду катализаторов от первого образца к третьему наблюдаются следующие изменения в массовом составе: количество платины снижается от 1,06 мас.% до 0,92 мас.%; увеличивается количество щелочных металлов натрия и калия (от 0,22 до 0,91 мас.%), уменьшается содержание меди (от 0,33 до 0,11 % мас.). Из литературы известно, что щелочные элементы вводятся в катализатор для блокирования кислотных центров носителя, активации водорода в процессе и снижения интенсивности коксообразования.

Несмотря на то, что катализаторы дегидрирования очень разнообразны по своему химическому составу, а, следовательно, кинетические параметры для этих катализаторов (энергии активации, предэкспоненциальные множители в уравнении

Аррениуса, константы скоростей реакций) различны, имеет место общность механизма реакций с участием углеводородов на различных контактах, которая позволяет выбрать общую схему превращений внутри одной гомологической группы с учетом реакционной способности веществ. В связи с этим, особую роль в вопросах выбора оптимального катализатора для того или иного состава углеводородного сырья в рамках рассматриваемого процесса играют технологические моделирующие системы процессов нефтехимии и нефтепереработки, в основе которых положены физико-химические закономерности протекания каталитических реакций.

Выполненные исследования показали, что прогресс в области катализаторов дегидрирования позволил снизить температурные профили процесса. Так, при эксплуатации катализатора марки 1 температура к концу производственного цикла в среднем составляет 763–768 К, для катализатора марки 2 это значение составляет 758–760 К, а для марки 3 – 753–758 К. Это позволило продлить срок службы катализаторов дегидрирования до 10–11 месяцев вместо 6–7 месяцев, рис. 13.

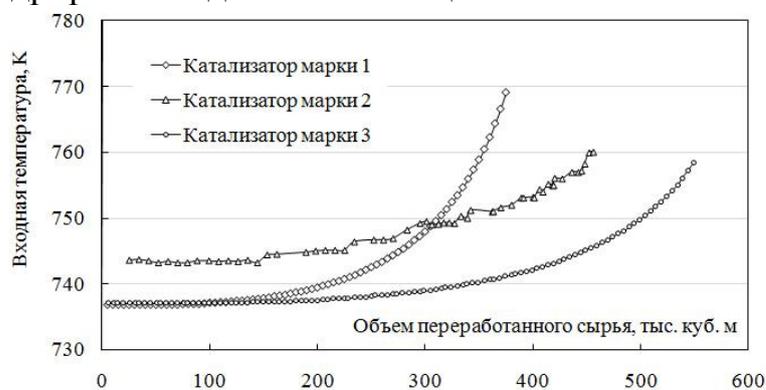


Рисунок 13 – Скорости подъема температур на различных катализаторах дегидрирования

Полученные кинетические закономерности позволили сформировать базу данных по катализаторам дегидрирования, которая используется для объективной оценки эксплуатационных свойств контактов и прогнозирования сроков их службы при переработке различного по составу сырья.

В работе также предложен один из вариантов повышения эффективности производства линейных алкилбензолов, позволяющий продлить срок службы эксплуатируемых катализаторов, он предусматривает изменение расхода подаваемой воды в реактор дегидрирования в зависимости от степени дезактивации катализатора коксогенными соединениями.

С использованием разработанной нестационарной модели процесса были проведены прогнозные расчеты и выданы рекомендации по расходу воды в реактор дегидрирования в зависимости от температуры процесса (табл. 21). Определено, что в начальный период эксплуатации катализатора марки 3 оптимальное количество воды должно составлять 4 л/час при температуре процесса 740 К, тогда как при увеличении температуры процесса на 20 К по сравнению с первоначальной, количество подаваемой в реактор воды должно составлять 9 л/час.

Показано, что оптимальный расход воды зависит от типа загруженного катализатора и углеводородного состава перерабатываемого сырья, а также от количества кокса, образующегося на поверхности катализатора.

Рекомендуемый график расхода воды в реактор дегидрирования при различной температуре

Температура процесса, К	Расход воды, л/ч	Кокс при постоянном расходе воды (4 л/час), % мас.	Кокс при увеличивающемся расходе воды, % мас.
740	4,00	0,0	0,0
745	4,58	0,9	0,8
745	5,01	1,0	0,9
750	6,35	1,2	1,1
755	7,74	1,5	1,3
759	8,93	1,7	1,5

Прогнозный расчет длительности рабочего цикла катализатора дегидрирования показал, что при расходе воды увеличивающимися порциями срок его службы увеличится в среднем на 15–20 % (рис. 14).

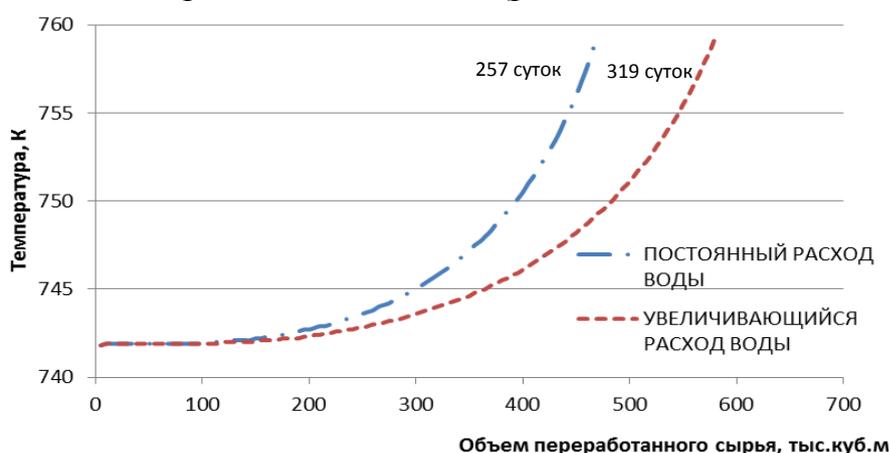


Рисунок 14 – Темп подъема температуры в реакторе дегидрирования при постоянном и увеличивающемся расходе воды

Выработанные рекомендации по оптимизации расхода воды в реактор дегидрирования были внедрены на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ». Сравнительный анализ результатов расчета на модели и экспериментальных данных показал, что при увеличивающемся расходе воды длительность рабочего цикла возросла на 40 дней, а средний темп подъема температуры был снижен на 2 К по сравнению с постоянным расходом воды. При этом повысилась среднесуточная выработка линейного алкилбензола (ЛАБ) с 177,45 до 178,40 т, снизилась средняя концентрация побочных продуктов алкадиенов с 0,62 до 0,59 % мас.

Шестая глава посвящена выбору оптимального варианта реконструкции промышленной установки получения олефинов в технологии линейных алкилбензолов. Показано, что один из возможных путей увеличения производительности установки – параллельное включение в работу второго реактора дегидрирования (аппараты *I-1a*) и *I-1б*) на рис. 15). При этом для поддержания заданной производительности при увеличении расхода сырья необходимо обеспечить его нагрев до температуры 733–763 К. Резерв существующего теплообменного и печного оборудования ограничен расходом сырья 80 м³/час на один реактор, а значит, требуется либо замена устаревшего кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый аппарат, либо его модернизация, т.к. эффект от замены или реконструкции аппарата будет связан, в первую очередь, с более

высокими значениями коэффициентов теплопередачи, табл. 22.

Таблица 22

Сравнение коэффициентов теплопередачи различных теплообменных аппаратов

№ п/п	Тип теплообменника	Коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·К)
1	Существующий кожухотрубчатый одноходовой	247,71
2	Реконструированный (кожухотрубчатый шестиходовой)	522,77
3	Пластинчатый	3418,42

Для повышения конверсии сырья также предложены следующие варианты организации рециркуляции непрореагировавших алканов (рис. 15): 1) рециркуляция после реактора дегидрирования (поток 6а); 2) рециркуляция после реактора гидрирования (поток 6б); 3) комбинированные способы рециркуляции (рециркуляция после реакторов дегидрирования и алкилирования (потoki 6а и 6в); рециркуляция после реакторов гидрирования и алкилирования (потoki 6б и 6в)).

Объединение всех возможных вариантов дает обобщенную структуру технологической схемы (ОТС), изображенную на рис. 15.

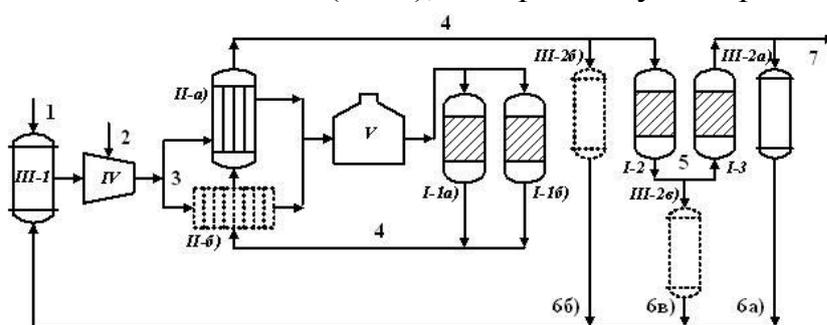


Рисунок 15 – Обобщенная структура технологической схемы

Обозначения: I-1а), I-1б) – реакторы дегидрирования; I-2 – реактор гидрирования; I-3 – реактор алкилирования; II-а) – кожухотрубчатый сырьевой теплообменник; II-б) – пластинчатый сырьевой теплообменник; III-1 – смеситель; III-2а), III-2б), III-2в) – разделительные колонны для отделения парафинов; IV – компрессор; V – трубчатая печь; потоки: 1 – n-парафины; 2 – ВСГ; 3 – общий сырьевой поток; 4 – продукты процесса дегидрирования; 5 – продукты процесса гидрирования; 6а), 6б), 6в) – рециклические алканы; 7 – продукты процесса алкилирования; пунктиром обозначены аппараты, которые планируется установить.

Таблица 23

Прогнозные показатели работы промышленной установки получения алкенов в зависимости от варианта ее реконструкции

№ схемы *	Максимальная нагрузка по сырью, м ³ /час	Характеристики теплообменника		Выход целевого продукта (ЛАБ), т/сут : побочного продукта (диолефинов), т/сут	Характеристики трубчатой печи		Глубина переработки сырьевой фракции парафинов C ₉ -C ₁₄ , %
		Тип	Максимальная температура нагрева, К		Тепловая мощность, кВт·час	Потребление мазута, тыс.т мазута в год	
1	75-80	одноходовой кожухотрубчатый	628	175 : 8	13500	9,9	14-16
2	110-120	шестиходовой кожухотрубчатый	661	305 : 13	10099,2	7,5	
3	120-150	пластинчатый	704	350 : 16	5667,9	4,2	
4	75-80	одноходовой кожухотрубчатый, дополнительный рецикл сырья	628	178 : 9	13500	9,9	45,9

*Схема 1. Однореакторная схема работы установки (аппарат I-1а) на рис. 15), с одноходовым кожухотрубчатый теплообменником (аппарат II-а), с рециклом непрореагировавших парафинов после реактора алкилирования (поток ба) и аппарат III-2а).

Схема 2. Двухреакторная схема работы установки (аппараты I-1а), I-1б) на рис. 15), с шестиходовым кожухотрубчатый теплообменником (аппарат II-а'), с рециклом непрореагировавших парафинов после реактора алкилирования (поток ба) и аппарат III-2а).

Схема 3. Двухреакторная схема работы установки (аппараты I-1а), I-1б на рис. 15), с пластинчатым теплообменником (аппарат II-б), с рециклом непрореагировавших парафинов после реактора алкилирования (поток ба) и аппарат III-2а).

Схема 3. Однореакторная схема работы установки (аппарат I-1а) на рис. 15), с одноходовым кожухотрубчатый теплообменником (аппарат II-а), с рециклом непрореагировавших парафинов после реакторов алкилирования и дегидрирования (поток ба, бб) и аппараты III-2а), III-2б).

В ходе работы были проведены расчеты основных показателей работы реакторного блока дегидрирования при включении в параллельную работу резервного реактора. Расчет проводился на активных и высокоселективных катализаторах марки 2 и марки 3 при различных расходах сырья, табл. 24–25.

Таблица 24

Среднее увеличение выхода алкенов и ЛАБ в зависимости от варианта повышения расхода сырья

$V_{\text{сырья}}$, м ³ /час	Тип теплообменника								
	существующий 75 (1р-р.)	реконструированный				пластинчатый			
		100 (1 реактор)		120 (2 реактора)		110 (1 реактор)		150 (2 реактора)	
	выход	Δ , %	выход	Δ , %	выход	Δ , %	выход	Δ , %	
Катализатор марки 2									
состав сырья 1									
$\Delta G_{\text{алк}}$, т/сут	123,39	166,86	35,23	226,37	83,46	184,73	49,72	250,83	103,28
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}$, т/сут	83,95	113,53		154,02		125,69		170,66	
состав сырья 2									
$\Delta G_{\text{алк}}$, т/сут	126,9	166,14	30,92	225,07	77,36	184,14	45,11	253,8	100
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}$, т/сут	86,34	113,04		153,14		125,29		172,69	
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}$, т/сут	86,34	113,04		138,88		125,42		171,4	
Катализатор марки 3									
состав сырья 1									
$\Delta G_{\text{алк}}$, т/сут	125,82	165,96	31,9	226,15	79,74	183,35	45,72	250,83	99,36
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}$, т/сут	85,61	112,92		153,87		124,75		170,66	
состав сырья 2									
$\Delta G_{\text{алк}}$, т/сут	126,49	167,94	32,76	219,02	73,15	185,92	46,98	251,64	98,93
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}$, т/сут	86,07	114,27		149,02		126,5		171,22	
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}$, т/сут	84,6	113,53		137,56		126,09		171,22	

Таблица 25

Характеристика состава сырья процесса дегидрирования

Компонент сырья, % мас.	Составы	
	1	2
Нонан C ₉ H ₂₀	0,01	0,01
Декан C ₁₀ H ₂₂	16,08	14,58
Ундекан C ₁₁ H ₂₄	28,43	29,75
Додекан C ₁₂ H ₂₆	28,01	28,01
Тридекан C ₁₃ H ₂₈	23,51	23,88
Тетрадекан C ₁₄ H ₃₀	0,36	0,36
Циркулирующие ЛАБ	0,12	0,13
Изоалканы	2,24	3,28

Показано, что реконструкция кожухотрубчатого теплообменника в шестиходовой аппарат позволяет увеличить выход целевых продуктов за счет увеличения расхода сырья до 100 м³/час на 30–35 %, при переходе на двухреакторную схему с расходом сырья на оба реактора дегидрирования 120 м³/час на 60–80 %. Замена кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый, позволяет

увеличить выход целевых продуктов за счет увеличения расхода сырья до 110 м³/час на 45–50 %, при переходе на двухреакторную схему с расходом сырья на оба реактора дегидрирования 150 м³/час – на 98–103 %.

Кроме того, реконструкция существующего теплообменного оборудования позволит снизить потребление мазута на стадии подогрева сырья в трубчатой печи более, чем на 2,5 тыс. т в год. Замена существующего кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый позволит обеспечить энергоэффективные режимы работы печного оборудования и сэкономить более 5,7 тыс. т мазута в год.

Установлено, что повышение производительности установки по целевому продукту влечет за собой увеличение выхода побочных продуктов. Следовательно, требуется оптимизировать работу реактора гидрирования – промежуточной стадии технологии ЛАБ.

Созданная нестационарная математическая модель данного процесса позволила выявить отклонения в работе промышленной установки и выработать рекомендации по оптимизации режима селективного осернения никельсодержащего катализатора гидрирования.

Было показано, что нестабильное проведение процесса, в частности, необоснованно заниженный или завышенный расход серосодержащих соединений в реактор, а также его постоянное колебание, приводят к ухудшению свойств катализатора; увеличению выхода побочных продуктов; ухудшению качества товарных продуктов. При этом теряется до 6,2 % алкенов от потенциального выхода, к концу цикла побочные продукты полиалкилбензолы становятся некондиционными, а селективность катализатора может падать до отрицательных значений.

Оптимальное проведение процесса гидрирования решает две взаимосвязанные производственные задачи: 1) увеличение выхода алкенов, а значит, и потенциальное увеличение выхода ЛАБ, рис. 16; 2) снижение количества побочных продуктов алкадиенов, что приводит к повышению качества выпускаемых ЛАБ, рис. 17.

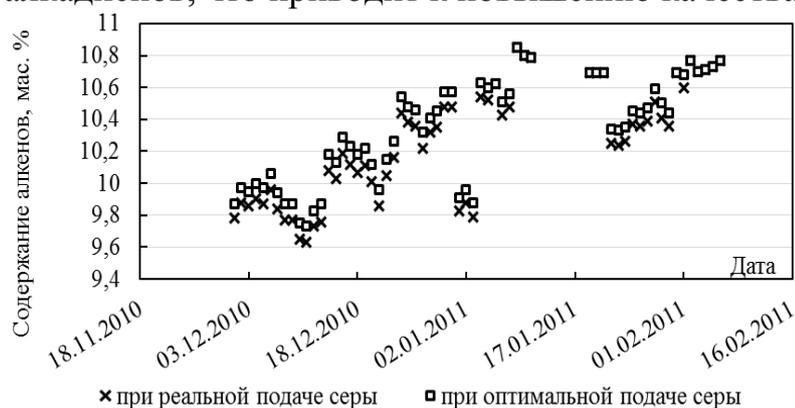


Рисунок 16 – Содержание алканов в продуктах процесса гидрирования при различных режимах осернения катализатора (модельные исследования)

Таблица 26

Сырье процесса гидрирования, % мас.

Компонент	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Алканы	86,79	86,71	87,15
Алкены	9,29	9,92	9,09
Алкадиены	0,52	0,6	0,53
Изоалканы	2,71	2,08	1,92
Изонепредельные углеводороды	0,32	0,27	0,22
Ароматические углеводороды	0,37	0,41	1,08

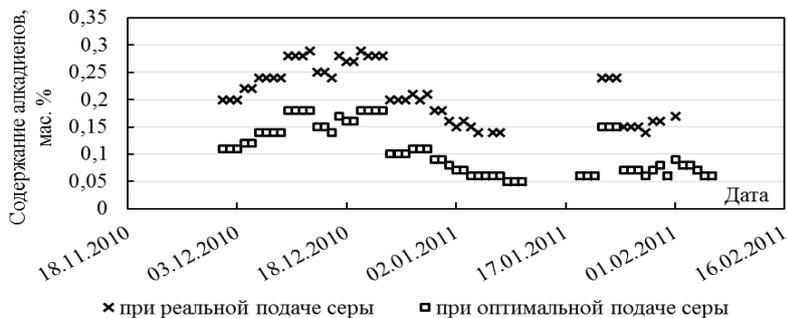


Рисунок 17 – Содержание алкадиенов в продуктах процесса гидрирования при различных режимах осернения катализатора (модельные исследования)

Таким образом, рассчитан оптимальный расход диметилдисульфида в реактор гидрирования в зависимости от технологических условий процесса и состава перерабатываемого сырья, табл. 26, рис. 18–19.

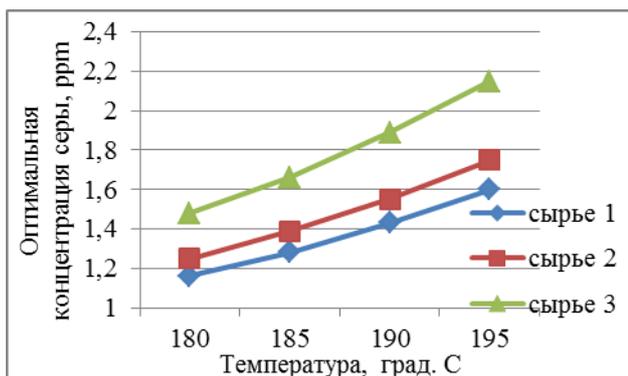


Рисунок 18 – Зависимость оптимальной концентрации серы в реакторе гидрирования от температуры процесса и состава сырья

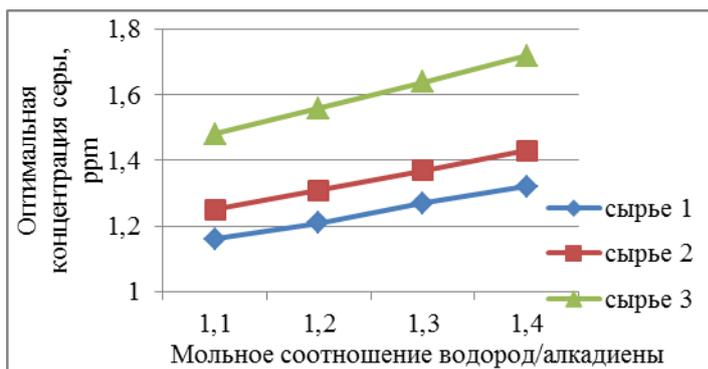


Рисунок 19 – Зависимость оптимальной концентрации серы в реакторе гидрирования от мольного соотношения водород/алкадиены и состава сырья

Расчеты на модели показали, что при повышении температуры и мольного соотношения водород/алкадиены, расход ДМДС в реактор гидрирования необходимо увеличить, это позволяет повысить выход целевого продукта на 5–7% и значительно снизить концентрацию побочных диенов.

Таким образом, повышение ресурсоэффективности производства ЛАБ достигнуто за счет: 1) продления срока службы катализатора дегидрирования на 15 % при оптимизации графика расхода воды в реактор; 2) оптимизации стадии осернения никельсодержащего катализатора гидрирования и увеличения выхода продукта; 3) выработки максимально возможного количества ЛАБ в «жестких» условиях эксплуатации катализатора согласно сделанным рекомендациям по технологическим режимам; 4) оптимизации работы теплообменного и печного оборудования при эксплуатации двухреакторной схемы и организации дополнительной рециркуляции сырья.

В **заключении** подведены основные итоги выполненных исследований и обобщены теоретические следствия.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Прогнозирующая способность моделирующих систем многостадийных нефтехимических процессов обусловлена учетом при моделировании термодинамических и кинетических закономерностей реакций, протекающих в

каталитических реакторах при переработке алканов, а также учетом комплекса факторов нестационарности промышленных процессов.

2. Учет реакционной способности компонентов перерабатываемого сырья, количественно выраженной константами скоростей химических реакций и константами равновесия для обратимых процессов, и активности катализаторов при моделировании многостадийных нефтехимических процессов является основой теоретического анализа и совершенствования комплексных технологий переработки алканов C_9-C_{14} в линейные алкилбензолы.

3. Оценка полного комплекса факторов нестационарности, вызванных дезактивацией катализаторов коксогенными соединениями возможна сочетанием при моделировании вычислительного и промышленного эксперимента, а также квантово-химических методов расчета. При этом развитие методологических основ построения математических моделей многокомпонентных процессов переработки углеводородного сырья определяющим образом зависит от полноты использования физико-химических закономерностей превращения реагентов в ходе промышленного процесса.

4. Для реакций, протекающих с участием алканов C_9-C_{14} в процессах их переработки в линейные алкилбензолы, термодинамические закономерности, определенные с привлечением методов квантовой химии, позволили сформировать формализованные схемы механизмов, отличающиеся от известных учетом реакционной способности углеводородов с различным числом атома углерода в молекуле и положением двойной связи и обеспечивающие универсальность и адекватность математического описания при широком изменении технологических условий: при изменении температуры процесса от 723 до 773 К, расхода сырья – от 50 до 120 м³/час, мольного соотношения «водород/сырье» – от 6/1 до 8/1.

5. Кинетические закономерности превращения углеводородов в процессах производства линейных алкилбензолов, определенные решением обратной кинетической задачи, подтверждают существующие представления о механизмах протекания каталитических реакций дегидрирования, дегидроциклизации, изомеризации, гидрирования, крекинга, алкилирования и являются теоретической базой для тестирования катализаторов нефтепереработки и нефтехимии различных марок. Установлено, что изменение химического состава катализаторов дегидрирования, а именно, введение промотирующих добавок в виде солей калия и натрия при практически одинаковом содержании платины способствует повышению стабильности катализаторов: энергии активации реакций образования коксогенных структур при переходе от катализатора марки 1 к катализатору марки 3 повышаются на 10 %.

6. Кинетические параметры реакций, протекающих на стадии алкилирования бензола алкенами, определенные решением обратной кинетической задачи с учетом энергетических характеристик переходного состояния вещества, обеспечивают высокую адекватность математической модели процесса. Определено, что реакция образования 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола протекает быстрее (константа скорости при 328 К составляет $6,33 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), чем реакция образования 3..7-фенилалканов из алкенов-2..7 и бензола (константа скорости при 328 К составляет $2,54 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$). Погрешность расчетов не превышает погрешности экспериментальных методов анализа и составляет в среднем 1,1 %.

7. Полученные значения диффузионного и теплового критериев Пекле для процессов, протекающих в реакторах дегидрирования, гидрирования и алкилирования подтверждают гипотезу о том, что конвективные потоки переноса тепла и вещества в реакторах значительно преобладают над диффузионными и в аппаратах наблюдается гидродинамический режим, близкий к идеальному вытеснению (для процесса дегидрирования $Pe_D=1663-2375$, для процесса гидрирования $Pe_D=280,9-401,3$; для процесса алкилирования $Pe_D=5910,6-8443,8$). Реакции дегидрирования и дегидроциклизации алканов C_9-C_{14} протекают в переходной области, при этом по мере закоксовывания катализатора модуль Тиле снижается в среднем на 1,5–2%. Реакции изомеризации, гидрокрекинга, а также все реакции в реакторе гидрирования протекают без значительных внутридиффузионных осложнений (фактор эффективности использования внутренней поверхности зерна катализатора дегидрирования составляет более 90 %, для катализатора гидрирования – 80–90 %). Сравнение значений вклада диффузии и вклада химической реакции в изменение концентрации реагентов внутри капель катализатора для процесса алкилирования показывает, что внутренняя диффузия реагентов протекает значительно быстрее химической реакции ($\frac{D_{AB}}{\Delta r} \cdot F \gg k' \cdot \Delta V$). Внешняя диффузия реагентов к фазе катализатора также не оказывает определяющего влияния на скорость процесса в целом ($k^* \ll \beta$), процесс протекает в кинетической области.

8. Повышение мольного соотношения водород/сырье в процессе дегидрирования от 6/1 до 7/1 позволяет увеличить срок службы катализатора на 25 суток (10 %) при постоянной выработке целевого продукта 170 тыс. т при работе катализатора марки 3.

9. Внедрение на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ» методики, позволяющей поддерживать оптимальный расход воды в реактор дегидрирования в зависимости от степени дезактивации катализатора коксогенными соединениями, позволило продлить срок службы Pt-катализатора на 15 %. При этом в начальный период эксплуатации катализатора марки 3 оптимальный расход воды составил 4 л/час при температуре процесса 740 К, тогда как при увеличении температуры процесса на 20 К по сравнению с первоначальной, количество подаваемой в реактор воды необходимо увеличить до 9 л/час.

10. Расчет различных вариантов реконструкции промышленной установки дегидрирования при переходе ее на двухреакторную схему работы позволил спрогнозировать показатели процесса дегидрирования с учетом загрузки различных платиносодержащих катализаторов и оценить их стабильность. При эксплуатации промышленной установки дегидрирования с параллельным включением в работу двух реакторов дегидрирования с увеличением расхода сырья на 2 реактора до 100 м³/час и мольного соотношения водород / сырье до 8/1 будет получено дополнительно 70–80 т/сут. целевого продукта, продолжительность цикла при этом составит около 260 суток.

11. Внедрение рекомендаций по изменению расхода диметилдисульфида в реактор гидрирования, определенного согласно предложенной методике количественного расчета оптимального режима осернения никельсодержащего катализатора, позволяет повысить выход целевого продукта на 5–7%.

12. Математическое моделирование комплексной технологии углубленной переработки нефтяного сырья в полуфабрикаты синтетических моющих средств – линейные алкилбензолы – позволило установить и количественно оценить взаимное влияние процессов и аппаратов в химико-технологической схеме производства ЛАБ: при изменении состава сырья процесса дегидрирования выход ЛАБ может изменяться на 2–2,5 %; при увеличении расхода сырья процесса дегидрирования с 60 до 80 м³/час выработка ЛАБ на стадии алкилирования увеличится с 163 до 187 т/сут. при прочих равных условиях; при повышении температуры в реакторе дегидрирования с 738 до 753 К выработка ЛАБ увеличится на 15 %; при увеличении мольного соотношения водород/сырье на стадии дегидрирования с 6/1 до 8/1 выработка ЛАБ снизится на 2 %.

13. Увеличение глубины переработки алканов C₉–C₁₄ в линейные алкилбензолы до уровня 45–46 % достигнуто путем организации дополнительных потоков рециркуляции сырья. При этом оптимальное соотношение рециркуляции алканов зависит от состава сырья и степени дезактивации катализатора дегидрирования и может составлять 0,1–0,7.

14. Реконструкция существующего теплообменного оборудования позволит сэкономить 3400 кВт·час электроэнергии на следующей стадии нагрева сырья в печи, что эквивалентно потреблению более 2,5 тыс. т мазута в год. Определено, что замена существующего кожухотрубного теплообменника на пластинчатый позволит обеспечить энергоэффективные режимы работы печного оборудования и сэкономить более 7800 кВт·час электроэнергии или более 5,7 тыс. т мазута в год.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Монографии

1. Кравцов А.В., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М., Иванчина Э.Д. IT-технологии в решении проблем промышленного процесса дегидрирования высших парафинов. – Томск: STT, 2008. – 230 с.
2. **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Совершенствование промышленных процессов производства линейных алкилбензолов. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011. – 358 с.

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., **Ивашкина Е.Н.**, Юрьев Е.М., Бесков В.С. Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья // Катализ в промышленности. – 2008. – № 6. – С. 41–46.
2. Кравцов А. В. , Иванчина Э. Д. , **Ивашкина Е. Н.** , Зуев В. А. , Пихтовников С. А. , Козлов И. А. , Милишников А. В. , Францина Е. В., Романовский Р. В. , Долганов И. М. Определение длительности рабочих циклов процесса дегидрирования высших парафинов с использованием компьютерной моделирующей системы // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2011 – №. 5 – С. 22–27.
3. **Ивашкина Е.Н.**, Юрьев Е.М., Иванчина Э.Д. , Кравцов А.В., Францина Е.В., Романовский Р.В. Создание интеллектуальной системы контроля работы катализатора дегидрирования парафинов на производстве линейных алкилбензолов // Катализ в промышленности. – 2010. – № 1. – С. 21–26 (Ivashkina E.N., Youriev E.M.,

Ivanchina E.D., Kravtsov A.V., Frantsina E.V., Romanovskiy R.V. Development of an Intelligent System for Controlling Paraffin Dehydrogenation Catalyst Operation in Production of Linear Alkyl Benzenes // Catalysis in Industry. – 2010 - V. 2. – № 2. – P. 137–144).

4. Романовский Р.В., Францина Е.В., Юрьев Е.М., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Единый критерий эффективности Pt-катализаторов дегидрирования высших n-парафинов // Катализ в промышленности.–2010.– № 4. – С. 55-61 (Romanovskii R.V., Frantsina E.V., Yur'ev E.M., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V. An Integrated Criterion of Efficiency for Pt Catalysts in the Dehydrogenation of Higher n-Paraffins //Catalysis in Industry. – 2010 . – V 4.– P. 360–367).

5. Фетисова В.А., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Построение математической модели процесса алкилирования бензола высшими олефинами // Катализ в промышленности. – 2009. – № 6. – С. 27-33 (V. A. Fetisova, E. N. Ivashkinaen, E. D. Ivanchina, and A. V. Kravtsov Mathematical Model for the Process of Benzene Alkylation by Higher Olefines // Catalysis in Industry. – 2010. – V. 2 – № 1 – P. 55–61)

6. Кравцов А.В., Зуев В.А., Козлов И.А., Милишников А.В., Иванчина Э.Д., **Ивашкина Е.Н.**, Юрьев Е.М., Фетисова В.А., Францина Е.В., Шнидорова И.О. Повышение эффективности производства линейных алкилбензолов путем сочетания заводского и вычислительного экспериментов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 10. – С. 24–31

7. Кравцов А.В., Зуев В.А., Козлов И.А., Милишников А.В., **Ивашкина Е.Н.**, Юрьев Е.М., Иванчина Э.Д. Математическое моделирование процесса дезактивации никельсодержащего катализатора при гидрировании диолефинов в условиях повышенной влажности // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2008. – № 12. – С. 7 – 10

8. Кравцов А.В., Зуев В.А., Козлов И.А., Милишников А.В., **Ивашкина Е.Н.**, Юрьев Е.М., Иванчина Э.Д. Разработка системы контроля работы никельсодержащего катализатора процесса гидрирования диолефинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2008. – №10. – С.15–19

9. А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, В.А. Зуев, И.А. Козлов, А.В. Милишников, **Ивашкина Е.Н.**, Е.М. Юрьев Анализ и прогноз эффективности работы реакторного блока процесса дегидрирования n-парафинов с применением математической модели // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2008. – № 2 – С. 16–22

10. Кравцов А.В., Хадарцев А.Ч., Шатовкин А.А., Милишников А.В., Иванчина Э.Д., **Ивашкина Е.Н.**, Юрьев Е.М. Компьютерное моделирование процесса дегидрирования высших n-парафинов на Pt-катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. –2007.– № 5. – С.35–40

11. Костенко А.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., **Ивашкина Е.Н.**, Оптимизация внутренних устройств реакторов риформинга с использованием нестационарной кинетической модели // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2007. – № 1. –С.18-22

12. **Михайлова Е.Н. (Ивашкина)**, Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Мельник Д.И. Моделирование процесса дегидрирования n-парафинов C₉-C₁₄ в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем Pt-катализатора // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2006. – Т. 309. – № 2. – С.170–173.

13. **Михайлова Е.Н. (Ивашкина)**, Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Мельник Д.И. Построение нестационарной кинетической модели процесса дегидрирования n-парафинов с учетом коксообразования на поверхности катализатора // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2006. – Т. 309. – № 3 – С.116–118.

14. **Ивашкина Е.Н.**, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.В. Сизов Разработка формализованного механизма дегидрирования высших парафинов C₁₀-C₁₃ на Pt-катализаторах // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2006. – Т. 309. – № 5 – С.81-85.

15. **Ивашкина Е.Н.**, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.В. Сизов Разработка компьютерной моделирующей системы процесса дегидрирования n-парафинов C₁₀-C₁₃ // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2006. – Т. 309. – № 5 – С.86–90.

16. **Ивашкина Е.Н.**, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.П.Филинцева, Юрьев Е.М. Регулирование процессов закоксовывания Pt-катализаторов процесса дегидрирования n-парафинов C₁₀-C₁₃ в производстве синтетических моющих средств // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2006. – Т. 309. – № 6 – С.89-91.

17. **Ивашкина Е.Н.**, Е.М. Юрьев, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина Совершенствование процесса дегидрирования высших парафинов на основе нестационарной кинетической модели // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2007. – Т. 310. – № 2– С.89-91.

18. А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.Н. **Ивашкина**, Е.М. Юрьев Технологическая моделирующая система процесса производства алкилбензолов – основы синтетических моющих средств // Деп. в ВИНТИ 25.04.2007 г. № 470-В 2007.

19. Костенко А.В., Кравцов А.В., Молотов К.В., Иванчина Э.Д., Фалеев С.А., **Ивашкина Е.Н.** Оценка стабильности работы катализаторов риформинга методом математического моделирования с использованием единой тематической витрины данных // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2007.– № 8. – С. 22–24

20. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С., **Ивашкина Е.Н.**, Шарова Е.С. Системный анализ и тестирование платиносодержащих катализаторов в процессах превращения углеводородов бензиновой фракции // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний.– 2007. –№ 7. – С.30–34

21. Юрьев Е.М. , **Ивашкина Е.Н.**, Кравцов А.В. Моделирование процессов получения линейных алкилбензолов // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2008. – т. 312. – № 3. – С.27–30

22. Юрьев Е.М. , **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д. Моделирование процесса гидрирования высших алкадиенов с учетом селективного осернения катализатора // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2008. – т. 312. – № 3. – С.30–33

23. **Ивашкина Е.Н.**, Юрьев Е.М., Кравцов А.В., Милишников А.В., Иванчина Э.Д. Разработка технологической моделирующей системы процесса получения линейных алкилбензолов для прогнозирования и повышения эффективности работы промышленных установок // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2008. – № 3. – С.21–25

24. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., **Ивашкина Е.Н.**, Функ А.А., Кравцов А.В. Формализация схемы превращений углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} на поверхности платиновых катализаторов // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2009. – т. 314. – № 3. – С. 85-89

25. Шнидорова И.О., Фетисова В.А., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д., Функ А.А. Разработка кинетической модели процесса алкилирования бензола олефинами // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2009. – т. 314. – № 3. – С. 89–93

26. **Ивашкина Е.Н.**, Юрьев Е.М., Кравцов А.В., Козлов И.А., Фетисова В.А. Промышленный мониторинг работы установки по получению моноолефинов с применением технологической моделирующей системы // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2009. – № 1. – С. 25–32.

27. Кравцов А.В., Шнидорова И.О., **Ивашкина Е.Н.**, Фетисова В.А., Иванчина Э.Д. Разработка компьютерной моделирующей системы как инструмента для повышения эффективности процесса производства линейных алкилбензолов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2009. – № 9–10. – С. 39–45

28. Францина Е. В. , Афанасьева Ю. И. , **Ивашкина Е. Н.** , Иванчина Э. Д. Термодинамический анализ процесса дегидрирования высших парафинов C_9-C_{14} нормального строения // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2011. – Т. 318. – №. 3. – С. 80–88

29. Иванов С.Ю., Занин И.К., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Моделирование процесса регенерации Pt-катализаторов риформинга бензинов и дегидрирования высших парафинов // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2011. – Т. 319. – № 3.– С.96–99

30. Францина Е.В., Романовский Р.В., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д., Максимова Е.А. Исследование кинетических закономерностей процесса дегидрирования высших парафинов и их взаимосвязи с физическими свойствами катализаторов // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2011. – Т. 319. – № 3.– С.100–104

31. Долганова И.О., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д. Математическое моделирование в задачах повышения эффективности работы установки производства линейных алкилбензолов // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2011. – Т. 319. – № 3.– С.109–112

32. **Е.Н. Ивашкина**, Э.Д. Иванчина, Е.В. Францина, Р.В. Романовский, А.В. Кравцов Развитие инновационного подхода для увеличения ресурсоэффективности процессов нефтехимии и нефтепереработки на основе их кинетического описания // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 11.– С.25-30

Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

1. Долганова И.О., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Киргина М.В., **Ивашкина Е.Н.** Программа расчета процесса алкилирования с функцией выбора типа используемого катализатора. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011617783. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 6.10.2011 г.

2. Романовский Р.В., Францина Е.В., Долганов И.М., **Ивашкина Е.Н.**, Кравцов А.В., Иванов С. Ю. Программа расчета оптимальной подачи воды в реактор дегидрирования высших парафинов. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011617788. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 6.10.2011 г.

3. Михайлова Е. Н. (**Ивашкина**), Мельник Д.И., Сизов С.В., Иванчина Э.Д. Программа расчета текущих показателей катализаторов дегидрирования n-парафинов. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006611573. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 12 мая 2006 г.

4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Мельник Д.И., Михайлова Е. Н. (**Ивашкина**) Программа расчета показателей эксплуатации катализаторов риформинга. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006611571. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 26 мая 2006 г.

5. Юрьев Е.М., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д. Программа расчета технологических показателей процесса получения алкилбензолов. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2007612042. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 18 мая 2007 г.

6. Колупаев А.В., **Ивашкина Е.Н.**, Юрьев Е.М., Долганов И.М. Компьютерный тренажер для обучения инженерно-технического персонала действиям при аварийных ситуациях на производстве алкилбензолов. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2008611366. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 19 марта 2008 г.

7. Долганов И.М., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д., Колупаев А.В., Юрьев Е.М. Моделирование технологических стадий производства алкилбензолов. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский

политехнический университет». Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2008611367. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 19 марта 2008 г.

8. Фетисова В.А., Шнидорова И.О., **Ивашкина Е.Н.**, Шнидорова Н.О., Иванчина Э.Д. Программа расчета бромного индекса линейного алкилбензола. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2009614379. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20 августа 2009 г.

9. Долганов И.М., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М., Францина Е.В. Программа для моделирования технологических стадий производства линейных алкилбензолов с рециркуляцией парафинов. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2009614380. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20 августа 2009 г.

10. Кагиров А.Г., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М. Программа расчета технологических показателей и оптимального режима осернения процесса гидрирования высших алкадиенов. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2009614376. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20 августа 2009 г.

11. Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М., **Ивашкина Е.Н.**, Иванчина Э.Д. Компьютерная моделирующая система производства синтетических моющих средств. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2011617785, Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 6.10. 2011 г.

Публикации в других изданиях

1. Кравцов А. В. , Иванчина Э. Д. , **Ивашкина Е. Н.** Инновационный подход к моделированию многокомпонентных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии // Российский конгресс по катализу «Роскатализ»: Сборник тезисов докладов, Москва, 3–8 Октября 2011.– Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2011. – Т. 1. – С. 191.

2. Fetisova V.A., Shnidorova I.O., Belinskaya N.S., **Ivashkina E.N.** Using laws of thermodynamics for mathematical model of alkylation process development and inverse kinetic problem solving //CHEMREACTOR-19: XIX International Conference on Chemical Reactors, Vienna, Austria, 5–9 сентября 2010. - Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2010. – С. 260–261.

3. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., **Ивашкина Е.Н.**, Кравцов А.В. Прогнозный расчет основных показателей работы катализаторов в технологии дегидрирования высших парафинов методом математического моделирования //

Нефтегазопереработка – 2009: Международная научно-практическая конференция, г. Уфа, 27 мая 2009. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2009. – С. 287–289.

4. Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., **Ivashkina E.N.**, Yuriev E.M. Improving the process of higher paraffin dehydrogenation on the basis of nonstationary kinetic model // Abstracts XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18, Malta, September 29 – October 3, 2008. – Novosibirsk: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2008. – С. 325–326.

5. Кравцов А.В., Зуев В.А., Козлов И.А., Милишников А.В., **Ивашкина Е.Н.**, Юрьев Е.М. Новые технологические решения для увеличения производительности процесса получения моноолефинов на заводе «ЛАБ-ЛАБС» // Труды 8-го Петербургского Международного Форума ТЭК, г. Санкт-Петербург, 8–10 апреля 2008. – Санкт-Петербург: РЕСТЭК, 2008. – С. 248–251.

6. Кравцов А.В., **Михайлова Е.Н. (Ивашкина)**, Хадарцев А.Ч., Шатовкин А.А., Унгефукт В.К. Разработка аналитических решений для процесса дегидрирования высших парафинов при производстве линейного алкилбензола в ООО «КИНЕФ» // Топливо-энергетический комплекс России: Сборник материалов 6-го международного форума, г. Санкт-Петербург, 11–13 апреля 2006. – Санкт-Петербург, 2006. – С. 126–130.

7. Irena O. Dolganova, Igor M. Dolganov, Emilia D. Ivanchina, **Elena N. Ivashkina** Development of computer modeling system as a tool for improvement of linear alkylbenzene production // Petroleum & Coal, 53 (4) 244-250, 2011.

8. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., **Ивашкина Е.Н.** Математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии // // Катализ: от науки к промышленности: Сборник трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных. – Томск: Томский государственный университет, 2011 - С. 11–12.

9. **Ивашкина Е.Н.**, Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Киргина М.В., Фалеев С.А., А.В. Кравцов Интеллектуализация нефтеперерабатывающих процессов с использованием компьютерных моделирующих систем // Известия Томского политехнического университета. Управление, вычислительная техника и информатика. – 2011. – Т. 319. – № 5. – С.80–87.

10. **Ивашкина Е.Н.**, Долганов И.М., Романовский Р.В., Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д., Долганова И.О., Киргина М.В., Семакин С.В. Разработка и применение компьютерных тренажеров для повышения квалификации инженерно-технического персонала нефтеперерабатывающих производств // Известия Томского политехнического университета. Управление, вычислительная техника и информатика. – 2011. – Т. 319. – № 5. – С.87–92.

Подписано к печати 10.04.2012. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 2,56. Уч.-изд.л. 2,31.
Заказ 419-12. Тираж 120 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru