

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

На правах рукописи

ФЕТИСОВА ВЕРОНИКА АЛЕКСАНДРОВНА

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ
БЕНЗОЛА ВЫСШИМИ ОЛЕФИНАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА
МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель,
доктор технических наук, профессор

Иванчина Эмилия Дмитриевна

Томск – 2012

Содержание

Список сокращений	4
Введение.....	5
Глава 1. Анализ современного состояния процессов алкилирования	8
1.1 Производство ЛАБС как одна из важнейших технологий получения полуфабрикатов СМС	8
1.1.1 СМС на основе алкилсульфатов	8
1.1.2 СМС на основе алкилсульфонатов	9
1.1.3 СМС на основе алкилбензосульфонов	9
1.1.4 Производство и потребление ЛАБС в России и за рубежом	10
1.2 Обзор промышленных процессов алкилирования.....	12
1.2.1 Алкилирование изобутана бутеном.....	14
1.2.2 Алкилирование бензола этиленом.....	15
1.2.3 Алкилирование бензола пропиленом	16
1.2.4 Алкилирование бензола высшими олефинами	18
1.2.4.1 Алкилирование бензола высшими олефинами на цеолитных катализаторах.....	19
1.2.4.2 Алкилирование бензола высшими олефинами на нецеолитных катализаторах.....	22
1.2.4.3 Фтористоводородное алкилирование бензола высшими олефинами	24
1.3 Показатели качества продуктов процесса алкилирования.....	27
1.4 Основные технологические параметры и их влияние на процесс алкилирования	29
1.5 Обзор существующих математических моделей процессов алкилирования	31
1.5.1 Алкилирование бензола этиленом.....	31
1.5.2 Алкилирование бензола пропиленом	32
1.5.3 Алкилирование изобутана бутеном.....	32
1.5.4 Алкилирование бензола додеценом-1 в реакторе с суспендированным слоем катализатора.....	33
1.5.5 Алкилирование бензола додеценом-1 в реакторе со стационарным слоем катализатора.....	33
1.6 Постановка задачи исследования	34
Глава 2. Разработка математической модели реактора алкилирования.....	37
2.1 Анализ химических превращений в процессе алкилирования бензола высшими олефинами.....	37
2.2 Составление схемы превращений.....	43
2.2.1 Применение квантово-химических методов для расчета термодинамических характеристик веществ.....	44
2.2.2 Обоснование уровня формализации схемы превращений.....	49
2.3 Создание модели реактора алкилирования	51
2.3.1 Кинетическая модель реактора алкилирования	51
2.3.2 Создание гидродинамической модели реактора	52
2.4 Идентификация кинетических параметров модели реактора.....	59
2.4.1 Применение теории переходного состояния к оценке кинетических	

параметров модели	60
2.4.2 Описание алгоритма поиска кинетических параметров модели	63
2.4.3 Определение макрокинетической области протекания процесса	69
2.4.4 Проверка разработанной модели на адекватность.....	72
Глава 3. Программная реализация математической модели реактора алкилирования	76
3.1 Структура компьютерной моделирующей системы.....	77
3.2 Разработка компьютерной моделирующей системы: принципы и инструменты	80
3.2.1 Принципы программной реализации математической модели реактора алкилирования.....	80
3.2.2 Средства программной реализации математической модели реактора алкилирования.....	84
3.2.2.1 Средства обработки (процессоры).....	84
3.2.2.2 Компоненты блока моделирования	86
3.2.2.3 Трансляция уравнений химических реакций	87
3.3 Функциональные возможности моделирующей системы	87
Глава 4. Практические результаты и внедрение моделирующей системы.....	95
4.1 Исследование влияния режимов работы реактора алкилирования на эффективность процесса при различном составе сырья	95
4.2 Оптимизация режима работы системы «реактор-регенератор».....	103
4.3 Оценка экономической целесообразности внедрения моделирующей системы на предприятии	111
Выводы	114
Приложение А Использованные экспериментальные данные	116
Приложение Б Текст процедуры по идентификации кинетических параметров модели.....	120
Приложение В Проверка модели на адекватность	125
Приложение Г Акт о внедрении компьютерной моделирующей системы на предприятии	127
Приложение Д Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ	128
Приложение Е Методика расчета реактора алкилирования.....	129
Приложение Ж Результаты оптимизации режима эксплуатации реактора алкилирования	134
Литература	137

Список сокращений

В данной работе используются следующие сокращения:

ЛАБ — линейный алкилбензол;

ТА — тяжелый алкилат;

ТАР — кислоторастворимые масла;

СМС — синтетические моющие средства;

ЛАБС — линейные алкилбензосульфонаты;

ООО «КИНЕФ» — ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»;

КМС — компьютерная моделирующая система.

Введение

Современные технологии алкилирования представлены широким классом разнообразных промышленных процессов, которые, несмотря на все отличия, имеют принципиальную общность механизма. Среди проблем общих для всех процессов алкилирования (получение компонентов бензина, этилбензола, кумола, линейных алкилбензолов (ЛАБ)), можно отметить наличие сопутствующих побочных реакций, приводящих к снижению селективности процесса и ухудшению качества продукции, а также применение на большинстве действующих установок морально устаревших жидких кислотных катализаторов, что обуславливает быстрый износ оборудования вследствие коррозии, а также высокую опасность производства и необходимость строго придерживаться норм технологического регламента. При этом перевод существующих установок алкилирования на современные твердые катализаторы зачастую оказывается экономически нецелесообразным из-за больших затрат на реконструкцию производства. Поэтому в настоящее время перед нефтеперерабатывающими заводами остро стоит проблема повышения эффективности производства алкилата. Эту сложную многофакторную задачу можно решить с применением метода математического моделирования. Модель промышленного реактора позволяет с высокой точностью прогнозировать поведение исследуемой системы при изменении технологического режима или состава сырья, а также проводить необходимое количество исследований без вмешательства в работу установки.

Актуальность моделирования процесса алкилирования бензола высшими олефинами C_{10} — C_{14} заключается в том, что до настоящего времени не было предложено единого подхода к моделированию многокомпонентных промышленных процессов алкилирования. Существующие на сегодняшний день математические модели реакторов алкилирования обладают рядом характерных черт, которые не позволяют обеспечить решение задачи повышения эффективности действующей промышленной установки, а именно: большинство исследований посвящено процессам алкилирования на твердых катализаторах, в то время как большая часть существующих установок

продолжает работать на жидких кислотных катализаторах; модели описывают кинетические закономерности превращений углеводородов для определенного вида сырья, без учета возможности изменения состава сырья и протекания побочных реакций.

Цель работы заключается в повышении эффективности процесса алкилирования бензола высшими олефинами с использованием метода математического моделирования для прогнозирования работы установки и оптимизации технологического режима в условиях изменяющегося состава сырья.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что уровень детализации схемы превращений углеводородов C_{10} — C_{14} в процессе алкилирования определяется необходимостью учета повышенной реакционной способности α -олефинов и олефинов разветвленного строения по сравнению с β, γ, η -олефинами, а также учета различий качественных характеристик получаемых алкилбензолов: содержание 2-фенилалканов определяет растворимость моющих средств на основе алкилбензосульфонов, содержание линейных изомеров – их биологическую разлагаемость.
2. Установлены значения констант скоростей реакций, протекающих в промышленном реакторе алкилирования бензола высшими олефинами в присутствии фтористоводородного катализатора: для реакций образования алкилбензолов константы скоростей лежат в пределах $(2,54 - 6,33) \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, для побочных реакций: $(1,80 - 3,24) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, что обеспечивает адекватность кинетического описания химических превращений в реакторе алкилирования.
3. Установлено, что основными управляющими технологическими параметрами процесса алкилирования бензола олефинами C_{10} — C_{14} являются соотношение «бензол/олефины», температура входного потока, соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ», что позволяет повысить эффективность процесса алкилирования за счет оптимизации управления технологическим режимом в зависимости от концентрации олефинов и диолефинов в сырье.

Результаты работы представляют большую практическую ценность:

1. Разработана компьютерная моделирующая система, позволяющая проводить оценку и уточнение кинетических параметров модели реактора, выполнять мониторинг текущей работы установки алкилирования, проводить исследования по влиянию различных технологических параметров на эффективность процесса (в том числе, с целью обучения производственного персонала), осуществлять оптимизацию технологических режимов работы системы «реактор – регенератор» при различном составе сырья, определять необходимое время контакта при проектировании новых промышленных реакторов. Имеется акт о внедрении разработанной моделирующей системы на предприятии ООО «КИНЕФ».
2. Предложен критерий эффективности для процесса алкилирования бензола олефинами C_{10} — C_{14} , который включает значения выхода линейного алкилбензола и тяжелого алкилата (ТА) с учетом их стоимости, а также затраты тепловой энергии на подогрев и испарение обращающихся веществ.
3. Рекомендованы следующие интервалы технологических параметров проведения процесса алкилирования при различном составе сырья: соотношение «бензол/олефины» в диапазоне от 8,5 до 10 моль/моль при высоком содержании олефинов в сырье (соотношение «парафины/олефины»=7,5: 1 кг/кг и менее); соотношение «бензол/олефины» в диапазоне от 7,0 до 8,5 моль/моль при низком содержании олефинов в сырье (соотношение «парафины/олефины»=8,0: 1 кг/кг и более); температура потока на входе в реактор в диапазоне от 50 до 53 °С и соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ» в диапазоне от 0,75 до 0,9 кг/кг при высоком содержании диолефинов в сырье (соотношение «олефины/диолефины»=90: 1 кг/кг и менее); температура потока на входе в реактор в диапазоне от 53 до 56 °С и соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ» в диапазоне от 0,5 до 0,75 кг/кг при низком содержании диолефинов в сырье (соотношение «олефины/диолефины»=100: 1 кг/кг и более).
4. Установлено, что с применением разработанной моделирующей системы выход целевого продукта ЛАБ в среднем может быть увеличен на 2,1 % при сохранении товарного качества продукции и при условии допустимой нагрузки на колонну-регенератор (не более 8,0 м³/ч), что соответствует увеличению доходов от установки алкилирования в среднем на 27 млн. руб. в год.

Глава 1. Анализ современного состояния процессов алкилирования

1.1 Производство ЛАБС как одна из важнейших технологий получения полуфабрикатов СМС

Начиная с середины прошлого века всё более широкое применение стали находить синтетические моющие средства, получаемые из сравнительно дешевого и доступного нефтехимического сырья и во многих случаях обладающие лучшим моющими характеристиками, чем природное мыло. СМС традиционно подразделяют на анионоактивные, катионоактивные, амфотерные и неионогенные [1].

Согласно проведенным маркетинговым исследованиям [2], на долю анионных ПАВ приходится 43 % от всего объема потребления СМС в мире (рисунок 1).

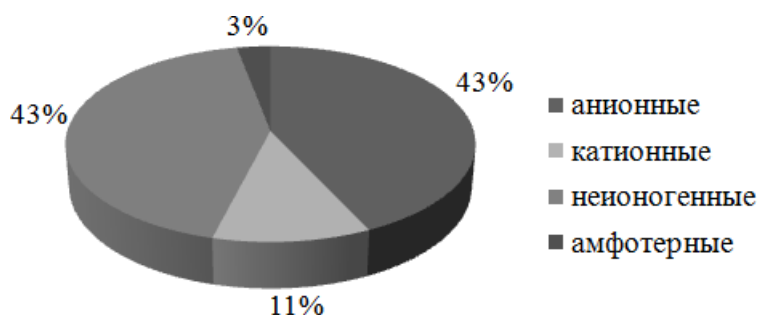


Рисунок 1 - Процентное соотношение потребления различных классов СМС

Наибольшую практическую значимость имеют соединения, содержащие насыщенную углеводородную цепь из 10 - 15 атомов углерода, связанную с сульфатной или сульфонатной группой. Эти соединения применяются в основном для получения бытовых стиральных порошков и средств для мытья посуды. Различают следующие основные типы анионных ПАВ: алкилсульфаты, алкилсульфонаты и алкилбензолсульфонаты.

1.1.1 СМС на основе алкилсульфатов

Моющие вещества типа алкилсульфатов в настоящее время составляют до 25 - 30 % общего производства СМС в мире [2]. Их можно разделить на две группы: первичные алкилсульфаты, получаемые из первичных спиртов $C_{12} - C_{18}$;

вторичные алкилсульфаты, получаемые из олефинов $C_{12} - C_{18}$.

Моющие характеристики алкилсульфатов зависят от строения и длины углеродной цепи, а также от положения сульфэфирной группы. Они снижаются при разветвлении углеродной цепи, поэтому для синтеза алкилсульфатов преимущественно используются спирты и олефины с прямой углеродной цепью. Максимальной моющей способностью характеризуются алкилсульфаты с концевым положением сульфэфирной группы [1]. Таким образом, для синтеза СМС типа алкилсульфатов наиболее пригодны первичные спирты и α -олефины $C_{12} - C_{18}$ с прямой углеродной цепью.

1.1.2 СМС на основе алкилсульфонатов

ПАВ на основе алкилсульфонатов получают из линейных алканов по реакции с диоксидом серы и кислородом. Эта реакция, называемая реакцией сульфоокисления, протекает по радикально-цепному механизму и инициируется ультрафиолетом или γ -излучением.

В результате сульфоокисления получается смесь вторичных алкилсульфокислот; для подавления образования дисульфокислот, которые слишком полярны и, поэтому обладают низкими поверхностно-активными свойствами, процесс проводят с использованием избытка алканов. Последний отделяют от алкилсульфокислот в сепараторе и возвращают на стадию сульфирования. Если в исходных парафинах присутствуют примеси олефинов или разветвлённых алканов, то они ингибируют реакцию сульфоокисления.

Вторичные алкилсульфонаты легко подвергаются биохимическому разложению, хорошо зарекомендовали себя как моющие вещества и применяются в различных областях [1].

1.1.3 СМС на основе алкилбензосульфонов

Первыми из синтетических анионных ПАВ, производимых в промышленном масштабе, стали соединения на основе алкилбензолов, получаемых путём тетрамеризации пропилена и присоединения образующейся смеси додеценов с разветвленной боковой цепью к бензолу [3]. Стиральные порошки на основе

додецилбензолсульфоната и триполифосфата натрия, получили широкое распространение к концу 50-х годов двадцатого века в большинстве промышленно развитых стран. Однако впоследствии стало очевидным, что моющие вещества на основе тетрамеров пропиленов имеют очень серьезный недостаток - они довольно медленно подвергаются биохимическому разложению в естественных условиях. Это означает, что значительная часть ПАВ, попавших в систему канализации, проходит без изменения через водоочистные сооружения и поступает в реки и озера, вызывая появление пены на поверхности водоёмов. Образующаяся пена затрудняет процесс водоочистки и мешает поступлению кислорода из атмосферы в природные водоёмы [4].

Для исключения данного явления стали применяться бензосульфونات натрия с прямой алкильной цепью, которые имеют лучшую биологическую разлагаемость. В начале 60-х годов прошлого века было разработано и реализовано в промышленности несколько методов получения линейных алкилбензолов. Линейные алкилбензосульфونات имеют достаточно низкую стоимость, обладают хорошими моющими свойствами и, поэтому, наряду с алкилсульфатами, получаемыми из спиртов, считаются наиболее популярными из существующих на сегодняшний день анионных ПАВ [2].

Линейные боковые цепи в этих алкилбензосульфонатах получают из жидких n-парафинов фракции C₁₀-C₁₅ и из твёрдых n-парафинов фракции C₁₆-C₃₅. Жидкие n-парафины выделяют из керосиновых дистиллятов нефти путем селективной асорбции на молекулярных ситах (процесс Molex) или карбамидной депарафинизации. Оба метода дают парафины с прямой цепью, имеющие степень чистоты свыше 90 %. Полученные парафины переводят в монохлорпроизводные или в олефины, которыми в дальнейшем алкилируют бензол. При крекинге твёрдых парафинов получают олефины, имеющие различную длину цепи, из которых путем разгонки выделяют фракцию C₁₀ - C₁₅.

1.1.4 Производство и потребление ЛАБС в России и за рубежом

Согласно прогнозам [2], рост спроса на ЛАБС в мире составляет 2 - 3 % в год, в странах азиатско-тихоокеанского региона – 4 - 5 %, в России – около 6 %.

По последним данным, общий объем потребления СМС в мире составляет около 13 миллионов тонн в год, причем к 2015 году объем продаж достигнет значения 17,9 миллиардов долларов США [5]. Согласно другим оценкам [6], на долю потребления ЛАБС в настоящее время приходится около 3,5 миллионов тонн в год.

На сегодняшний день более 30 крупных компаний выпускают ЛАБ, их заводы расположены по всему миру. Крупнейшими производителями являются Sasol, Petresa, Deten Quimica S.A., Huntsman, Isu Chemical Co., Ltd. и PT Unggul Indah Cahaya Tbk. Из 40 существующих заводов по производству ЛАБ и ЛАБС в мире, на долю России приходится пока только один - входящий в структуру ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» (ООО «КИНЕФ»), дочернего предприятия ОАО «Сургутнефтегаз» [7]. Проектная мощность завода ЛАБ-ЛАБС ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» - 50 тыс. тонн ЛАБ в год. Сегодня завод работает с превышением проектной мощности, производя ежегодно 53 – 58,5 тыс. тонн ЛАБ. В течение ближайших 5 - 6 лет компания ООО «КИНЕФ» собирается увеличить производство. Для этого на предприятии проводится ряд мероприятий, в числе которых переход на сырье с большим содержанием целевой фракции, поэтапная реконструкция, замена оборудования и переход на больший период межремонтного пробега. В планы компании в ближайшие несколько лет входит масштабная реконструкция комплекса ЛАБ/ЛАБС [7].

Компания ОАО «Нижнекамскнефтехим» также вела разработку технико-экономического обоснования создания производства сырья для синтетических моющих средств мощностью 40 - 45 тысяч тонн в год. Возможность создания производства ЛАБС на предприятии рассматривали еще в 1999 году, в качестве партнера в реализации проекта выступала итальянская фирма «Ballestra». Однако проект не был реализован. В настоящее время компания выпускает неионогенные поверхностно-активные вещества оксиэтилированные моноалкилфенолы на основе тримеров пропилена [8]. Таким образом, завод ЛАБ-ЛАБС, входящий в структуру ООО «КИНЕФ», по-прежнему остается единственным заводом по получению линейных алкилбензолов в России.

Промышленные процессы алкилирования достаточно распространены в

России и зарубежом, кроме получения линейных алкилбензолов, они включают в себя широкий круг процессов, отличающихся как по назначению, так и по аппаратурному оформлению, применяемым катализаторам.

1.2 Обзор промышленных процессов алкилирования

Промышленные процессы алкилирования по типу реагирующих веществ можно классифицировать следующим образом [9]:

- алкилирование алканов алкенами;
- алкилирование ароматических углеводородов:
 - а) алкилирование бензола этиленом;
 - б) алкилирование бензола пропиленом;
 - в) алкилирование бензола высшими олефинами.

В таблице 1 приведены в сравнении основные характеристики указанных процессов [10].

Таблица 1 – Сравнительная характеристика промышленных процессов алкилирования

Тип процесса	Алкилирование алканов алкенами	Алкилирование ароматических углеводородов		
		алкилирование бензола этиленом	алкилирование бензола пропиленом	алкилирование бензола высшими олефинами
Назначение процесса	получение высокооктановых компонентов бензинов	получение этилбензола и диэтилбензола для производства стирола и дивинилбензолов	получение кумола для производства фенола и ацетона	получение алкилированных бензолов для последующего сульфирования и получения моющих средств
Сырье процесса	бутан-бутиленовая фракция (ББФ) [11], [12], [13] смесь ББФ с пропан-пропиленовой фракцией (ППФ) [14], [15]	этилен, бензол	пропан-пропиленовая фракция, бензол	парафины C ₁₀ -C ₁₄ , бензол
Применяемые катализаторы	серная кислота [16], [17], [18], фтороводород [19], [20], [21], цеолитные катализаторы [22], [23], [24]	комплексы типа AlCl ₃ ×HCl, BF ₃ ×HF [25], цеолиты [26], [27], [28]		фтороводород [29], AlCl ₃ , катионообменные смолы [10], цеолитные катализаторы [30], [31], [32], суперкислотные катализаторы [33], [34], [35], [36].
Примеры предприятий-производителей и разработчиков технологии	«Stratco, Inc.» «ExxonMobil & Engineering Co», «UOP», «Fuels Technology Division», «Phillips Petroleum Co.»	«Monsanto Co», «Lummus Crest, Inc.», «Lummus Crest Inc.», «Unical-UOP», «The Badger Co., Inc.», «ABB Lummus Global», «Chemical Research and Licensing»	«Kellog», «Monsanto», «UOP», «CDTECH», «Chemical Research and Licensing»	«UOP», CEPESA, «Sasol» и «Wibarco» (BASF), «Quimica Venoco», «Shell», «Karbochem»

1.2.1 Алкилирование изобутана бутеном

Назначение процесса – получение бензиновых фракций, обладающих высокой стабильностью и детонационной стойкостью, с использованием реакции взаимодействия изобутана с олефинами в присутствии катализатора. Основные виды сырья – изобутан и бутан-бутиленовая фракция, используются также пропан-пропиленовая и пентан-амиленовая фракции. Продукция: легкий алкилат (используется как компонент авиационного и автомобильного бензинов); тяжелый алкилат (служит компонентом дизельного топлива); сжиженные газы (состоят в основном из предельных углеводородов нормального строения, используются как бытовой сжиженный газ). В качестве катализаторов наряду с серной применяется фтористоводородная кислота и твердые катализаторы [37].

Установка сернокислого алкилирования [38] предназначена для алкилирования изобутана бутиленами в присутствии серной кислоты. Сырьем процесса служит бутан-бутиленовая фракция с газодифракционирующей установки, в которой массовое соотношение изобутана к бутиленам составляет не менее 1,1: 1. Сырьем может быть также смесь пропилена, бутиленов и амиленов с изобутаном.

В настоящее время за рубежом распространен процесс фтористоводородного алкилирования [39] – производство высококачественного автомобильного алкилата взаимодействием пропилена, бутиленов и амиленов с изобутаном. Имеется 85 действующих, строящихся и проектируемых установок мощностью по продукту от 95 до 3340 м³/сут. Процесс осуществляется при температуре 32 °С и давлении 0,7 – 0,8 МПа; давление должно быть таким, чтобы сохранить углеводороды и катализатор в жидкой фазе.

Важнейшим достижением последних лет в получении алкилбензинов является процесс алкилирования на твердом катализаторе, получивший фирменное название "Алкилен" [40]. Эксплуатационные затраты на производство алкилата на установке «Алкилен» ниже, чем на установке сернокислотного алкилирования. Однако, если для подготовки сырья установок

сернокислотного и фтористоводородного алкилирования достаточно блока неглубокого селективного гидрирования (для удаления диенов и серы), то в дополнение к процессу селективного гидрирования для установки "Алкилен" необходим блок удаления кислородсодержащих (ацетона, МТБЭ и др.) и азотсодержащих (ацетонитрила и др.) соединений.

1.2.2 Алкилирование бензола этиленом

Этилбензол является важным нефтехимическим продуктом, основной объем которого используется для производства стирола. В промышленности алкилирование бензола этиленом осуществляется различными методами [10]:

- высокотемпературным алкилированием в жидкой фазе (процесс «Monsanto Co» и «Lummus Crest, Inc.»);
- низкотемпературным алкилированием в жидкой фазе (процесс «Lummus Crest Inc.» и «Unical-UOP»);
- парофазным алкилированием в реакторе с цеолитным катализатором («The Badger Co. Inc.»);
- реакционно-ректификационным процессом в присутствии цеолитного катализатора (процесс «CDTECH» совместного предприятия «ABB Lummus Global» и «Chemical Research and Licensing»).

Алкилирование бензола этиленом в присутствии хлорида алюминия осуществляют в технологическом процессе фирмы «Monsanto Co» и «Lummus Crest, Inc.», а также в России. В технологическом процессе фирм «Monsanto Co» и «Lummus Crest, Inc.» алкилирование осуществляется газами, содержащими от 15 до 100 % этилена в жидкой фазе, в присутствии непрерывно вводимого $AlCl_3$ [9].

Алкилирование бензола в процессе «Lummu Liest inc.-Vnical-UOP» осуществляется в жидкой фазе на стационарном слое цеолитного катализатора. Продолжительность работы катализатора до регенерации составляет 1 - 2 года. Выход этилбензола достигает 99,5 % при чистоте 99,9 %. По сравнению с процессом алкилирования на $AlCl_3$ при таком алкилировании нет вредных отходов, а оборудование изготавливается из углеродистой стали. Лицензировано

13 таких установок [41].

В жидкофазном процессе «Mobil/Badger EB Max», лицензируемом «Raytheon Engineers and Constructor, Inc.», используется катализатор фирмы «Mobil» на основе цеолита MCM-22 [42]. Парофазный процесс алкилирования (и трансалкилирования в одном реакторе) на цеолите ZSM-5 фирмы «Mobil» осуществляется в процессе фирмы «Badger Co., Inc». Преимуществом данной технологии является возможность применения газов с концентрацией этилена до 10 %. Выходы продуктов в процессе практически совпадают со стехиометрическими. Тепло, затраченное на процесс и выделившееся при реакции, почти полностью используется для выработки пара.

Совмещенный реакционно-ректификационный процесс «ABB Lummus Global» предусматривает совмещение реактора алкилирования на цеолите, размещенном в специальных пакетах в верхнем аппарате, с колонной отгонки бензола в нижней части [43].

Основными производителями этилбензола в России являются ОАО «Нижекамскнефтехим», ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» и ОАО «Стирол» [44].

1.2.3 Алкилирование бензола пропиленом

В России кумол получают жидкофазным алкилированием бензола пропиленом в присутствии каталитического комплекса ($AlCl_3 + HCl$ + алкилароматические углеводороды). Использование $AlCl_3 + HCl$ лежит также в основе технологий фирм «Kellogg» и «Monsanto». Принципиальная технологическая схема процесса аналогична получению этилбензола. Процесс осуществляют при 100 - 130 °С. Конверсия бензола при этом составляет 99 % [10].

Имеются данные о разработке в России технологических процессов получения кумола с применением фосфорсодержащих катализаторов, а также катализатора на основе модифицированного β -цеолита [45], [46].

За рубежом большая часть кумола до недавнего времени производилась на нанесенной фосфорной кислоте по технологии фирмы «UOP» [47]. Недостатками технологии являются необходимость отдельного блока трансалкилирования,

регулирования количества подаваемой на катализатор воды и очистки кумола глинами.

Цеолит MCM-22 используется в процессе «Mobil/ Badger». Процессы алкилирования и трансалкилирования осуществляются в разных реакторах. Преимуществом процесса, по сравнению с процессами, где используются катализаторы на основе фосфорной кислоты или хлорида алюминия является экологическая безвредность, а также большая чистота кумола — до 97 % [10].

В процессе «Q-Max» фирмы «UOP» цеолитный катализатор используется в двух последовательно расположенных двухслойных реакторах алкилирования. Пропилен соответственно подается четырьмя потоками, в которых он полностью расходуется на реакцию алкилирования бензола. Межрегенерационный пробег катализатора составляет 2 года. Трансалкилирование полиалкилбензолов осуществляется в отдельном реакторе. Выход кумола составляет более 99,6 % при чистоте продукта 99,97 %. Удельные энергозатраты в этом процессе несколько выше, чем в процессе «Mobil/ Badger» [48].

Реакционно-ректификационный процесс производства кумола фирмы «CDTECH» обеспечивает в колонном аппарате с цеолитным катализатором каталитическую дистилляцию, при которой одновременно протекают изотермическое алкилирование бензола пропиленом при низкой температуре и вывод продуктов из реакционной зоны. Это снижает образование побочных продуктов, повышает выход и чистоту кумола, а также позволяет снизить температуру и давление процесса. В колонне каталитической дистилляции концентрация пропилена в жидкой фазе поддерживается очень низкой, что сводит к минимуму побочную реакцию олигомеризации пропилена - основную причину дезактивации катализатора. Пробег катализатора составляет 2 - 3 года. Образующиеся полиалкилбензолы после фракционирования продукта реакции вместе с потоком бензола направляются в реактор переалкилирования на цеолитном катализаторе. Выход кумола в процессе превышает 99,8 %, степень чистоты продукта не менее 99,95 % достигается без обработки глинами. Расход сырья и энергоресурсов в данном процессе несколько ниже, чем в других процессах [10].

1.2.4 Алкилирование бензола высшими олефинами

Основными промышленными способами получения ЛАБ в мире на сегодняшний день считаются следующие [2]:

- дегидрирование фракции $C_9 - C_{14}$ нормальных парафинов с последующим алкилированием бензола полученными олефинами и использованием фтороводородной кислоты в качестве катализатора на стадии алкилирования (технология фирмы UOP);

- дегидрирование фракции $C_9 - C_{14}$ нормальных парафинов с последующим алкилированием бензола полученными олефинами при использовании реактора алкилирования со стационарным слоем твердого кислотного катализатора (технология фирм UOP (процесс Detal) и CEP SA);

- хлорирование фракции нормальных парафинов $C_9 - C_{14}$ с последующим алкилированием бензола полученными хлорпарафинами в присутствии хлорида алюминия (технология Sasol и Wibarco (BASF), 3 завода в мире);

- алкилирование бензола покупными н-олефинами $C_9 - C_{14}$ в присутствии фтороводородной кислоты в качестве катализатора (технология используется на заводах, ранее производивших разветвленные алкилбензолы на основе тетрамеров пропилена, 3 завода в мире: Quimica Venoso в Венесуэле, Shell и Karbochem в ЮАР).

Около 74 - 80 % производимых в мире ЛАБ производится по технологии фирмы UOP в процессе Rasol-Define - дегидрированием фракции н-парафинов $C_{10} - C_{13}$ и фтористоводородным алкилированием бензола дегидрогенизатором, содержащим олефины с внутренними двойными связями. Еще около 11 % мирового объема производства ЛАБ получают алкилированием бензола дегидрогенизатором н-парафинов в процессе Detal на гетерогенном катализаторе [49].

Процессы алкилирования бензола в присутствии $AlCl_3$ (10 % производства ЛАБ) или жидкого HF в настоящее время морально устаревают. В составе комплексов производства ЛАБ уже работают три установки алкилирования по технологии Detal фирмы UOP, где используется твердый некоррозионный

катализатор DA-112.

В п. 1.2.4.1, 1.2.4.2 приведен обзор существующих на сегодня разработок в области применения цеолитных и нецеолитных катализаторов для процессов алкилирования.

1.2.4.1 Алкилирование бензола высшими олефинами на цеолитных катализаторах

В качестве твердых катализаторов алкилирования бензола на сегодняшний день в промышленности активно используют катализатор DA-112 (UOP), в основе которого лежит силикат алюминия и магния.

В то же время, в патенте фирмы «Amoco Corp.» для алкилирования аренов олефинами $C_2 - C_{20}$ при температуре $120 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ в качестве катализаторов рекомендуются цеолиты X, Y, L, β и Ω . с использованием Al_2O_3 в качестве связующего. Цеолитсодержащие катализаторы для алкилирования бензола этиленом, пропиленом и высшими линейными олефинами предлагает также фирма «Sud-Chemie» [10].

В патентах [30], [31], [32] в качестве катализаторов алкилирования бензола продуктами дегидрирования парафинов $C_{10} - C_{14}$ использовались силикато-алюмогидраты со структурой цеолита или глины, в частности каолинит, смектит, а также относительно широкопористые цеолиты типа X, Y, морденит, модифицированные ионами Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu и обработанные различными кислотами. Согласно [30], такие катализаторы могут обеспечивать конверсию олефинов более 90 % при селективности 80 - 85 % (по линейным алкилбензолам).

На цеолите Y, модифицированном редкоземельными элементами, при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$ и скорости подачи сырья $0,25\text{ ч}^{-1}$ при алкилировании бензола фракцией олефинов $C_{10} - C_{18}$ в мольном отношении до 100: 1 достигался выход моноалкилбензола 86 - 92 % от теоретического. Наряду с более предпочтительными по биоразлагаемости 2-фенилалканами образовывались также и другие изомеры [50]. Так, на промотированном лантанидами цеолите типа Y алкилирование бензола при $180\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 МПа позволяло получать до 94 %

ундецилбензола [51]: на высококремнеземных цеолитах типа пентасила с увеличением мольного соотношения Si/Al от 17,8 до 38,5 при 220 °С конверсия бензола при алкилировании додеценом увеличивалась с 31 до 69 %. Степень превращения 67 % достигалась и на широкопористом мордените с меньшим соотношением Si/Al (6,5) [52].

В патенте фирмы Huntsman Petrochemical Corporation [53] для получения катализатора алкилирования бензола высшими олефинами использовали морденит с силикатным модулем 17, кислотность которого усиливали введением до 4 % фтора. Алкилирование бензола дегидрогенизатором парафинов C₁₀ - C₁₄ осуществляли при 75 - 200 °С и относительно низких объемных скоростях (0,2 – 0,4 ч⁻¹).

В ходе выполнения отечественных научно-исследовательских работ [54] были синтезированы формованные гетерогенные катализаторы, приготовленные на основе цеолитов типа Y, морденит, ЦВМ, а также сульфатированных оксидов алюминия и циркония. Известно, что катализаторы на основе цеолитов Y активны в реакциях алкилирования бензола олефинами, но уступают по кислотной силе цеолитам с более высоким силикатным модулем, в частности, H-морденитам. Тем не менее, высококислотные, но узкопористые цеолиты типа морденит и ЦВМ не показали удовлетворительной активности и селективности в алкилировании бензола додеценом. Исследования [49] показывают, что при использовании ЦВМ наблюдается незначительная конверсия 1-октена в продукты олигомеризации и алкилирования бензола низшими олефинами, образующимися в результате крекинга. На модельном сырье, содержащем 6,5 мас. % додеценов, 35,4 мас. % бензола и 57,4 мас. % n-додекана, при подаче с объемной скоростью 2 ч⁻¹ конверсия суммы олефинов (по измерениям йодных чисел) при 225 °С достигала 80 %. Однако выход додецилбензолов был весьма низким (менее 1 %). что не позволило считать высококислотный и узкопористый цеолит типа ЦВМ приемлемой основой для разработки катализаторов получения ЛАБ. По данным [49], цеолитсодержащий образец катализатора Ф-2364М на основе морденита с силикатным модулем 13 в аммонийной форме после прокаливания

при 500 - 550 °С обеспечивал при 175 - 225 С пониженную (20 - 25 %) конверсию додеценов в сырьевой смеси при весьма низком содержании фенилдодеканов.

Образцы катализатора широкопористого цеолита Y(AB-1) имели довольно высокую активность в алкилировании бензола 1-додеценом при температуре 150 С, а также удовлетворительную стабильность (Ф-2424) при использовании в качестве алкилирующего агента очищенного дегидрогенизата н-додекана [49]. Широкопористый цеолит типа Y с меньшим силикатным модулем, соответственно, менее кислотный и не обладающий способностью конвертировать н-бутан при температурах ниже 300 °С, тем не менее показал большую активность в алкилировании бензола дегидрогенизатом додекана. Были испытаны несколько образцов катализаторов на основе цеолита Y в различных условиях. Образец цеолита NH₄-Y (НЦ-765) с силикатным модулем 5,5, после прокаливания при 500 °С образующий водородную (кислотную) форму H-Y, оказался более активным в алкилировании смеси дегидрогенизата додекана и бензола, чем образец CaY. При испытании в реакции алкилировании бензола прессованный порошок цеолита H-Y обеспечивал лучшую конверсию, но для большей прочности порошок катализатора был подвергнут экструдированию с моногидратом окиси алюминия (бемитом) [49]. Такой катализатор (АО-1), содержащий 75 % цеолита H-Y, под давлением 2,0 МПа и при подаче сырья 1,0 ч⁻¹ обеспечивал конверсию додеценов на уровне 75 % при температуре 150 °С. При подаче смеси бензола и дегидрогенизата н-додекана с меньшей объемной скоростью (0,5 ч⁻¹) происходила практически полная конверсия олефинов уже при 100 °С, однако, для предотвращения постепенного снижения конверсии через 8 ч испытания температуру поднимали до 150 °С. Снижение конверсии додеценов при этой температуре наблюдалось через 20 ч испытания катализатора на сырье. Дальнейшее увеличение температуры до 200 °С не позволяло компенсировать уменьшение конверсии додеценов. Выход додецилбензолов в расчете на конвертированные додоцены составлял 85 % от теоретического. Изомерный состав додецилбензолов в течение нескольких часов не претерпевал существенных изменений и был подобен распределению

изомеров ЛАБ, которое наблюдается в процессе фтористоводородного алкилирования дегидрогензата н-парафинов C_{10} - C_{13} [55], [56], [57]. При этом в получаемом концентрате ЛАБ содержание суммы 2-фенилалканов составляет 15 - 18 %, а сумма н-алкилбензолов – 93 % [49].

1.2.4.2 Алкилирование бензола высшими олефинами на цеолитных катализаторах

Цеолитные катализаторы обладают относительно высокой кислотностью и активностью, однако из-за их микропористой структуры и, соответственно, диффузионных затруднений при осуществлении как алкилирования, так и десорбции тяжелых побочных продуктов в процессе регенерации растворителями, разработка более эффективных систем и процессов получения ЛАБ на основе цеолитов представляет определенные проблемы. Известно, что суперкислотные системы на основе растворов пентафторидов металлов V группы во фтористом водороде могут обладать кислотностью, оцениваемой значением функции кислотности Гаммета от минус 13 до минус 20 [10]. Таким образом, кислотная сила таких систем может быть во много раз больше кислотности концентрированной серной кислоты или безводного фтористого водорода (функция кислотности Гаммета = минус 10).

В последние 10 - 15 лет опубликованы сведения о создании суперкислотных гетерогенных каталитических систем, кислотность которых превышает таковую для цеолитных катализаторов [33], [34], [35], [36]. К ним относят, в частности, гетерополикислоты типа $H_3PW_{12}O_{40}$ или цезиевую соль такой кислоты, которые, по данным [36] способны изомеризовать бутан в отсутствие следов алкенов. Низкотемпературная изомеризация н-бутана используется для оценки силы кислотных центров твердых суперкислот в качестве теста на их активность и в других реакциях.

Существует ряд исследований, касающихся применения гетерополикислот в качестве твердого катализатора в процессах алкилирования. Предполагается, что данный тип катализатора в отличие от H-ZSM-5, H-ZSM-12, HY обеспечивает высокую степень конверсии, селективность при меньшем

соотношении «бензол/олефины». Основу подобных катализаторов составляет силикагель, фосфорновольфрамовая кислота (HPW) или ее производные [58], [59], [60]. Однако данные о промышленном применении таких катализаторов практически отсутствуют.

Публикации о синтезах суперкислотных каталитических систем на основе оксида циркония более многочисленны. Наиболее исследована активность катализаторов, промотированных анионами оксидов циркония [33], в частности, катализаторов на основе сульфатированного оксида циркония, и изомеризации легких алканов, например, н-бутана [36], пентана и более тяжелых углеводородов [61]. Высокой активностью в изомеризации алканов обладают и катализаторы на основе вольфрамсодержащего оксида циркония [62]. Имеются публикации об активности сульфатированных оксидов циркония в алкилировании изобутана олефинами. Имеется также сообщение о высокой активности катализатора на основе мезопористого оксида циркония при алкилировании бензола 1-додеценом в 2-фенилдодекан.

Таким образом, образцы катализаторов на основе сульфатированного оксида алюминия оказались более активными в алкилировании бензола, чем образец катализатора на основе цеолита H-U, а в конверсии бутана - активнее морденитсодержащего катализатора Ф-16 на основе морденита с силикатным модулем, увеличенным с 13 до 21. Сульфатированные алюмоциркониевые катализаторы показали весьма высокую активность в алкилировании бензола 1-додеценом даже при 80°C. При этом во всех случаях наблюдалась высокая селективность образования моноалкилбензолов [49]. Содержание 2-фенилдодекана в сумме ЛАБ при проведении реакции алкилирования бензола 1-додеценом при более низких температурах превышало 30 %, что, вероятно, обусловлено меньшей степенью изомеризации двойной связи в образующихся фенилдодеканах.

Широкие возможности для варьирования кислотных свойств и пористых характеристик суперкислотных каталитических систем на основе оксидов металлов, высококремнеземных цеолитов, подобных им мезопористых материалов, оксида циркония, промотированного сульфат-ионами, позволяют

считать разработку новых активных и селективных катализаторов данного типа перспективным направлением для создания соответствующих процессов получения линейных алкилбензолов.

Однако в связи со значительными затратами по переводу действующих установок HF-алкилирования на другой тип катализатора установки фтористоводородного алкилирования продолжают эксплуатироваться, а твердые катализаторы в настоящее время применяют в основном при проектировании новых объектов.

1.2.4.3 Фтористоводородное алкилирование бензола высшими олефинами

Сырьем установки HF-алкилирования ООО «КИНЕФ» является бензол и очищенная от примеси диенов фракция дегидрогенизата.

Основные конструктивные и технологические характеристики реактора алкилирования приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные конструктивные и технологические характеристики реактора алкилирования

Параметр	Единицы измерения	Значение
1 Высота	м	15
2 Диаметр	м	2,6
3 Объем реактора	м ³	80,2
6 Направление ввода сырья		аксиальное, снизу вверх
7 Тип катализатора		фтороводород
8 Объемный расход углеводородного сырья в реактор	м ³ /ч	70 - 128
9 Объемный расход бензола в реактор	м ³ /ч	17 - 22
10 Объемный расход катализатора в реактор	м ³ /ч	105 - 192
11 Температура в реакторе	°С	50 - 60
12 Давление в реакторе (изб.)	МПа	0,4 – 0,6

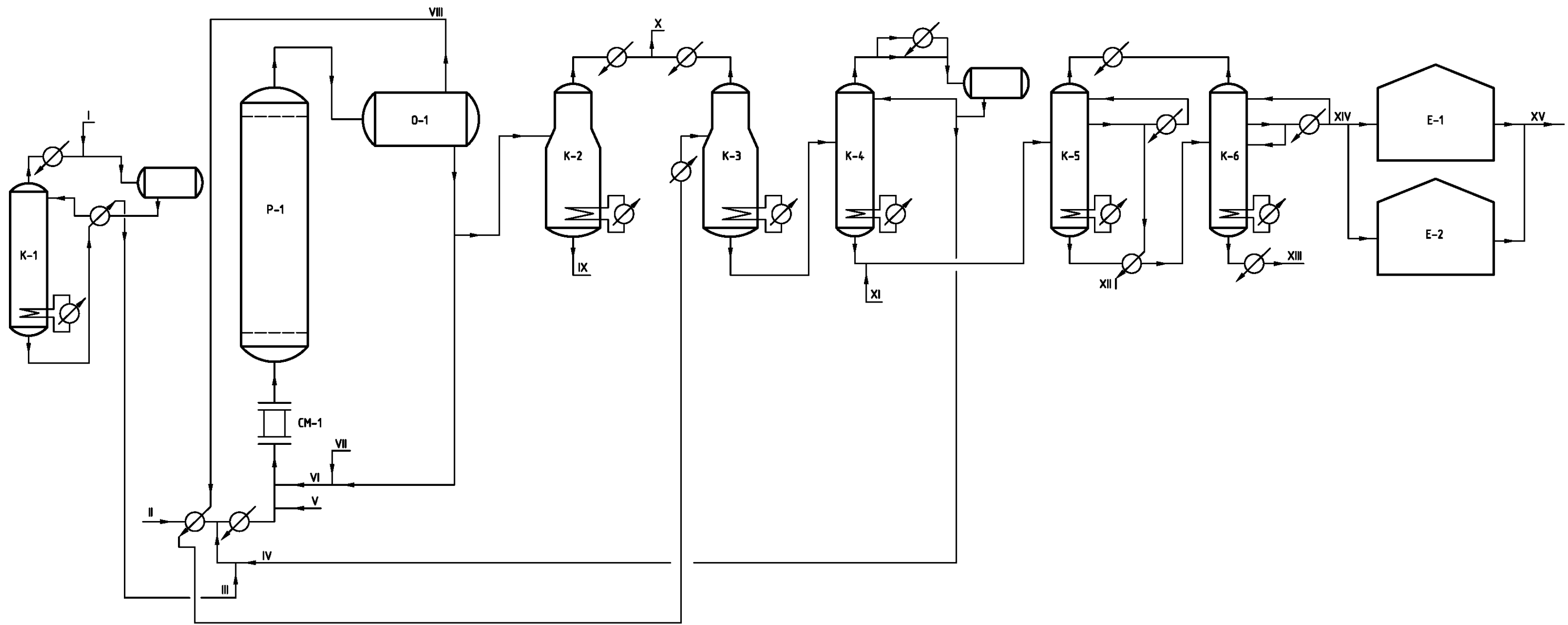
Принципиальная технологическая схема установки фтористоводородного алкилирования [55] приведена на рисунке 2.

После отделения в отстойнике катализаторной фазы углеводороды направляются в колонну для отпарки остатков кислоты. Кубовый продукт

очищается от фторидов оксидом алюминия и направляется на ректификацию для отделения бензола. Далее ректификацией выделяются рециркулируемые на дегидрирование парафины, целевая фракция ЛАБ и тяжелый алкилат.

Кислотная фаза после отстойника направляется на циркуляцию в реактор, а часть ее - в колонну регенерации для удаления примеси непредельных полимерных продуктов (так называемых «tar») с последующей их нейтрализацией от кислоты.

Побочный продукт установки алкилирования – тяжелый алкилат далее отправляется на склад. Основным продуктом, получаемым на выходе блока, является ЛАБ, который в дальнейшем отправляется в блок сульфирования с целью получения алкилбензосульфонов.



I – бензол из парка; II – смесь парафинов, олефинов и диолефинов с установки гидрирования; III – осушенный бензол; IV – рециркулирующий бензол; V – кислый бензол; VI – рециркулирующий фтороводород; VII – фтороводород с регенерации; VIII – углеводороды из отстойника; IX – ТАР на нейтрализацию; X – фтороводород на рецикл; XI – некондиция; XII – рециркулирующие парафины на установку дегидрирования; XIII – тяжелый алкилат на склад; XIV – ЛАБ в парк; XV – ЛАБ на установку сульфирования

Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема установки алкилирования

К продуктам процесса алкилирования предъявляют требования по ряду показателей качества, описание которых приведено в п. 1.3.

1.3 Показатели качества продуктов процесса алкилирования

К основным показателям качества ЛАБ и ТА относят те характеристики, которые так или иначе связаны с показателями качества получаемых из них синтетических моющих средств. К ним относят:

1) Содержание изомеров ЛАБ с линейным строением боковой цепи в общем количестве ЛАБ.

Биологическая разлагаемость является одной из важнейших характеристик синтетических моющих средств. Известно, что в 50-е, 60-е годы прошлого века источником загрязнения стали СМС на основе разветвленных алкилбензолов (так называемые “hard detergents”), которые обладали отличными моющими характеристиками, но не подвергались разложению бактериями в естественных условиях [3]. В настоящее время приняты нормативные документы, разрешающие производство и применение ПАВ, биоразлагаемость которых составляет не менее 90 % [63]. Именно поэтому для ЛАБ марки А, производимого ООО «КИНЕФ», нормированным является содержание линейного изомера не ниже 95 %, для ЛАБ марки Б – не ниже 92 % [64].

2) Содержание 2-фенилалканов в ЛАБ.

Доля 2-фенилалканов среди других получаемых изомеров, согласно рекомендациям фирмы УОР должна быть в пределах 15-20 % для ЛАБ, получаемых методом фтористоводородного алкилирования. Увеличение содержания 2-фенилалканов в ЛАБ в этих пределах увеличивает растворимость получаемых ЛАБС, что благоприятно сказывается на их моющих характеристиках. В то же время, при превышении концентрации 2-фенилалканов свыше 32 % наблюдается обратный эффект: растворимость ЛАБС, а значит и их моющие характеристики уменьшаются.

3) бромный индекс ЛАБ.

Бромный индекс определяет цвет получаемых впоследствии моющих средств

и является нормируемым показателем качества целевого (ЛАБ) и побочного продукта (ТА). Бромный индекс ЛАБ и ТА нормируется согласно [64], [65]. Согласно требованиям [64], бромный индекс ЛАБ марки А не должен превышать 15 мг/100г, марки Б – 20 мг/100г. Согласно требованиям [65], бромное число ТА не должно превышать 3,5 г/100г.

Бромное число продукта напрямую связано с массовой долей непредельного соединения в продукте:

$$\text{Бромное число} = \frac{X_{\text{непр}} \cdot 160}{M_{\text{непр}}} \quad (1)$$

где $X_{\text{непр}}$ - массовая доля непредельного соединения в продукте, %; 160 - молярная масса Br_2 , г/моль; $M_{\text{непр}}$ - молярная масса непредельного соединения, г/моль.

Согласно литературным данным [2], [66], [67], углеводородный состав продуктов алкилирования оказывает определяющее влияние на показатели качества ЛАБС (таблица 3):

Таблица 3 – Влияние состава продуктов алкилирования на показатели качества ЛАБС

Изменение показателя		Растворимость	Пенообразование	Цвет	Вязкость	Биоразлагаемость
Длина боковой цепи	↑	↓	↑	-	-	-
	↓	↑	↓	-	-	-
Содержание 2-фенилалканов	↑	↑ (↓ при концентрации более 32 %)*	-	-	-	-
	↓	↓ (↑ при концентрации более 32 %)*	-	-	-	-
Бромный индекс	↑	-	-	↑	-	-
	↓	-	-	↓	-	-
Содержание линейных изомеров	↑	-	↓	-	↓	↑
	↓	-	↑	-	↑	↓

* Данные приведены для HF-алкилирования, согласно источнику [66]

В соответствии с [55], состав и строение продуктов алкилирования в значительной степени определяется технологическими параметрами проведения

процесса.

1.4 Основные технологические параметры и их влияние на процесс алкилирования

Реактор алкилирования рассчитан на работу при температуре около 50 °С. Реакция алкилирования происходит быстро, поэтому с увеличением температуры полнота связывания увеличивается незначительно. Реактор может работать при температуре до 60 °С, но повышение температуры усиливает протекание побочных реакций. Основное ограничение, касающееся температуры в реакторе, состоит в том, что при рабочем давлении температура должна быть такой, чтобы удерживать HF-кислоту в жидком состоянии [55].

Согласно данным [55], давление не оказывает влияния на реакции, протекающие в процессе алкилирования. Единственное условие состоит в том, что необходимо поддерживать достаточно высокое давление, чтобы HF-кислота находилась в жидком состоянии

Среднее мольное соотношение «бензол/олефины», предусмотренное технологическим регламентом установки, составляет 8:1. Данное отношение обеспечивает хорошее разбавление олефинов, улучшение качества и минимальное образование диалкилбензолов (тяжелого алкилата) в результате побочных реакций. При отношении «бензол/олефины» более 10 наблюдается незначительное улучшение качества. Однако увеличение соотношения также приводит к повышению эксплуатационных затрат на подогрев дополнительного количества бензола в ректификационной колонне. Уменьшение отношения менее 6 усиливает побочные реакции, т.е. образование тяжелого алкилата. Оптимальное соотношение «бензол/олефины» лежит в пределах 6 - 10: 1 [55].

Одним из свойств HF-кислоты является селективное экстрагирование непредельных полимерных соединений, которые являются побочными продуктами в процессе алкилирования. В колонне-регенераторе катализатора в качестве верхней фракции выделяется чистая HF-кислота. Из куба этой колонны выводится экстракт и подается на дальнейшую обработку (нейтрализацию). Регенерированная кислота возвращается на вход реактор алкилирования. Чем

кислота чище, тем лучше качество алкилата. Содержание непредельных полимерных соединений в алкилате выше допустимого предела приводит к несоответствию продуктов требованиям касательно бромных чисел. Степень чистоты циркулирующей HF-кислоты можно оценить как соотношение регенерированной HF-кислоты к количеству выпускаемого ЛАБ. Для получения качественного алкилата это соотношение должно находиться в пределах 0,5 - 1,6. Более высокое соотношение дает продукт с более низким бромным индексом (рисунок 3) [55].

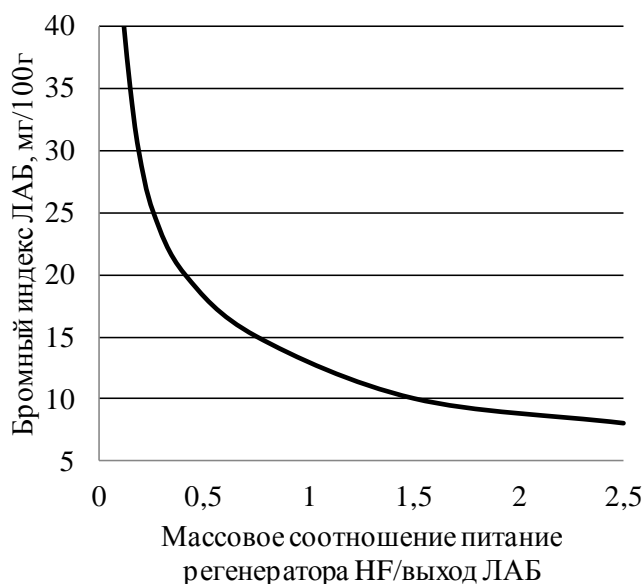


Рисунок 3 – Зависимость бромного индекса ЛАБ от соотношения регенерированной HF-кислоты к количеству выпускаемого ЛАБ

При увеличении соотношения более 1,6 уменьшение бромного индекса алкилата незначительно.

Количество воды в системе фактически не влияет на выход и качество конечного продукта, однако существенно влияет на скорость разделения кислоты и углеводородов в отстойнике. Увеличение содержания воды в кислоте (выше 0,5 % масс.) улучшает сепарацию, но увеличивает и ускоряет коррозию в HF-узле. В результате уменьшения содержания воды в кислоте (ниже 0,1 % масс.) происходит увеличение времени, требуемого для отделения кислоты от углеводородов, что приводит к повышенному уносу кислоты из отстойника [55].

Технологические параметры процесса алкилирования, такие как температура, мольное соотношение бензола и олефинов, соотношение объемов

регенерированной фтороводородной кислоты и ЛАБ оказывают определяющее влияние на выход и качество продукции и могут быть использованы для повышения эффективности процесса. Повышение эффективности процесса алкилирования требует предварительной разработки его математической модели, в п. 1.5 рассмотрен анализ существующих математических моделей процессов алкилирования.

1.5 Обзор существующих математических моделей процессов алкилирования

1.5.1 Алкилирование бензола этиленом

Математическая модель алкилирования бензола этиленом подробно описывается в источнике [68]. Авторами работы была построена модель, описывающая процесс получения этилбензола в реакторе полочного типа со стационарным слоем катализатора, в присутствии твердого катализатора – хлорида алюминия. Можно отметить следующие характерные черты схемы превращений, положенной в основу представленной модели:

- в схему превращений включены реакции, протекающие в процессах алкилирования и трансалкилирования;
- для процесса алкилирования учитывается целевая реакция образования моноалкилбензолов и побочная реакция образования диалкилбензолов;
- для процесса трансалкилирования учтена реакция образования этилбензолов из диэтилбензолов;
- индивидуальные изомеры диэтилбензолов объединены в один псевдокомпонент.

При описании реакторных процессов авторами использовались квазигомогенные стационарные модели реакторов, в качестве модели гидродинамического режима была предложена модель идеального вытеснения.

Неизвестные кинетические параметры модели были найдены путем сравнения расчетных показателей с экспериментальными данными с использованием оптимизационного метода случайного поиска (MATLAB). Разработанная математическая модель была реализована в виде программного продукта, написанного на языке Fortran и позволявшего предсказывать значения

давления, температуры на выходе из реактора, конверсии реагентов и составы продуктов.

1.5.2 Алкилирование бензола пропиленом

Данная модель разработана для процесса получения изопропилбензола на катализаторах типа β -цеолит, МСМ – 22 [69]. Авторами исследован процесс алкилирования для двух типов реакторов: для реактора со стационарным слоем катализатора и для реакционно-ректификационного аппарата.

При описании кинетических закономерностей были использованы литературные данные по константам скоростей реакций [70], [71], в схеме превращений учитывается целевая реакция образования кумола и побочная реакция образования диизопропилбензола, а индивидуальные изомеры диизопропилбензолов объединены в один псевдокомпонент.

Моделирование реакторных процессов было проведено с использованием программного комплекса Aspen Plus, также авторами была проведена оценка внутридиффузионных осложнений, рассчитаны значения модуля Тиле.

Результатом работы стало сравнение вариантов проведения процесса алкилирования в двух различных по конструкции реакторах по критериям эффективности, выдача рекомендаций по условиям применения технологий.

1.5.3 Алкилирование изобутана бутеном

Модель алкилирования изобутана бутеном [72] на H_Y – цеолитном катализаторе разработана для реактора со стационарным слоем катализатора.

Особенностью данной модели является тот факт, что в ее основу положена детальная схема превращений, включающая 3130 элементарных реакций и 753 вещества, которая в дальнейшем была формализована на основе данных о реакционной способности индивидуальных веществ. При описании реакторного процесса автором использована нестационарная квазигомогенная модель реактора идеального вытеснения, описана функция дезактивации катализатора.

Идентификация неизвестных кинетических параметров проводилась регрессионным методом с привлечением расчетных данных, полученных с использованием квантово-химических методов.

Результатом данной диссертационной работы стало создание специализированного программного продукта, позволяющего рассчитывать процесс дезактивации катализатора, выход и состав продуктов алкилирования.

1.5.4 Алкилирование бензола додеценом-1 в реакторе с суспендированным слоем катализатора

Модель процесса алкилирования бензола додеценом-1 в реакторе с суспендированным слоем катализатора описана в источнике [73]. В качестве катализатора в рассматриваемом процессе была использована фосфорновольфрамовая кислота (HPW), нанесенная на силикагель.

При составлении схемы превращений были учтены реакции образования 2-, 3-, 4-, 5-, 6-фенилалканов, в то время как побочной реакцией – реакцией образования полиалкилбензолов авторы пренебрегают.

Для составления материального баланса реактора алкилирования авторами были использованы модели равновесного состояния [74] и неравновесного состояния [75]. Идентификация кинетических параметров была проведена по имеющимся экспериментальным данным с использованием нелинейного регрессионного метода.

Программно реализованная математическая модель позволяет прогнозировать выход алкилата и степень превращения.

1.5.5 Алкилирование бензола додеценом-1 в реакторе со стационарным слоем катализатора

Данная модель описывает процесс алкилирования бензола додеценом-1 в присутствии катализаторов DTP, DTS, DMP на различных носителях в реакторе со стационарным слоем катализатора [67].

Среди особенностей использованной схемы превращений можно отметить, что рассмотрены промежуточные стадии механизма реакции алкилирования, в частности стадия образования карбокатионов, стадия изомеризации карбокатионов, стадия образования изомерных моноалкилбензолов, а также реакция образования диалкилбензолов.

При описании реакторных процессов авторами была проведена оценка

внутридиффузионных осложнений путем расчета критерия Вайса-Пратера, кинетические параметры модели были найдены путем решения обратной кинетической задачи по имеющимся экспериментальным данным.

Программно реализованная математическая модель позволяет прогнозировать состав продуктов алкилирования.

Таким образом, проведенный анализ показал, что наиболее разработанными с точки зрения моделирования являются процессы алкилирования изобутана бутиленами, а также процессы алкилирования бензола низшими олефинами. Существующие модели данных процессов построены на основе экспериментальных данных с промышленных или лабораторных установок, включают кинетическое и гидродинамическое описание реакторных процессов, а также явлений дезактивации катализатора.

Можно отметить следующие характерные черты существующих моделей процессов алкилирования бензола высшими олефинами:

- в силу растущей популярности процессов алкилирования на твердых катализаторах все кинетические исследования посвящены именно этим процессам;
- большинство существующих моделей подробно описывают кинетические закономерности, но для определенного вида сырья (чаще только для додеценов);
- в схему превращений не включены побочные реакции, без которых невозможно проведение промышленного процесса алкилирования;
- отсутствуют модели промышленных реакторов, которые могли бы быть использованы для повышения эффективности действующей установки алкилирования.

1.6 Постановка задачи исследования

В соответствии с результатами проведенного анализа литературных данных была поставлена цель работы, которая заключается в повышении эффективности процесса алкилирования бензола высшими олефинами с использованием метода

математического моделирования для прогнозирования работы установки и оптимизации технологического режима в условиях изменяющегося состава сырья.

Для достижения поставленной цели решался ряд задач, таких как:

1. термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе алкилирования;
2. составление схемы превращений процесса алкилирования и ее формализация;
3. разработка кинетической и гидродинамической модели реактора алкилирования, оценка области протекания процесса;
4. идентификация кинетических параметров модели, проверка модели на адекватность;
5. разработка технологической моделирующей системы для обеспечения возможности проведения мониторинга процесса алкилирования, выполнения прогнозных расчетов и оптимизации режимов эксплуатации установки алкилирования;
6. определение критерия эффективности проведения процесса; выдача рекомендаций по оптимальным режимам работы реактора алкилирования; оценка технологического и потенциального экономического эффекта от внедрения разработанной моделирующей системы на предприятии.

По результатам выполненной работы на защиту выносятся:

1. уровень детализации механизма превращений углеводородов C_{10} — C_{14} в процессе алкилирования бензола высшими олефинами;
2. константы скоростей реакций образования алкилбензолов, диалкилбензолов, димеризации, протекающих в промышленном реакторе алкилирования бензола высшими олефинами в присутствии фтористоводородного катализатора;
3. способ оптимизации управления технологическими параметрами процесса алкилирования, позволяющий повысить его эффективность;
4. гидродинамический режим идеального вытеснения, принятый для реактора алкилирования при моделировании, и кинетическая область протекания процесса;
5. критерий эффективности для процесса алкилирования бензола олефинами C_{10} — C_{14} , включающий значения выхода линейного алкилбензола и тяжелого алкилата с учетом их стоимости, а также затраты тепловой энергии на подогрев и испарение обращающихся веществ;

б. рекомендуемые интервалы технологических параметров при сырье различного состава.

Глава 2. Разработка математической модели реактора алкилирования

Построение математической модели реактора в общем случае представляет собой многоэтапный процесс, который включает анализ химических превращений веществ в реакторе, формализацию механизма основных протекающих реакций, построение кинетической модели процесса, выбор гидродинамической модели реактора, идентификацию параметров модели реактора и проверку ее на адекватность. В данной главе описаны этапы разработки математической модели реактора алкилирования бензола высшими олефинами и их особенности.

2.1 Анализ химических превращений в процессе алкилирования бензола высшими олефинами

Алкилированием называют реакции, обратные крекингу, т. е. приводящие к синтезу углеводородов большей массы путем замещения протона в молекуле углеводорода алкильной группой. Алкильная группа может принадлежать алкену, алкилгалогениду или спирту. Реакции алкилирования могут протекать как по свободно-радикальному механизму (при высоких температурах), так и по механизму электрофильного замещения (при умеренных температурах, в присутствии кислотных или основных катализаторов). Процесс алкилирования бензола олефинами C_{10} - C_{14} протекает по механизму электрофильного ароматического замещения [76], [77], [78], [79], где роль алкилирующего агента выполняет карбкатион, образующийся при взаимодействии олефина с протоном катализатора, а роль субстрата – бензол.

Согласно данным из различных источников [80], [81], [82], [83], механизм реакции алкилирования включает стадии образования карбкатиона, стадию атаки субстрата (бензола) с образованием пи-комплекса, стадию образования сигма-комплекса и образование конечного продукта с распадом сигма-комплекса (рисунок 4).

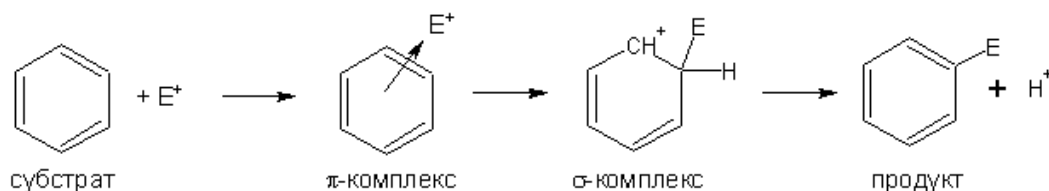


Рисунок 4 - Механизм реакции алкилирования бензола

Принято считать, что лимитирующей стадией в механизме ароматического электрофильного замещения является стадия образования сигма-комплекса, возможность других стадий определять скорость процесса алкилирования экспериментально не доказана [81], [84].

При известном механизме реакций представляет определенную сложность нахождение кинетических параметров всех промежуточных стадий, а учет в модели кинетики превращений промежуточных веществ приводит к усложнению математического описания. Поэтому при моделировании процесса алкилирования было принято решение ограничиться брутто-реакциями при формировании схемы превращений и принять допущение о том, что порядок реакции по веществу равен его стехиометрическому коэффициенту.

Для того, чтобы определиться со перечнем побочных реакций, протекание которых возможно в процессе алкилирования бензола высшими олефинами C₁₀ - C₁₄, в первую очередь необходимо проанализировать данные по составу исходного сырья и продуктов реактора алкилирования (таблица 4).

Таблица 4 – Состав сырья и продуктов установки фтористоводородного алкилирования завода ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ»

Поток на входе в реактор		Поток на выходе из реактора	
Компонент	Массовое содержание, %	Компонент	Массовое содержание, %
1. Парафины	18,5 - 21,5	1. Парафины	18,5 - 21,5
2. Олефины:	1,95 - 2,8	2. Линейный алкилбензол:	2,75 – 4,0
- α – олефины;	0,30 - 0,45	- ЛАБ-2;	0,38 – 0,64
- β,γ..η – олефины;	1,53 – 2,13	- ЛАБ-3..7;	2,20 – 3,20
- изоолефины	0,12 – 0,22	- НАБ	0,16 - 0,17
3. Диолефины	0,02 – 0,045	3. Тяжелый алкилат	0,06 - 0,15
4. Бензол	6,5 – 8,2	4. ТАР	0,009 – 0,01
5. Фтороводород	70,6 – 74,5	5. Бензол	5,5 – 7,1
		6. Фтороводород	70,6 – 74,5

* Приняты следующие обозначения: парафины – парафины с длиной углеродной цепи от 10 до 14; олефины – олефины с длиной углеродной цепи от 10 до 14; α–олефины – олефины неразветвленного строения с α-положением двойной связи; β,γ..η – олефины – олефины неразветвленного строения с β,γ..η-положением двойной связи; изоолефины - олефины разветвленного строения; линейный алкилбензол – монозамещенные фенилалканы с длиной боковой цепи от 10 до 14; ЛАБ-2 – 2-фенилалканы; ЛАБ-3..7 – 3..7-фенилалканы; НАБ – фенилалканы с разветвленной боковой цепью; тяжелый алкилат – дизамещенные фенилалканы с длиной боковых цепей от 10 до 14; ТАР – «кислоторастворимые масла» (также известные как «acid soluble oils»).

По данным, приведенным в таблице 4, можно отметить следующее:

- парафины, поступающие в реактор алкилирования в составе сырья, не принимают участия в химических превращениях. Согласно источнику [55], поступающие с установки дегидрирования непрореагировавшие парафины не отделяют от олефинов по двум причинам: 1) в силу близких температур кипения парафинов и олефинов их разделение достаточно сложно осуществить; 2) парафины используются на стадии алкилирования как инертные вещества, за счет

которых разбавляются реагенты - тем самым снижается вероятность протекания побочных реакций полиалкилирования и отпадает необходимость в отводе тепла от реактора;

- бензол подается в реактор алкилирования в избытке: в мольном соотношении с олефинами 6 – 10: 1, что (как уже было сказано в п. 1.4) также способствует снижению вероятности протекания побочных реакций;

- согласно данным лабораторных анализов, степень превращения олефинов и диолефинов сырья близка к 100 % - олефины и диолефины в продуктивном потоке не обнаружены;

- из реактора алкилирования выходит продуктовая смесь, которая после отделения фтороводорода, парафинов, избытка бензола разделяется на два потока: линейный алкилбензол (ЛАБ, целевой продукт) и тяжелый алкилат (ТА, побочный продукт). По составу ЛАБ периодически определяются показатели качества: доля линейного изомера, доля ЛАБ-2 (2-фенилалканов); состав ТА лабораторно не определяется, но согласно источникам [29], [85] большую часть ТА составляют дизамещенные алкилбензолы;

- согласно данным из различных источников [86], [87], [88], вне зависимости от положения двойной связи в молекуле исходного олефина, в продуктах наблюдаются все возможные изомеры фенилалканов по положению фенильной группы (2..7-фенилалканы). Данное явление связывают с тем, что одновременно с алкилированием возможно протекание параллельной реакции изомеризации карбокатионов, изомеризацию алкилбензолов в условиях процесса алкилирования считают маловероятной [84], [88]. Вместе с тем, изомеризацию положения двойной связи в олефинах принято считать более вероятной при низких температурах, чем изомеризацию углеродного скелета [10]. В нашем случае процесс протекает при низких температурах (50 – 60 °С), и состав изомеров в продукте ЛАБ соответствует составу олефинов в сырье, следовательно, реакции изомеризации положения двойной связи и углеродного скелета для олефинов в данном процессе практически отсутствуют;

- в продуктивных потоках лабораторно не определяется массовое содержание

веществ, определяющих бромные числа продуктов ЛАБ и ТА;

- при выходе из реактора вместе с отделяемым в отстойнике потоком фтороводорода отделяется и «уходит» вместе с катализатором определенная часть побочного продукта – кислоторастворимые масла, расход которых (порядка 15 тонн в месяц) определяется на производстве при дальнейшем их отделении в качестве нижнего продукта в колонне-регенераторе HF. Согласно технологическому регламенту установки алкилирования и источнику [55], нижний продукт колонны-регенератора имеет обозначение «ТАР», в то время как в некоторых англоязычных источниках [89], [90], [91] данный продукт обозначают «ТАР» (что дословно переводится с английского языка как «смола» или «деготь»). Несколько работ [92], [93] посвящены анализу состава этого продукта, большинство исследователей сходится на том, что основную часть данного вещества составляют бициклические соединения, состоящие из двух пятичленных циклов и имеющие в составе пару сопряженных двойных связей, общую формулу вещества можно выразить как C_nH_{2n-6} . Наличие ароматических колец в данном продукте экспериментальными данными не подтверждено. Именно наличие сопряженных двойных связей, по мнению исследователей [92], [93], определяет способность ТАР растворяться в HF-кислоте, что в случае отсутствия постоянного отвода катализатора на регенерацию приводит к «загрязнению» HF, изменению цвета катализатора до красного-коричневого и резкому снижению его каталитической активности. Подобные проблемы имеют место и для процессов алкилирования изобутана бутенами в присутствии жидких кислотных катализаторов. Так как данный продукт имеет сравнительно небольшую температуру кипения (не более 345 °С, для сравнения: температура кипения для ЛАБ при атмосферном давлении составляет порядка 298 – 354 °С, для диалкилбензолов – 464 - 499 °С), определенная часть ТАР, которая не была поглощена кислотной фазой, в силу наличия пары двойных связей может определять значение бромного индекса продукта ЛАБ. Данное предположение хорошо объясняет влияние доли регенерированного катализатора на бромный индекс ЛАБ (см. п. 1.4, рисунок 4). Согласно данным [93], ТАР может

образоваться по сложной реакции между двумя молекулами диолефина, включающей стадии димеризации, циклизации и диспропорционирования;

- согласно данным [10], [94], в процессе алкилирования возможно протекание побочных реакций олигомеризации олефинов и диолефинов, которые обычно заканчиваются на стадии образования димеров. Т. к. данные вещества содержат двойные связи и температура кипения подобных димеров достаточно высока (порядка 380 - 386 °С при атмосферном давлении), их присутствие в тяжелом алкилате позволяет объяснить значение бромного числа данного продукта;

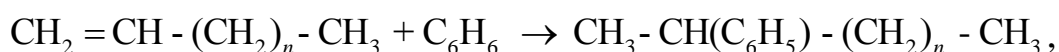
- по данным [29], [85], для процессов алкилирования характерно присутствие небольших количеств тетралинов в ЛАБ (до 1 % по массе). С учетом того, что количество данных соединений в ЛАБ ничтожно мало, и их содержание не определяется по данным лабораторных анализов завода, образованием данных соединений в рассматриваемом процессе алкилирования можно пренебречь;

- автор [55] в качестве одной из побочных реакций, приводящих к образованию тяжелого алкилата, рассматривает реакцию образования дифенилалканов из диолефинов и бензола. В то же время, согласно исследованиям состава тяжелого алкилата [85], в случае фтористоводородного алкилирования наблюдается незначительное образование дифенилалканов. Таким образом, данную реакцию целесообразно исключить из дальнейшего рассмотрения;

- в источнике [55] также упоминается возможность образования небольших (следовых) количеств алкилфторидов при взаимодействии фтороводорода с олефинами сырья. Т. к. содержание алкилфторидов в рециркуляте парафинов на установку дегидрирования экспериментально не определяется, реакцией их образования в процессе алкилирования также можно пренебречь.

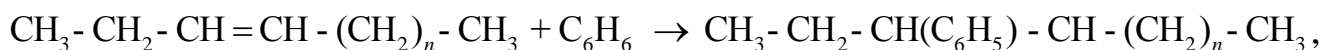
Принимая во внимание вышеприведенные аргументы, в перечень вероятных реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола, были включены следующие типы реакций:

1) образование 2-фенилалканов из α -олефинов и бензола:



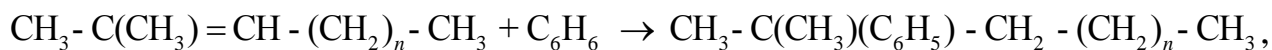
где $n =$ от 7 до 11;

2) образование 3..7-фенилалканов из β,γ,η -олефинов и бензола (показано на примере образования 3-фенилалкана):



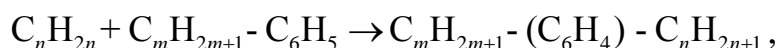
где $n =$ от 5 до 9;

3) образование фенилалканов с разветвленной боковой цепью из изоолефинов и бензола (показано на примере образования 2-метил, 2-фенилалкана):



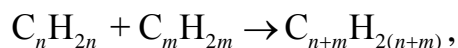
где $n =$ от 5 до 9;

4) образование диалкилбензолов (ДАБ) из ЛАБ и олефинов:



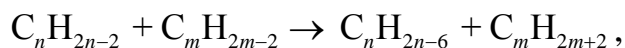
где $n =$ от 10 до 14; $m =$ от 10 до 14;

5) образование димеров из олефинов:



где $n =$ от 10 до 14; $m =$ от 10 до 14;

б) образование ТАР из диолефинов:



где $n =$ от 10 до 14; $m =$ от 10 до 14.

Таким образом, процесс алкилирования, кроме реакций получения линейных алкилбензолов, включает ряд побочных реакций, которые значительно влияют на качество и выход продукта.

2.2 Составление схемы превращений

Основные типы реакций, протекание которых возможно в процессе алкилирования бензола олефинами, были определены в п. 2.1.

Сложность построения модели данного процесса заключается в том, что сырьевая смесь является многокомпонентной: сырьем является фракция олефинов $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$, также имеются примеси диолефинов. Варианты реакций с различными изомерами, а также комбинаций веществ при образовании, например, диалкилбензолов очень разнообразны. Проведение термодинамического анализа

для оценки возможности протекания различных реакций в данных условиях также требует какого-либо укрупнения индивидуальных веществ в группы веществ, а реакций – в типы реакций. Кроме того, при агрегировании веществ необходимо считаться с тем, каким образом они объединены в экспериментальных данных, полученных с заводской установки алкилирования. При условии агрегирования веществ с учетом их реакционной способности формализованная модель сохраняет свои прогнозирующие способности, чувствительность к изменению состава сырья и информативность по целевым и побочным продуктам.

Т. к. определение значений термодинамических характеристик для столь широкого круга высококипящих соединений представляет собой достаточно трудоемкую задачу, для ее решения был использован программный продукт HyperChem 8,0, реализующий квантово-химические методы расчета. В п. 2.2.1 представлено описание возможностей применения подобных методов для целей термодинамического анализа и обоснование выбора одного из методов.

2.2.1 Применение квантово-химических методов для расчета термодинамических характеристик веществ

С помощью методов квантовой химии, возможно предсказать многие свойства молекул в основном и возбужденном состоянии и особенности реакций, включая следующие [95], [96], [97]:

- энергию и структуру молекулы;
- энергию и структуру переходных состояний;
- энергии связи и энергетические характеристики реакций;
- молекулярные орбитали;
- мультипольные моменты;
- атомные заряды и электростатические потенциалы;
- частоты колебаний;
- ИК- и Рамановские спектры;
- спектры ядерного магнитного резонанса;
- поляризуемость и гиперполяризуемость;

- термохимические свойства;
- механизмы реакций.

Существуют два больших раздела химии, рассматривающих структуру молекул и их химическую активность: молекулярная механика и теория электронного строения. Оба они осуществляются одинаковыми типами компьютерных вычислений [98]:

- расчет энергии отдельной молекулярной структуры, свойств, относящихся к энергии;
- выполнение оптимизации геометрии, то есть расчет оптимизированной структуры, которая соответствует наименьшему значению энергии;
- вычисление частот колебаний молекулы как результирующих атомных колебаний в пределах молекулы.

Модели молекулярной механики используют законы классической физики для определения структуры и свойств молекул. Существует много различных методов молекулярной механики, каждый из которых характеризуется собственным силовым полем.

Силовое поле имеет следующие компоненты:

- набор уравнений, определяющих зависимость потенциальной энергии молекулы от локализации атомов;
- серия атомных типов, определяющих характеристики элемента в конкретном химическом контексте. Атомный тип описывает различные характеристики элемента в зависимости от их окружения. Например, атом С в карбонильной группе имеет отличную реакционную способность от того же атома, окруженного тремя атомами Н. Атомный тип зависит от гибридизации, заряда и типа атомов, с которыми он связан;
- один или более наборов параметров, удовлетворяющих уравнениям, и атомные типы, соответствующие определенным экспериментальным данным. Набор параметров определяет силовые постоянные, значения которых используются в уравнениях, описывающих энергетические и структурные характеристики (такие как длина связи и валентный угол).

Методы электронной структуры чаще используют законы квантовой механики, чем классической физики. Квантовая механика определяет энергию и другие свойства молекул путем решения уравнения Шредингера, которое является основным уравнением квантовой механики [99].

Существует два класса методов расчета электронной структуры молекул [99]:

- полуэмпирические, такие как AM1, MINDO/3 и PM3, представленные в таких программах, как MOPAC, AMPAC, HyperChem, GAUSSIAN, использующие параметры, полученные из экспериментальных данных для упрощения вычислений. При этом уравнение Шредингера решается с определенными приближениями, использующими подходящие параметры исследуемых систем. Разные методы характеризуются разными наборами параметров;

- неэмпирические, так называемые методы *ab-initio*, в отличие от полуэмпирических и методов молекулярной механики, при расчетах не используют параметров, полученных экспериментально. Расчеты *ab-initio* основываются только на законах квантовой механики, что и определило название *ab initio* (с начала) и на небольшом наборе физических констант, таких как скорость света, масса и заряд электрона и ядра, постоянная Планка.

Полуэмпирические методы и методы *ab-initio* различаются точностью результатов. В то время как полуэмпирические методы относительно обеспечивают достаточно качественные описания молекулярных систем и довольно точное количественное предсказание энергии и структуры систем, для которых существуют наборы параметров, неэмпирические методы дают высокоточные расчеты целого ряда систем без каких-либо ограничений.

Недавно в широком использовании появился третий класс электронно-структурных методов: методы, основанные на теории функционала плотности. Эти методы (DFT–Density Functional Theory) во многом похожи на методы *ab initio*. DFT вычисления требуют такого же количества компьютерных ресурсов, как и вычисления по Хартри – Фоку. Главное, что привлекает в этих методах, – то, что модели DFT учитывают эффект электронной корреляции, т.е. тот факт, что электроны в молекуле отталкиваются друг от друга в результате

взаимодействия [99].

В настоящем исследовании описанные квантово-химические методы расчета использовались для оценки таких термодинамических функций как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса реагентов, продуктов и переходных состояний. Термодинамические характеристики веществ и реакций были рассчитаны с использованием метода *ab initio* (базис 3-21G), энтальпии образования веществ были рассчитаны полуэмпирическим методом PM3, который отличается тем, что используется для органических молекул, содержащих элементы из главных подгрупп 1 и 2 групп периодической системы [98]. Данный метод позволяет вычислить электронную структуру, оптимизировать геометрию, рассчитать полную энергию и теплоты образования.

В таблице 5 приведены значения термодинамических характеристик реакций процесса алкилирования бензола, рассчитанных по закону Гесса [100]. Термодинамические характеристики веществ рассчитаны с использованием программного продукта для квантово-химических расчетов HyperChem 8,0.

Таблица 5 - Термодинамические характеристики реакций процесса алкилирования бензола олефинами (при $T=328\text{ }^{\circ}\text{K}=55\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
1. Бензол + α -олефин = ЛАБ-2	-94,4	-0,18	-33,7
2. Бензол + β, γ, η -олефин = ЛАБ-3..7	-71,8	-0,14	-26,3
3. Бензол + изоолефин = НАБ	-52,6	-0,13	-10,0
4. ЛАБ + олефин = ДАБ*	-76,4	-0,20	-10,5
5. Олефин + олефин = димер*	-66,6	-0,16	-13,2
6. Диолефин + диолефин = ТАР + парафин	-150,2	-0,03	-140,6

* Здесь «олефин» обозначает псевдокомпонент, включающий α -олефины, β, γ, η -олефины, изоолефины; псевдокомпонент «ЛАБ» включает в себя ЛАБ-2, ЛАБ-3..7, НАБ.

Если руководствоваться классическими представлениями о химическом равновесии [100], из данных таблицы 5 следует, что все реакции являются термодинамически возможными и обратимыми (изменения энергии Гиббса отрицательный, но близки к нулю), за исключением реакции образования ТАР, которая является термодинамически возможной и необратимой. Можно отметить,

что все рассматриваемые реакции являются экзотермическими, что также является термодинамически благоприятным протеканию реакций. При этом все реакции, за исключением реакции образования ТАР, протекают с уменьшением количества молей, что приводит к увеличению «упорядоченности» системы и снижению энтропии. Энтропийный фактор в данном случае усиливается и стерическими затруднениями при взаимодействии реагентов, что в итоге приводит к существенному снижению абсолютных значений изменений энергии Гиббса реакций по сравнению со значениями изменений энтальпии соответствующих реакций. В то же время, многие авторы отмечают, что реакции, протекающие в процессе алкилирования бензола зачастую являются необратимыми, т. к. при невысоких температурах и малом времени контакта они контролируются не термодинамическими, а кинетическими факторами [81], [101], [102]. О кинетическом контроле реакций процесса алкилирования говорит и тот факт, что в реальности наблюдается практически полное расходование реагирующих веществ (олефинов и диолефинов) – в рециркулирующем потоке парафинов их следы экспериментально не обнаружены.

Следует также отметить, что при проведении термодинамического анализа был сделан ряд допущений:

1) расчет термодинамических характеристик производился при температуре 55 °С, в то время как температура в реакторе составляет 50 – 60 °С;

2) в целях экономии расчетного времени расчеты проводились для олефинов и диолефинов с длиной цепи 12 атомов углерода, тогда как реакционная смесь содержит углеводороды с длиной цепи от 10 до 14 атомов углерода; данное допущение принято согласно данным о том, что реакционная способность олефинов и диолефинов при изменении числа атомов углерода в молекуле от 10 до 14 изменяется незначительно [103];

3) в качестве характеристик отдельных групп реакций были использованы характеристики следующих реакций индивидуальных углеводородов (таблица 6):

Таблица 6 - Реакции индивидуальных веществ, использованные для расчета характеристик групп реакций

Группа реакций	Индивидуальная реакция
1. Бензол + α -олефин = ЛАБ-2	Бензол+додецен-1=2-фенилдодекан
2. Бензол + β, γ, η -олефин = ЛАБ-3..7	Бензол+додецен-3=3-фенилдодекан
3. Бензол + изоолефин = НАБ	Бензол+2-метилундецен-2=2-фенил, 2-метилундекан
4. ЛАБ + олефин = ДАБ	3-фенилдодекан+додецен-3=1,4-ди(додекан-3-ил)бензол
5. Олефин + олефин = димер	додецен-3+ додецен-3= =10,11-диэтилэйкозен-9
6. Диолефин + диолефин = ТАР + парафин	2,4-додекадиен + 2,4-додекадиен= = 1-(3-метилциклопент-1-ен-1-ил),3-метилциклопентен-1 + додекан

Принимая во внимание, что сделанные допущения являются обоснованными и не снижают существенно точности расчетов, полученные результаты могут быть использованы при построении математической модели реактора алкилирования.

2.2.2 Обоснование уровня формализации схемы превращений

С учетом всех вышеприведенных аргументов итоговая формализованная схема превращений будет иметь вид (рисунок 5):

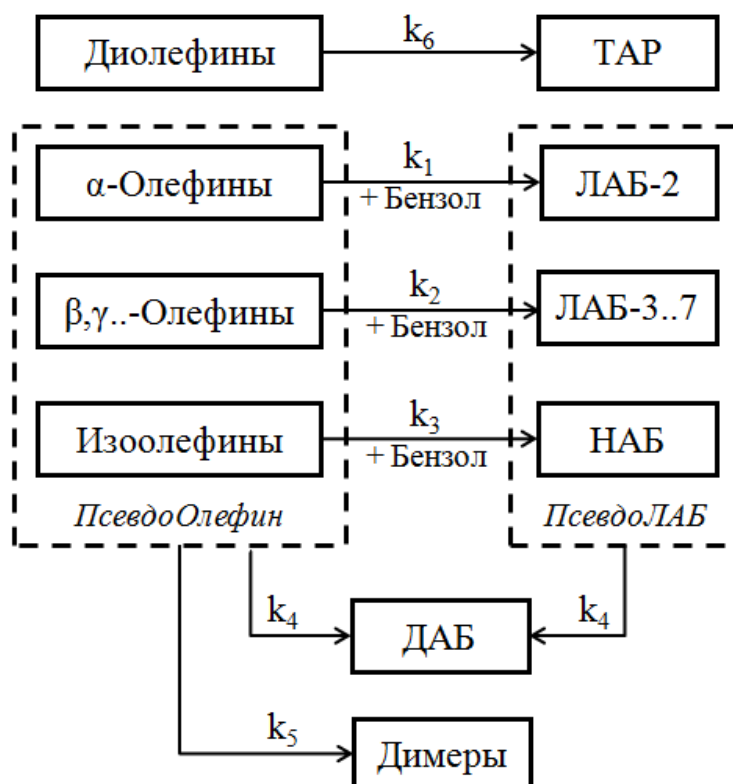


Рисунок 5 - Формализованная блок-схема превращений в процессе алкилирования

Объединение индивидуальных веществ в псевдокомпоненты, а реакций – в группы реакций выполнено с учетом следующих соображений:

- строение компонентов, входящих в состав целевого продукта ЛАБ, оказывает влияние на показатели качества получаемых из них ЛАБС. Состав ЛАБ нормируется техническими условиями по таким показателям как содержание линейного изомера, содержание 2-фенилалканов, поэтому разработанная модель должна позволять рассчитывать данные показатели в зависимости от состава сырья;

- строение компонентов, входящих в состав побочного продукта, тяжелого алкилата (ТА), не оказывает влияние на их качество. Экспериментальные данные по концентрациям отдельных составляющих ТА отсутствуют, к модели не предъявляются требований. кроме возможности расчета суммарного выхода побочного продукта;

- бромные числа продуктов, определяемые концентрациями непредельных соединений, являются нормируемыми показателями качества продуктов, поэтому разработанная модель должна позволять рассчитывать и оптимизировать данные показатели. Эти данные содержатся в результатах лабораторных исследований,

поступающих с действующей установки, следовательно, их можно использовать при решении обратной кинетической задачи;

- объединение компонентов со схожей реакционной способностью, принимающих участие в подобных реакциях, в псевдокомпоненты, а реакций – в группы реакций, позволяет сократить размерность математической модели и сохранить чувствительность модели к изменению состава сырья.

2.3 Создание модели реактора алкилирования

Математическая модель реактора алкилирования должна включать кинетическую модель реактора, гидродинамическую модель и тепловой баланс реактора.

2.3.1 Кинетическая модель реактора алкилирования

На основании формализованной схемы превращений была составлена кинетическая модель процесса алкилирования. Выражения для скоростей химических реакций по компонентам записаны согласно закону действующих масс и представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Выражения для скоростей реакций процесса алкилирования

Компонент	Выражение для скорости
1	2
α -Олефин	$dC_{\alpha\text{-олефин}} / dt = -k_1 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) -$ $-k_5 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$
β,γ,η -Олефин	$dC_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} / dt = -k_2 \cdot C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) -$ $-k_5 \cdot C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$
Изоолефин	$dC_{\text{изоолефин}} / dt = -k_3 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) -$ $-k_5 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$

Продолжение таблицы 7

1	2
Диолефин	$dC_{\text{диолефин}} / dt = -k_6 \cdot C_{\text{диолефин}}^2$
Бензол	$dC_{\text{бензол}} / dt = -k_1 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_2 \cdot C_{\beta,\gamma,\dots\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_3 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot C_{\text{бензол}}$
ЛАБ-2	$dC_{\text{ЛАБ-2}} / dt = k_1 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ-2}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\dots\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$
ЛАБ-3..7	$dC_{\text{ЛАБ-3..7}} / dt = k_2 \cdot C_{\beta,\gamma,\dots\eta\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ-3..7}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\dots\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$
НАБ	$dC_{\text{НАБ}} / dt = k_3 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\text{НАБ}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\dots\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$
ДАБ	$dC_{\text{ДАБ}} / dt = k_4 \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} +$ $+ C_{\text{НАБ}}) \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\dots\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$
Димер	$dC_{\text{димер}} / dt = k_5 \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\dots\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})^2$
ТАР	$dC_{\text{ТАР}} / dt = k_6 \cdot C_{\text{диолефин}}^2$
Парафин	$dC_{\text{парафин}} / dt = k_6 \cdot C_{\text{диолефин}}^2$

Начальные условия: $t=0$, $C_i=C_{0i}$, где i — соответствующий углеводород.

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

2.3.2 Создание гидродинамической модели реактора

При составлении гидродинамической модели реактора в первую очередь необходимо определиться с типом гидродинамического режима в реакторе алкилирования.

Принимая решение о применимости модели идеального вытеснения обычно руководствуются геометрическими характеристиками реактора: длина аппарата должна быть много больше его диаметра [104]. Учитывая конструктивные особенности действующего реактора алкилирования ($H=15$ м, $D=2,6$ м), наличие

контактных устройств (30 ситчатых тарелок, установленных перпендикулярно движению потока) в нашем случае нельзя однозначно сказать, что диффузионными потоками в реакторе можно пренебречь (рисунок 6):

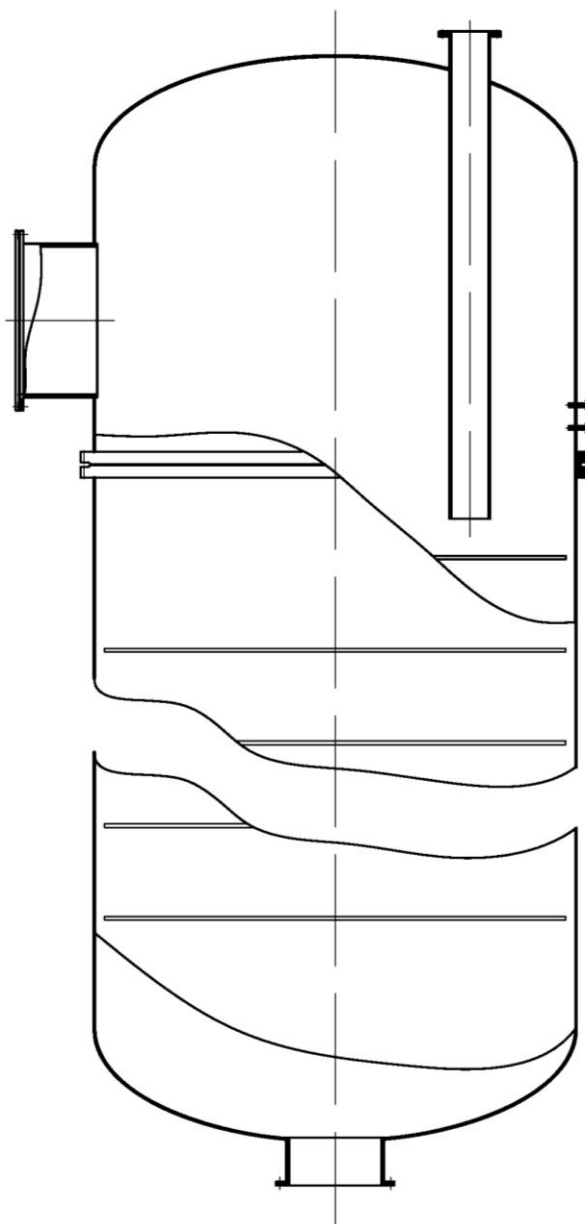


Рисунок 6 – Эскиз реактора алкилирования бензол высшими олефинами

Предположим, что из-за наличия в реакторе установленных перпендикулярно направлению движения сырьевого потока тарелок, в поперечном сечении потока достигается состояние, близкое к полному перемешиванию, а обратное и радиальное перемешивание отсутствует, тогда получаем, что в целом гидродинамический режим в аппарате близок к идеальному вытеснению. Данное допущение было проверено путем расчета критериев Пекле: теплового и диффузионного.

Концентрации реагирующих веществ во входном потоке малы, поэтому состав потока по ходу движения смеси через реактор изменяется незначительно (таблица 4), и, следовательно, расчет критерия Пекле теоретически можно провести как для входного, так и для выходного потока. В данном случае рассматривался поток на входе в реактор, в качестве данных по его составу были взяты усредненные и нормализованные к 100 % массовые концентрации компонентов, массовая доля которых в сырье превышала 0,5 % (таблица 8).

Таблица 8 – Состав входного потока в реактор алкилирования

Компонент	Массовое содержание, %	Мольное содержание, %	Объемное содержание, %
1. Парафины	19,6	3,1	23,0
2. Олефины	2,3	0,4	2,7
3. Бензол	7,1	2,4	7,2
4. Фтороводород	71,0	94,2	67,2

Согласно литературным данным [105], отношение между критериями Пекле диффузионным и тепловым составляет:

$$Pe_T / Pe_D = 1,05 \div 1,5 \quad (2)$$

В свою очередь, тепловой критерий Пекле можно рассчитать по формуле [104],

$$Pe_T = Re \cdot Pr = w \cdot l \cdot c_p \cdot \rho / \lambda, \quad (3)$$

где w – скорость потока в реакторе, м/с; l – определяющий линейный размер реактора, м; c_p – теплоемкость смеси, Дж/(моль·°К); ρ – плотность смеси, кг/м³; λ – коэффициент теплопроводности смеси, Вт/(м·°К).

Коэффициент теплопроводности, плотность и теплоемкость жидкой смеси определим по правилу аддитивности. Так как такие физические свойства компонентов как теплопроводность, теплоемкость и плотность зависят от температуры, для расчетов примем среднюю температуру процесса алкилирования $T = 55$ °С.

Коэффициенты теплопроводности парафинов и олефинов примем как для додекана и додецена-1, соответственно, по данным [106] и [107].

Коэффициенты теплопроводности бензола и фтороводорода, согласно данным [108], хорошо описываются полиномиальной зависимостью вида:

$$\lambda = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3, \quad (4)$$

где A, B, C, D – коэффициенты, приведенные в таблице 9; λ – коэффициент теплопроводности компонента, Вт/(м·°К).

Таблица 9 – Коэффициенты уравнения зависимости теплопроводности бензола и фтороводорода от температуры

Компонент	A	B	C	D
Бензол	0,1776	$4,773 \cdot 10^{-6}$	$-3,781 \cdot 10^{-7}$	-
Фтороводород	0,71	$-8,622 \cdot 10^{-4}$	$-6,44 \cdot 10^{-7}$	-

В соответствии с данными [109], в рабочем диапазоне давлений реактора алкилирования (0,4 – 0,6 МПа) зависимостью коэффициентов теплопроводности от давления можно пренебречь.

Теплоемкости парафинов и олефинов примем как для додекана и додецена-1, соответственно, по данным [110] и [107].

Теплоемкости бензола и фтороводорода можно оценить по формуле [108]:

$$C_p = A' + B' \cdot T + C' \cdot T^2 + D' \cdot T^3, \quad (5)$$

где A', B', C', D' – коэффициенты, приведенные в таблице 10; c_p – теплоемкость компонента, Дж/(моль·°К).

Таблица 10 – Коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости компонентов от температуры

Компонент	A'	B'	C'	D'
Бензол	-484,03	5,052738	$-1,42823 \cdot 10^{-2}$	$1,440978 \cdot 10^{-5}$
Фтороводород	-118,3608	1,708447	$-5,793317 \cdot 10^{-3}$	$6,997014 \cdot 10^{-6}$

Плотность бензола при температуре процесса алкилирования примем согласно данным [111], плотность фтороводорода – согласно [107], плотности парафинов и олефинов примем как для додекана и додецена-1, соответственно, по данным [112] и [113].

В таблице 11 приведены значения коэффициентов теплопроводности, теплоемкостей и плотностей отдельных компонентов.

Таблица 11 – Физические свойства компонентов входного потока

Компонент	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°К)	Плотность, кг/м ³	Теплоемкость, Дж/(моль·°К)
1. Парафины	0,125	723	393,4
2. Олефины	0,123	733	378,5
3. Бензол	0,138	841	145,2
4. Фтороводород	0,358	896	65,6

Коэффициент теплопроводности жидкой смеси приближенно можно оценить по правилу массовой аддитивности:

$$\lambda = 0,196 \cdot 0,125 + 0,023 \cdot 0,123 + 0,071 \cdot 0,138 + 0,71 \cdot 0,358 = 0,291 \text{ Вт/(м} \cdot \text{°К)}$$

Теплоемкость жидкой смеси рассчитывается по правилу мольной аддитивности:

$$C_p = 0,031 \cdot 393,4 + 0,004 \cdot 378,5 + 0,024 \cdot 145,2 + 0,942 \cdot 65,6 = 79,0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{°К)}$$

Плотность жидкой смеси рассчитывается по правилу объемной аддитивности:

$$\rho = 0,23 \cdot 723 + 0,027 \cdot 733 + 0,072 \cdot 841 + 0,672 \cdot 896 = 848,7 \text{ кг/м}^3$$

С учетом того, что усредненное значение объемного расхода реакционной смеси в реактор алкилирования составляет около 283 м³/ч, а диаметр реактора равен 2,6 м, линейная скорость потока в реакторе будет равна:

$$w = \frac{Q \cdot 4}{3600 \cdot \pi \cdot d_p^2} = \frac{283 \cdot 4}{3600 \cdot 3,14 \cdot 2,6^2} = 0,0148 \text{ м/с}$$

Тепловой критерий Пекле Pe_T равен:

$$Pe_T = w \cdot l \cdot c_p \cdot \rho / \lambda = 0,0148 \cdot 2,6 \cdot 79 \cdot 848,7 / 0,291 = 8865,9$$

Следовательно, диффузионный критерий Пекле будет находиться в пределах:

$$Pe_D = 5910,6 \div 8443,8$$

Полученные значения диффузионного и теплового критериев Пекле говорят о том, что конвективные потоки переноса тепла и вещества в реакторе значительно преобладают над диффузионными и гипотеза о том, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим, близкий к идеальному вытеснению, подтверждается [104].

Уравнение, описывающее гидродинамическую модель идеального вытеснения,

имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial l}, \quad (6)$$

где u - линейная скорость потока, м/с; c - концентрация вещества, моль/м³; t - время, с; L - длина реактора, м.

Уравнение материального баланса для такого реактора будет иметь вид [104]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial l} + W_{a.d.} \quad (7)$$

или в стационарном виде:

$$u \frac{dC}{dl} = W_{x.p.} \quad (8)$$

где $W_{x.p.}$ - скорость химической реакции, моль/(м³·с).

При переходе от изменения концентраций веществ по длине реактора к изменению концентраций по объему реактора было 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.

Для упрощения математического описания реакторного процесса будем использовать квазигомогенную модель реактора, лишь преобразуем ее к дифференцированию по объему катализатора. Тогда уравнение материального баланса в стационарном состоянии будет иметь вид:

$$\frac{dC}{dV} = \frac{W_{x.p.}}{G} \quad (9)$$

где V - объем катализатора, м³, G - объемная скорость подачи сырья, м³/с.

Время пребывания реагентов в реакционной зоне (время контакта) можно рассчитать следующим образом:

$$\tau = \frac{V}{G}, \quad (10)$$

В этом случае уравнение материального баланса переписывается следующим образом [104]:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_{x.p.i} \quad (11)$$

С учетом кинетической и гидродинамической составляющей материальный баланс реактора алкилирования будет иметь вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} dC_{\alpha\text{-олефин}} / d\tau = -k_1 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - \\ -k_4 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) - \\ -k_5 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}}) \\ dC_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} / d\tau = -k_2 \cdot C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - \\ -k_4 \cdot C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) - \\ -k_5 \cdot C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}}) \\ dC_{\text{изоолефин}} / d\tau = -k_3 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - \\ -k_4 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) - \\ -k_5 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}}) \\ dC_{\text{диолефин}} / d\tau = -k_6 \cdot C_{\text{диолефин}}^2 \\ dC_{\text{бензол}} / d\tau = -k_1 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_2 \cdot C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - \\ -k_3 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot C_{\text{бензол}} \\ dC_{\text{ЛАБ-2}} / d\tau = k_1 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - \\ -k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ-2}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}}) \\ dC_{\text{ЛАБ-3..7}} / d\tau = k_2 \cdot C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - \\ -k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ-3..7}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}}) \\ dC_{\text{НАБ}} / d\tau = k_3 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - \\ -k_4 \cdot C_{\text{НАБ}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}}) \\ dC_{\text{ДАБ}} / d\tau = k_4 \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + \\ + C_{\text{НАБ}}) \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}}) \\ dC_{\text{димер}} / d\tau = k_5 \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})^2 \\ dC_{\text{ТАР}} / d\tau = k_6 \cdot C_{\text{диолефин}}^2 \\ dC_{\text{парафин}} / d\tau = k_6 \cdot C_{\text{диолефин}}^2 \end{array} \right.$$

С начальными условиями: при $\tau = 0$, $C_i(0) = C_{i,0}$.

Все реакции процесса алкилирования являются экзотермическими (см. таблицу 5) Однако, согласно экспериментальным данным (приложение А), при отсутствии отвода тепла температура входного потока в реактор отличается от выходной не более чем на 2 градуса. Малые перепады температур по реактору можно объяснить большой теплоемкостью жидкой реакционной среды, а также тем, что основная часть потока (парафины, избыток бензола и фтороводород) не вступает в химические реакции. Уравнение теплового баланса для адиабатического реактора алкилирования будет иметь вид [104]:

$$\rho^{CM} C_p^{CM} \frac{dT}{d\tau} = \pm \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j. \quad (12)$$

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.

2.4 Идентификация кинетических параметров модели реактора

Задача определения эффективных кинетических параметров для всех типов реакций по составленной схеме превращений является достаточно сложной ввиду невозможности проведения соответствующих экспериментов на действующей установке. Эта задача является многомерным поиском оптимума и требует, с одной стороны, большого объема экспериментальных данных при различных режимах работы установки, а с другой стороны, четкого и узкого интервала поиска по каждому параметру. При решении обратных кинетических задач зачастую возникает неоднозначность, неединственность решения, физико-химической причиной которых является отсутствие информации о концентрациях промежуточных веществ, значительное превышение числа неизвестных параметров модели над числом доступных экспериментальных данных [114]. При этом для ряда авторов одним из важнейших этапов построения математических моделей и даже отдельной областью исследований становится определение

идентифицируемости параметров математической модели [115], [116].

В рамках данной работы для снижения вероятности появления множественности решений обратной кинетической задачи были использованы следующие принципы:

- в силу того, что согласно имеющимся экспериментальным данным (приложение А), температура проведения процесса алкилирования варьируется не более чем на 10 градусов (а значит и определение значений энергий активации реакций по экспериментальным данным является в данном случае затруднительным), для предварительной численной оценки значений энергий активации реакций были использованы положения теории переходного состояния. Подробнее о применении теории переходного состояния к оценке кинетических параметров см. п. 2.4.1;

- проведен анализ всех доступных экспериментальных данных, получаемых в режиме нормальной эксплуатации промышленной установки фтористоводородного алкилирования и прямо или косвенно связанных со скоростями протекания отдельных химических реакций, а также разработан и программно реализован алгоритм поиска кинетических параметров. Разработанный алгоритм поиска подробно описан в п. 2.4.2;

- проверка математической модели на адекватность (п. 2.4.3) проведена в широком диапазоне варьирования технологических условий и состава сырья реальной установки алкилирования.

2.4.1 Применение теории переходного состояния к оценке кинетических параметров модели

Теория переходного состояния разработана в 30-х годах двадцатого века учеными Г. Эйрингом, М. Эвансом, М. Поляни и также известна как теория абсолютных скоростей химических реакций. Согласно основному уравнению данной теории в термодинамической форме, скорость элементарной стадии химической реакции может быть рассчитана через энергетические характеристики переходного состояния [83]:

$$k = \chi \frac{k^* T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} = \chi \frac{k^* T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}, \quad (13)$$

где k - константа скорости химической реакции; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T - температура, °К; k^* - постоянная Больцмана, Дж/°К; h - постоянная Планка, Дж·с; χ - коэффициент прохождения (трансмиссионный коэффициент); ΔS^\ddagger - изменение энтропии при образовании переходного состояния, Дж/(моль·К); ΔH^\ddagger - изменение энтальпии при образовании переходного состояния, Дж/моль; ΔG^\ddagger - изменение энергии Гиббса при образовании переходного состояния, Дж/моль.

Согласно литературным данным [83], [117], через изменение энергии Гиббса при образовании переходного состояния можно рассчитать энергию активации реакции, значение предэкспоненциального множителя из уравнения Аррениуса также может быть определено расчетным путем. Для бимолекулярной реакции имеем:

$$E_a = \Delta G^\ddagger + RT \quad (14)$$

$$k_0 = \chi \frac{k^* T}{h} \cdot e^{\frac{RT}{RT}} = \chi \frac{k^* T}{h} \cdot e \quad (15)$$

Для предварительной оценки значения энергии активации реакции необходимо рассчитать изменение энергии Гиббса при образовании переходного состояния. В случае, если механизм реакции включает несколько стадий, то согласно данным [82], для оценки численного значения энергии активации брутто-реакции необходимо определить изменение энергии Гиббса при образовании переходного состояния на лимитирующей стадии процесса относительно энергетического уровня исходных реагентов (рисунок 7):

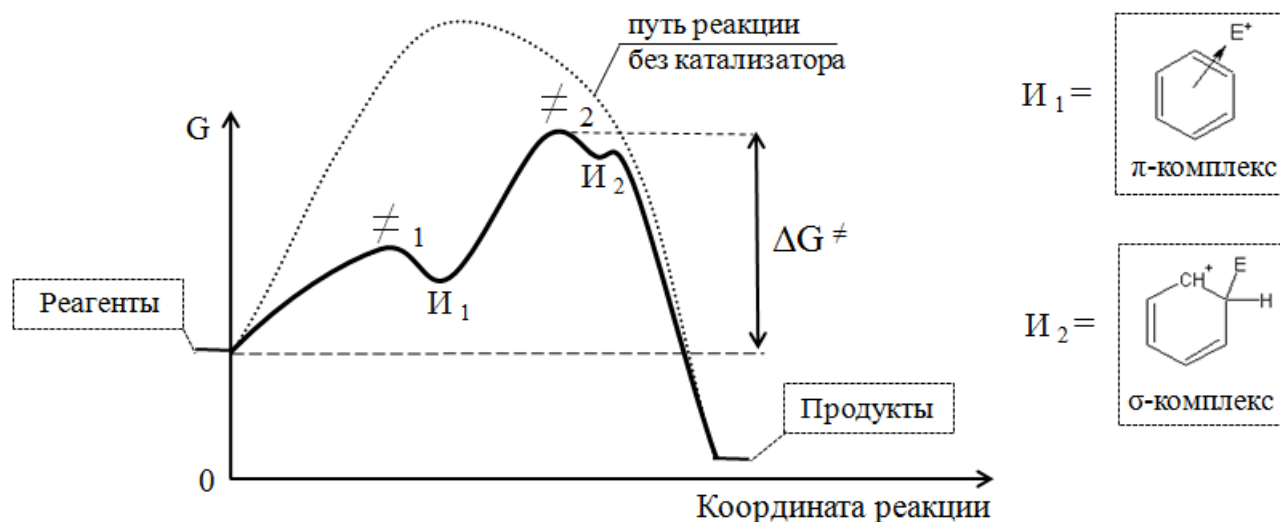


Рисунок 7 – Механизм целевой реакции процесса алкилирования

Для механизма реакции алкилирования бензола олефинами, как уже было сказано ранее, лимитирующей стадией механизма является стадия образования сигма-комплекса. Таким образом, для оценки значения энергии активации необходимо рассчитать термодинамические характеристики реакции образования переходного состояния для данной элементарной стадии механизма.

Термодинамические характеристики переходных состояний для всех рассматриваемых реакций были рассчитаны с использованием программного продукта HyperChem 8 (метод *ab initio*, базис 3-21G, метод поиска максимума QST), теплоты образования переходных состояний были рассчитаны с использованием полуэмпирического метода PM3. Результаты расчета приведены в таблице 12.

Таблица 12 - Термодинамические характеристики переходных состояний, энергии активации реакций в процессе алкилирования бензола олефинами при $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$

Реакция	ΔH^{\ddagger} , кДж/моль	ΔS^{\ddagger} , кДж/моль	E_a , кДж/моль
1. Бензол + α -олефин = ЛАБ-2	-0,96	-0,125	42,8
2. Бензол + β, γ, η -олефин = ЛАБ-3..7	-0,35	-0,13	45,0
3. Бензол + изоолефин = НАБ	-1,09	-0,125	42,6
4. ЛАБ + олефин = ДАБ	-0,76	-0,145	49,5
5. Олефин + олефин = димер	-7,69	-0,22	67,2
6. Диолефин + диолефин = ТАР + парафин	-17,55	-0,24	63,9

Следует отметить, что при оценке энергий активации был сделан ряд допущений:

1) при расчете энергетических характеристик переходного состояния для каждого типа реакций рассматривались реакции определенных индивидуальных углеводородов (аналогично п. 2.2.1, таблица 6);

2) при оценке значений энергий активации не была учтена специфика конкретного катализатора – фтороводорода. Однако с учетом небольшого диапазона температур, в котором протекает процесс алкилирования (50 – 60 °С), такое допущение можно считать приемлемым.

Основное затруднение при определении предэкспоненциального множителя составляет оценка значения трансмиссионного коэффициента, которое обычно составляет от 0 до 1 [83]. Однако в любом случае на основании зависимости (15) можно рассчитать предельное для заданной температуры значение предэкспоненциального множителя, соответствующее $\chi = 1$, которое можно взять за основу при решении обратной кинетической задачи.

Уточнение значений предэкспоненциальных множителей может быть достигнуто 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, и т. д.).

2.4.2 Описание алгоритма поиска кинетических параметров модели

Решение обратной кинетической задачи в нашем случае представляет собой составление минимизируемой функции отклонений расчетных данных от экспериментальных, разработку алгоритма поиска единственного набора кинетических параметров, описывающего наборы экспериментальных данных за большой период эксплуатации установки, и собственно реализацию разработанного алгоритма, оценку результатов.

Для определения вида минимизируемой функции отклонений расчетных

данных от экспериментальных, в первую очередь, необходимо провести анализ и выявить имеющиеся экспериментальные данные, прямо или косвенно связанные со скоростями протекания отдельных реакций. Для процесса алкилирования бензола олефинами к таким данным относятся:

- выход продукта ЛАБ, кг/ч (представляет собой сумму выходов ЛАБ-2, ЛАБ-3..7, НАБ, ТАР);
- выход продукта ТА, кг/ч (представляет собой сумму выходов ДАБ, димеров);
- бромный индекс продукта ЛАБ, мг/100 г (косвенно связан с концентрацией ТАР в продукте ЛАБ);
- бромное число продукта ТА, г/100 г (косвенно связано с концентрацией димеров в продукте ТА);
- массовое содержание 2-фенилалканов в продукте ЛАБ, %;
- массовое содержание линейных изомеров в продукте ЛАБ, %;
- температура потока на выходе из реактора, °С;
- среднее количество ТАР, отводимое из колонны-регенератора катализатора, (около 15 тонн в месяц) при средней подаче фтороводорода на регенерацию в количестве 4,0 м³/ч (приложение А).

Можно отметить, что на выход основных продуктов (ЛАБ и ТА) оказывают преимущественное влияние реакции 1 – 3 (для продукта ЛАБ) и 4 (для продукта ТА). Реакции образования ТАР (реакция 6) и реакция образования димеров (реакция 5) оказывают влияние только на качество продуктов, влияние их на количественный выход ЛАБ и ТА незначительно. Также известно, что на качество продукта ЛАБ оказывает отвод части образовавшегося ТАР вместе с катализатором.

Таким образом, имеет смысл проводить поиск кинетических параметров в три этапа:

1) определение кинетических параметров для реакций 1 - 3 (образование ЛАБ) и 4 (образование ДАБ) путем сведения к минимуму отклонения расчетных и экспериментальных данных по выходу продуктов ЛАБ и ТА. Для данного этапа минимизируемая функция будет иметь вид:

$$F_1 = \left(\frac{|G_{\text{ЛАБ}}^{\text{эксп}} - G_{\text{ЛАБ}}^{\text{расч}}|}{G_{\text{ЛАБ}}^{\text{эксп}}} + \frac{|G_{\text{ТА}}^{\text{эксп}} - G_{\text{ТА}}^{\text{расч}}|}{G_{\text{ТА}}^{\text{эксп}}} \right) \cdot 100\% \rightarrow \min \quad (16)$$

где $G_{\text{ЛАБ}}^{\text{эксп}}$ - экспериментальное значение выхода ЛАБ, кг/ч; $G_{\text{ЛАБ}}^{\text{расч}}$ - расчетное значение выхода ЛАБ, кг/ч; $G_{\text{ТА}}^{\text{эксп}}$ - экспериментальное значение выхода ТА, кг/ч; $G_{\text{ТА}}^{\text{расч}}$ - расчетное значение выхода ТА, кг/ч.

Т. к. значения выходов целевого и побочного продуктов имеют разные порядки, в минимизируемую функцию включены относительные отклонения соответствующих величин. На данном этапе значения предэкспоненциальных множителей для реакций 1 - 3 (образование ЛАБ) принимаются одинаковыми;

2) уточнение значений предэкспоненциальных множителей для реакций 1 – 3 путем сведения к минимуму отклонения расчетных и экспериментальных данных по содержанию линейного изомера и 2-фенилалканов в продукте ЛАБ. Для данного этапа минимизируемая функция будет иметь вид:

$$F_2 = \left(\frac{|X_{\text{ЛАБ-2}}^{\text{эксп}} - X_{\text{ЛАБ-2}}^{\text{расч}}|}{X_{\text{ЛАБ-2}}^{\text{эксп}}} + \frac{|X_{(\text{ЛАБ-НАБ})}^{\text{эксп}} - X_{(\text{ЛАБ-НАБ})}^{\text{расч}}|}{X_{(\text{ЛАБ-НАБ})}^{\text{эксп}}} \right) \cdot 100\% \rightarrow \min \quad (17)$$

где $X_{\text{ЛАБ-2}}^{\text{эксп}}$ - экспериментальное значение доли 2-фенилалканов в ЛАБ, %; $X_{\text{ЛАБ-2}}^{\text{расч}}$ - расчетное значение доли 2-фенилалканов в ЛАБ, %; $X_{(\text{ЛАБ-НАБ})}^{\text{эксп}}$ - экспериментальное значение доли линейного изомера в ЛАБ, %; $X_{(\text{ЛАБ-НАБ})}^{\text{расч}}$ - расчетное значение доли линейного изомера в ЛАБ, %.

При этом, обязательным условием является сохранение постоянного значения расчетного суммарного выхода продукта ЛАБ, определенного на первом этапе поисков, предэкспоненциальный множитель для реакции 4 также остается неизменным.

3) определение предэкспоненциальных множителей для реакций 5 (образование димеров) и реакции 6 (образование ТАР) путем сведения к минимуму отклонения расчетных и экспериментальных данных по бромным

числам продуктов ЛАБ и ТА. Учитывая, что на значение бромного индекса продукта ЛАБ оказывает сильное влияние также отвод ТАР вместе с катализатором, примем допущение о том, что количество ТАР, отводимого с катализатором, прямо пропорционально объему HF, пошедшего на регенерацию. При этом среднему количеству ТАР, отводимому из колонны-регенератора (около 20,85 кг/ч), соответствует средняя подача фтороводорода на регенерацию (4,0 м³/ч). Тогда количество ТАР, «уходящего» из реактора вместе со фтороводородом, можно оценить как:

$$G_{\text{ТАР, HF}} = G_{\text{ТАР, HF}}^{\text{cp}} \cdot \frac{Q_{\text{HF per}}}{Q_{\text{HF per}}^{\text{cp}}}, \quad (18)$$

где $G_{\text{ТАР, HF}}$ - массовый расход ТАР, отводимого с катализатором, кг/ч; $G_{\text{ТАР, HF}}^{\text{cp}}$ - средний массовый расход ТАР, отводимого с катализатором, кг/ч; $Q_{\text{HF per}}$ - объемный расход HF, отводимого на регенерацию, м³/ч; $Q_{\text{HF per}}^{\text{cp}}$ - средний объемный расход HF, отводимого на регенерацию, м³/ч.

При этом, количество ТАР, отводимого со фтороводородом, не должно превышать общего количества образовавшегося ТАР:

$$G_{\text{ТАР, HF}} \leq G_{\text{ТАР}} \quad (19)$$

где $G_{\text{ТАР}}$ - общий массовый расход образовавшегося ТАР, кг/ч.

Принимая во внимание вышесказанное, для данного этапа минимизируемая функция будет иметь вид:

$$F_3 = \left(\frac{|Br_{\text{ЛАБ}}^{\text{эксп}} - Br_{\text{ЛАБ}}^{\text{расч}}|}{Br_{\text{ЛАБ}}^{\text{эксп}}} + \frac{|Br_{\text{ТА}}^{\text{эксп}} - Br_{\text{ТА}}^{\text{расч}}|}{Br_{\text{ТА}}^{\text{эксп}}} \right) \cdot 100\% \rightarrow \min \quad (20)$$

где $Br_{\text{ЛАБ}}^{\text{эксп}}$ - экспериментальное значение бромного индекса ЛАБ, мг/100 г; $Br_{\text{ЛАБ}}^{\text{расч}}$ - расчетное значение бромного индекса ЛАБ, мг/100 г; $Br_{\text{ТА}}^{\text{эксп}}$ - экспериментальное значение бромного числа ТА, г/100 г; $Br_{\text{ТА}}^{\text{расч}}$ - расчетное

значение бромного числа ТА, г/100 г.

При минимизации функции F_3 расчет бромного числа продукта ТА ведется по формуле:

$$Br_{ТА}^{расч} = \frac{G_{димер}}{G_{ТА}^{расч}} \cdot 100 \cdot \frac{Mr_{Br_2}}{Mr_{димер}} \cdot n_{=} \quad (21)$$

где $G_{димер}$ - расчетный выход димеров, кг/ч; Mr_{Br_2} - молярная масса молекулы брома, г/моль; $Mr_{димер}$ - молярная масса димера, г/моль; $n_{=}$ - число двойных связей в молекуле димера (согласно принятой схеме превращений, равно 1).

Расчет бромного индекса продукта ЛАБ ведется по формуле:

$$Br_{ЛАБ}^{расч} = \frac{(G_{ТАР} - G_{ТАР, HF})}{G_{ЛАБ}^{расч}} \cdot 100 \cdot 1000 \cdot \frac{Mr_{Br_2}}{Mr_{ТАР}} \cdot n_{=} \quad (22)$$

где $Mr_{ТАР}$ - молярная масса ТАР, г/моль; $n_{=}$ - число двойных связей в молекуле ТАР (согласно принятой схеме превращений, равно 2).

При минимизации функции F_3 фиксируются значения предэкспоненциальных множителей реакций 1 – 4, найденные на предшествующих этапах поиска.

Программная реализация разработанного алгоритма поиска представлена в приложении Б. Минимизация функций F_1 , F_2 , F_3 проводится последовательно, но при этом одновременно для всех наборов экспериментальных данных за определенный период времени работы установки: критерием прекращения минимизации функции F_1 , (F_2 , F_3) является достижение функцией F_1 , (F_2 , F_3) заданного значения погрешности для каждого из выбранных наборов экспериментальных данных.

При минимизации значения функции F_1 проводится перебор значений предэкспоненциальных множителей для реакций 1, 2, 3 (подбирается одно значение для трех реакций) и для реакции 4. Диапазон варьирования предэкспоненциальных множителей k_{01} , k_{02} , k_{03} , k_{04} – от нуля до максимального значения предэкспоненты, определяемого по уравнению (15) в зависимости от температуры проведения процесса для каждого набора экспериментальных

данных. Первоначальный шаг варьирования предэкспоненты составляет 0,1 от диапазона варьирования. В случае, если после перебора всех возможных комбинаций предэкспоненциальных множителей требуемое значение функции F_1 не достигается, шаг варьирования уменьшается вдвое, и процедура повторяется заново.

После получения комбинации k_{01} , k_{02} , k_{03} , k_{04} , при которой данное условие выполняется, начинает выполняться минимизация функции F_2 за счет уточнения значений k_{01} , k_{02} , k_{03} . При этом в качестве начального приближения берется значение предэкспонент, найденное на первом этапе поиска. Диапазон варьирования для k_{01} , k_{03} выбирается $\pm 0,5$ от значения начального приближения. При минимизации функции F_2 предэкспоненциальный множитель k_{02} не варьируется в определенном диапазоне, а подбирается таким образом, чтобы при изменении k_{01} , k_{03} не происходило изменения расчетного значения выхода ЛАБ, определенного на первом этапе поиска. Процедура изменения размера шага и условие прекращения поиска здесь аналогичны описанным для первого этапа. Минимизация функции F_3 и подбор значений предэкспонент k_{05} , k_{06} происходит аналогично первому этапу поисков.

Выборку экспериментальных данных для решения обратной кинетической задачи составили данные АСУ ТП и лабораторные анализы с установки алкилирования за 2010 год. Результаты поиска предэкспоненциальных множителей, полученные с использованием разработанного алгоритма, и значения констант скоростей химических реакций при температуре 55 °С приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты поиска кинетических параметров

Реакция	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	2	3
1. Бензол + α -олефин = ЛАБ-2	$4,10 \cdot 10^5$	$6,33 \cdot 10^{-2}$
2. Бензол + β, γ, η -олефин = ЛАБ-3..7	$3,75 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^{-2}$
3. Бензол + изоолефин = НАБ	$3,20 \cdot 10^5$	$5,19 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 13

1	2	3
4. ЛАБ + олефин = ДАБ	$2,50 \cdot 10^5$	$3,24 \cdot 10^{-3}$
5. Олефин + олефин = димер	$9,09 \cdot 10^7$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
6. Диолефин + диолефин = ТАР + парафин	$2,97 \cdot 10^7$	$1,98 \cdot 10^{-3}$

Полученный набор констант лег в основу программно реализованной модели реактора алкилирования, которая была проверена на адекватность (п. 2.4.4) и далее была использована для проведения исследований (глава 4).

2.4.3 Определение макрокинетической области протекания процесса

Опыт эксплуатации промышленных реакторов алкилирования с мешалками для процессов, протекающих в присутствии жидких катализаторов, показывает, что зачастую подобные процессы лимитируются не кинетическими закономерностями, а скоростью диффузии реагентов к катализатору или внутри фазы катализатора. Для того, чтобы использование разработанной кинетической модели реактора имело смысл, необходимо удостовериться, что рассматриваемый процесс алкилирования бензола высшими олефинами протекает в кинетической области, т. е. его скорость определяется скоростью протекающих химических превращений.

Основные подходы, используемые для определения макрокинетической области протекания процесса и позволяющие численно сравнить скорость химической реакции со скоростью диффузии, наиболее разработаны лишь для случаев реакций первого порядка [118]. В нашем случае можно считать, что целевые реакции процесса – реакции образования алкилбензолов – имеют псевдопервый порядок по концентрации олефинов, т. к. они протекают при постоянном избытке бензола. В то же время, константы скоростей данных реакций имеют наибольшие значения по сравнению с константами скоростей побочных реакций (таблица 13), поэтому можно с определенной долей уверенности утверждать, что если целевые реакции протекают в кинетической области, то и побочные реакции однозначно будут протекать также в кинетической области. Таким образом, исходя из приведенных аргументов, далее будут рассмотрены

только реакции образования алкилбензолов (реакции 1 - 3).

Для оценки коэффициентов молекулярной диффузии олефинов в фазе катализатора (во фтороводороде) и в углеводородной фазе (в парафинах) использовалось уравнение Ситарамана, Ибрахима и Кулоора [105]:

$$D_{AB} = 5,4 \cdot 10^{-8} \left[\frac{M_B^{0,5} \cdot T \cdot L_B^{1/3}}{\mu_B \cdot V_A^{1/3} \cdot L_A^{0,3}} \right]^{0,93}, \quad (23)$$

$$D_{AC} = 5,4 \cdot 10^{-8} \left[\frac{M_C^{0,5} \cdot T \cdot L_C^{1/3}}{\mu_C \cdot V_A^{1/3} \cdot L_A^{0,3}} \right]^{0,93} \quad (24)$$

где D_{AB} (D_{AC}) - коэффициент молекулярной диффузии олефинов во фтороводороде (парафинах), $\text{м}^2/\text{с}$; M_B (M_C) - молярная масса фтороводорода (парафинов), $\text{г}/\text{моль}$; T - температура, $^{\circ}\text{К}$; L_B (L_C) - теплота испарения фтороводорода (парафинов), $\text{кал}/\text{г}$; L_B (L_A) - теплота испарения олефинов, $\text{кал}/\text{г}$; μ_B (μ_C) - вязкость фтороводорода (парафинов), сП ; V_A - мольный объем олефинов, $\text{см}^3/\text{моль}$.

В таблице 14 приведены физические свойства веществ, использованные при расчетах.

Таблица 14 – Физические свойства олефинов, парафинов, фтороводорода

Компонент	Молярная масса, г/моль	Теплота испарения, кал/г	Вязкость, сП	Мольный объем, $\text{см}^3/\text{моль}$
Парафины (по додекану)	170	82,3 [119]	0,85 [120]	-
Олефины (по додецену)	-	82,9 [107]	-	229,2
Фтороводород	20	81,8 [107]	0,142 [107]	-

Физические свойства веществ, зависящие от температуры, были определены при 55°С . При данной температуре коэффициент молекулярной диффузии олефинов во фтороводороде составил $6,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, коэффициент диффузии олефинов в парафинах составил $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

В случае если капля катализатора движется в потоке со скоростью, равной скорости движения реагентов, имеем [118]:

$$Nu \rightarrow 2 \quad \beta = \frac{D_{AC} \cdot Nu}{d_{\text{капли}}}, \quad (25)$$

где Nu – критерий Нюссельта; D_{ac} – коэффициент молекулярной диффузии олефинов в углеводородной фазе (в парафинах), m^2/c ; $d_{капли}$ – диаметр частицы катализатора, м.

Проведенные расчеты показали, что внешняя диффузия реагентов к фазе катализатора не оказывает определяющего влияния на скорость процесса в целом [118]:

$$k^* \ll \beta \quad k^* = \frac{k' \cdot \Delta V}{F} \quad k'_i = k_i \cdot C_{бенз}^{ср}, \quad (26)$$

где k^* – константа скорости реакции псевдопервого порядка, отнесенная к единице поверхности, м/с; β – коэффициент массоотдачи, м/с; F – площадь поверхности капли, m^2 ; k'_i – константа скорости реакции псевдопервого порядка, c^{-1} ; k_i – константа скорости i -ой реакции (по данным таблицы 13), $m^3/(моль \cdot c)$; $C_{бенз}^{ср}$ – усредненная концентрация бензола, моль/ m^3 ; ΔV – объем капли катализатора, m^3 .

При расчетах было принято допущение о том, что при движении реакционной смеси по реактору средний диаметр капель катализатора остается равным исходному размеру (1,5 мм), который является установленной характеристикой статического смесителя, расположенного на трубопроводе перед реактором алкилирования [121]. Принятию данного допущения способствует также наличие внутри реактора ситчатых тарелок, обеспечивающих дробление капель при прохождении через отверстия тарелки.

Результаты проведенных расчетов для целевых реакций процесса алкилирования представлены в таблице 15:

Таблица 15 – Сравнение значений константы скорости и коэффициента массоотдачи при температуре 55 °С

Реакция	Коэффициент массоотдачи β , $m \cdot c^{-1}$	Приведенная константа скорости k^* , $m \cdot c^{-1}$
1. Бензол + α -олефин = ЛАБ-2	4,1 · 10 ⁻²	8,1 · 10 ⁻⁶
2. Бензол + β, γ, η -олефин = ЛАБ-3..7		3,3 · 10 ⁻⁶
3. Бензол + изоолефин = НАБ		6,7 · 10 ⁻⁶

Сравнение значений вклада диффузии и вклада химической реакции в изменение концентрации реагентов внутри капель катализатора диаметром 1,5 мм показало, что внутренняя диффузия реагентов протекает значительно быстрее химической реакции [118]:

$$\frac{D_{AB}}{\Delta r} \cdot F \gg k'_i \cdot \Delta V \quad , \quad (27)$$

где D_{AB} - коэффициент молекулярной диффузии реагентов в кислотной фазе, м²/с;
 Δr - радиус капли, м.

Результаты проведенного сравнения для целевых реакций процесса алкилирования, обладающих наибольшими скоростями, представлены в таблице 16:

Таблица 16 - Результаты оценки вклада внутренней диффузии и вклада химической реакции в изменение концентрации реагентов при температуре 55 °С

Реакция	$\frac{D_{AB}}{\Delta r} \cdot F$, м ³ /с	$k' \cdot \Delta V$, м ³ /с
1. Бензол + α-олефин = ЛАБ-2	6,2 · 10 ⁻⁷	5,7 · 10 ⁻¹¹
2. Бензол + β,γ,η-олефин = ЛАБ-3..7		2,3 · 10 ⁻¹¹
3. Бензол + изоолефин = НАБ		4,7 · 10 ⁻¹¹

Сравнение значений вклада диффузии и вклада химической реакции в изменение концентрации реагентов внутри капель катализатора показало, 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 ($k^* \ll \beta$), а значит, процесс протекает в кинетической области.

2.4.4 Проверка разработанной модели на адекватность

Для проверки полученной математической модели реакторного процесса на адекватность реальному процессу была проведена оценка сходимости результатов расчета с использованием разработанной модели и данных АСУ ТП установки по

получению линейных алкилбензолов ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» по ключевым показателям эффективности работы реактора в широком интервале изменения состава сырья и технологических условий процесса (приложение В).

Отклонение расчетных данных от экспериментальных по этим параметрам за ноябрь 2011 года приведено в таблицах 17 – 20:

Таблица 17 - Сравнение расчетных и экспериментальных значений выхода ЛАБ

Дата	Выход ЛАБ, кг/ч		Отклонение, %
	эксперимент	расчет	
07.11.2011	7205,6	7309,2	1,4
08.11.2011	7102,3	7183,7	1,1
09.11.2011	6994,4	7074,8	1,1
10.11.2011	7123,7	7203,2	1,1
11.11.2011	7226,9	7281,8	0,8
12.11.2011	7495,5	7566,2	0,9
13.11.2011	7454,6	7564,5	1,5
14.11.2011	7373,5	7410,3	0,5

Таблица 18 - Сравнение расчетных и экспериментальных значений выхода ТА

Дата	Выход ТА, кг/ч		Отклонение, %
	эксперимент	расчет	
07.11.2011	292,3	298,2	2,2
08.11.2011	263,6	255,7	3,1
09.11.2011	257,5	258,5	0,1
10.11.2011	266,2	276,9	3,9
11.11.2011	243,6	244,3	0,3
12.11.2011	273,2	261,5	4,3
13.11.2011	314,1	295,2	5,8
14.11.2011	236,6	242,9	2,6

Таблица 19 - Сравнение расчетных и экспериментальных значений бромного индекса ЛАБ

Дата	Бромный индекс ЛАБ, мг/100г		Отклонение, %
	эксперимент	расчет	
07.11.2011	2,0	1,9	5,0
08.11.2011	3,0	3,2	6,7
09.11.2011	3,0	3,0	0,0
10.11.2011	2,5	2,4	4,0
11.11.2011	4,0	3,7	7,5
12.11.2011	5,0	5,2	4,0
13.11.2011	3,5	3,4	2,8
14.11.2011	3,5	3,4	2,8

Таблица 20 - Сравнение расчетных и экспериментальных значений бромного числа ТА

Дата	Бромное число ТА, г/100г		Отклонение, %
	эксперимент	расчет	
07.11.2011	1,9	1,8	5,3
08.11.2011	2,0	1,9	5,0
09.11.2011	1,6	1,7	6,2
10.11.2011	1,8	1,7	5,5
11.11.2011	1,7	1,9	11,7
12.11.2011	1,9	1,9	0,0
13.11.2011	1,9	2,0	5,3
14.11.2011	1,9	1,8	5,3

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 %); выход ТА (средняя погрешность 5,9 %), бромный индекс ЛАБ (погрешность в среднем 8,8 %); бромное число ТА (средняя погрешность около 9,6 %). Таким образом, математическая модель реактора, в основу которой положены найденные значения кинетических параметров, с достаточной для проведения исследований точностью описывает повышение и понижение выхода и качества целевого и побочного продукта при изменении условий проведения процесса и/или изменении состава сырья.

Выводы по главе 2:

1. Уровень детализации схемы превращений углеводородов C_{10} — C_{14} в процессе алкилирования определяется необходимостью учета повышенной реакционной способности α -олефинов и олефинов разветвленного строения по сравнению с β, γ, η -олефинами, а также учета различий качественных характеристик получаемых алкилбензолов: содержание 2-фенилалканов определяет растворимость моющих средств на основе алкилбензосульфонов, содержание линейных изомеров – их биологическую разлагаемость.
2. Результаты термодинамического анализа подтверждают самопроизвольное протекание в прямом направлении реакций образования алкилбензолов, диалкилбензолов, димеризации при термобарических условиях проведения промышленного процесса алкилирования бензола высшими олефинами.
3. Значения констант скоростей реакций образования алкилбензолов, протекающих в промышленном реакторе алкилирования бензола высшими олефинами в присутствии фтористоводородного катализатора, лежат в пределах $(2,54 - 6,33) \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и показывают, что скорости целевых реакций для данного процесса на порядок выше скоростей побочных реакций, характеризующихся значениями констант скоростей $(1,80 - 3,24) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.
4. Методика расчета реактора на основе кинетических закономерностей превращения углеводородов и критериального анализа обеспечивает выбор модели идеального вытеснения в качестве гидродинамической модели реактора (значение диффузионного критерия Пекле $Pe = (5910,6 \div 8443,8) \gg 200$) и кинетическую область протекания процесса: диффузия реагентов в каплях катализатора протекает значительно быстрее химической реакции ($\frac{D_{AB}}{\Delta r} \cdot F \gg k' \cdot \Delta V$), внешний массоперенос также не оказывает определяющего влияния на скорость процесса ($k^* \ll \beta$).

Глава 3. Программная реализация математической модели реактора алкилирования

Решению проблемы кинетического описания многокомпонентных каталитических процессов посвящены труды многих ученых 60-70 гг. прошлого века (работы Смита и др.). Данные исследования внесли большой вклад в развитие подходов к моделированию каталитического риформинга бензинов, как одного из наиболее наукоемких промышленных процессов.

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

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

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

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

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

моделирующую систему;

3) универсальность и системность: программный продукт должен представлять собой единую компьютерную моделирующую систему, объединяющую в себе базу данных, базу знаний, пакет моделирующих программ, и при этом обладающую удобным пользовательским интерфейсом, что определяет ее возможности использования производственным персоналом нефтеперерабатывающего предприятия.

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

5) обеспечение возможности взаимодействия с базой данных АСУ ТП предприятия – за счет включения стадии алкилирования в единую систему для моделирования процессов производства ЛАБ (дегидрирование - гидрирование – алкилирование) [122].

В данной главе приведено описание компьютерной моделирующей системы, разработанной с целью повышения эффективности процесса алкилирования бензола олефинами, базирующейся на представленной в главе 2 математической модели реактора алкилирования, и отвечающей указанным выше требованиям.

Акт о внедрении компьютерной моделирующей системы на производстве представлен в приложении Г.

3.1 Структура компьютерной моделирующей системы

Структура технологической моделирующей системы в общем случае включает несколько функциональных блоков:

1) база данных по составу и характеристикам сырьевых и продуктовых потоков, характеристикам протекающих реакций;

2) экспертная база знаний;

3) пакет моделирующих программ, реализующих как численные методы решения уравнений модели процесса, так и алгоритмы для решения обратной кинетической задачи.

При работе пользователь компьютерной моделирующей системы (КМС)

взаимодействует с программой через интерфейс, вводит исходные данные, выбирает тип расчета. При проведении расчетов реализуется моделирующий алгоритм решения уравнений математической модели реакторного процесса. Численные характеристики процессов, которые представляют собой параметры модели, извлекаются из базы данных. Сопровождение моделирующей системы осуществляют разработчики, основываясь на собственных знаниях и на сформированной ранее базе знаний по конкретному процессу. Схема взаимодействия между пользователем КМС и ее разработчиком на этапе создания и эксплуатации моделирующей системы приведена на рисунке 8.

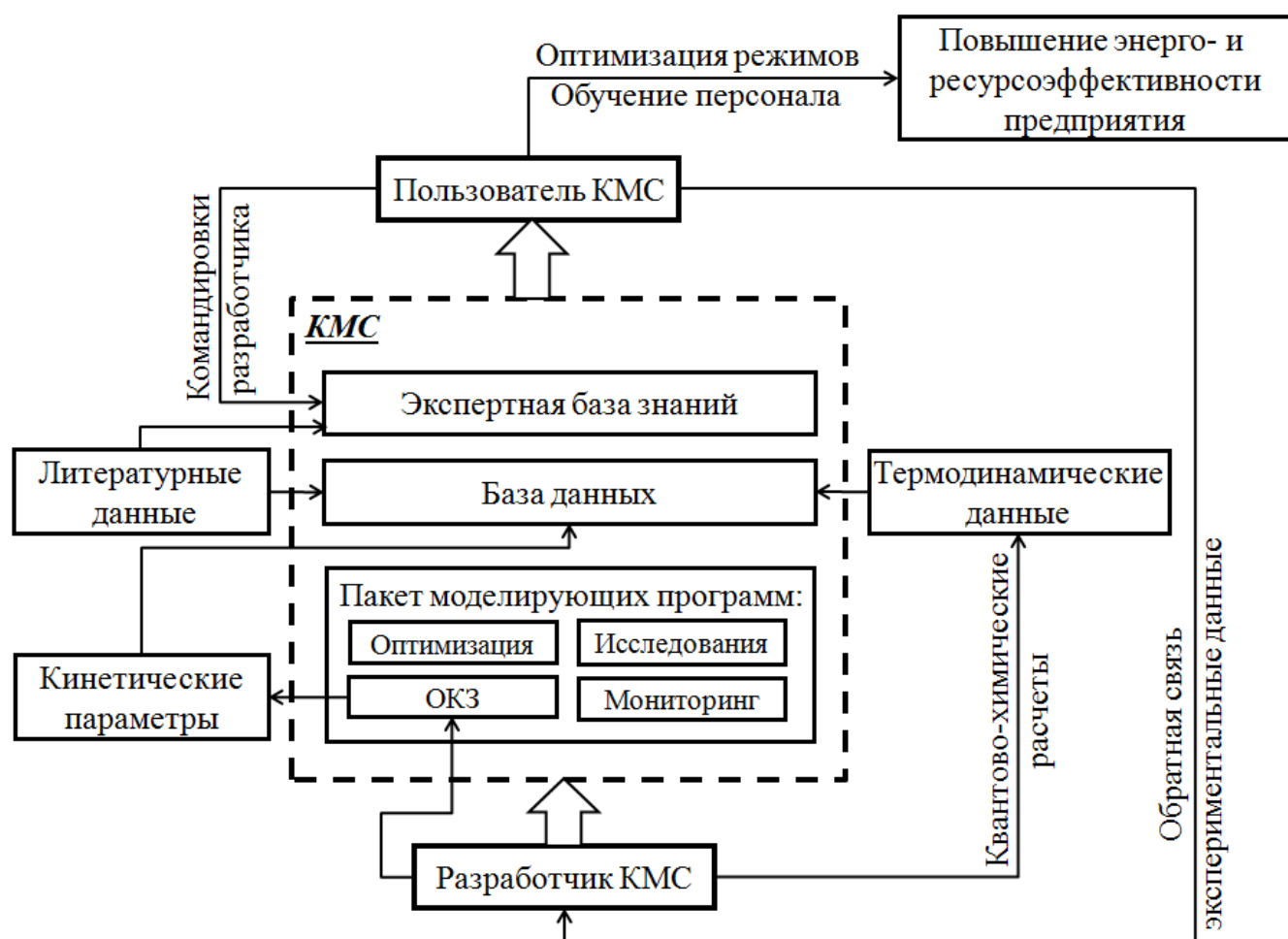


Рисунок 8 - Схема взаимодействия пользователя и разработчика КМС

Интеллектуальная компьютерная система, разработанная для установки алкилирования бензола олефинами, содержит математическое описание процессов, протекающих в реакторе. В основе описания лежат фундаментальные закономерности превращения углеводородов в присутствии фтороводородного катализатора, представленные в виде физико-химической модели реактора.

Компьютерные моделирующие системы на сегодняшний день уже реализованы для важнейших процессов нефтепереработки: каталитического риформинга и изомеризации [123], [124]. Подобные интеллектуальные системы, в основе которых лежат фундаментальные физико-химические закономерности позволяют прогнозировать и увеличивать ресурс дорогостоящих катализаторов в зависимости от условий эксплуатации, а также выбирать марку катализатора с учетом углеводородного состава перерабатываемого сырья при заданной производительности. С применением интеллектуальных систем возможна и экономическая оптимизация режима эксплуатации установок путем рассмотрения и расчета различных вариантов повышения их производительности. Эти системы позволяют повысить также глубину переработки углеводородного сырья, дают возможность проводить анализ и прогнозировать технологические показатели действующего производства, а также рассчитывать и предсказывать материальный баланс процессов в зависимости от планируемой загрузки установки.

В качестве основного инструмента для решения конкретных задач компьютерного моделирования (построение математической модели, идентификация ее параметров, проведение оптимизационных расчетов) выступает пакет моделирующих программ, имеющих единую операционную оболочку, в которую включено большое количество вычислительных алгоритмов.

В случае процесса алкилирования бензола олефинами пакет программ включает в себя программно реализованный метод решения дифференциальных уравнений математической модели (метод Эйлера [125]) и реализацию алгоритма идентификации кинетических параметров модели по экспериментальным данным, который представляет по сути модифицированный метод сканирования [126] и подробно описан в главе 2. Текст программы по идентификации кинетических параметров модели представлен в приложении Б.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, полученное на разработанную моделирующую систему приведено в приложении Е.

База данных моделирующей системы для процесса алкилирования содержит

численные значения физико-химических (плотность, молекулярная масса и др.) и теплофизических (теплоемкость) характеристик углеводородов, принимающих участие в реакциях получения ЛАБ, свойства индивидуальных веществ (парафинов, олефинов, диолефинов, алкилбензолов, диалкилбензолов, фтороводорода, бензола и проч.), а также термодинамические и кинетические характеристики реакций и применяемого катализатора (предэкспоненциальные множители, энергии активации основных реакций, данные по дезактивации катализатора, тепловые эффекты реакций, энтальпийные и энтропийные характеристики).

3.2 Разработка компьютерной моделирующей системы: принципы и инструменты

3.2.1 Принципы программной реализации математической модели реактора алкилирования

В качестве основного средства разработки была выбрана среда Borland Developer Studio 2006. Использование именно этой версии среды обусловлено тем фактом, что в ней помимо стандартных средств визуальной разработки реализованы интегрированные средства для моделирования программных систем на языке UML, а также средства автоматической генерации кода.

Как показывает практика, на сегодняшний день основным недостатком реализации большинства моделей химико-технологических систем является их «жесткость». Это означает, что расчет математической модели, представленной в виде системы дифференциальных уравнений с начальными условиями, и также набора ограничений, программно реализуется в виде некоторого метода, в котором задается решение именно данной конкретной системы уравнений с известными условиями. Такой подход является крайне неэффективным, поскольку делает очень трудоемким внесение любых изменений в модель. Однако представления о процессе, как правило, не статичны, а могут развиваться по мере совершенствования методов исследования объекта моделирования, а также

поступлении новых данных. В этом случае, уточнение модели возможно сделать только внося изменения в исходный код, что возможно, если пользователь данной системы является ее разработчиком. Но в случаях, когда система поставляется для использования другим лицам, тем более на коммерческой основе, применение такого подхода к реализации модели становится невозможным.

В силу этого при создании моделирующей системы для процесса алкилирования бензола олефинами была разработана схема реализации математической модели, в которой последняя представляется в виде совокупности трех составляющих: схемы превращений, описания кинетики реакций и непосредственно моделирующего алгоритма. Подобная декомпозиция математической модели обеспечивает, во-первых, возможность ее легкой модификации, а во-вторых возможность комбинирования различных схем превращений и моделирующих алгоритмов, что позволило создать модель, максимально адекватно описывающую объект моделирования.

Если рассматривать схему превращений как дискретную систему [127], то она однозначно определится множеством идентификаторов веществ S , множеством идентификаторов реакций R , и целочисленной функцией $G(s,r)$, определенной на пространстве $\{S,R\}$. Функция $G(s,r)$ сопоставляет паре (s,r) значение стехиометрического коэффициента, с которым вещество участвует в реакции r , или ноль, если данное вещество в данной реакции не участвует. Идентификатор – это некоторое значение, которое позволяет однозначно выделить вещество данный объект из множества однотипных объектов. Подобное математическое представление схемы превращений универсально и позволяет описывать любые химические реакции.

В предлагаемой концепции схемы превращений заложена также возможность агрегирования компонентов (веществ) с целью упрощения записи уравнений реакций. Пусть требуется описать следующую схему превращений, включающую n реакций:

$$\begin{cases} \alpha A + bB_1 = \gamma C_1 \\ \alpha A + bB_2 = \gamma C_2 \\ \dots \\ \alpha A + bB_n = \gamma C_n \end{cases} \quad (28)$$

В обычном случае для этого потребовалось бы ввести в модель n различных реакций, но учитывая близость последних можно сделать следующее: ввести два агрегата веществ – $B = [B_1, B_2, \dots, B_n]$ и $C = [C_1, C_2, \dots, C_n]$, а, затем, задать вышеуказанную схему одним уравнением, включающем в себя вещества-агрегаты – $\alpha A + bB = \gamma C$. Очевидно, что такой подход позволяет значительно упростить запись схемы превращений.

С учетом возможности формального агрегирования веществ в псевдо-компоненты математическое описание схемы превращений необходимо расширить, представив множество веществ S как объединение двух подмножеств: множества S^R реальных и множества S^P псевдо-компонент. Очевидно, что множества идентификаторов S^R и S^P не должны пересекаться в силу высказанного ранее предположения о том, что любой идентификатор вещества уникален в множестве S . Таким образом, полное математическое описание схемы превращений имеет вид:

$$RM = \left\{ \begin{array}{l} S = S^R \cup S^P \\ R \\ G(s \in S, r \in R) \end{array} \right\} \quad (29)$$

Следующая составляющая математической модели отвечает за описание кинетики химических реакций, протекающих в аппарате. Кинетика произвольной j -й реакции полностью характеризуется двумя величинами – энергией активации и предэкспоненциальным множителем. В силу этого формальное описание кинетики реакций можно представить в виде двух функций: $F E a(r)$ энергии активации и $F K_0(r)$ предэкспоненциального множителя, определенных на множестве R , причем очевидно $E a_j = F E a(R_j)$, $K_{0j} = F K_0(R_j)$. Окончательное описание кинетики реакций определится следующей формулировкой:

$$RK = \begin{cases} FEa(r \in R) \\ FK_0(r \in R) \end{cases} \quad (30)$$

И, наконец последняя составляющая математической модели – моделирующий алгоритм. Как уже было сказано ранее математическая модель, как правило описывается некоторой системой дифференциальных уравнений, решение которой при некоторых заданных условиях и позволяет рассчитать модель.

Моделирующий алгоритм реализуется так же как и в классическом подходе жестко, но в силу того, что оперирует он двумя переменными составляющими (схемой превращений и кинетикой реакций) математическая модель как целое становится достаточно гибкой и приобретает определенную долю универсальности.

Все вышесказанное стало причиной создания в рамках компьютерной моделирующей системы дополнительного программного модуля RMCreator.exe, при помощи которого была составлена формализованная схема превращений для процесса алкилирования, которая затем использовалась в основной моделирующей программе для выполнения расчета. Внешний вид окна редактора схемы превращений представлен на рисунке 9:

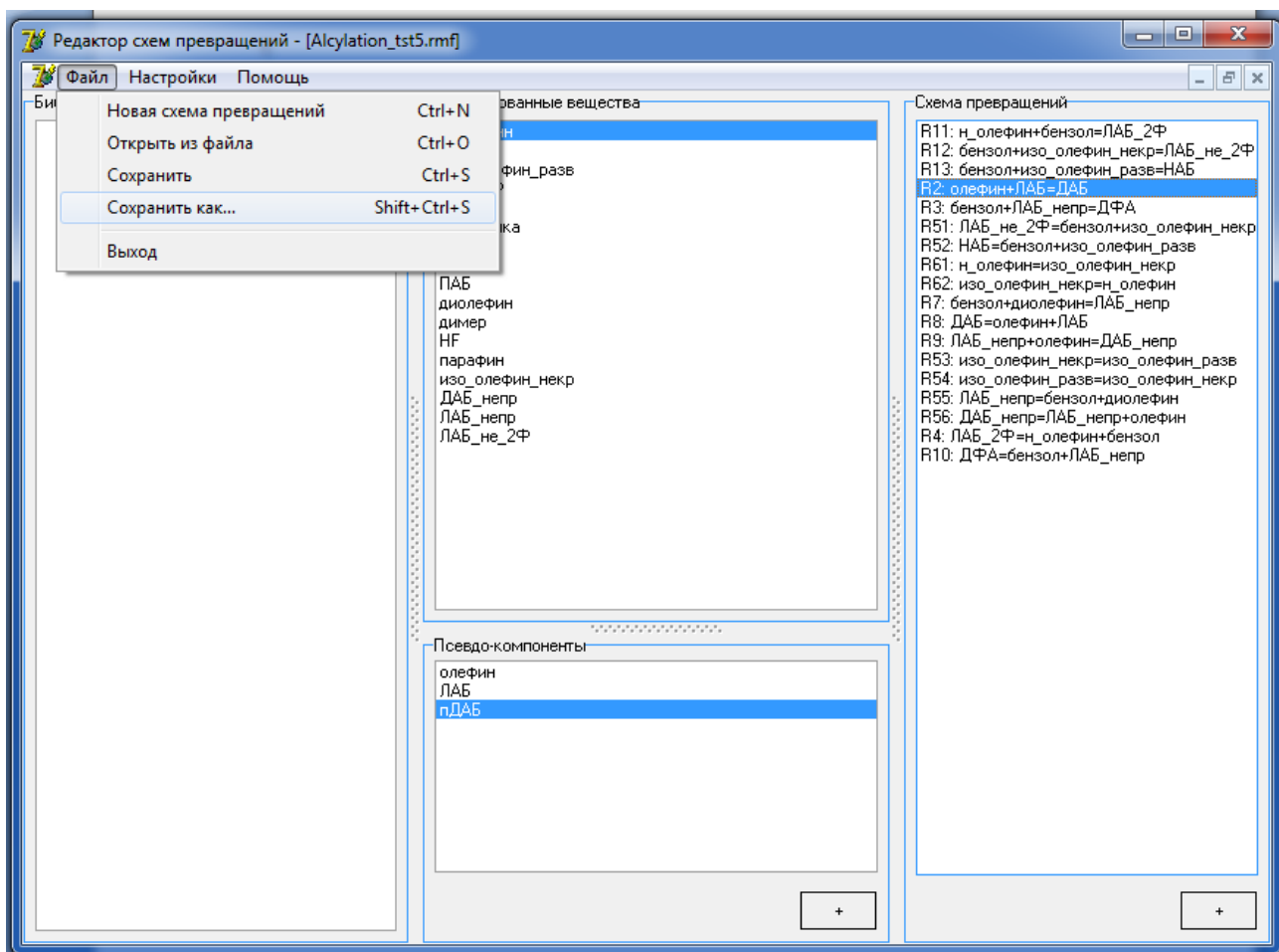


Рисунок 9 – Окно редактора схемы превращений

Следует отметить, что представленный способ программной реализации математической модели реактора позволяет в значительной степени сократить затраты времени на рутинные процедуры, снизить процент ошибок в силу «человеческого фактора» при описании уравнений модели и, несомненно, может быть применен при разработке моделей других химико-технологических процессов.

3.2.2 Средства программной реализации математической модели реактора алкилирования

3.2.2.1 Средства обработки (процессоры)

Было установлено, что расчет математической модели представляет собой процесс последовательно преобразования одних векторов данных в другие, в общем случае отличной размерности, по определенным правилам. Правила преобразования задаются либо в виде вектора, в случае, если размерности

входного и выходного векторов совпадают, – по одному параметру на каждый компонент вектора, либо в виде матрицы, если размерности не совпадают. В последнем случае, в отличие от первого, каждому компоненту выходного вектора соответствует не скалярная величина, а вектор параметров. Типовые преобразования подобного рода можно реализовать в виде отдельных классов-процессоров, а затем построить из объектов этих классов конвейер (последовательность процессоров, в которой выход предыдущего соединен со входом следующего), который и будет выполнять требуемое преобразование входного вектора в выходной.

В качестве базового класса для построения процессоров был создан класс *TVectorProcessor*, который реализует базовую функциональность, необходимую для работы процессора. Конкретные методы преобразования входного вектора в выходной реализуют потомки этого класса, путем переопределения метода *execute*.

В процессорах выполняется большое число векторных операций, но, зачастую, значительная часть компонентов вектора не участвует в преобразовании, например, при вычислении линейной комбинации компонентов вектора его нулевые компоненты учитывать нет необходимости. Если таких компонентов достаточно много, то обработка вектора становится в значительной мере избыточной, так как процессор, не имея информации о том, какие компоненты вектора можно не учитывать, проходит по всем его компонентам. Для того, чтобы избежать прохождения процессора по всем компонентам вектора, был введен механизм фильтров. Фильтр представляет собой целочисленный вектор, i -й компонент которого равен индексу i -го учитываемого при обработке вектора компонента. Таким образом, размерность фильтра равна числу учитываемых компонент вектора, для которого этот фильтр составлен, а значит, процессор, получая вектор и соответствующий ему фильтр, пройдет только по тем компонентам, которые окажут влияние на результат выполнения операции, уменьшая тем самым время обработки каждого вектора. Для реализации механизма обработки векторов с поддержкой фильтров на основании класса *TVectorProcessor* был реализован класс

TFilteredVectorProcessor. В этом классе реализованы методы, позволяющие, устанавливать фильтры, необходимые в каждом конкретном процессоре. Все процессоры, реализованные в данном проекте унаследованы от *TFilteredVectorProcessor*. Реализованные классы-процессоры составляют основу класса *TModel*, описанного далее.

Как уже было сказано, одной из функциональных возможностей реализуемой системы должна быть возможность создания и модификации существующих схем превращения. Для реализации этой возможности был разработан класс *TReactionMechanism*, который реализует представление схемы превращений, служащей основой любой модели. Данный класс позволяет создавать и удалять как реальные вещества, так и псевдо-вещества, каждое из которых является суммой потоков нескольких веществ, а также, создавать реакции и задавать вхождение некоторого реального или псевдо-вещества в каждую реакцию, формируя, таким образом стехиометрическую матрицу системы. Также в данном классе имеется возможность сохранения созданной схемы в файл на жестком диске, а также, чтение из файла при необходимости повторного использования.

Другой важной частью любой модели химического процесса является описание кинетики протекающих реакций. Для задания этой части модели используется класс *TModelKinetics*. Функциональность данного класса позволяет задавать значения предэкспоненциальных множителей и энергий реакций, используемых при расчете константы скорости реакции по уравнению Аррениуса. Задание кинетических параметров реакций реализовано через вспомогательный класс *TKineticParams*. Также в классе *TModelKinetics* реализована поддержка группировки реакций, то есть задания реакций, кинетика которых описывается одной парой кинетических констант.

3.2.2.2 Компоненты блока моделирования

Основным классом подсистемы обработки является класс *TModel*, который объединяет функциональность описанных выше классов для решения задачи моделирования химического процесса. Ввод потоков веществ осуществляется через

объект класса *TFlow*, также в модель необходимо ввести схему превращений через объект класса *TReactionMechanism*, задать источник данных (*TSubstDataSource*). Расчет модели выполняется на конвейере процессоров, реализованных на основе класса *TVectorProcessor*. Вывод составов потоков на выходе модели производится также как и ввод через объект класса *TFlow*.

3.2.2.3 Трансляция уравнений химических реакций

Поскольку одним из ключевых требований к системе является универсализм с точки зрения описания различных химических процессов, важной задачей при проектировании является обеспечение максимально общего и при этом удобного для конечного пользователя способа описания протекающих в аппарате химических превращений. Компонент Транслятор химических формул (класс *TChemReactTranslator*) выполняет лексико-синтаксический разбор переданной строки и формирует множество - дескриптор реакции. Анализ исходной строки проходит в несколько этапов:

- предтрансляция – удаление пробельных символов, проверка на присутствие недопустимых символов;

- лексический анализ – исходная строка преобразуется в последовательность лексем с параллельной проверкой корректности каждой из них. Корректными считаются лексемы: *IDENTIFIER*, *COEFF*, +, * и =.

- синтаксический анализ – к полученной на предыдущем этапе последовательности лексем применяется процедура нисходящего синтаксического анализа по правилам предложенной грамматики.

3.3 Функциональные возможности моделирующей системы

Среди функциональных возможностей разработанной моделирующей системы можно отметить следующие:

- 1) Возможность идентификации и уточнения (с учетом вновь полученных экспериментальных данных) кинетических параметров модели.

Данную функцию реализует программный модуль по решению обратной кинетической задачи, активное окно которого представлено на рисунке 10.

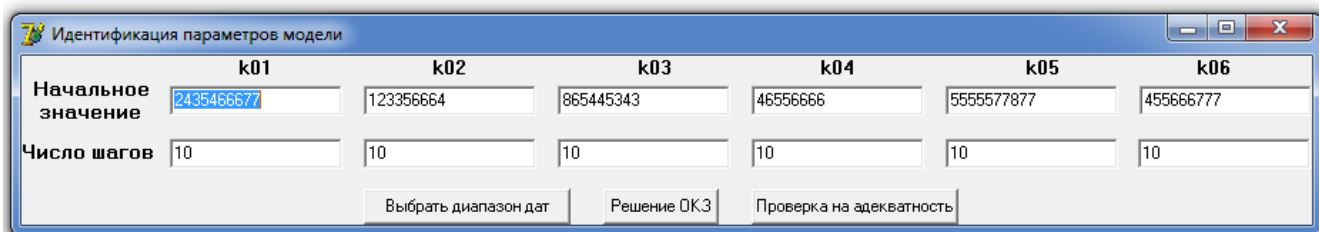


Рисунок 10 – Активное окно программы по решению обратной кинетической задачи

В первую очередь, пользователю необходимо выбрать период времени работы установки алкилирования, соответствующий наборам экспериментальных данных, которые будут использованы при решении обратной кинетической задачи. При нажатии кнопки «*Выбрать диапазон дат*» появляется диалоговое окно, в котором пользователю необходимо указать папку с наборами данных за соответствующие даты (рисунок 11):

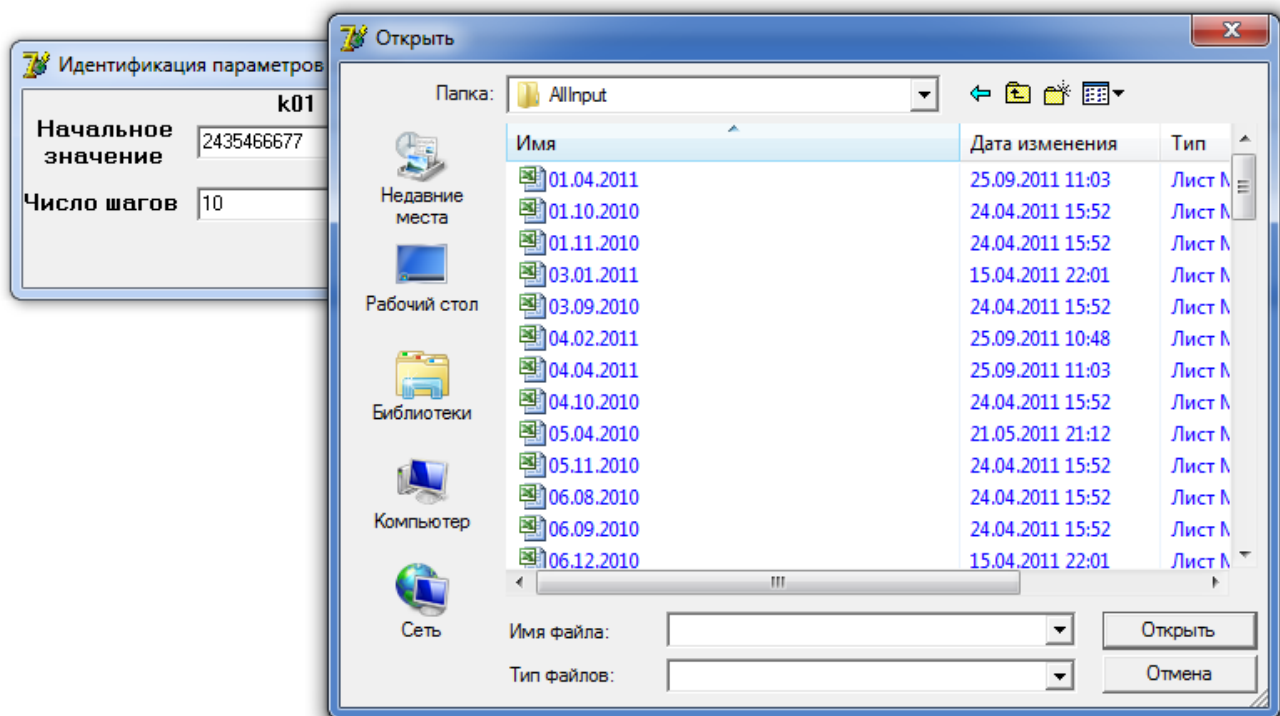


Рисунок 11 – Окно выбора наборов экспериментальных данных

После выбора экспериментальных данных пользователю необходимо указать начальные приближения при поиске предэкспоненциальных множителей и задать число шагов разбиения диапазона поиска. В случае, если этого не будет сделано,

по умолчанию число шагов принимается равным 10, а начальные значения предэкспоненциальных множителей принимаются равными максимальным значениям, рассчитываемым для каждой даты по уравнению (15) в зависимости от температуры проведения процесса. Для начала расчетов пользователь нажимает кнопку «*Решение ОКЗ*», и программа начинает минимизацию отклонений расчетных и экспериментальных значений за счет изменения значений предэкспоненциальных множителей. Результаты оптимизационного поиска выводятся в виде таблицы в формате Excel и включают в себя:

- набор кинетических параметров $k_{01} - k_{06}$, при котором наблюдается минимальное расхождение расчетных и экспериментальных данных за весь выбранный период работы установки алкилирования;

- максимальные для данного диапазона дат и данного набора предэкспонент значения функций $F_1 - F_3$ (описание алгоритма поиска см. п. 2.4.2).

После получения набора кинетических параметров пользователь может проверить модель процесса на адекватность: при нажатии кнопки «*Проверка на адекватность*» проводится расчет уравнений модели с найденными значениями предэкспоненциальных множителей для каждой из дат рассматриваемого диапазона, результаты расчета выводятся в таблицу в формате Excel и включают в себя:

- экспериментальные данные для каждой из дат (выход ЛАБ, выход ТА, бромные числа продуктов, содержание линейных изомеров и 2-фенилалканов в ЛАБ, температура на выходе из реактора) и расчетные данные за аналогичные даты;

- относительные отклонения расчетных данных от экспериментальных, в процентах по каждому параметру и для каждой из дат.

2) Возможность проведения текущих расчетов основных производственных показателей процесса алкилирования: выход ЛАБ, выход ТА, бромные числа продуктов, содержание линейных изомеров и 2-фенилалканов в ЛАБ, температура на выходе из реактора. При нажатии кнопки «*Результаты*» появляется окно вывода результатов расчета (рисунок 12):

№	Значение параметра	02.08.2010	20.08.2010	22.03.2011
1	Н-олефины, кг/ч	0,25	0,36	0,37
2	Бензол, кг/ч	15873,21	15095,45	15779,81
3	Изо-олефины(разветвленные), кг/ч	0,6	0,78	0,81
4	ЛАБ(2-Фенилалканы), кг/ч	1082,06	1075,76	1088,8
5	НАБ(нелинейные алкилбензолы), кг/ч	358,8	356,44	360,61
6	Доля линейного изомера в ЛАБ, %	92,53	92,8	92,35
7	ДАБ(диалкилбензолы), кг/ч	64,85	67,49	65,88
8	ДФА(дифенилалканы), кг/ч	87,39	86,33	166,04
9	Бромный индекс, мг/100г	1,09	1,41	2,76
10	Диолефины, кг/ч	0,19	0,24	0,47
11	Доля 2-фенилалканов в ЛАБ, %	14,59	14,63	14,55
12	Выход ЛАБ, кг/ч	7400,71	7336,53	7454,52
13	Выход ТА, кг/ч	171,51	176,47	270,07
14	Изо-олефины(некраевые), кг/ч	0,22	0,34	0,36
15	ДАБ(непредельные), кг/ч	20,66	21,51	39,47
16	ЛАБ(непредельные), кг/ч	0,12	0,15	0,31
17	ЛАБ(не 2-Фенилалканы), кг/ч	5781,64	5749,08	5820,25
18	Бромный индекс, мг/100г	0,85	1,51	2

Рисунок 12 – Окно выводов результата расчетов моделирующей системы

Таким образом, обеспечена возможность проведения расчетов для любого количества дат с последующим сохранением результатов в виде таблицы в буфер обмена.

3) Возможность выбора одного из режимов расчета процесса алкилирования:

- режим взаимодействия с модулями предшествующих технологических стадий производства: при этом в качестве исходных данных процесса алкилирования используются выходные параметры с установки гидрирования диолефинов. Таким образом, обеспечивается взаимодействие модуля алкилирования с базой данных АСУ ТП завода. Данный режим является режимом работы с моделирующей системой по умолчанию;

- независимый режим работы: возникает в случае, если пользователь изменяет в полях ввода исходных данных какие-либо числовые значения. При работе в данном режиме появляется возможность проведения исследований с использованием моделирующей системы.

4) Возможность проведения прогнозных расчетов с целью определения количественного влияния изменения различных факторов на протекание процесса

алкилирования:

- температуры потока на входе в реактор;
- соотношения «бензол/олефины»;
- доли катализатора, отводимого на регенерацию;
- состава сырья.

Данная функция может быть использована в двух направлениях:

- использование разработанной моделирующей системы в качестве тренажера для производственного персонала предприятия, обслуживающего установку алкилирования;

- использование моделирующей системы для определения оптимального режима работы реактора и системы «реактор - регенератор» при изменении состава сырья процесса алкилирования.

В случае необходимости проведения исследований пользователь задает необходимый состав сырья установки алкилирования (либо загружает состав сырья за одну из дат) и выбирает какие параметры, влияющие на протекание процесса алкилирования, необходимо зафиксировать, а какие – варьировать в ходе проведения исследования. На рисунке 13 в качестве примера показано, что в данном случае пользователь проводит исследование влияния соотношения «бензол/олефины» и «HF на регенерацию/выход ЛАБ» на показатели эффективности процесса, в то время как значения таких параметров как температура в реакторе и состав сырья зафиксированы постоянными.

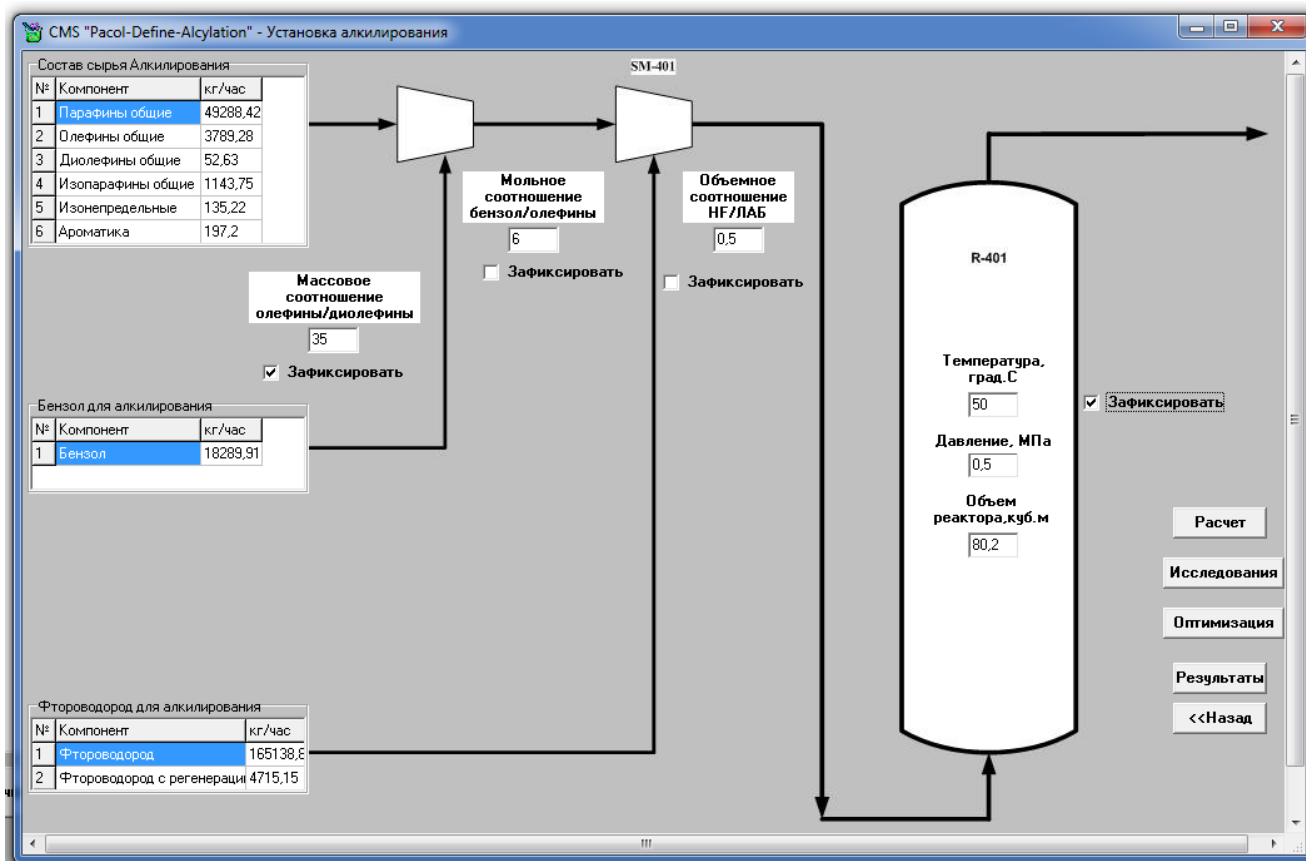


Рисунок 13 – Проведение исследований по влиянию условий проведения процесса и состава сырья на качественные и количественные показатели эффективности процесса

При нажатии на кнопку «Исследования» полученные данные выводятся в таблицу в формате Excel и включают в себя значения основных производственных показателей процесса алкилирования (выход ЛАБ, выход ТА, бромные числа продуктов, содержание линейных изомеров и 2-фенилалканов в ЛАБ, температура на выходе из реактора) при варьировании выбранных параметров с определенным шагом.

5) Возможность расчета необходимого времени контакта при проектировании новых установок алкилирования.

Данная функция моделирующей системы осуществляется за счет возможности изменения объема реактора (см. рисунок 13), нажатия на кнопку «Расчет» и сравнения результатов расчета при разных значениях объема реактора. Методика расчета реактора с применением разработанной моделирующей системы приведена в приложении Ж.

б) Возможность проведения оптимизации режимов работы реактора алкилирования в зависимости от состава сырья.

Данная функция моделирующей системы реализуется при нажатии на кнопку «Оптимизация» (рисунок 13). При этом для выбранного либо указанного пользователем состава сырья проводится подбор оптимальных значений таких параметров проведения процесса как температура потока на входе в реактор; соотношение «бензол/олефины»; доля катализатора, отводимого на регенерацию. Подбор оптимальных условий осуществляется перебором всех возможных комбинаций параметров проведения процесса с одновременной максимизацией значения критерия эффективности (подробнее см. п. 4.2, глава 4). Результаты расчета оптимальных условий выводятся в таблицу в формате Excel и включают в себя оптимальные значения условий проведения процесса и значения основных производственных показателей процесса алкилирования (выход ЛАБ, выход ТА, бромные числа продуктов, содержание линейных изомеров и 2-фенилалканов в ЛАБ, температура на выходе из реактора) при оптимальных условиях.

7) Возможность проведения комплексных исследований по влиянию условий проведения предшествующих производственных стадий (дегидрирования парафинов, гидрирования диолефинов) на показатели эффективности технологии получения линейных алкилбензолов.

На рисунках 14 - 15 для примера приведены зависимости, описывающие изменение выхода ЛАБ от параметров процесса дегидрирования.



Рисунок 14 – Влияние температуры в реакторе дегидрирования на выход ЛАБ

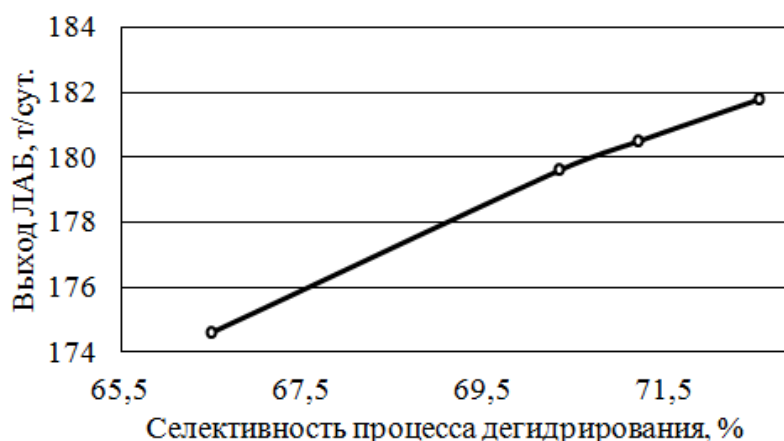


Рисунок 15 – Влияние селективности процесса дегидрирования на выход ЛАБ

Так как основной показатель эффективности технологии получения линейных алкилбензолов (выход ЛАБ) измеряется на последней стадии технологической цепочки, которой является процесс алкилирования, моделирование процесса алкилирования бензола с учетом изменения состава сырья, получаемого при различных режимах проведения процессов дегидрирования и гидрирования, позволяет выполнить прогнозирование изменения выхода ЛАБ при соответствующем изменении каких-либо технологических условий предшествующих стадий производства.

Выводы по главе 3:

Разработана компьютерная моделирующая система, позволяющая проводить оценку и уточнение кинетических параметров модели реактора, выполнять мониторинг текущей работы установки алкилирования, проводить исследования по влиянию различных технологических параметров на эффективность процесса (в том числе, с целью обучения производственного персонала), осуществлять оптимизацию технологических режимов работы системы «реактор – регенератор» при различном составе сырья, определять необходимое время контакта при проектировании новых промышленных реакторов.

Практические результаты применения разработанной моделирующей системы для прогнозирования и оптимизации процесса алкилирования бензола высшими олефинами описаны в главе 4.

Глава 4. Практические результаты и внедрение моделирующей системы

Разработка современных технологических процессов переработки природного углеводородного сырья и оптимальная эксплуатация действующих производств сегодня невозможна без применения информационных технологий и систем моделирования, позволяющих без значительных материальных и временных затрат производить исследования и обеспечивать высокую точность расчета параметров технологических процессов. Такие модельные исследования имеют большое значение для проектирования новых и оптимизации действующих производств, так как позволяют учесть влияние внешних факторов и природы катализатора на показатели химико-технологического процесса.

Для проведения технологических расчетов и прогнозирования режимов работы установки фтористоводородного алкилирования бензола высшими олефинами была разработана и проверена на адекватность математическая модель реактора (глава 2), которая стала основной частью представленной в главе 3 моделирующей системы.

Используя адекватное математическое описание реакторного процесса, можно достаточно точно спрогнозировать работу реактора при различных условиях проведения процесса, на основе критерия оптимизации предложить оптимальный режим работы системы «реактор – регенератор» с учетом конкретного состава сырья. В данной главе приведены основные результаты исследований влияния различных технологических параметров на эффективность процесса алкилирования, представлено обоснование выбранного критерия оптимизации, а также приведены результаты оптимизационных расчетов работы реакторного блока установки алкилирования бензола олефинами, выполненных с использованием разработанной моделирующей системы.

4.1 Исследование влияния режимов работы реактора алкилирования на эффективность процесса при различном составе сырья

Для получения количественных зависимостей изменения основных параметров выходного потока (выхода целевого и побочного продукта, бромных чисел

продуктов) от условий проведения процесса и от состава сырья был проведен ряд расчетов. При проведении расчетов условия проведения процесса алкилирования изменялись следующим образом:

- температура входного потока варьировалась в диапазоне от 50 °С до 60 °С с шагом 0,5 градуса;

- мольное соотношение «бензол/олефины» варьировалось в диапазоне от 6,0 до 10,0 с шагом 0,5;

- массовое соотношение расхода HF на регенерацию к выходу ЛАБ изменялось в интервале от 0,5 до 1,6 с шагом 0,05 кг/кг;

- массовое соотношение олефины/диолефины в сырьевом потоке варьировалось в пределах от 50 до 130 с шагом 40 кг/кг;

- массовое соотношение парафины/олефины в сырьевом потоке изменялось в пределах от 6 до 10 с шагом 2,0.

Пределы изменения технологических условий в данном случае диктовались требованиями технологического регламента установки алкилирования: в силу высокой опасности рассматриваемого производства выход за пределы установленных диапазонов значений по какому-либо параметру считается недопустимым. Шаги варьирования технологических параметров выбирались с учетом точности измерения тех или иных параметров, а также точности их регулирования.

Наблюдается повышение выхода алкилбензолов и снижение выхода диалкилбензолов при увеличении степени разбавления олефинов бензолом от 6: 1 до 10: 1 (рисунки 16, 17). Это объясняется тем, что скорости брутто-реакций алкилирования и полиалкилирования имеют разный порядок по концентрации олефинов.

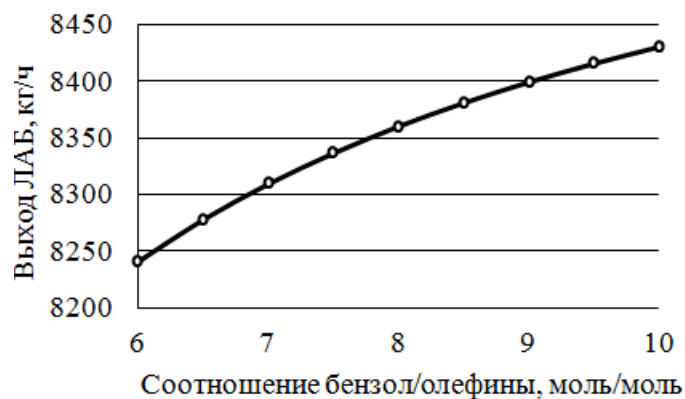


Рисунок 16 - Зависимость выхода ЛАБ от соотношения «бензол/олефины» (соотношение олефины/диолефины = 90, температура входного потока = 55 °С, соотношение HF на регенерацию к ЛАБ = 1:1, соотношение парафины/олефины = 8:1)



Рисунок 17 - Зависимость выхода ТА от соотношения «бензол/олефины» (соотношение олефины/диолефины = 90, температура входного потока = 55 °С, соотношение HF на регенерацию к ЛАБ = 1:1, соотношение парафины/олефины = 8:1)

Зависимость селективности процесса от разбавления бензолом проявляется наиболее ярко при малых значениях соотношения «парафины/олефины», т.е. при большом содержании олефинов в сырье (рисунки 18, 19):

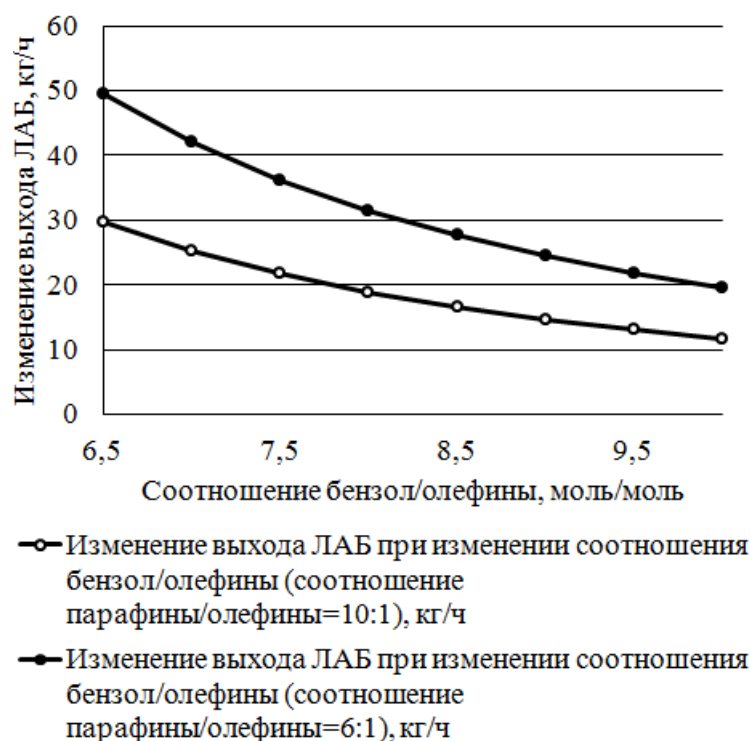


Рисунок 18 - Удельное изменение выхода ЛАБ при изменении соотношения «бензол/олефины» (соотношение олефины/диолефины = 90, температура входного потока = 55 °С, соотношение HF на регенерацию к ЛАБ = 1:1)

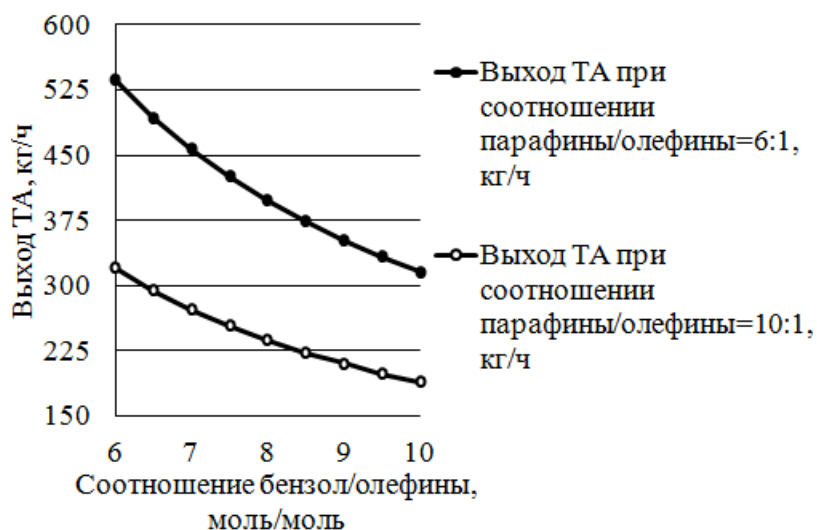


Рисунок 19 - Зависимость выхода ТА от соотношения «бензол/олефины» (соотношение олефины/диолефины = 90, температура входного потока = 55 °С, соотношение HF на регенерацию к ЛАБ = 1:1)

Также следует отметить, что при увеличении соотношения «бензол/олефины» в интервале от 6 до 10 наблюдается постепенное убывание прироста выхода ЛАБ. Как и в случае с выходом ЛАБ, при увеличении соотношения «бензол/олефины» в интервале от 6 до 10 убывание выхода ТА происходит все более медленно. Таким

образом, изменение соотношения «бензол/олефины» сказывается на выходах целевого и побочного продукта прямо противоположным образом. Этот факт хорошо согласуется с литературными данными о том, что разбавление олефинов бензолом способствует подавлению процессов повторного алкилирования моноалкилбензолов.

Согласно результатам проведенных исследований, соотношение «бензол/олефины» практически не оказывает влияния на такие показатели эффективности процесса алкилирования как бромные числа продуктов ЛАБ и ТА.

При исследовании влияния температуры входного потока на выход ЛАБ было установлено, что зависимость выхода целевого продукта от температуры достаточно слабая (рисунок 20), что связано с небольшими значениями энергии активации целевых реакций.



Рисунок 20 - Зависимость выхода ЛАБ от температуры входного потока (соотношение олефины/диолефины = 90, соотношение «бензол/олефины» = 8:1, соотношение HF на регенерацию к ЛАБ = 1,0, соотношение парафины/олефины = 8:1)

Можно отметить, что зависимость выхода побочного продукта ТА от температуры более ярко выражена по сравнению с выходом целевого продукта ЛАБ (рисунок 21). Данное обстоятельство можно объяснить разницей в энергиях активации реакций образования моно- и дизамещенных алкилбензолов.

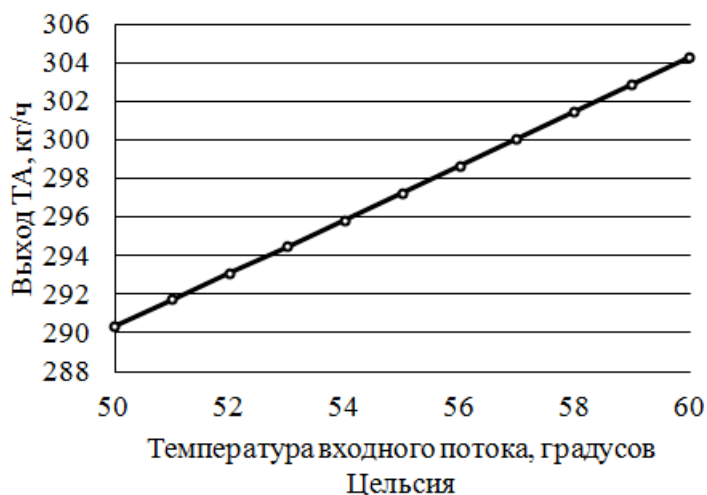


Рисунок 21 - Зависимость выхода ГА от температуры входного потока (соотношение олефины/диолефины = 90, соотношение «бензол/олефины» = 8:1, соотношение HF на регенерацию к ЛАБ = 1,0, соотношение парафины/олефины = 8:1)

Установлено ухудшение качества ЛАБ и ГА при увеличении температуры входного потока от 50 до 60 °С, т. к. побочные реакции, приводящие к росту бромных чисел продуктов, имеют большие по сравнению с целевыми значения энергии активации, а значит сильнее ускоряются с ростом температуры (рисунки 22, 23). Зависимость бромного индекса ЛАБ от температуры сильнее проявляется при большем содержании диолефинов в сырье (при меньшем значении соотношения «олефины: диолефины»).

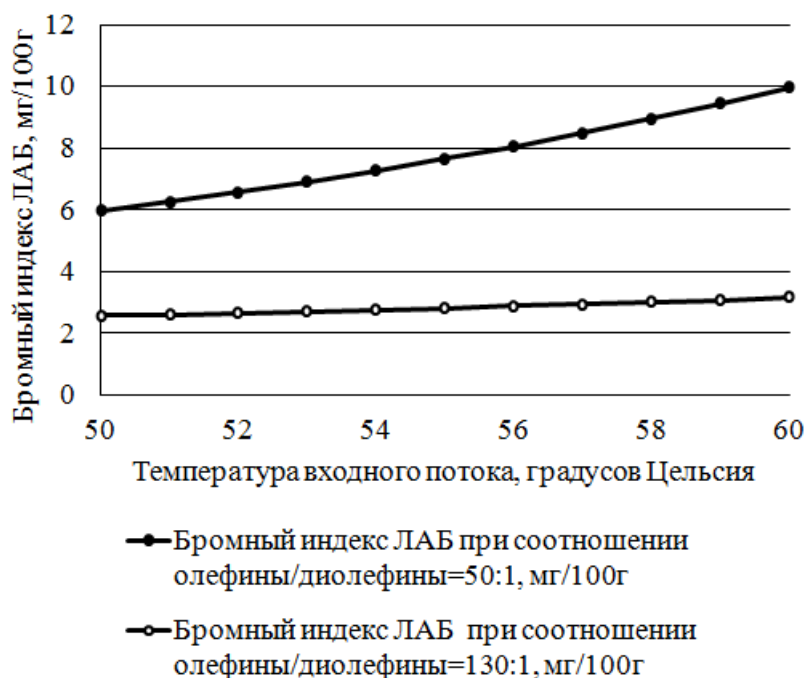


Рисунок 22 - Зависимость бромного индекса ЛАБ от температуры входного потока (соотношение «бензол/олефины» = 8:1, соотношение HF на регенерацию к ЛАБ = 1:1, соотношение парафины/олефины = 8:1)

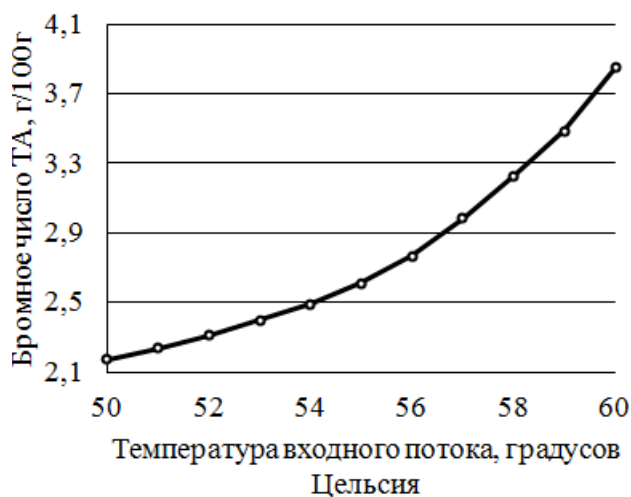


Рисунок 23 - Зависимость бромного числа ТА от температуры входного потока (соотношение «бензол/олефины» = 8:1, соотношение HF на регенерацию к ЛАБ = 1:1, соотношение олефины/диолефины = 90:1, соотношение парафины/олефины = 8:1)

Наблюдается резкое ухудшение качества ЛАБ при увеличении концентрации диолефинов в сырье (снижение соотношения «олефины/диолефины» в сырье до 50 и менее) (рисунок 24). Увеличение соотношения «HF на регенерацию/выход ЛАБ» в диапазоне от 0,5 до 1,6 при прочих равных условиях приводит к

снижению бромного индекса ЛАБ (рисунок 25), что связано со способностью ТАР селективно накапливаться в кислотной фазе и отводиться из продуктового потока вместе с катализатором в колонну-регенератор.

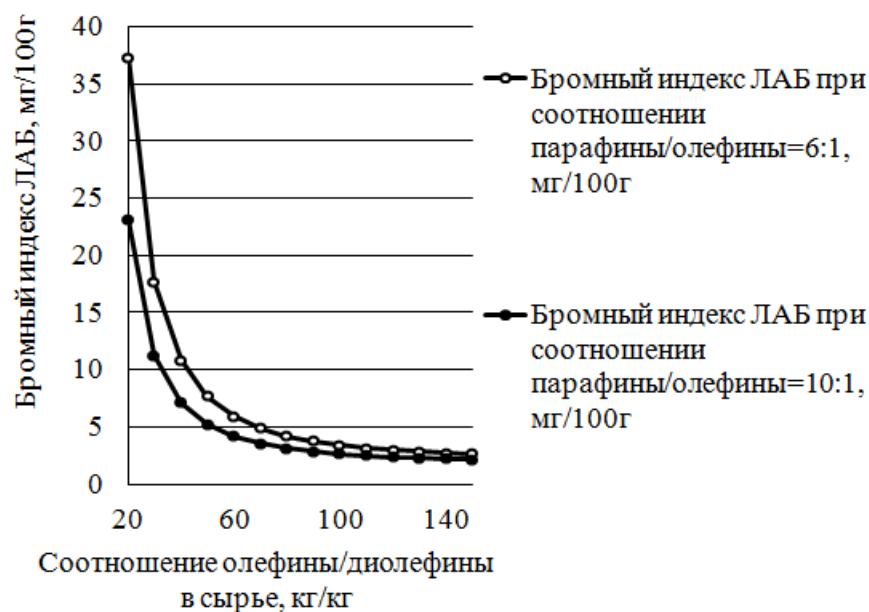


Рисунок 24 - Зависимость бромного индекса ЛАБ от соотношения «олефины/диолефины» в сырье (соотношение «бензол/олефины» = 8:1, температура входного потока = 55 °С)

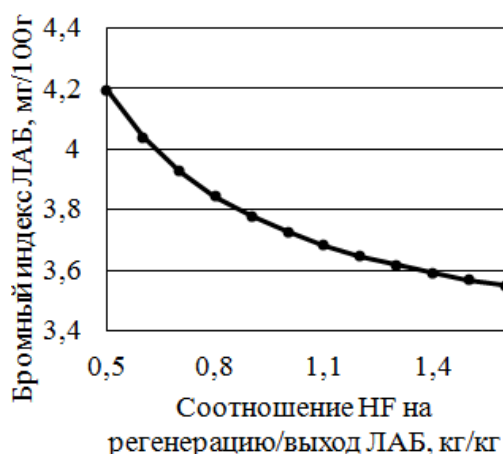


Рисунок 25 - Зависимость бромного индекса ЛАБ от соотношения «HF на регенерацию/выход ЛАБ» (соотношение «бензол/олефины» = 8:1, соотношение олефины/диолефины = 90:1, температура входного потока = 55 °С)

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно отметить, что влияние условий проведения процесса на основные выходные показатели неоднозначно и в значительной степени определяется составом сырья, в частности

– содержанием олефинов и диолефинов в сырьевом потоке. Установлено, что на эффективность проведения процесса алкилирования положительно влияют низкие температуры проведения процесса (ближе к 50 °С), а также сравнительно высокие значения соотношений «бензол/олефины» и «HF на регенерацию/выход ЛАБ».

На экономическую целесообразность проведения процесса при тех или иных условиях также оказывают немалое влияние затраты тепловой энергии и необходимость обеспечения стабильности работы технологической системы. Оптимизация работы реактора может достигаться за счет подбора оптимальных режимов проведения процесса алкилирования с учетом конкретного состава сырья и на основе предлагаемого критерия эффективности, обоснование вида которого подробно описывается в п. 4.2.

4.2 Оптимизация режима работы системы «реактор-регенератор»

Для того, чтобы провести подбор оптимальных технологических параметров для конкретного состава сырья, характерного для определенного периода работы установки, необходимо, в первую очередь, выявить критерий такой оптимизации.

В случае процессов каталитического риформинга, критерием оценки эффективности работы установки традиционно служит такой показатель как октано-тонны [128], сочетающий в себе количественные признаки эффективности процесса (выход риформата), так и качественные характеристики продукции (октановое число).

Если распространить опыт моделирования и повышения эффективности нефтехимических процессов на процесс алкилирования, то в данном случае критерий оптимальности проведения технологического процесса алкилирования бензола олефинами должен отвечать следующим требованиям:

- выход целевого продукта ЛАБ должен быть максимален. С одной стороны, выход как целевого, так и побочного продукта определяется концентрацией олефинов в сырье. С другой – степень превращения олефинов в реакторе алкилирования близка к 100 %, а значит максимизация выхода ЛАБ может быть достигнута только за счет уменьшения выхода ТА. При этом следует также

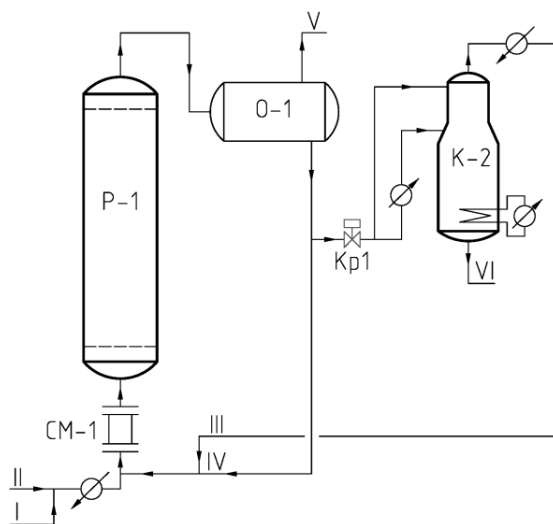
принимать во внимание разницу в рыночных ценах продуктов ЛАБ и ТА;

- в критерии должны быть учтены затраты на подогрев и испарение бензола и фтороводорода;

- показатели качества продукции должны находиться в нормируемых пределах, а именно: бромное число ТА $\leq 3,5$ г/100 г, бромный индекс ЛАБ ≤ 15 мг/100 г;

- оптимизация режима работы реактора не должна приводить к повышению нагрузки на колонну регенерации фтористоводородного катализатора. Как уже было ранее сказано в п. 1.2.4.3, колонна-регенератор предназначена для очистки катализатора от растворяющихся в нем непредельных соединений (ТАР), при этом на регенерацию в колонну отводится лишь часть циркулирующего фтороводорода.

Реактор Р-1 и колонна К-2 представляют собой сопряженную систему (рисунок 26), в которой изменение такого технологического параметра как соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ» (за счет регулирования расхода HF на регенерацию клапаном Кр1) приводит одновременно к изменению бромного индекса продукта ЛАБ, и к изменению нагрузки по сырью на колонну К-2.



Р-1 – реактор алкилирования; К-2 – колонна регенерации фтороводорода; СМ-1 – смеситель; О-1 – отстойник; Кр1 – регулирующий клапан. I – бензол; II – смесь парафинов, олефинов и диолефинов с установки гидрирования; III – фтороводород с регенерации; IV – рециркулирующий фтороводород; V – углеводороды из отстойника; VI – ТАР на нейтрализацию

Рисунок 26 - Сопряженная система «реактор-регенератор»

Превышение нагрузки на колонну К-2, в свою очередь, негативно сказывается на стабильности работы колонны и установки алкилирования в целом. Стабильность работы колонны-регенератора чрезвычайно важна для установки

алкилирования в целом, т.к. при выходе ее из строя прекращают работу реактора. В противном случае, при условии продолжения работы реактора без колонны-регенератора, быстро наступает критическая степень отравления катализатора, при этом каталитическая активность HF резко падает, фтороводород максимально насыщается ТАР, что приводит к необходимости полной замены всего объема циркулирующего катализатора [129].

Согласно паспортным данным колонны регенерации, она рассчитана на нагрузку по сырью не более 8,0 м³/ч. Т.к. нагрузка на колонну-регенератор напрямую зависит от соотношения «HF на регенерацию/выход ЛАБ», которое, в свою очередь, влияет на качество получаемого в реакторе алкилата, подбор оптимального соотношения «HF на регенерацию/выход ЛАБ» при повышении эффективности реакторного процесса должно осуществляться с учетом тесной взаимосвязи в системе «реактор – колонна регенерации». Т.е. подобранные технологические режимы для реактора алкилирования не должны приводить к сбоям в работе колонны-регенератора.

С учетом приведенных аргументов критерий оптимизации запишется следующим образом:

$$F = \frac{\gamma_1 \cdot G_{\text{ЛАБ}}^{\text{опт}} + \gamma_2 \cdot G_{\text{ТА}}^{\text{опт}} - \gamma_3 \cdot (G_{\text{бенз}}^{\text{опт}} \cdot Q_{\text{бенз}}^{\text{опт}} + G_{\text{HF}}^{\text{опт}} \cdot Q_{\text{HF}}^{\text{опт}})}{\gamma_1 \cdot G_{\text{ЛАБ}}^{\text{max}} + \gamma_2 \cdot G_{\text{ТА}}^{\text{max}} - \gamma_3 \cdot (G_{\text{бенз}}^{\text{min}} \cdot Q_{\text{бенз}}^{\text{min}} + G_{\text{HF}}^{\text{min}} \cdot Q_{\text{HF}}^{\text{min}})}, \quad (31)$$

где γ_1 - цена ЛАБ, руб./кг; γ_2 - цена ТА, руб./кг; γ_3 - цена тепловой энергии, руб./Дж; $G_{\text{ЛАБ}}^{\text{опт}}$ - выход ЛАБ при оптимальных условиях, кг/ч; $G_{\text{ТА}}^{\text{опт}}$ - выход ТА при оптимальных условиях, кг/ч; $G_{\text{бенз}}^{\text{опт}}$ - расход бензола в реактор алкилирования при оптимальных условиях, кг/ч; $G_{\text{HF}}^{\text{опт}}$ - расход фтороводорода в реактор алкилирования при оптимальных условиях, кг/ч; $Q_{\text{бенз}}^{\text{опт}}$ - удельное количество тепловой энергии на подогрев и испарение 1 кг бензола при оптимальных условиях, Дж/кг; $Q_{\text{HF}}^{\text{опт}}$ - удельное количество тепловой энергии на подогрев и испарение 1 кг HF при оптимальных условиях, Дж/кг; $G_{\text{ЛАБ}}^{\text{max}}$ - максимально

возможный выход ЛАБ, кг/ч; $G_{ТА}^{\max}$ - максимально возможный выход ТА, кг/ч;
 $G_{бенз}^{\min}$ - минимально допустимый расход бензола в реактор алкилирования, кг/ч;
 G_{HF}^{\min} - минимально допустимый расход фтороводорода в реактор алкилирования,
 кг/ч; $Q_{бенз}^{\min}$ - минимальное удельное количество тепловой энергии на подогрев и
 испарение 1 кг бензола, Дж/кг; Q_{HF}^{\min} - минимальное удельное количество
 тепловой энергии на подогрев и испарение 1 кг HF, Дж/кг.

Удельное количество тепловой энергии на подогрев и испарение 1 кг i -го
 вещества можно оценить по формуле:

$$Q_i = Q_i^{\text{нагр.}} + Q_i^{\text{исп.}} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p_i}(T) dT + Q_i^{\text{исп.}} \quad (32)$$

где $Q_i^{\text{нагр.}}$ - удельное количество тепловой энергии на подогрев 1 кг i -го
 вещества, Дж/кг; $Q_i^{\text{исп.}}$ - удельное количество тепловой энергии на испарение 1 кг
 i -го вещества, Дж/кг; C_{p_i} - теплоемкость i -го вещества, Дж/(кг·°К); T_2 -
 температура кипения i -го вещества при рабочем давлении, °К; T_1 - температура
 потока на выходе из реактора алкилирования, °К.

При расчете знаменателя дроби в выражении (31) учитываются следующие
 моменты:

- максимально возможный выход ЛАБ определяется как теоретически
 возможный выход продукта в случае, если все олефины, содержащиеся в сырье,
 будут потрачены на образование ЛАБ;
- максимально возможный выход ТА определяется для случая, если все
 олефины будут потрачены на образование ТА;
- минимально допустимый расход бензола определяется для мольного
 соотношения «бензол/олефины» = 6:1;
- минимальный допустимый расход фтороводорода определяется для
 объемного соотношения HF/углеводороды = 1,5:1;
- минимальное удельное количество тепловой энергии на подогрев и испарение

1 кг вещества определяется при температуре потока на выходе из реактора, равной 62 °С.

При этом при расчетах были сделаны следующие допущения:

- цена целевого продукта ЛАБ составляет 45000 руб./т. [130];
- цена побочного продукта ТА составляет 29500 руб./т. [130];
- цена тепловой энергии составляет 30,78 руб./Гкал [131];
- зависимость теплоемкости фтороводорода и бензола от температуры описывается уравнением (5);
- затраты тепловой энергии на испарение 1 кг бензола при температуре 140 °С составляют 354 кДж/кг [107], на испарение 1 кг фтороводорода при температуре 65 °С – 327,1 кДж/кг [107].

Функция (31) теоретически может достигать значения единицы при условии расходования всех олефинов сырья на образование целевого продукта ЛАБ (побочный продукт не образуется) и минимальных затрат тепловой энергии. Ограничениями при максимизации функции (31) выступают значения бромного числа ТА (не более 3,5 г/100 г), бромного индекса ЛАБ (не более 15 мг/100 г) и нагрузки на колонну-регенератор (не более 8,0 м³/ч).

По результатам расчетов оптимальных условий для широкого диапазона дат (приложение И) было проведено сравнение выхода целевого и побочного продукта, а также показателей качества продукции при базовом режиме работы установки алкилирования, и при оптимальном режиме, подобранном с использованием моделирующей системы. В таблице 21 приведены примеры рассчитанных оптимальных технологических условий проведения реакторного процесса по сравнению с экспериментальными данными за август 2010 года, а также значения критерия эффективности работы реактора при текущем и оптимальном режиме.

Таблица 21 - Результаты подбора оптимальных технологических параметров проведения процесса алкилирования

Температура входного потока, °С		Соотношение «бензол/олефины», моль/моль		Соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ», кг/кг		Значение критерия эффективности	
эксперимент	оптимальный режим	эксперимент	оптимальный режим	эксперимент	оптимальный режим	эксперимент	оптимальный режим
53,3	53,3	54,0	7,1	8,0	0,60	0,65	0,866
51,2	51,2	53,0	7,2	7,5	0,61	0,75	0,885
57,5	57,5	53,5	7,3	8,0	0,60	0,70	0,860
51,2	51,2	53,0	7,4	7,5	0,57	0,75	0,856
59,8	59,8	53,0	7,2	7,5	0,56	0,75	0,859
59,5	59,5	53,5	7,2	7,5	0,62	0,70	0,857
54,8	54,8	53,5	7,4	8,0	0,60	0,70	0,882

В таблице 22 приведено сравнение выхода целевого продукта ЛАБ для базового и оптимального режимов, в таблице 23 приведены аналогичные данные по выходу побочного продукта ТА.

Таблица 22 - Сравнение значений выхода ЛАБ для базового и оптимального режимов работы

Дата	Выход ЛАБ, кг/ч	
	эксперимент	оптимальный режим
06.08.2010	7537,3	7696,0
09.08.2010	7432,2	7567,1
13.08.2010	7494,0	7625,4
16.08.2010	7392,8	7532,6
20.08.2010	7390,5	7504,1
23.08.2010	7544,3	7624,0
27.08.2010	7466,4	7606,6

Таблица 23 - Сравнение значений выхода ТА для базового и оптимального режимов работы

Дата	Выход ТА, кг/ч	
	эксперимент	оптимальный режим
06.08.2010	287,1	159,1
09.08.2010	264,5	186,4
13.08.2010	262,7	157,6
16.08.2010	268,0	155,7
20.08.2010	245,3	155,1
23.08.2010	219,2	157,6
27.08.2010	269,7	157,2

Установлено, что за счет оптимизации режимов работы системы «реактор-регенератор» выход ЛАБ в среднем может быть увеличен на 2,1 % при соответствующем снижении выхода ТА на 36,1 %.

Расчетами на модели показано, что бромные числа продуктов ЛАБ и ТА, рассчитанные для оптимального режима (таблицы 24 - 25), не всегда меньше базовых значений, однако находятся в нормируемых пределах (бромное число ТА $\leq 3,5$ г/100 г, бромный индекс ЛАБ ≤ 15 мг/100 г).

Таблица 24 - Сравнение значений бромного индекса ЛАБ для базового и оптимального режимов работы

Дата	Бромный индекс ЛАБ, мг/100г	
	эксперимент	оптимальный режим
06.08.2010	3,0	2,7
09.08.2010	4,0	2,6
13.08.2010	3,0	2,8
16.08.2010	2,5	2,7
20.08.2010	2,8	2,8
23.08.2010	3,0	2,7
27.08.2010	3,0	2,8

Таблица 25 - Сравнение значений бромного числа ТА для базового и оптимального режимов работы

Дата	Бромное число ТА, г/100г	
	эксперимент	оптимальный режим
06.08.2010	1,9	1,8
09.08.2010	2,0	1,7
13.08.2010	2,1	1,9
16.08.2010	1,8	2,0
20.08.2010	1,9	1,8
23.08.2010	2,1	1,9
27.08.2010	1,6	1,7

Незначительное ухудшение качества продукции в данном случае компенсирует увеличение выхода целевого продукта ЛАБ и снижение нагрузки на колонну регенерации катализатора, и не отражается негативно на товарных качествах продукции и ее рыночной цене.

Анализ рассчитанных оптимальных технологических режимов работы реактора алкилирования позволяет рекомендовать следующие интервалы проведения процесса алкилирования для сырья различного состава:

- соотношение «бензол/олефины» в диапазоне от 8,5 до 10 моль/моль при высоком содержании олефинов в сырье (соотношение «парафины/олефины»=7,5: 1 кг/кг и менее);
- соотношение «бензол/олефины» в диапазоне от 7,0 до 8,5 моль/моль при низком содержании олефинов в сырье (соотношение «парафины/олефины»=8,0: 1 кг/кг и более);
- температура потока на входе в реактор в диапазоне от 50 до 53 °С и соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ» в диапазоне от 0,75 до 0,9 кг/кг при высоком содержании диолефинов в сырье (соотношение «олефины/диолефины»=90: 1 кг/кг и менее);
- температура потока на входе в реактор в диапазоне от 53 до 56 °С и соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ» в диапазоне от 0,5 до 0,75 кг/кг при низком содержании диолефинов в сырье (соотношение «олефины/диолефины»=100: 1 кг/кг и более).

4.3 Оценка экономической целесообразности внедрения моделирующей системы на предприятии

Для оценки экономической целесообразности внедрения моделирующей системы на предприятии ООО «КИНЕФ» был проведен расчет дополнительного дохода предприятия за счет использования моделирующей системы для оптимизации технологического режима.

При расчете дополнительного дохода предприятия было проведено сравнение оптимального режима с базовым по следующей формуле:

$$P = 24 \cdot (\gamma_1 \cdot G_{\text{ЛАБ}}^{\text{опт}} + \gamma_2 \cdot G_{\text{ТА}}^{\text{опт}} - \gamma_3 \cdot (G_{\text{бенз}}^{\text{опт}} \cdot Q_{\text{бенз}}^{\text{опт}} + G_{\text{HF}}^{\text{опт}} \cdot Q_{\text{HF}}^{\text{опт}}) - \gamma_1 \cdot G_{\text{ЛАБ}}^{\text{эксп}} - \gamma_2 \cdot G_{\text{ТА}}^{\text{эксп}} + \gamma_3 \cdot (G_{\text{бенз}}^{\text{эксп}} \cdot Q_{\text{бенз}}^{\text{эксп}} + G_{\text{HF}}^{\text{эксп}} \cdot Q_{\text{HF}}^{\text{эксп}})) \quad (33)$$

где P – дополнительный доход, руб./сут.; $G_{\text{ЛАБ}}^{\text{эксп}}$ – выход ЛАБ при базовом режиме, кг/ч; $G_{\text{ТА}}^{\text{эксп}}$ – выход ТА при базовом режиме, кг/ч; $G_{\text{бенз}}^{\text{эксп}}$ – расход бензола в реактор алкилирования при базовом режиме, кг/ч; $G_{\text{HF}}^{\text{эксп}}$ – расход фтороводорода в реактор алкилирования при базовом режиме, кг/ч; $Q_{\text{бенз}}^{\text{эксп}}$ – удельное количество тепловой энергии на подогрев и испарение 1 кг бензола при базовом режиме, Дж/кг; $Q_{\text{HF}}^{\text{эксп}}$ – удельное количество тепловой энергии на подогрев и испарение 1 кг HF при базовом режиме, Дж/кг.

В таблице 26 для примера представлены результаты расчета дополнительного дохода предприятия в случае оптимизации режимов работы установки алкилирования в августе 2010 года.

Таблица 26 – Результаты расчета дополнительного дохода

Дата	Дополнительный доход, руб./сут.
06.08.2010	79962,1
09.08.2010	68618,3
13.08.2010	67334,6
16.08.2010	71028,5
20.08.2010	58436,6
23.08.2010	42098,3
27.08.2010	70870,0

Установлено, что средний годовой дополнительный доход предприятия в

случае оптимизации технологического режима составляет около 27 млн. руб. в год (без учета дисконтирования). Рассчитанные значения показывают, что вложение средств в разработку моделирующей системы экономически целесообразно и способствует повышению прибыли предприятия ООО «КИНЕФ».

Выводы по главе 4:

1. Основными управляющими технологическими параметрами процесса алкилирования бензола олефинами C_{10} — C_{14} являются соотношение «бензол/олефины», температура входного потока, соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ», что позволяет повысить эффективность процесса алкилирования за счет оптимизации управления технологическим режимом в зависимости от концентрации олефинов и диолефинов в сырье.
2. Учет значений выхода целевого и побочного продуктов, затрат тепловой энергии на подогрев и испарение обращающихся веществ, требований по сохранению товарного качества продуктов и поддержанию стабильной работы системы «реактор - колонна регенерации катализатора» при формировании критерия эффективности процесса обеспечивает оптимизацию производства алкилата с технологической и с экономической точки зрения.
3. Оптимальные интервалы проведения процесса по соотношению «бензол/олефины» зависят от содержания олефинов в сырье и составляют: от 8,5 до 10 моль/моль при соотношении «парафины/олефины»=7,5: 1 кг/кг и менее; от 7,0 до 8,5 моль/моль при соотношении «парафины/олефины»=8,0: 1 кг/кг и более. Оптимальные интервалы по таким параметрам как температура потока на входе в реактор и соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ» определяются содержанием диолефинов в сырье и лежат в диапазоне: температура от 50 до 53 °С и соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ» от 0,75 до 0,9 кг/кг при соотношении «олефины/диолефины»=90: 1 кг/кг и менее; температура от 53 до 56 °С и соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ» от 0,5 до 0,75 кг/кг при соотношении «олефины/диолефины»=100: 1 кг/кг и более.

4. Применение разработанной моделирующей системы позволяет рассчитывать оптимальные режимы эксплуатации реактора алкилирования с учетом специфики конкретного сырья и увеличивать выход линейных алкилбензолов в среднем на 2,1 %, с сохранением требуемого качества продукции и стабильности работы системы «реактор - регенератор». Увеличение доходов предприятия от установки алкилирования при этом происходит в среднем на 27 млн. руб. в год.

Выводы

1. Уровень детализации схемы превращений углеводородов C_{10} — C_{14} в процессе алкилирования определяется необходимостью учета повышенной реакционной способности α -олефинов и олефинов разветвленного строения по сравнению с β, γ, η -олефинами, а также учета различий качественных характеристик получаемых алкилбензолов: содержание 2-фенилалканов определяет растворимость моющих средств на основе алкилбензосульфонов, содержание линейных изомеров – их биологическую разлагаемость.
2. Результаты термодинамического анализа подтверждают самопроизвольное протекание в прямом направлении реакций образования алкилбензолов, диалкилбензолов, димеризации при термобарических условиях проведения промышленного процесса алкилирования бензола высшими олефинами.
3. Значения констант скоростей реакций образования алкилбензолов, протекающих в промышленном реакторе алкилирования бензола высшими олефинами в присутствии фтористоводородного катализатора, лежат в пределах $(2,54 - 6,33) \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и показывают, что скорости целевых реакций для данного процесса на порядок выше скоростей побочных реакций, характеризующихся значениями констант скоростей $(1,80 - 3,24) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.
4. Основными управляющими технологическими параметрами процесса алкилирования бензола олефинами C_{10} — C_{14} являются соотношение «бензол/олефины», температура входного потока, соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ», что позволяет повысить эффективность процесса алкилирования за счет оптимизации управления технологическим режимом в зависимости от концентрации олефинов и диолефинов в сырье.
5. Методика расчета реактора на основе кинетических закономерностей превращения углеводородов и критериального анализа обеспечивает выбор модели идеального вытеснения в качестве гидродинамической модели реактора (значение диффузионного критерия Пекле $Pe = (5910,6 \div 8443,8) \gg 200$) и кинетическую область протекания процесса: диффузия реагентов в каплях катализатора протекает

значительно быстрее химической реакции ($\frac{D_{AB}}{\Delta r} \cdot F \gg k' \cdot \Delta V$), внешний массоперенос также не оказывает определяющего влияния на скорость процесса ($k^* \ll \beta$).

6. Учет значений выхода целевого и побочного продуктов, затрат тепловой энергии на подогрев и испарение обращающихся веществ, требований по сохранению товарного качества продуктов и поддержанию стабильной работы системы «реактор - колонна регенерации катализатора» при формировании критерия эффективности процесса обеспечивает оптимизацию производства алкилата с технологической и с экономической точки зрения.

7. Оптимальные интервалы проведения процесса по соотношению «бензол/олефины» зависят от содержания олефинов в сырье и составляют: от 8,5 до 10 моль/моль при соотношении «парафины/олефины»=7,5: 1 кг/кг и менее; от 7,0 до 8,5 моль/моль при соотношении «парафины/олефины»=8,0: 1 кг/кг и более. Оптимальные интервалы по таким параметрам как температура потока на входе в реактор и соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ» определяются содержанием диолефинов в сырье и лежат в диапазоне: температура от 50 до 53 °С и соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ» от 0,75 до 0,9 кг/кг при соотношении «олефины/диолефины»=90: 1 кг/кг и менее; температура от 53 до 56 °С и соотношение «HF на регенерацию/выход ЛАБ» от 0,5 до 0,75 кг/кг при соотношении «олефины/диолефины»=100: 1 кг/кг и более.

8. Применение разработанной моделирующей системы позволяет рассчитывать оптимальные режимы эксплуатации реактора алкилирования с учетом специфики конкретного сырья и увеличивать выход линейных алкилбензолов в среднем на 2,1 %, с сохранением требуемого качества продукции и стабильности работы системы «реактор - регенератор». Увеличение доходов предприятия от установки алкилирования при этом происходит в среднем на 27 млн. руб. в год.

Приложение А

Использованные экспериментальные данные

Таблица А.1 – Состав и параметры потока на входе в реактор

Дата	Расход, кг/ч								Температура потока на входе в реактор
	парафины C ₁₀ -C ₁₄	α-олефины C ₁₀ -C ₁₄	β,γ..η-олефины C ₁₀ -C ₁₄	изоолефины C ₁₀ -C ₁₄	диолефины C ₁₀ -C ₁₄	бензол	фтороводород с регенерации	фтороводород с рецикла	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
05.04.2010	47791,1	865,2	4350,1	105,7	53,0	17845,4	1120,8	169146,3	57,2
12.04.2010	47604,2	853,3	4290,1	104,3	105,7	18794,0	1106,0	168637,3	57,0
19.04.2010	47588,4	843,2	4239,7	103,0	63,2	18043,1	4737,3	172873,2	54,1
26.04.2010	47576,8	867,5	4361,5	106,0	94,9	18205,7	4666,2	172014,3	54,1
09.07.2010	45033,0	1114,0	5600,9	136,1	52,6	19979,8	5469,7	174101,0	55,1
12.07.2010	47628,5	886,5	4457,2	108,3	52,6	17636,8	4550,5	168961,6	52,1
16.07.2010	47689,1	951,6	4784,4	116,3	52,7	18280,5	4430,9	169199,9	53,7
19.07.2010	47807,3	859,1	4319,2	105,0	52,7	19293,4	4496,2	167573,5	49,8
23.07.2010	47553,3	993,1	4993,0	121,4	52,6	19324,9	4594,0	167339,8	51,3
26.07.2010	47652,3	857,0	4308,7	104,7	52,8	19004,1	4689,9	167240,4	52,9
30.07.2010	47774,8	878,7	4418,1	107,4	52,8	18784,3	4778,8	167445,3	51,0
06.08.2010	47563,5	874,9	4398,7	106,9	52,7	17677,3	4515,9	164864,8	53,3
09.08.2010	47696,1	860,2	4325,0	105,1	52,8	17780,3	4548,5	164676,2	51,2
13.08.2010	47191,2	866,8	4358,3	105,9	52,7	17949,0	4503,1	165835,5	57,5
16.08.2010	47180,6	856,3	4305,3	104,6	52,7	18047,8	4187,8	162424,5	51,2
20.08.2010	47519,1	853,0	4289,0	104,2	52,5	17554,1	4146,3	162990,8	59,8
23.08.2010	47634,8	866,7	4357,6	105,9	52,7	17758,2	4679,0	162467,1	59,5
27.08.2010	47424,9	864,7	4347,6	105,7	52,6	18203,0	4457,6	169428,7	54,8
30.08.2010	47481,7	839,1	4219,0	102,5	52,5	17760,4	4245,1	171382,1	53,9
03.09.2010	47362,7	842,2	4234,7	102,9	52,5	18094,8	4273,8	169275,1	54,7
06.09.2010	47505,6	843,9	4243,2	103,1	52,5	17778,3	4501,1	170432,5	50,4
10.09.2010	47442,5	885,6	4452,4	108,2	68,3	17779,1	4414,1	167409,2	52,2
13.09.2010	47490,1	847,6	4261,5	103,6	52,6	17787,1	4422,0	167614,4	51,1
17.09.2010	47244,4	884,8	4448,5	108,1	52,3	17077,3	4550,5	166911,5	49,7
20.09.2010	47681,0	823,8	4141,8	100,7	52,7	17650,9	4418,1	168940,5	50,6
24.09.2010	47504,7	836,8	4207,2	102,3	52,6	17873,2	4492,2	166833,2	51,5
27.09.2010	47685,7	839,2	4219,2	102,5	68,5	17894,4	4411,2	165445,2	52,0
01.10.2010	47678,3	989,6	4975,7	120,9	52,7	17697,4	4795,6	170827,4	53,9
04.10.2010	47541,5	846,2	4254,3	103,4	52,7	17601,7	4428,0	169079,5	54,9
08.10.2010	47710,9	830,7	4176,4	101,5	57,9	17950,7	4498,1	169328,0	53,5
11.10.2010	47877,8	823,4	4140,2	100,6	58,1	17578,0	4494,2	169946,2	52,2
15.10.2010	47558,0	841,7	4231,9	102,9	78,9	17600,7	5062,5	170127,4	51,8
18.10.2010	47931,2	826,2	4154,1	101,0	52,8	18030,0	4557,4	170153,8	52,1
22.10.2010	47755,7	845,0	4248,5	103,3	52,8	18048,4	4505,1	166919,5	52,8

Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25.10.2010	47753,2	818,5	4115,4	100,0	52,8	18120,5	4424,0	171485,9	51,9
29.10.2010	47866,4	832,5	4185,5	101,7	52,9	15442,4	7479,1	165745,8	54,0
01.11.2010	47635,0	824,5	4145,5	100,8	52,6	15029,8	3292,3	162521,1	50,8
05.11.2010	47960,5	835,7	4201,7	102,1	52,9	17616,8	7619,5	169748,4	49,7
08.11.2010	47808,3	838,3	4214,9	102,4	52,7	17951,6	7850,7	166046,5	53,2
12.11.2010	47722,7	829,7	4171,9	101,4	52,7	18064,1	6256,5	153924,8	55,4
15.11.2010	47866,0	813,2	4088,8	99,4	52,8	17559,5	6567,8	161099,7	51,1
22.11.2010	47549,2	831,9	4182,7	101,7	78,9	17278,0	6753,6	156924,6	52,2
26.11.2010	47801,4	795,4	3999,2	97,2	79,1	17837,3	6559,9	181580,1	53,0
06.12.2010	47658,9	833,3	4189,6	101,8	84,3	17622,7	6912,8	179995,7	50,7
10.12.2010	47617,2	818,0	4112,9	100,0	57,9	17883,9	6999,7	180446,2	51,0
13.12.2010	47647,9	803,4	4039,5	98,2	63,1	17638,5	6631,1	179616,0	49,9
17.12.2010	47437,9	839,7	4222,0	102,6	52,5	17702,6	6888,1	179061,1	53,9
20.12.2010	47498,2	827,6	4160,8	101,1	52,7	17774,0	6894,0	179600,1	54,2
24.12.2010	47382,8	841,2	4229,3	102,8	94,6	17623,5	7073,9	180686,6	52,1
27.12.2010	47603,1	790,4	3973,8	96,6	52,7	17689,5	7064,0	179556,3	50,7
31.12.2010	47564,0	853,6	4291,8	104,3	73,7	18086,1	7185,6	179212,6	51,8
03.01.2011	47366,7	837,9	4213,1	102,4	89,2	18231,0	7104,5	180546,2	51,3
07.01.2011	47383,1	834,4	4195,3	102,0	68,3	17815,1	7154,9	179985,2	51,6
10.01.2011	47382,7	849,3	4270,1	103,8	89,3	18175,6	7087,7	180081,1	51,3
04.02.2011	47540,1	831,9	4182,9	101,7	52,6	18063,1	7147,0	181376,0	51,7
14.03.2011	48002,2	829,2	4168,9	101,3	52,9	17877,9	7137,1	174650,3	51,1
18.03.2011	47953,2	844,1	4244,0	103,2	53,0	17973,0	7144,0	177839,2	52,6
21.03.2011	47796,5	826,7	4156,4	101,0	100,6	18525,1	7164,8	177612,3	53,3
25.03.2011	47851,6	851,0	4278,9	104,0	52,9	18119,8	7186,5	174309,8	52,1
28.03.2011	47846,3	825,3	4149,7	100,9	52,9	18053,7	7088,7	180140,7	52,4
01.04.2011	47849,4	810,2	4073,3	99,0	52,9	18285,1	7116,4	180656,5	52,3
04.04.2011	47795,3	789,6	3970,1	96,5	52,8	18426,5	7151,0	180673,8	53,3
08.04.2011	47676,6	810,9	4077,2	99,1	52,8	18268,2	7134,2	176423,2	53,9
11.04.2011	47822,9	797,4	4009,1	97,4	52,8	18290,2	7152,9	175262,6	51,8
15.04.2011	48015,6	807,9	4062,1	98,7	53,1	18575,3	7134,2	181377,2	53,3
18.04.2011	47918,7	810,0	4072,6	99,0	53,0	18330,8	7145,0	180087,3	52,3

Таблица А.2 – Состав и параметры потока на выходе из реактора

Дата	Выход ЛАБ, кг/ч	Выход ТА, кг/ч	Бромный индекс ЛАБ, мг/100г	Бромное число ТА, г/100г	Массовая доля 2-фенилалканов в ЛАБ, %	Массовая доля линейных изомеров в ЛАБ, %	Температура потока на выходе из реактора
1	2	3	4	5	6	7	8
05.04.2010	7398,7	330,6	4,5	2,2	16,1	92,69	57,5
12.04.2010	7239,5	374,1	5,0	2,4	16,1	92,69	57,4
19.04.2010	7340,4	213,2	3,5	2,2	16,1	92,69	54,5
26.04.2010	7458,3	297,5	4,0	2,0	16,1	92,69	54,6
09.07.2010	9730,9	253,2	3,0	2,9	15,64	93,68	55,5
12.07.2010	7726,9	215,8	3,0	1,9	15,64	93,68	52,8
16.07.2010	8389,5	151,4	3,3	1,9	15,64	93,68	54,3
19.07.2010	7460,1	232,3	2,5	2,2	15,64	93,68	50,5
23.07.2010	8698,0	206,2	3,5	2,1	15,64	93,68	52,0
26.07.2010	7457,8	218,4	3,0	2,2	15,64	93,68	53,6
30.07.2010	7634,1	234,9	5,5	2,2	15,64	93,68	51,7
06.08.2010	7537,3	287,1	3,0	1,9	15,64	93,68	53,9
09.08.2010	7432,2	264,5	4,0	2,0	15,64	93,68	51,9
13.08.2010	7494,0	262,7	3,0	2,1	15,64	93,68	58,4
16.08.2010	7392,8	268,0	2,5	1,8	15,64	93,68	51,9
20.08.2010	7390,5	245,3	2,8	1,9	15,64	93,68	60,5
23.08.2010	7544,3	219,2	3,0	2,1	15,64	93,68	60,2
27.08.2010	7466,4	269,7	3,0	1,6	15,64	93,68	55,3
30.08.2010	7250,7	257,5	3,0	1,6	15,64	93,68	54,3
03.09.2010	7279,8	256,7	3,0	1,9	15,64	93,68	55,1
06.09.2010	7296,1	255,8	4,0	1,8	15,64	93,68	51,1
10.09.2010	7631,6	288,8	4,0	1,8	15,64	93,68	52,8
13.09.2010	7327,8	256,7	3,0	1,9	15,64	93,68	51,7
17.09.2010	7620,4	292,3	3,0	1,9	15,64	93,68	50,4
20.09.2010	7124,8	247,1	1,5	1,7	15,64	93,68	51,2
24.09.2010	7217,1	268,0	3,8	1,9	15,64	93,68	52,0
27.09.2010	7227,2	277,5	2,0	1,9	15,64	93,68	52,6
01.10.2010	8538,7	314,1	3,0	2,0	14,79	93,64	54,3
04.10.2010	7293,2	274,9	2,0	1,8	14,79	93,64	55,3
08.10.2010	7152,7	275,8	3,5	2,1	14,79	93,64	53,9
11.10.2010	7118,8	249,7	2,0	1,8	14,79	93,64	52,7
15.10.2010	7279,0	253,2	3,0	1,8	14,79	93,64	52,2
18.10.2010	7127,2	263,6	3,0	2,0	14,79	93,64	52,5
22.10.2010	7272,5	283,6	4,0	1,9	14,79	93,64	53,2
25.10.2010	7041,3	277,5	5,5	1,9	14,79	93,64	52,4
29.10.2010	7190,7	257,5	3,5	1,6	14,79	93,64	54,5
01.11.2010	7090,0	281,9	5,0	1,8	14,79	93,64	51,6
05.11.2010	7215,5	261,0	4,0	2,1	14,79	93,64	50,2

Продолжение таблицы А.2

1	2	3	4	5	6	7	8
08.11.2010	7229,9	268,8	2,5	1,8	14,79	93,64	53,7
12.11.2010	7174,5	250,6	3,0	2,2	14,79	93,64	55,9
15.11.2010	7039,3	239,3	2,2	2,3	14,79	93,64	51,6
22.11.2010	7147,3	289,7	3,0	1,9	14,79	93,64	52,7
26.11.2010	6842,5	269,7	3,5	1,7	14,79	93,64	53,3
06.12.2010	7162,8	287,1	3,0	2,1	14,79	93,64	51,2
10.12.2010	7054,3	262,7	3,5	2,1	14,79	93,64	51,3
13.12.2010	6886,8	293,2	3,5	2,2	14,79	93,64	50,4
17.12.2010	7173,3	327,1	3,0	2,0	14,79	93,64	54,1
20.12.2010	7095,8	300,2	2,5	1,8	14,79	93,64	54,5
24.12.2010	7207,0	309,7	4,0	2,1	14,79	93,64	52,5
27.12.2010	6776,3	287,1	3,0	2,1	14,79	93,64	51,1
31.12.2010	7239,4	376,7	3,0	2,3	14,79	93,64	52,2
03.01.2011	7144,9	337,6	4,0	2,2	15,54	92,59	51,7
07.01.2011	7108,0	341,9	4,0	2,4	15,54	92,59	52,1
10.01.2011	7234,7	348,0	3,5	2,3	15,54	92,59	51,7
04.02.2011	7112,6	319,3	5,0	1,9	15,58	93,63	52,0
14.03.2011	7088,6	318,4	3,0	2,1	14,88	93,43	51,5
18.03.2011	7207,6	331,5	2,5	2,3	14,88	93,43	52,9
21.03.2011	7051,6	330,6	5,0	2,4	14,88	93,43	53,6
25.03.2011	7297,0	308,9	4,0	2,3	14,88	93,43	52,4
28.03.2011	7115,1	267,1	4,0	2,3	14,88	93,43	52,8
01.04.2011	7267,9	248,0	4,5	1,9	14,88	93,43	52,7
04.04.2011	7232,7	254,9	2,5	2,0	14,88	93,43	53,7
08.04.2011	7140,5	289,7	3,5	2,0	14,88	93,43	54,3
11.04.2011	7282,2	212,3	3,5	2,0	14,88	93,43	52,1
15.04.2011	6870,2	254,0	3,0	1,8	14,88	93,43	53,6
18.04.2011	7267,0	252,3	4,5	2,0	14,88	93,43	52,7

Приложение Б

Текст процедуры по идентификации кинетических параметров модели

```
procedure TForm1.OKZClick(Sender: TObject);
var
  i,i1max,i2max,i3max,i1,i11,i2,i22,i3,i33,data: integer;
  shag1,shag2,shag3,shag4, shag5,shag6,MaxError1, MaxError2, MaxError22, MaxError3, MinErrorofMaxEr-
  rors1,MinErrorofMaxErrors2,MinErrorofMaxErrors3,k01,k02,k03,k04,k05,k06,F1,F2,F3: extended;
  ResultsIdent1: ResultsAllDates;
  ResultsIdent2: ResultsAllDates;
  ResultsIdent3: ResultsAllDates;
  k0pred: ResultsAllDates;
  stroka, stroka0: string;
  resultfile1: textfile;
begin
  if OpenFileDialog1.Execute then
  if OpenFileDialog2.Execute then Form1.loadDataFiles(ExtractFilePath(OpenDialog1.FileName), ExtractFile-
  Path(OpenDialog2.FileName) )
  else ShowMessage('Error opening flow files');
  k0pred:=calck0();
  for data:=0 to filenumber-1 do
  begin
    {Edt1.Text:=FloattoStr(k0pred[data,0]);
    Edt2.Text:=FloattoStr(k0pred[data,0]);
    Edt3.Text:=FloattoStr(k0pred[data,0]);
    Edt4.Text:=FloattoStr(k0pred[data,0]);
    Edt5.Text:=FloattoStr(k0pred[data,0]);
    Edit1.Text:=FloattoStr(k0pred[data,0]);}
  end;
  k0[1]:=StrtoFloat(Edt1.Text);
  k0[2]:=StrtoFloat(Edt2.Text);
  k0[3]:=StrtoFloat(Edt3.Text);
  k0[4]:=StrtoFloat(Edt4.Text);
  k0[5]:=StrtoFloat(Edt5.Text);
  k0[6]:=StrtoFloat(Edit1.Text);
  shag1:=k0[1]*0.1;
  shag2:=k0[2]*0.1;
  shag3:=k0[3]*0.1;
  shag4:=k0[4]*0.1;
  MaxError1:=0;
  MaxError2:=0;
  MaxError22:=0;
  MaxError3:=0;
  ResultsIdent1:=Raschet2('идентификация F1',1,1,1,1,80.2);
  for data:=0 to filenumber-1 do
  begin
    if MaxError1 < ResultsIdent1[data,0] then MaxError1:=ResultsIdent1[data,0];
  end;
  if MaxError1 > 0,5 then
  begin
    MaxError1:=0;
    MinErrorofMaxErrors1:=100000000;
    i1max:=10;
    for i1:=1 to i1max do
    begin
      k0[1]:=k0[1]-shag1;
      k0[2]:=k0[2]-shag2;
      k0[3]:=k0[3]-shag3;
      for i11:=1 to i1max do
      begin
```



```

k0[4]:=k0[4]-shag4;
ResultsIdent1:=Raschet2('идентификация F1',1,1,1,1,80.2);
for data:=0 to filenumber-1 do
begin
  if MaxError1 < ResultsIdent1[data,0] then MaxError1:=ResultsIdent1[data,0];
end;
if MaxError1 < MinErrorofMaxErrors1 then
begin
  MinErrorofMaxErrors1:=MaxError1;
  k01:=k0[1];
  k02:=k0[2];
  k03:=k0[3];
  k04:=k0[4];
end;
end;
end;
ShowMessage('F1='+FloatToStr(MinErrorofMaxErrors1));
F1:=MinErrorofMaxErrors1;
ResultsIdent2:=Raschet2('идентификация F2',1,1,1,1,80.2);
for data:=0 to filenumber-1 do
begin
  if MaxError2 < ResultsIdent2[data,0] then MaxError2:=ResultsIdent2[data,0];
end;
if MaxError2 > 0,5 then
begin
  MaxError2:=0;
  MinErrorofMaxErrors2:=100000000;
  i2max:=10;
  shag1:=k01*0.1;
  shag3:=k03*0.1;
  k0[1]:=k01+5*shag1;
  k0[3]:=k03+5*shag3;
  for i2:=1 to i2max do
  begin
    k0[1]:=k0[1]-shag1;
    for i22:=1 to i2max do
    begin
      k0[3]:=k0[3]-shag3;
      ResultsIdent2:=Raschet2('идентификация F2',1,1,1,1,80.2);
      for data:=0 to filenumber-1 do
      begin
        if MaxError2 < ResultsIdent2[data,0] then MaxError2:=ResultsIdent2[data,0];
      end;
      if MaxError2 < MinErrorofMaxErrors2 then
      begin
        MinErrorofMaxErrors2:=MaxError2;
        k01:=k0[1];
        k03:=k0[3];
      end;
    end;
  end;
end;
ShowMessage('F2='+FloatToStr(MinErrorofMaxErrors2));
F2:=MinErrorofMaxErrors2;
end
else
begin
  ShowMessage('F2='+FloatToStr(MaxError2));
  F2:=MaxError2;
  ResultsIdent3:=Raschet2('идентификация F3',1,1,1,1,80.2);
  for data:=0 to filenumber-1 do
  begin
    if MaxError3 < ResultsIdent3[data,0] then MaxError3:=ResultsIdent3[data,0];
  end;
end;

```

```

if MaxError3 > 0,5 then
begin
shag5:=0.1*k0[5];
shag6:=0.1*k0[6];
MaxError3:=0;
MinErrorofMaxErrors3:=100000000;
i3max:=10;
for i3:=0 to i3max do
begin
k0[5]:=k0[5]-shag5;
for i33:=0 to i3max do
begin
k0[6]:=k0[6]-shag6;
ResultsIdent3:=Raschet2('идентификация F3',1,1,1,1,80.2);
for data:=0 to filenumber-1 do
begin
if MaxError3 < ResultsIdent3[data,0] then MaxError3:=ResultsIdent3[data,0];
end;
if MaxError3 < MinErrorofMaxErrors3 then
begin
MinErrorofMaxErrors3:=MaxError3;
k05:=k0[5];
k06:=k0[6];
end;
end;
end;
ShowMessage('F3='+FloattoStr(MinErrorofMaxErrors3));
F3:=MinErrorofMaxErrors3;
end
else
begin
ShowMessage('F3='+FloattoStr(MaxError3));
F3:=MaxError3;
end;
end;
ResultsIdent3:=Raschet2('идентификация F3',1,1,1,1,80.2);
for data:=0 to filenumber-1 do
begin
if MaxError3 < ResultsIdent3[data,0] then MaxError3:=ResultsIdent3[data,0];
end;
if MaxError3 > 0,5 then
begin
shag5:=0.1*k0[5];
shag6:=0.1*k0[6];
MaxError3:=0;
MinErrorofMaxErrors3:=100000000;
i3max:=10;
for i3:=0 to i3max do
begin
k0[5]:=k0[5]-shag5;
for i33:=0 to i3max do
begin
k0[6]:=k0[6]-shag6;
ResultsIdent3:=Raschet2('идентификация F3',1,1,1,1,80.2);
for data:=0 to filenumber-1 do
begin
if MaxError3 < ResultsIdent3[data,0] then MaxError3:=ResultsIdent3[data,0];
end;
if MaxError3 < MinErrorofMaxErrors3 then
begin
MinErrorofMaxErrors3:=MaxError3;
k05:=k0[5];
k06:=k0[6];

```

```

        end;
    end;
end;
ShowMessage('F3='+FloattoStr(MinErrorofMaxErrors3));
F3:=MaxError3;
end
else
begin
    ShowMessage('F3='+FloattoStr(MaxError3));
    F3:=MaxError3;
end;
end
else
begin
    ShowMessage('F1='+FloattoStr(MaxError1));
    F1:=MaxError1;
    ResultsIdent2:=Raschet2('идентификация F2',1,1,1,1,80.2);
    for data:=0 to filenumber-1 do
    begin
        if MaxError2 < ResultsIdent2[data,0] then MaxError2:=ResultsIdent2[data,0];
    end;
    if MaxError2 > 0,5 then
    begin
        MaxError2:=0;
        MinErrorofMaxErrors2:=100000000;
        i2max:=10;
        shag1:=k01*0.1;
        shag3:=k03*0.1;
        k0[1]:=k01;
        k0[3]:=k03;
        for i2:=1 to i2max do
        begin
            k0[1]:=k0[1]-shag1;
            for i22:=1 to i2max do
            begin
                k0[3]:=k0[3]-shag3*i22;
                ResultsIdent2:=Raschet2('идентификация F2',1,1,1,1,80.2);
                for data:=0 to filenumber-1 do
                begin
                    if MaxError2 < ResultsIdent2[data,0] then MaxError2:=ResultsIdent2[data,0];
                end;
                if MaxError2 < MinErrorofMaxErrors2 then
                begin
                    MinErrorofMaxErrors2:=MaxError2;
                    k01:=k0[1];
                    k03:=k0[3];
                end;
            end;
        end;
    end;
    ShowMessage('F2='+FloattoStr(MinErrorofMaxErrors2));
    F2:=MinErrorofMaxErrors2;
end
else
begin
    ShowMessage('F2='+FloattoStr(MaxError2));
    F2:=MaxError2;
    ResultsIdent3:=Raschet2('идентификация F3',1,1,1,1,80.2);
    for data:=0 to filenumber-1 do
    begin
        if MaxError3 < ResultsIdent3[data,0] then MaxError3:=ResultsIdent3[data,0];
    end;
    if MaxError3 > 0,5 then
    begin

```

```

shag5:=0.1*k0[5];
shag6:=0.1*k0[6];
MaxError3:=0;
MinErrorofMaxErrors3:=100000000;
i3max:=10;
for i3:=0 to i3max do
begin
k0[5]:=k0[5]-shag5;
for i33:=0 to i3max do
begin
k0[6]:=k0[6]-shag6;
ResultsIdent3:=Raschet2('идентификация F3',1,1,1,1,80.2);
for data:=0 to filenumber-1 do
begin
if MaxError3 < ResultsIdent3[data,0] then MaxError3:=ResultsIdent3[data,0];
end;
if MaxError3 < MinErrorofMaxErrors3 then
begin
MinErrorofMaxErrors3:=MaxError3;
k05:=k0[5];
k06:=k0[6];
end;
end;
end;
end;
ShowMessage('F3='+FloatToStr(MinErrorofMaxErrors3));
F3:=MinErrorofMaxErrors3;
end
else
begin
ShowMessage('Начальные значения предэкспонент верны');
F3:=MaxError3;
end;
end;
end;

assignfile(resultfile1,'ResultsIdent.csf');
rewrite(resultfile1);
stroka0:='k01'+ ' '+k02'+ ' '+k03'+ ' '+k04'+ ' '+k05'+ ' '+k06'+ ' '+F1'+ ' '+F2'+ ' '+F3';
writeln(resultfile1,stroka0);
for data:=0 to filenumber-1 do
begin
stroka:=FloatToStr(k01)+' '+FloatToStr(k02)+' '+FloatToStr(k03)+' '+FloatToStr(k04)+' '+FloatToStr(k05)+'
'+FloatToStr(k06)+' '+FloatToStr(F1)+' '+FloatToStr(F2)+' '+FloatToStr(F3);
writeln(resultfile1,stroka);
end;
Closefile(resultfile1);
ShowMessage ('Все!');
end;
End.

```

Приложение В

Проверка модели на адекватность

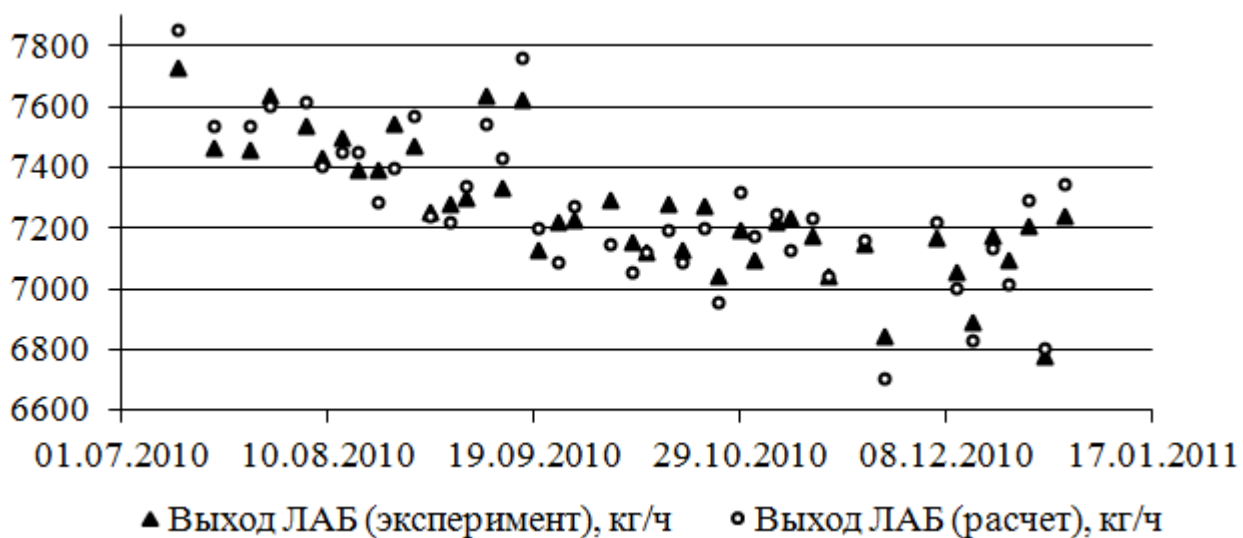


Рисунок В.1 - Расчетные и экспериментальные значения выхода ЛАБ

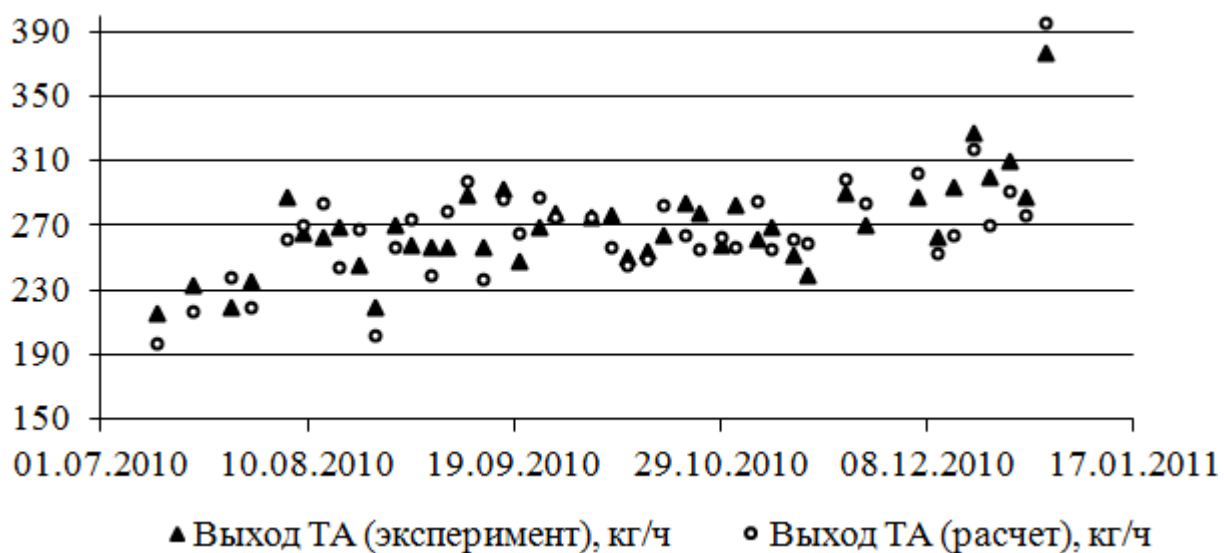


Рисунок В.2 - Расчетные и экспериментальные значения выхода ТА

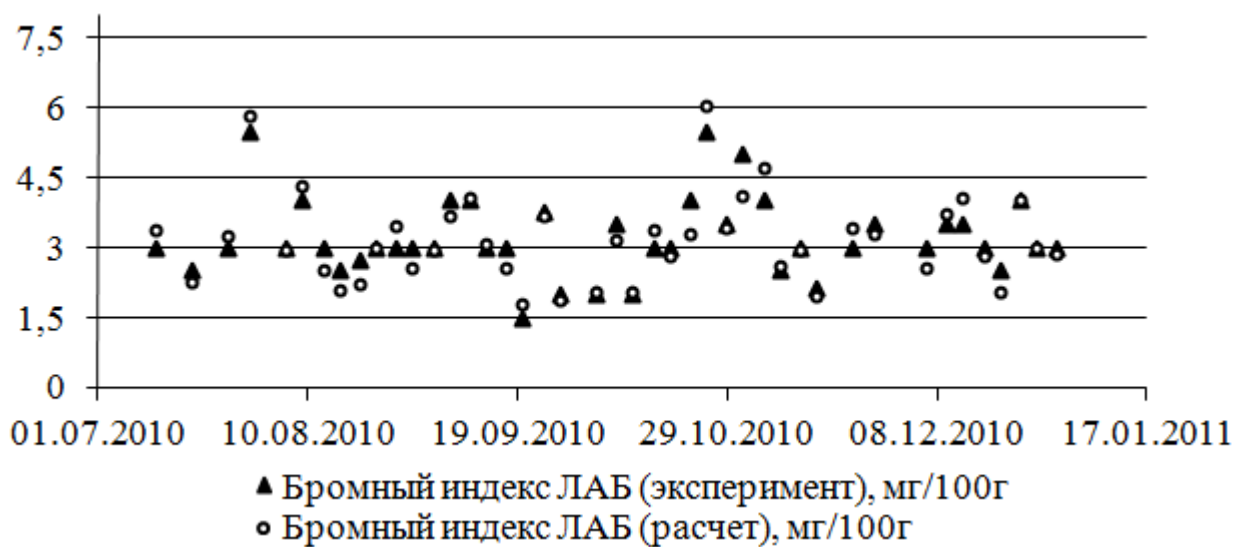


Рисунок В.3 - Расчетные и экспериментальные значения бромного индекса ЛАБ

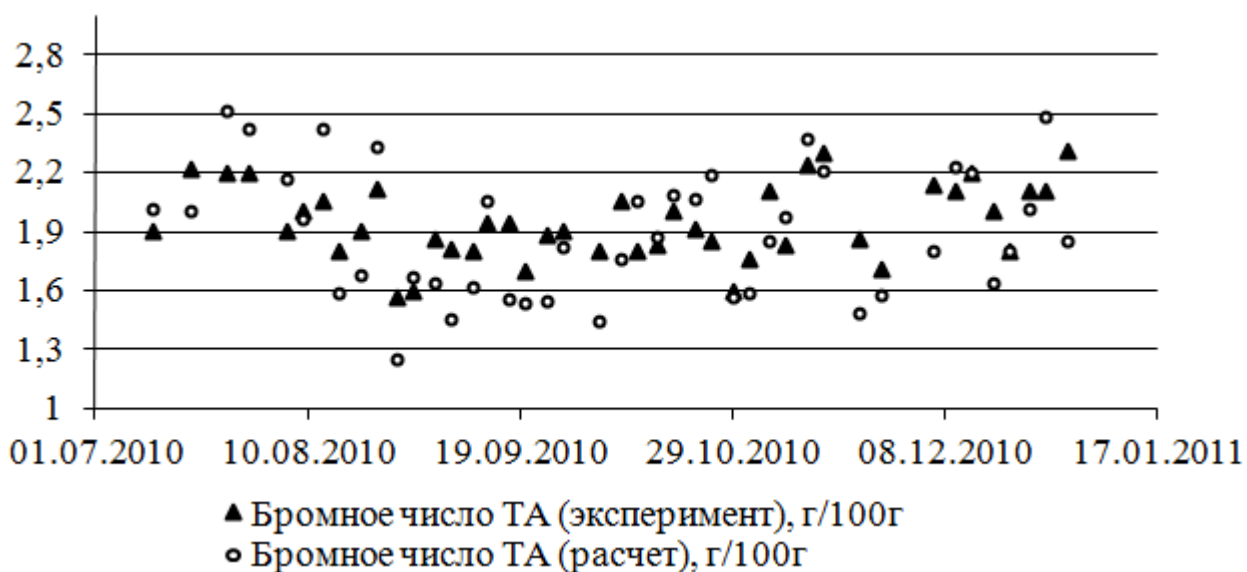


Рисунок В.4 - Расчетные и экспериментальные значения бромного числа ТА

Приложение Г

Акт о внедрении компьютерной моделирующей системы на предприятии

Акт о внедрении

Компьютерной моделирующей системы производства синтетических моющих средств, включающая стадии дегидрирования, гидрирования и алкилирования

Мы, нижеподписавшиеся представители Киришского производственного объединения ООО «Киришинефтеоргсинтез» и Национального исследовательского Томского политехнического университета 15 декабря 2010 года составили настоящий Акт о внедрении **Компьютерной моделирующей системы производства синтетических моющих средств, включающей стадии дегидрирования, гидрирования и алкилирования** на установку ЛАБ-ЛАБС в научно-производственных целях. Программа предназначена для расчета оптимальных технологических параметров данного процесса и может применяться при исследовании данного процесса, путем обработки результатов тестирования платиновых катализаторов с получением подробной информации о кинетических закономерностях превращения углеводородов.

Разработанная Компьютерная моделирующая система позволяет:

- проводить прогнозные расчеты параметров процесса с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологических условий, типа загруженного катализатора;
- исследовать влияние режимов работы установки на селективность процесса и коксонакопление;
- тестировать Pt-катализаторы дегидрирования в условиях конкретной технологии и заданного углеводородного состава сырья;
- в режиме реального времени определять оптимальные технологические параметры проведения процесса на действующем производстве и тем самым увеличить объем основной товарной продукции (при требуемом качестве);
- рассчитывать различные варианты реконструкции действующих установок с целью повышения эффективности их работы.

Внедрение программы позволило повысить ресурсоэффективность технологии производства синтетических моющих средств и подобрать оптимальные режимы эксплуатации оборудования с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологической схемы процесса.

От ООО «Киришинефтеоргсинтез»

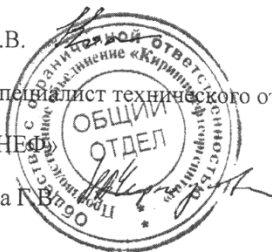
Начальник ЦЗЛ, к.х.н.

Костина Г.В.

Главный специалист технического отдела

ООО «КИНЕФ»

Черноусова Г.В.



От ТПУ

Ивашкина Е.Н.

Францина Е.В.

Романовский Р.В.

Долганов И.М.

Фетисова В.А.

Долганова И.О.

Приложение Д

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2009614379

Программа расчета бромного индекса линейных алкилбензолов

Правообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский политехнический университет» (RU)*

Автор(ы): *Фетисова Вероника Александровна, Шнидорова Ирэна Олеговна, Ивашкина Елена Николаевна, Шнидорова Надежда Олеговна, Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU)*

Заявка № 2009613220

Дата поступления 22 июня 2009 г.

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ
20 августа 2009 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов

Приложение Е

Методика расчета реактора алкилирования

Методика расчета реактора алкилирования с использованием разработанной моделирующей системы предполагает определение необходимого времени контакта на основании кинетических закономерностей, заложенных в математической модели реактора. Расчет реактора включает следующие этапы:

- 1) Составление материального баланса реактора (обычно задается в исходных данных при проектировании).

К примеру, задан следующий материальный баланс реактора алкилирования (таблица Е.1) и температура проведения процесса: 50 – 60 °С:

Таблица Е.1 – Материальный баланс реактора алкилирования

Компоненты сырья	Расход, кг/ч	Компоненты продуктов	Расход, кг/ч
Олефины	5200	ЛАБ	7297
Бензол	17235	ТА	303
Диолефины	65	Бензол	14900
HF	170000	HF	170000
Парафины	47500	Парафины	47500
Итого	240000		240000

- 2) Определение время пребывания реакционной смеси в реакторе (времени контакта), необходимого для достижения заданной степени превращения.

Данный этап осуществляется с использованием моделирующей системы, которая позволяет варьировать время контакта и прогнозировать при этом выход и состав продуктов алкилирования.

К примеру, расчеты на модели показали, что для достижения заданного выхода ЛАБ требуется время контакта, равное 528 с.

- 3) Определение геометрических характеристик реактора.

В случае выбора в качестве реактора аппарата колонного типа и с учетом допущения о том, что химические превращения протекают только в фазе катализатора, время контакта можно выразить по уравнению:

$$\tau = \frac{V_p'}{Q_\Sigma} = \frac{V_p \cdot \frac{Q_{HF}}{Q_\Sigma}}{Q_\Sigma} = \frac{Q_{HF}}{Q_\Sigma} \cdot L_p \cdot \pi \cdot \frac{D_p^2}{4}, \quad (E.1)$$

где τ – время контакта, с; V_p' – объем катализатора в реакторе, m^3 ; Q_Σ – суммарный объемный расход смеси в реактор, m^3/c ; Q_{HF} – объемный расход фтороводорода в реактор, m^3/c ; V_p – объем реактора, m^3 ; L_p – высота реактора, м; D_p – внутренний диаметр реактора, м.

С учетом плотности фтороводорода и реакционной смеси при средней температуре процесса $55^\circ C$ (см. п. 2.3.2 диссертации), получим следующее выражение, характеризующее требования к геометрическим размерам реактора:

$$L_p \cdot D_p^2 = \frac{4 \cdot \tau \cdot Q_\Sigma}{\pi \cdot Q_{HF} / Q_\Sigma} = \frac{4 \cdot 528 \cdot 0,078}{3,14 \cdot 0,053 / 0,078} = 77,2 \text{ м}^3 \quad (E.2)$$

Таким образом, имеем множество решений, обеспечивающих заданное время пребывания реагентов в реакционной зоне (рисунок E.1):

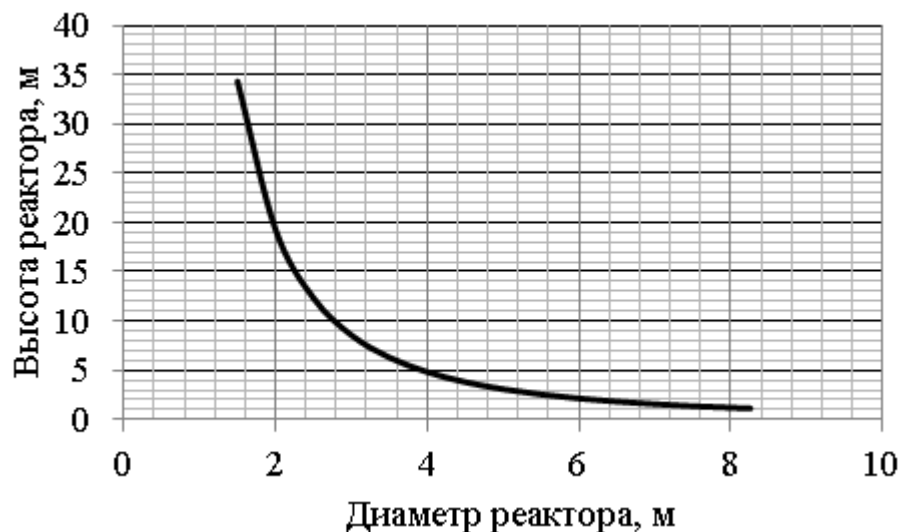


Рисунок E.1 - Зависимость высоты реактора от его диаметра

Для определения оптимального диаметра реактора построим зависимость между диаметром и полной поверхностью реактора (рисунок E.2):

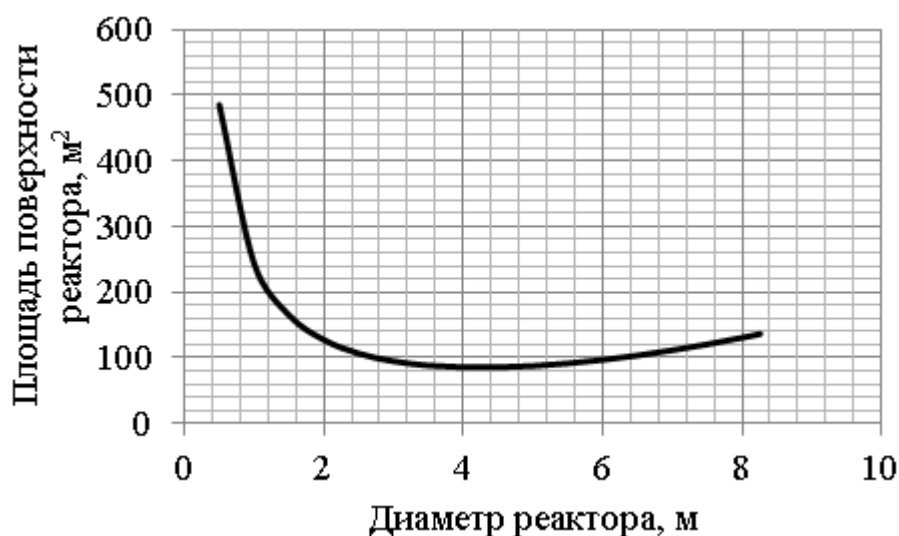


Рисунок Е.2 - Зависимость полной поверхности реактора от диаметра аппарата

Из рисунка Е.2 видно, что наименее капиталоемкий вариант диаметра аппарата лежит в пределах 2 – 4 м. Исходя из конструктивных соображений выберем ориентировочный диаметр аппарата $D = 2,5$ м. По справочнику выберем ближайший стандартный размер: $D_p = 2,6$ м. Тогда высота рабочей зоны ректора составит:

$$L_p = \frac{77,2}{2,6^2} = 11,42 \approx 11,5 \text{ м}$$

4) Проверка гидродинамического режима в реакторе.

Гидродинамическая модель, заложенная в моделирующую систему, представляет собой модель реактора идеального вытеснения, поэтому после выбора геометрических параметров реактора необходимо проверить допустимость использования модели РИВ в данном случае путем расчета диффузионного и теплового критериев Пекле (методика расчета описана в п. 2.3.2 диссертации). В случае, если при выбранных геометрических размерах реактора модель РИВ неприменима, необходимо пересчитать конструктивные параметры реактора.

5) Определение рабочего давления в реакторе.

Большую часть реакционного объема занимает фтороводород. Рабочее давление необходимо выбрать таким, чтобы при температуре процесса 50 – 60 °С фтороводород оставался в жидком состоянии. На рисунке Е.3 приведена зависимость содержания фтороводорода в паровой фазе от давления в реакторе.

Видно, что при давлении большем 0,4 МПа весь катализатор находится в жидком состоянии. С запасом примем рабочее давление в реакторе равным 0,5 МПа.

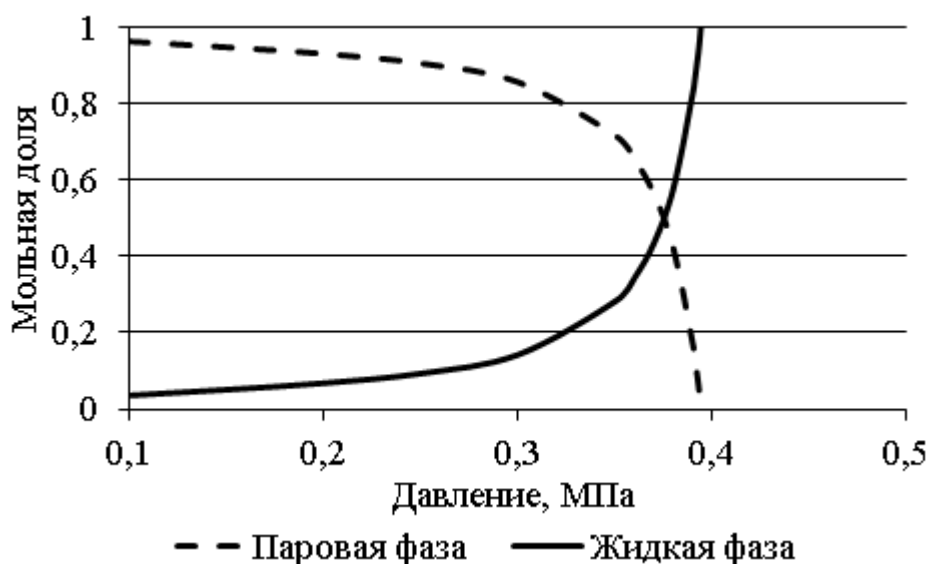


Рисунок Е.3 Состав жидкой и паровой фаз HF при различных давлениях

б) Гидравлический расчет реактора.

Для интенсификации массообмена в подобных реакторах алкилирования используют ситчатые тарелки. По справочнику примем расстояние между тарелками равным 500 мм, тогда для высоты рабочей зоны реактора 11500 мм их количество составит 22 шт. Выберем по справочнику ситчатые тарелки типа ТС-Р для диаметра колонного аппарата 2600 мм. Свободное сечение аппарата составляет 5,3 м², рабочее сечение - 4,784 м², относительное свободное сечение тарелки - 16,7 %.

Общее гидравлическое сопротивление реактора определим по уравнению:

$$\Delta P_{\text{общ}} = \Delta P_{\text{сух}} \cdot N_{\text{тар}} + \Delta P_{\text{h}} + \Delta P_{\text{тр}}, \quad (\text{E.3})$$

где $\Delta P_{\text{общ}}$ - общее гидравлическое сопротивление реактора, Па; $\Delta P_{\text{сух}}$ - сопротивление сухой тарелки, Па; $N_{\text{тар}}$ - число тарелок, шт.; ΔP_{h} - потери давления при подъеме смеси по реактору, Па; $\Delta P_{\text{тр}}$ - потери давления на трение, Па.

Гидравлическое сопротивление сухой ситчатой тарелки определяем по уравнению:

$$\Delta P_{\text{сух}} = \frac{\xi \cdot \omega^2 \cdot \rho}{2 \cdot A_{\text{св}}^2} = \frac{1,85 \cdot 0,015^2 \cdot 848,7}{2 \cdot 0,167^2} = 6,3 \text{ Па}, \quad (\text{E.4})$$

где ξ - коэффициент сопротивления (равен 1,85); w - скорость реакционной смеси в аппарате, м/с; ρ - плотность реакционной смеси, кг/м³; $A_{св}$ - доля свободного сечения тарелки, м²/м².

Потери давления при подъеме смеси по реактору определяем по уравнению:

$$\Delta P_h = \rho \cdot g \cdot L_p = 848,7 \cdot 9,8 \cdot 11,5 = 96648,5 \text{ Па} , \quad (\text{E.5})$$

где g – ускорение свободного падения, м/с².

Потери давления на трение для реактора определим по уравнению:

$$\Delta P_{тр} = \lambda \cdot \frac{L_p}{D_p} \cdot \frac{\omega^2}{2g} , \quad (\text{E.6})$$

где λ - коэффициент гидравлического сопротивления.

Коэффициент λ является функцией критерия Рейнольдса, который можно рассчитать по уравнению:

$$\text{Re} = \frac{\omega \cdot D_p \cdot \rho}{\mu} = \frac{0,015 \cdot 2,6 \cdot 848,7}{0,142 \cdot 10^{-3}} = 2,33 \cdot 10^5 , \quad (\text{E.7})$$

где μ - коэффициент динамической вязкости, Па·с.

Коэффициент шероховатости новой стальной обечайки примем равным $\Delta = 6 \cdot 10^{-5}$ м. Полученное значение критерия Рейнольдса соответствует турбулентному режиму движения смеси, зоне гидравлически гладких труб ($2300 < \text{Re} < 10D_p/\Delta$). Коэффициент гидравлического сопротивления определим по формуле Блазиуса:

$$\lambda = \frac{0,3164}{\text{Re}^{0,25}} = \frac{0,3164}{(2,33 \cdot 10^5)^{0,25}} = 0,014 , \quad (\text{E.8})$$

Тогда потери давления на трение для реактора составят:

$$\Delta P_{тр} = \lambda \cdot \frac{L_p}{D_p} \cdot \frac{\omega^2}{2g} = 0,014 \cdot \frac{11,5}{2,6} \cdot \frac{0,015^2}{2 \cdot 9,8} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ Па} \approx 0$$

Таким образом, общие потери давления для реактора алкилирования составят:

$$\Delta P_{общ} = 6,3 \cdot 22 + 96648,5 = 96787,1 \text{ Па}$$

Далее проводят механический расчет аппарата, имеющий своей целью выбор материала изготовления, толщины обечайки; подбор крышки, днища, фланцев и люка, расчет штуцеров и расчет и подбор опоры аппарата.

Приложение Ж

Результаты оптимизации режима эксплуатации реактора алкилирования



Рисунок Ж.1 – Сравнение значений выхода целевого продукта для базового и оптимального режимов работы

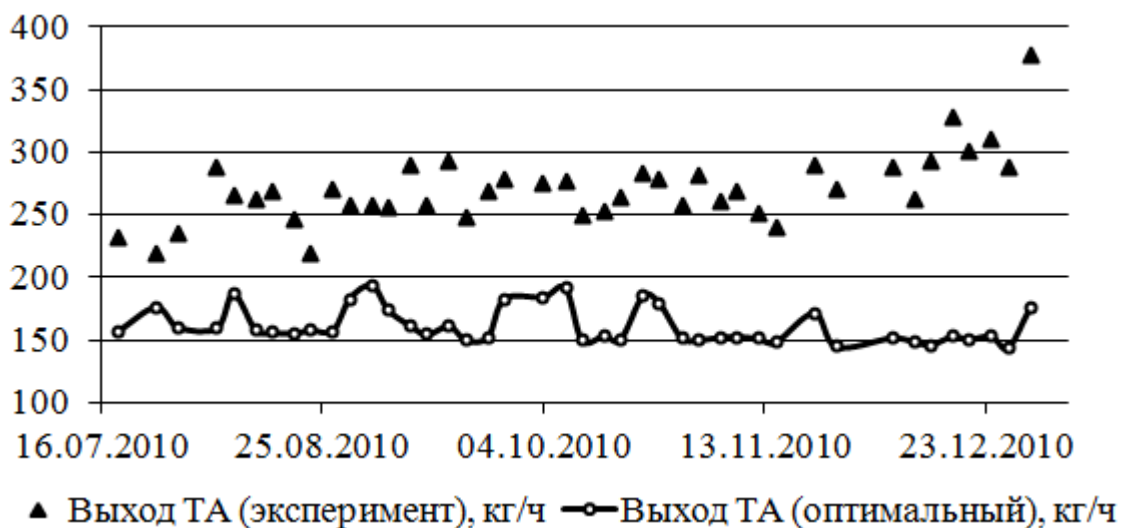


Рисунок Ж.2 – Сравнение значений выхода побочного продукта для базового и оптимального режимов работы

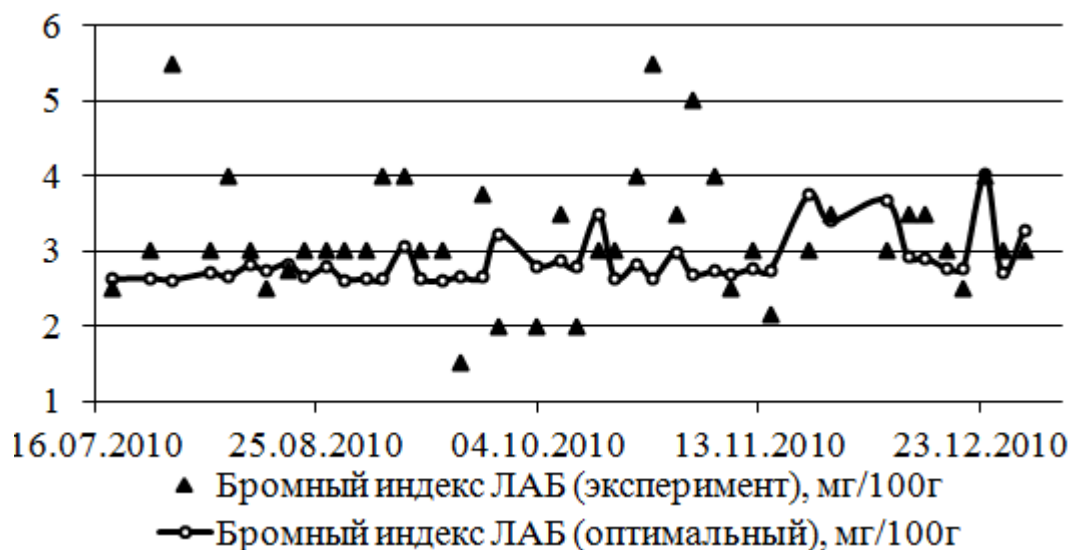


Рисунок Ж.3 – Сравнение значений бромного индекса ЛАБ для базового и оптимального режимов работы



Рисунок Ж.4 – Сравнение значений бромного числа ТА для базового и оптимального режимов работы

Таблица Ж.1 – Результаты расчета дополнительного дохода предприятия

Дата	Дополнительный доход, руб./сут.	Дата	Дополнительный доход, руб./сут.
19.07.2010	50501,8	11.10.2010	63683,2
26.07.2010	42351,1	15.10.2010	63917,2
30.07.2010	49870,7	18.10.2010	71477,3
06.08.2010	79962,1	22.10.2010	81044,9
09.08.2010	68618,3	25.10.2010	80280,6
13.08.2010	67334,6	29.10.2010	66892,6
16.08.2010	71028,5	01.11.2010	81963,2
20.08.2010	58436,6	05.11.2010	69226,1
23.08.2010	42098,3	08.11.2010	73134,2
27.08.2010	70870,0	12.11.2010	63259,9
30.08.2010	66475,1	15.11.2010	58778,6
03.09.2010	65609,1	22.11.2010	85806,1
06.09.2010	65329,0	26.11.2010	77942,6
10.09.2010	80020,6	06.12.2010	84403,3
13.09.2010	65402,5	10.12.2010	71918,5
17.09.2010	82277,6	13.12.2010	90970,4
20.09.2010	62304,5	17.12.2010	106483,1
24.09.2010	72958,6	20.12.2010	92139,8
27.09.2010	78168,5	24.12.2010	96491,5
04.10.2010	75660,8	27.12.2010	88692,8
08.10.2010	77890,3	31.12.2010	133886,3

Литература

1. Дьячкова Т.П. [и др.] Химическая технология органических веществ: учебное пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. 100 с.
2. Zoller U., Sosis P. Handbook of detergents. Part F: Production. Boca Raton: CRC Press, 2009. 624 p.
3. Philips Chenier. Survey of Industrial Chemistry. New York: Kluwer Academic, 2002. pp. 469-470.
4. Hons G. Anionic Surfactants. New York: Marcel Dekker Inc., 1996. pp. 39-73.
5. Global Industry Analysts, Inc. [Электронный ресурс]
URL: http://www.strategyr.com/Surface_Active_Agents_Market_Report.asp.
6. Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности [Электронный ресурс]
URL: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1352.
7. ООО "КИНЕФ": официальный сайт [Электронный ресурс]
URL: <http://www.kinef.ru>.
8. ОАО "Нижнекамскнефтехим": официальный сайт [Электронный ресурс]
URL: <http://www.nknh.ru>.
9. Олбрайт Л.Ф., Голдсби А.Р. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса. М.: Химия, 1982. 336 с.
10. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.1. С. – Пб.: ООО НПО «Мир и Семья», ООО НПО «Профессионал», 2002. 988 с.
11. Пат. 2136643 Российская Федерация. Способ получения алкилбензина / Хвостенко Н.Н. [и др.] Оpubл. 10.09.1999 г.
12. Дорогочинский А.З. Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. М.: Химия, 1970. 216 с.
13. Пат. 2140894 Российская Федерация. Способ получения алкилбензина / Хвостенко Н.Н. [и др.] Оpubл. 10.11.1999 г.
14. Пат. 2385856 Российская Федерация. Способ получения высокооктанового компонента автомобильных топлив / Князьков А.Л. [и др.] 2006 г.
15. Пат. 2186829 Российская Федерация. Способ получения высокооктанового бензина и устройство для его реализации (варианты) / Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н., Малова О.В. Оpubл. 10.08.2002 г.
16. Пат. 2114808 Российская Федерация. Способ алкилирования изопарафинов C4 - C5 олефинами C3 - C5 / Закошанский В.И. [и др.] Оpubл. 10.07.1998 г.
17. Пат. 2175311 Российская Федерация. Способ получения алкилбензина / Неяглов А.В. Оpubл. 27.10.2001 г.
18. Graves D.S. Stratco Effluent Refrigerated H₂SO₄ Alkylation Process. Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw-Hill: The McGraw-Hill Companies, 2004.
19. Hutson T.Jr. HF Alkylation in the 1980s: The Role of Isobutane/Olefin Ratio: - Miami: Am. Chem. Soc., 1978.
20. Nowak F. [и др.] UOP HF alkylation technology. Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw-Hill: The McGraw-Hill Companies, 2004, T. Part I. Alkylation and polymerization.

21. Gravley L.M. Conocophillips Reduced Volatility Alkylation Process (ReVAP). Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw-Hill: The McGraw-Hill Companies, 2004.
22. Пат. 2031900 Российская Федерация. Способ алкилирования изопарафина олефином / Чайлд Д.Э. [и др.] Оpubл. 27.03.1995 г.
23. Пат. 2102369 Российская Федерация. Способ алкилирования парафинового сырья олефинами / Г.Р. Пефериен [и др.] Оpubл. 20.01.1998 г.
24. Roeseler C. UOP ALKYLENE™ Process. Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw-Hill: The McGraw-Hill Companies, 2004.
25. Yoneda N., Chiba A., Ohtsuka H. Studies on BF₃ Complex Catalyst (IX): The Alkylation of Benzene with Ethylene in the Presence of BF₃ and BF₃-H₂O Catalyst. Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University. 16.12.1972, 65, pp. 137-147.
26. Peterson G.; Schmidt R. Q-MAX™ Process for Cumene Production. Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw-Hill: The McGraw-Hill Companies, 2004.
27. Schmidt R.J., Zarchy A.S., Peterson G.A. New Developments in Cumene and Ethylbenzene: - New Orleans: AIChE Spring Meeting, 2002.
28. Jeanneret J.J. [и др.] The Q-Max Process: Setting the Pace: - Houston: DeWitt Petrochemical Review, 1997.
29. Bozzano A. The McGraw-Hill Companies (LAB) manufacture. Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw-Hill: The McGraw-Hill Companies, 2004.
30. Pat. 2007545 Espaniol. / Tejero B., Luis J., Danvila M. 1989.
31. Pat. 5146026 USA. / T.J. Berna, D.A Moreno. 1992.
32. Pat. 5157158 USA. / T.J. Berna, D.A. Moreno. 1992.
33. Arata K. Solid superacids. Adv. Catal. 1990, T. 7, p. 165.
34. Pope M.T. Heteropoly and isopoly oxometalates. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
35. Solid superacid catalysts. Misono M., Okuhara T. 1993. CHEMTECH.
36. V.B. Bardin, R.G. Davis. A comparison of cesium-containing heteropolyacid and sulfated zirconia catalysts for isomerization of light alkanes. Topic in catalysis. 1998, 6, pp. 1-4.
37. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. Часть 2. М: Химия, 1980. 328 с.
38. Хаджиев С.Н. Серноокислотное алкилирование: Справочник нефтепереработчика. Л: Химия, 1986. стр. 167–171.
39. Поляков А.А. Фтористоводородное алкилирование: Справочник нефтепереработчика. Л: Химия, 1986. стр. 172–173.
40. Alkylene Process [Электронный ресурс] URL: <http://chemeng-processing.blogspot.com/2009/02/uop-alkylene-process.html>.
41. Новый катализатор, подтверждающий лидерство компаний Lummus/UOP в области жидкофазного производства этилбензола. Casamay J.M. Нижнекамск: , 1996. IV конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-96».
42. Dwyer A. Mobil/Badger Ethylbenzene Process-Chemistry and Catalytic Implications. Catalysis of Organic Reactions. New York: Marcel Dekker, Inc., 1981.
43. Pat. WO/1999/052843 USA. Process for the preparation of ethylbenzene / Richard

- Wilcox, Sia Angel. October 1999 г.
44. РБК. Исследования рынков [Электронный ресурс]
URL: <http://www.marketing.rbc.ru/research/1207264.shtml>.
45. Смирнов А.В. Каталитическое алкилирование бензола пропиленом на цеолитах Beta: диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук - М: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1997.
46. Пат. 2097129 Российская Федерация. Катализатор для алкилирования бензола пропиленом и способ его приготовления / Романников В.Н. Опубл. 27.11.1997 г.
47. Pat. 4051191 USA. Solid Phosphoric Acid Catalyzed Alkylation of Aromatic Hydrocarbons / D.J. Ward. 27.09.1977.
48. Pat. 4857666 USA. Alkylation/Transalkylation Process / Barger P.T. 15.08.1989.
49. Боруцкий П.Н. [и др.] Алкилирование бензола высшими олефинами на гетерогенных катализаторах. Нефтехимия. 2007 г., №4, стр. 276-288.
50. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бартышевский В.А. Алкилирование на цеолитах. Киев: Наукова думка, 1991. 176 с.
51. Гайле А.А., Варшавский О.М., Сомов В.Е. Справочник. Ароматические углеводороды. Выделение, применение, рынок. С.-Пб.: Химиздат, 2000. 344 с.
52. Разработка цеолитсодержащего катализатора алкилирования бензола высшими олефинами. Применение цеолитов в катализе. Ростанина Е.Д. [и др.] М: 1989. Тезисы докладов четвертой всесоюзной конференции.
53. Knifton J.F., Anantaneni P.R., Dai P.E. Pat. 5847254 USA. Alkylation of benzene to form linear alkylbenzenes using fluorine-containing mordenites / Knifton J.F., Anantaneni P.R., Dai P.E. 8.12.1998.
54. Алкилирование бензола высшими олефинами на гетерогенных катализаторах. Боруцкий П.Н. [и др.] С.-Пб.: 2007. Материалы 7-го международного форума «ТЭК России».
55. Баннов ПГ. Процессы переработки нефти. М: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. 625 с.
56. Growth and developments in LAB technologies: 30 years of innovations and more to come. Verna J. [и др.] Switzerland: 1993. World surfactant conference.
57. Материалы конференции UOP по синтетическим моющим средствам. Кириши: , 1998.
58. "Столичная нефтяная компания": официальный сайт. [Электронный ресурс]
<http://www.snk.by/presscentr.html>.
59. Wen L.Y., Min E. Development of solid heteropoly acid catalyst. Petrochem. Technol. (China). 2000, 29, pp. 49–55.
60. Yori J.C., Pieck C.L., Parera J.M. Catal. Letters. 2000 г., Т. 64, 2-4, p. 141.
61. Arata K. Appl. Catal. A. 1996 г., 146, p. 3.
62. Corma A., Martinez A., Martinez C. J. Catalysis. 1994 г., 149, p. 52.
63. Поверхностно-активные вещества. [Электронный ресурс]
<http://www.cleaningproductfacts.com/index.htm>.
64. Линейный алкилбензол ТУ 2414-038-04689375-95 [Электронный ресурс]
URL: www.k-c-c.ru/GOST/lab.php.
65. Полиалкилбензол ТУ 2414-040-04689375-95 (с изм. 1-3) [Электронный ресурс]
URL: www.k-c-c.ru/GOST/pab.php.
66. Cohen L. [и др.] Influence of 2-phenyl alkane and tetralin content on solubility and

- viscosity of linear alkylbenzene sulfonate. *JAOCS*. 1, 1995, p. 72.
67. Yadav G.D., Doshi N.S. Synthesis of Linear Phenyl-dodecanes by the Alkylation of Benzene with 1 – Dodecene over Non-Zeolitic Catalysts. *Org. Proc.Res.Dev.* 2002, 6(3), p. 23.
68. Ganji H. [и др.] Modelling and Simulation Of Benzene Alkylation Process Reactors For Production Of Ethylbenzene. *Petroleum&Coal*. 2004, 46(1), pp. 55-63.
69. Dr.Istadi homepage. [Электронный ресурс]
<http://tekim.undip.ac.id/staf/istadi/topik2.pdf>.
70. Han M., Li X., Lin S. *Theor. Fund. Chem. Eng.* 2000, 36(3), pp. 259 – 263.
71. Intrinsic kinetics of the alkylation of benzene with propylene over beta zeolite catalyst. *Kinet. Catal.* 2001, 42(4), pp. 533 – 538.
72. Martinis J. Single event kinetic modeling of solid acid alkylation of isobutane with butenes over pro-ton-exchanged γ -zeolites: A dissertation: Texas A&M University, 2004.
73. Lei Z. [и др.] Study on the alkylation of benzene and 1-dodecene. *Chemical Engineering Journal*. 2003, 93 (3), pp. 191-200.
74. Taylor R., Krishna R. Modelling reactive distillation. *Chem. Eng. Sci.* 2000, 55, pp. 5183–5229.
75. Baur R., Taylor R., Krishna R. Dynamic behavior of reactive distillation columns described by a nonequilibrium stage model. *Chem. Eng. Sci.* 2001, 56, pp. 2085–2102.
76. Райд К. Курс физической органической химии. М.: Мир, 1972. 576 с.
77. Ким А.М. Органическая химия. 3-е изд., испр. и доп. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. 971 с.
78. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. [ред.] Под ред. В.Ф. Травеня. М.: Химия, 1991. 448 с.
79. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Книга первая: Структура и механизмы. [ред.] под ред. В.М. Потапова. М.: Химия, 1981. 520 с.
80. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М: Химия, 1981. 608 с.
81. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч.2: Учебник. М: Изд-во МГУ, 1999. 624 с.
82. Марч Д. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. М: Мир, 1987. 381 с.
83. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М: Высш. шк., 1984. 463 с.
84. Лесмент Т.Н., Файнгольд С.И., Лиив Т.К. Алкилирование бензола октенами. *Нефтехимия*. 1969 г., Т. 9, №3, стр. 379 - 385.
85. Ghoreishi S.M., Beiggy M., Mazloum Ardekani M. Optimization of gas chromatography using short glass capillary column with mass spectrometry for identification and evaluation of commercial heavy alkylbenzene structures. *Anal Bioanal Chem.* 2003, №375, pp. 1212–1220.
86. Skrzypek J., Gasztych D. Alkilowanie benzenu α -olefinami C10 i C12. *Przemyst chemizny*. 1972 г., Т. 6, №51, pp. 359 - 362.
87. Azinger F., Fell B., Verbeck H. Die isomerenbildung bei der Friedel Crafts - alkylierung von benzol mit hohermolekularen n-olefinen, n-alkoholen und n-

- alkylhalogeniden. Erdol und kohle. Erdgas. Petrochemie. 1967, Т. №12,12-s, pp. 852-855; 957-960.
88. Olson A.C. Alkylation of aromatics with 1-alkenes. Ind. Eng. Chem. 1960, №52, pp. 833-839.
89. Pat. 3494971 USA. Process for the production of a monoalkylated aromatic hydrocarbon / Fenske E.R. 18.04.1969.
90. Pat. 4467128 USA. Integrated HF regeneration in aromatic hydrocarbon alkylation process / Bipin V. 21.08.1984.
91. Pulley A., Wong K. Acid Consumption and Runaway in a Sulfuric Acid Alkylation Unit: - б.м.: DuPont™ STRATCO® Clean Fuel Technology, 2008. 10 p.
92. Miron S., Lee R.J. Molecular structure of conjunct polymers. Journal of chemical and engineering data. 1963, №8, pp. 150-160.
93. Berenblyum A.S. [и др.] Acid soluble oil, by-product formed in isobutane alkylation with alkene in the presence of trifluoro methane sulfonic acid. Part I Acid soluble oil composition and its poisoning effect. Applied Catalysis A: General. 2002, №232, pp. 51-58.
94. Жермен Д. Каталитические превращения углеводородов. М: Мир, 1972. 308 с.
95. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005. 536 с.
96. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. [Электронный ресурс]
http://www.kirensky.ru/books/book/Program%20HyperChem/chapter_06_2.htm.
97. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. Томск: Изд-во ТПУ, 2006. 145 с.
98. Гришан Н.П. Квантовая химия: Учебное пособие. Часть I. Основы теории. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2001. 144 с.
99. Jensen F. Introduction to computational chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007. 620 с.
100. Краснов К.С. Физическая химия. Книга 1. М: Высш. шк., 2001. 512 с.
101. Терней А.Л. Современная органическая химия. Книга 1.. М: Мир, 1981. 655 с.
102. Joule J.A., Mills K. Heterocyclic chemistry. б.м.: John Wiley & Sons, 2007. 150 с.
103. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов: справочник. М.: Химия, 1985. 459 с.
104. Бесков В.С., Флокк В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. М: Химия, 1991. 256 с.
105. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Часть II. С.-Пб.: ООО "НПО "Профессионал", 2009. 916 с.
106. Kashiwagi H. [и др.] Thermal conductivity of fourteen liquids in the temperature range 298-373 K. Int. J. Thermophys. 1982 г., №3, стр. 101-116.
107. Liessmann G., Schmidt W., Reiffarth S. Data compilation of the Saechsische Olefinwerke Boehlen, Germany. Recommended Thermophysical Data. 1995 г., стр. 32.
108. Chemical Engineering Research Information Center [Электронный ресурс]
URL: www.cheric.org.
109. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.

110. Cerdeirina C. [и др.] Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001 г., №3, стр. 5230-5236.
111. Abu-Daibes M.A., Awwad A.M., Al-Ani H.A. Densities and volumetric properties of (N-acetylmorpholine + aromatic hydrocarbon) binary mixtures from T = (293.15 to 343.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 2009, №41, pp. 123-129.
112. Rivas M.A. [и др.] On the permittivity and density measurements of binary systems of (triglyme + (n-nonane or n-dodecane)) at various temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* 2005, №37, pp. 61-71.
113. Jeffery G.H., Vogel A.I. Physical properties and chemical constitution. Part XVI. Ethylenic compounds. *J. Chem. Soc.* 1948, pp. 658-673.
114. Спивак С.И., Горский В.Г. Неединственность решения задачи восстановления кинетических констант. Доклады Академии наук СССР. 1981 г., Т.257, №2, стр. 412.
115. Горский В.Г., Спивак С.И. Исследование идентифицируемости параметров – один из важнейших этапов построения математических моделей в химии. Журнал структурной химии. 1988 г., Т.29, №6, стр. 119.
116. Кунцевич А.Д. [и др.] Групповой анализ идентифицируемости параметров математических моделей нестационарной химической кинетики. Доклады Академии наук. 1992 г., Т.326, №4, стр. 658.
117. Elementary Reactions and Mechanisms [Электронный ресурс]
URL: www.faculty.gvsu.edu/mcbaneg/chem875.pdf.
118. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
119. Viton C., Chavret M., Jose J. Enthalpies of vaporization of normal alkanes from nonane to pentadecane at temperatures from 298 to 359 K. *J.ELDATA: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data.* 1996, 2, pp. 103-110.
120. Ihmels E.C. Viscosity measurements with a Ubbelohde-viscosimeter and density measurements. Diplomarbeit. 1998, pp. 1-120.
121. Статические смесители для нефтехимической промышленности [Электронный ресурс]
URL: http://www.sulzercorp.ru/files/brochures/119_static_mixers_for_refinery_and_pet_chemical_ru.pdf.
122. Юрьев Е.М. Повышение эффективности процесса гидрирования высших алкадиенов C9-C14 методом математического моделирования: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук - Томск, 2008. 186 с.
123. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Томск: СТУ, 2000. 192 с.
124. Кравцов А.В. [и др.] Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов риформинга и изомеризации бензинов. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и мировой опыт. 2008 г., №9, стр. 10-16.
125. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: ИКЦ "Академкнига", 2006. 416 с.

126. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
127. Б.Г. Ослин. Введение в исследование операций: учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2006. 114 с.
128. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии и инженерном образовании: нефтехимические процессы на Pt-катализаторах. Новосибирск: Наука Сибирская издательская фирма РАН, 1996. 200 с.
129. Liolios Glenn. Acid runaways in sulfuric acid alkylation units [Электронный ресурс] 2001 г.
URL: http://www2.dupont.com/Clean_Technologies/es_MX/assets/downloads/AcidRunaway2001.pdf.
130. ООО "Киришстройсервис": официальный сайт [Электронный ресурс]
URL: <http://www.k-c-c.ru/>.
131. Тарифы на тепловую энергию по Ленинградской области [Электронный ресурс] URL: <http://newtariffs.ru/tariff/tarify-na-teplovuyu-energiyu-dlya-naseleniya-leningradskaya-oblast-2010-god>.