

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА
НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Е.А. Ямщикова

Научный руководитель н.с. к.т.н., И.О. Долганова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Алкилирование бензола этиленом – основное направление потребления бензола (50% от общего количества) [1]. Получаемый этилбензол является промежуточным продуктом при производстве стирола, важного сырья для получения ряда полимеров, полистерола, применяемого в автомобилестроении, электро-радиотехнической промышленности, при изготовлении бытовых товаров и упаковок, при производстве ионообменных смол-катализаторов процесса получения кислородсодержащих добавок при производстве реформулированных бензинов и т.д. Наиболее современным способом получения этилбензола является цеолитная технология, состоящая из последовательно протекающих стадий алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования полиэтилбензола до моноэтилбензола. В силу того, что многие российские нефтехимические предприятия используют устаревшие технологии с применением хлористого алюминия в качестве катализатора, развитие цеолитной технологии является актуальным направлением. В настоящее время повышение ресурсоэффективности является важнейшей задачей любого предприятия. Это достигается путем интеграции заводского и вычислительного эксперимента, то есть путем внедрения на предприятиях прикладных математических моделей, пригодных для решения задач мониторинга, прогнозирования и оптимизации работы промышленных установок. На основе имеющихся теоретических представлений был составлен список превращений углеводородов в процессе трансалкилирования [2]. Изначальное количество возможных индивидуальных реакций составило 59. Были проведены расчеты основных термодинамических параметров в программном пакете Gaussian 09W полуэмпирическим методом РМ6. Полученные значения энтальпии ΔH и энтропии ΔS позволили вычислить изменение энергии Гиббса ΔG .

Результаты расчетов по ключевым реакциям реактора трансаликилирования представлены в таблице.

Таблица 1

Значения ΔG и ΔH для реакций ($T=200\text{ K}$, $P=0.33\text{ МПа}$)

№	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
1	п-ДЭБ + Б = 2 ЭБ	-1,217	-1,189
2	о-ДЭБ + Б = 2 ЭБ	-12,517	-6,692
3	м-ДЭБ + Б = 2 ЭБ	0,517	0,347
4	1,3,5-ТЭБ+ Б = п-ДЭБ+ ЭБ	2,516	2,171
5	1,3,5-ТЭБ+ Б = о-ДЭБ+ ЭБ	13,815	7,674
6	1,3,5-ТЭБ+ Б = м-ДЭБ+ ЭБ	0,782	0,635
7	1,2,5-ТЭБ+ Б= п-ДЭБ+ ЭБ	-11,936	-6,296
8	1,2,5-ТЭБ+ Б= о-ДЭБ+ ЭБ	-0,637	-0,793
9	1,2,5-ТЭБ+ Б=м-ДЭБ+ ЭБ	-13,670	-7,832

Здесь п-ДЭБ – парадиэтилбензол, о-ДЭБ – ортодиэтилбензол, м-ДЭБ – метадиэтилбензол, Б – бензол, ТЭБ – триэтилбензол.

Для трансалкилирования характерны обратимые реакции, кроме реакций образования 1,2,3-триэтилбензола, значения энергии Гиббса свидетельствуют о невозможности их протекания при данных условиях.

Так же обратимыми являются реакции деалкилирования и каталитического крекинга, за исключением крекинга гексена и бутилбензола.

Циклизация алкенов для неразветвленных углеводородов идет как в прямом, так и в обратном направлении, а для изоалкенов только в прямом. Так как разветвленные молекулы имеют более устойчивую структуру.

Реакции крекинга циклопарафинов идут обратимо.

Сопряженное гидрирование ароматических циклов протекает обратимо, что обусловлено стабильностью ароматического цикла, а реакции с неароматическим циклом идут в прямом направлении.

Образование ДФЭ протекает обратимо при взаимодействии бензола с этилбензолом и изомеризации 1-1 ДФЭ в 1-2 ДФЭ, в случае взаимодействия (о-, м-, п-) диэтилбензола с бензолом, реакция не протекает при заданных условиях

Реакции конденсации протекают в прямом направлении.

Так же полученные результаты позволяют сделать вывод о тепловом эффекте процесса. Суммарное значение энтальпий дает отрицательное число, значит процесс – экзотермический.

Величина ΔG , в первую очередь, указывает в какую сторону смещено равновесие реакции. Было принято, что реакция является обратимой при условии $\Delta G \leq \pm 50$ кДж/моль.

На основе полученных результатов разработана формализованная схема превращений: легкие углеводороды (П), нафтены (ЦГ), нафтены (МЦГ), бензол (Б), этилбензол (ЭБ), диэтилбензол (ДЭБ), бутилбензол (ББ), триэтилбензол (ТЭБ), тяжелые фракции (Т), дифенилэтан (ДФЭ). Анализ литературных данных показал, что в

среде выделенных компонентов при наличии цеолитсодержащего катализатора могут протекать реакции: трансалкилирования, диспропорционирования, деалкилирования, каталитического крекинга, циклизации алкенов, крекинг циклопарафинов, сопряженное гидрирование, конденсации [3]. На основании перечисленных типов реакций была разработана формализованная схема превращений углеводородов в реакторе трансалкилирования.

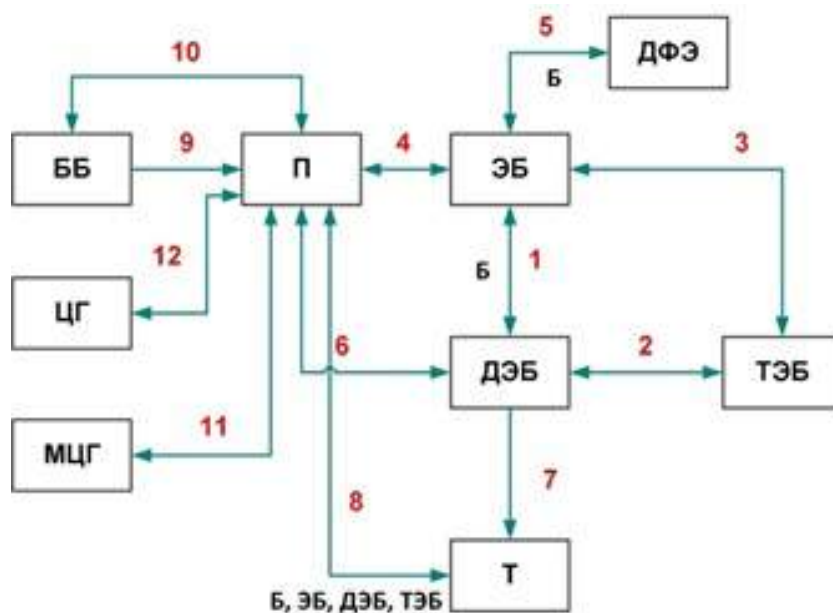


Рис. Формализованная схема превращений углеводородов в реакторе трансалкилирования

Формализованная схема превращений углеводородов в реакторе включает 10 обратимых связей и 2 необратимых связи. ЭБ образуется за счет трансалкилирования ДЭБ и ТЭБ с бензолом (1,3), диспропорционирования двух молекул ДЭБ (2), алкилирования бензола этиленом (4), разложение ДФЭ с образованием дополнительно 1 молекулы бензола (5), деалкилирования ББ с образованием этилена (9). ДФЭ образуется по маршруту (5) при взаимодействии бензола с ЭБ. ББ в процессе ТА подвергается деалкилированию либо с получением бензола и бутена (10), либо с получением этилена и ЭБ (9). Компонент П образуется в результате крекинга циклоалканов и сопряженного гидрирования (11,12), крекинга тяжелых фракций (8), деалкилирования алкилароматических соединений (4,6,9,10). Тяжелые фракции образуются за счет дегидроциклизации и конденсации ДЭБ (7), алкилирования ДЭБ, ЭБ, ТЭБ с алкенами (8).

Для связей 7 и 9 ΔG имеет высокое положительное значение, что даже в случае учета произведения концентраций, избытка ДЭБ и ББ указывает на малую вероятность протекания такого рода превращений в изучаемой системе. Поэтому данные реакции из формализованной схемы были исключены. Таким образом, окончательная формализованная схема содержит 10 обратимых превращений, превращения 7 и 9 не рассматриваются.

Дальнейшим этапом научных исследований будет являться разработка и программная реализация математической модели процесса трансалкилирования, проведение расчетов на построенной модели, разработка рекомендаций по оптимизации технологического режима с целью повышения ресурсоэффективности установки.

Литература

1. Обзор рынка производства стирола в СНГ. Алкилирование бензола этиленом – основное направление потребления бензола. Москва, 2006.
2. Л. Ф. Олбрайт, А. Р. Голдсби. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса/Перевод с англ./Под ред. В. Г. Липовича. — М.: Химия, 1982. —336 с.
3. Tseng-Chang T., Shang-Bin L., Ikai W. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts // Appl. Catal., A. 1999. Volume 181. Pp. 355–398.