

На правах рукописи

Время

Фетисова Вероника Александровна

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА
ВЫСШИМИ ОЛЕФИНАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕ-
СКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

05.17.08 — Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск — 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Иванчина Эмилия Дмитриевна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор
Ильин Александр Петрович

кандидат технических наук
Сгибнев Александр Владимирович

Ведущая организация:

ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим»

Защита диссертации состоится «20» марта 2012 г. в 14-00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан «20» февраля 2012 г.

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



Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

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.

Работа выполнена в рамках научного направления Томского политехнического университета «Разработка научных основ математического моделирования и оптимизация технологий подготовки и переработки горючих ископаемых и получения энергетических топлив».

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.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе алкилирования;
- составление схемы превращений процесса алкилирования и ее формализация;
- разработка кинетической и гидродинамической модели реактора алкилирования, оценка области протекания процесса;

- идентификация кинетических параметров модели, проверка модели на адекватность;
- разработка технологической моделирующей системы для обеспечения возможности проведения мониторинга процесса алкилирования, выполнения прогнозных расчетов и оптимизации режимов эксплуатации установки алкилирования;
- 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.

Научная новизна

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.

Практическая 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.

На защиту выносятся:

1. уровень детализации механизма превращений углеводородов C₁₀—C₁₄ 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 C₁₀—C₁₄, включающий значения выхода линейного алкилбензола и тяжелого алкилата с учетом их стоимости, а также затраты тепловой энергии на подогрев и испарение обрабатываемых веществ;
6. рекомендуемые интервалы технологических параметров при сырье различного состава.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на XVIII международной конференции по химическим реакторам «Chemreactor-18» (Мальта, 2008 г.); Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2011 г.); Межрегиональной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири» (г. Томск, 2009 г.); Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2011 г.); II научно-практической конференции «Математическое моделирование и компьютерные технологии в разработке месторождений» (г. Уфа, 2009 г.); III Международной школе-конференции молодых ученых по катализу «Catalyst Design» (г. Екатеринбург, 2009 г.); XXII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (г. Псков, 2009 г.); Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Приоритетные направления современной российской науки глазами молодых ученых» (г. Рязань, 2009 г.); Всероссийской молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (г. Омск, 2010 г.); X Петербургском Международном Форуме ТЭК (г. Санкт-Петербург, 2010 г.); Всероссийской

научной школе для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (г. Казань, 2010 г.); II Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (г. Москва, 2010 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 работа (в том числе из перечня ВАК – 3 работы), получено свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ, имеется акт о внедрении.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков, 26 таблиц, библиография включает 131 наименование.

Содержание работы

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

В первой главе содержится аналитический обзор современного состояния процессов алкилирования, приведен анализ литературных данных, в том числе, технологий и катализаторов промышленных процессов алкилирования, содержится обзор публикаций, касающихся математического описания некоторых процессов алкилирования. На основе проведенного анализа литературных данных сформулирована цель и задачи работы.

Вторая глава посвящена анализу технологии получения линейных алкилбензолов и, в частности, блока алкилирования бензола высшими олефинами в присутствии фтористоводородного катализатора.

Детально рассмотрен химизм и механизм процесса алкилирования, приведено описание возможных целевых и побочных реакций. Проведено исследование априорной информации о процессах в реакторе алкилирования, в частности, термодинамический анализ предполагаемых реакций с применением квантово-химических методов расчета (табл. 1). Термодинамические характеристики веществ и реакций рассчитаны с использованием полуэмпирического метода РМЗ, наиболее подходящего для органических молекул, содержащих элементы из главных подгрупп 1 и 2 групп периодической системы.

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций процесса алкилирования бензола олефинами (при $T = 328 \text{ K} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$)

Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
1. Образование 2-фенилалканов из α -олефинов и бензола	-33,7	-94,4
2. Образование 3..7-фенилалканов из β, γ, η -олефинов и бензола	-26,3	-71,8
3. Образование нелинейных алкилбензолов из разветвленных олефинов и бензола	-10,0	-52,6
4. Образование диалкилбензолов	-10,5	-76,4
5. Образование димеров из олефинов	-13,2	-66,6
6. Образование ТАР и парафинов из диолефинов	-140,6	-150,2

Показано, что при термобарических условиях проведения промышленного процесса алкилирования все рассматриваемые реакции с термодинамической точки зрения осуществимы. Несмотря на небольшие значения изменения энергии Гиббса (за исключением реакции образования ТАР), реакции процесса алкилирования рассматриваются как необратимые в силу того, что при невысоких температурах и небольшом времени контакта подобные реакции контролируются не термодинамическими,

а кинетическими факторами.

Обоснован уровень детализации механизма превращений углеводородов: объединение индивидуальных веществ в псевдокомпоненты, а реакций – в группы реакций выполнено с учетом повышенной реакционной способности α -олефинов и олефинов разветвленного строения по сравнению с β, γ, η -олефинами, а также различий качественных характеристик получаемых алкилбензолов: содержание 2-фенилалканов определяет растворимость моющих средств на основе алкилбензолсульфонатов, содержание линейных изомеров – их биологическую разлагаемость. Предложенная схема превращений представлена на рис. 1.

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; ЛАБ-2 – 2-фенилалканы; ЛАБ-3..7 – 3..7-фенилалканы; НАБ – фенилалканы с разветвленной боковой цепью; ТАР – кислоторастворимые масла

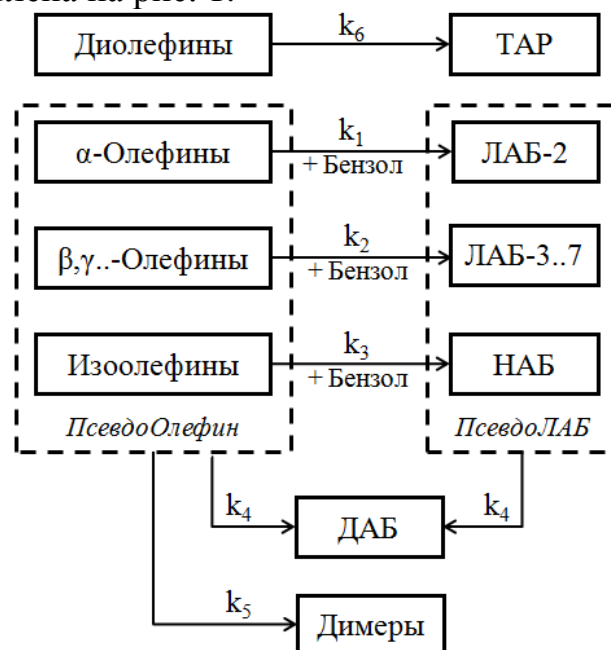


Рис. 1. Схема превращений в процессе алкилирования бензола высшими олефинами

На основании приведенной схемы превращений разработана кинетическая модель процесса (таблица 2).

Таблица 2. Выражения для скоростей реакций процесса алкилирования

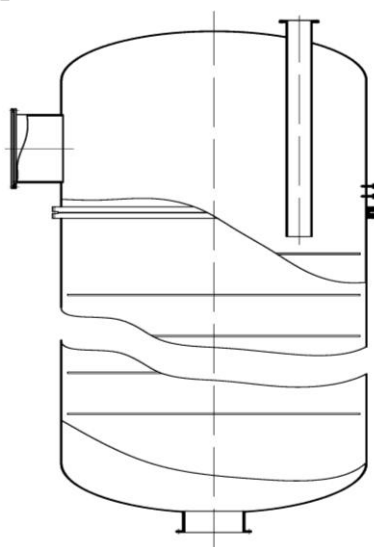
Компонент	Выражение для скорости
1	2
α -Олефин	$dC_{\alpha\text{-олефин}} / dt = -k_1 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) - k_5 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta, \gamma, \eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$
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	$dC_{\text{изоолефин}} / dt = -k_3 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) - k_5 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta, \gamma, \eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$
Диолефин	$dC_{\text{диолефин}} / dt = -k_6 \cdot C_{\text{диолефин}}^2$
Бензол	$dC_{\text{бензол}} / dt = -k_1 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_2 \cdot C_{\beta, \gamma, \eta\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_3 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot C_{\text{бензол}}$
ЛАБ-2	$dC_{\text{ЛАБ-2}} / dt = k_1 \cdot C_{\alpha\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ-2}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta, \gamma, \eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$
ЛАБ-3..7	$dC_{\text{ЛАБ-3..7}} / dt = k_2 \cdot C_{\beta, \gamma, \eta\text{-олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ-3..7}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta, \gamma, \eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$

Продолжение таблицы 2

1	2
НАБ	$dC_{\text{НАБ}} / dt = k_3 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{НАБ}} \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$
ДАБ	$dC_{\text{ДАБ}} / dt = k_4 \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$
Димер	$dC_{\text{димер}} / dt = k_5 \cdot (C_{\alpha\text{-олефин}} + C_{\beta,\gamma,\eta\text{-олефин}} + C_{\text{изоолефин}})^2$
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: при $t = 0$ $C_i(0) = C_{i,0}$. Константы k_1 — k_6 являются эффективными, так как представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий механизма реакций.

В качестве гидродинамической модели реактора алкилирования принята модель реактора идеального вытеснения (РИВ). На рис. 2 представлен эскиз реактора.



Конструктивные особенности реактора:

- высота реакционной зоны 15 м;
- внутренний диаметр 2,6 м;
- объем реактора 80,2 м³;
- тип контактных устройств: тарелки ситчатого типа;
- количество тарелок 30 шт.;
- направление ввода сырья и вывода продуктов реакции: аксиальное, снизу вверх;
- отвод тепла от реакционной зоны отсутствует

Рис. 2. Эскиз реактора алкилирования

Допущение о возможности применения модели РИВ для рассматриваемого реакторного процесса проверено путем расчета диффузионного и теплового критерия Пекле для потока на входе в реактор алкилирования. С учетом среднего значения объемного расхода реакционной смеси 283 м³/ч, внутреннего диаметра реактора 2,6 м, линейная скорость потока в реакторе составляет:

$$w = \frac{Q \cdot 4}{3600 \cdot \pi \cdot d_p^2} = \frac{283 \cdot 4}{3600 \cdot 3,14 \cdot 2,6^2} = 0,0148 \text{ м/с}, \quad (1)$$

где w — скорость потока в реакторе, м/с; Q — объемный расход реакционной смеси, м³/ч; d_p — внутренний диаметр реактора, м.

Тепловой критерий Пекле Pe_T рассчитан по формуле:

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

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).

Значение диффузионного критерия Пекле находится в пределах:

$$Pe_T / Pe_D = 1,05 \div 1,5 \quad Pe_D = 5910,6 \div 8443,8 \quad (3)$$

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.

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

$$\frac{D_{AB}}{\Delta r} \cdot F \gg k'_i \cdot \Delta V \quad k'_i = k_i \cdot C_{\text{бенз}}^{\text{cp}}, \quad (4)$$

где D_{AB} — коэффициент молекулярной диффузии реагентов в кислотной фазе, м²/с; Δr — радиус капли, м; F — площадь поверхности капли, м²; k'_i — константа скорости реакции псевдопервого порядка, с⁻¹; k_i — константа скорости i -ой реакции (по данным табл. 6), м³/(моль·с); $C_{\text{бенз}}^{\text{cp}}$ — усредненная концентрация бензола, моль/м³; ΔV — объем капли катализатора, м³.

Для оценки коэффициента диффузии олефинов во фтороводороде использовано уравнение Ситарамана, Ибрахима и Кулоора. Результаты проведенного сравнения для целевых реакций процесса алкилирования, обладающих наибольшими скоростями, представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты оценки вклада внутренней диффузии и вклада химической реакции в изменение концентрации реагентов при температуре 55 °С

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

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

$$Nu \rightarrow 2 \quad \beta = \frac{D_{AC} \cdot Nu}{d_{\text{капли}}}, \quad (5)$$

где Nu — критерий Нюссельта; D_{AC} — коэффициент молекулярной диффузии олефинов в углеводородной фазе (в парафинах), м²/с; $d_{\text{капли}}$ — диаметр частицы катализатора, м.

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

$$k^* \ll \beta \quad k^* = \frac{k' \cdot \Delta V}{F}, \quad (6)$$

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

Результаты проведенных расчетов для целевых реакций процесса алкилирования представлены в табл. 4.

Таблица 4. Сравнение значений константы скорости и коэффициента массоотдачи при температуре 55 °С

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

Квазигомогенная математическая модель для реактора идеального вытеснения при стационарных условиях имеет вид:

$$u \frac{dC_i}{dl} = W_{x.p.i} \quad (7)$$

где $W_{x.p.i}$ — скорость химической реакции, моль/(м³·с); u — линейная скорость потока, м/с; C_i — концентрация i -го вещества, моль/м³; l — длина реактора, м.

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

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

$$\frac{dC_i}{dV} = \frac{W_{x.p.i}}{G} \quad (8)$$

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

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

$$\tau = \frac{V}{G}, \quad (9)$$

Итоговое уравнение материального баланса по i -му компоненту имеет вид:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_{x.p.i} \quad (10)$$

Система дифференциальных уравнений материального баланса реактора алкилирования решается методом Эйлера с начальными условиями: при $\tau = 0$ $C_i(0) = C_{i,0}$.

Уравнение теплового баланса для адиабатического реактора алкилирования:

$$\rho^{CM} C_p^{CM} \frac{dT}{d\tau} = \pm \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j \quad (11)$$

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.

После составления математической модели реакторного процесса проведена идентификация кинетических параметров модели. Вследствие узости температурного диапазона протекания процесса (50—60 °С), для априорной оценки значений энергий активации использованы положения теории переходного состояния. Для бимолекулярной реакции существует зависимость между энергией активации реакции и изменением свободной энергии Гиббса при образовании переходного состояния:

$$E_a = \Delta G^\ddagger + RT \quad (12)$$

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

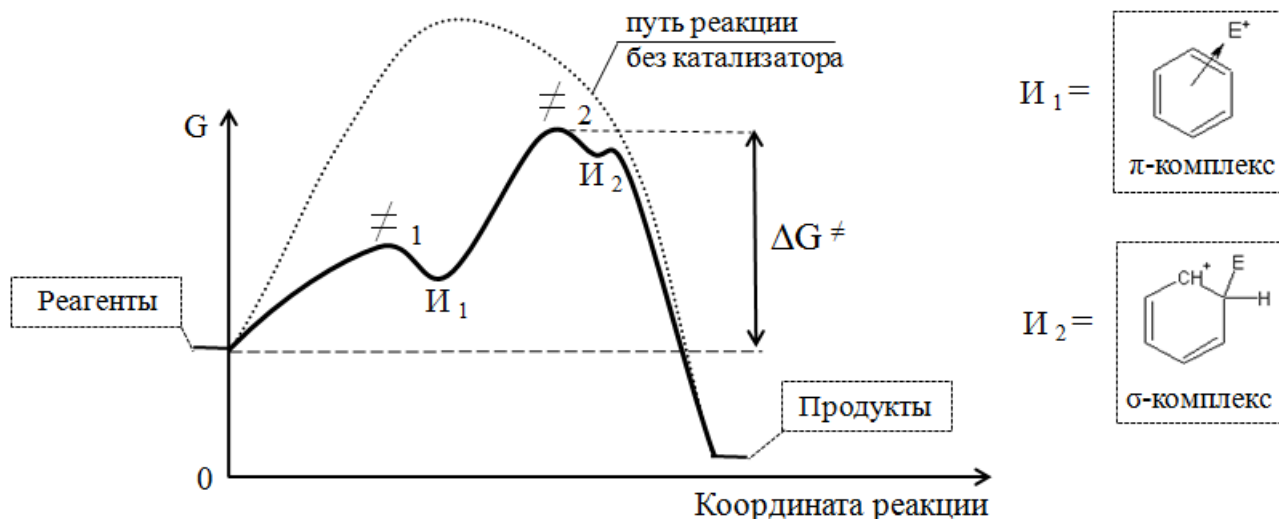


Рис. 3. Механизм целевой реакции процесса алкилирования бензола олефинами

Для оценки значений энергий активации с использованием программного комплекса HyperChem 8.0 (метод *ab initio*, базис 3-21G, метод поиска максимума QST) рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования переходных состояний, теплоты образования переходных состояний рассчитаны с использованием полуэмпирического метода PM3. На основе полученных данных получены оценки значений энергий активации рассматриваемых реакций (табл. 5).

Таблица 5. Энергии активации реакций в процессе алкилирования бензола олефинами при температуре $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$

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

Уточнение значений предэкспоненциальных множителей проведено 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). Минимизация функции отклонения расчетных данных от экспериментальных проведена методом сканирования, в несколько этапов, на основе разработанного алгоритма поиска. Разбиение процесса решения обратной кинетической задачи на этапы обосновано тем, что на выход продуктов 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, концентрации ТАР и димеров на выходе из реактора малы по сравнению с концентрациями алкилбензолов и диалкилбензолов.

Результаты поиска предэкспоненциальных множителей и значения констант скоростей химических реакций при температуре $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ приведены в табл. 6.

Таблица 6. Результаты поиска кинетических параметров модели

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

Для ключевых показателей эффективности работы реакторного блока алкилирования проведена оценка сходимости результатов расчета с использованием разработанной технологической моделирующей системы и данных АСУ ТП установки по получению линейных алкилбензолов ООО «КИНЕФ». Показано, что наблюдается удовлетворительная сходимость результатов расчета и эксперимента по абсолютным значениям самых критичных показателей эффективности работы блока, таких как выход ЛАБ (средняя погрешность расчетов составляет 1,1 %); выход ТА (средняя погрешность 5,9 %), бромный индекс ЛАБ (погрешность в среднем 8,8 %); бромное число ТА (средняя погрешность около 9,6 %). Отклонения расчетных данных от экспериментальных по этим параметрам за ноябрь 2011 года приведены в таблицах 7 – 10.

Таблица 7. Сравнение расчетных и экспериментальных значений выхода ЛАБ

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

Таблица 9. Сравнение расчетных и экспериментальных значений бромного индекса ЛАБ

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

Таблица 8. Сравнение расчетных и экспериментальных значений выхода ТА

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

Таблица 10. Сравнение расчетных и экспериментальных значений бромного числа ТА

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

На основании полученных результатов математическую модель процесса алкилирования бензола высшими олефинами следует считать адекватной реальному про-

цессу и пригодной для проведения исследований.

В третьей главе представлены особенности разработки компьютерной моделирующей системы, построенной на основе математического описания процесса алкилирования, дано описание ее структуры, использованных инструментов и функциональных возможностей системы.

Функциональные возможности моделирующей системы включают:

1. Идентификация и уточнение кинетических параметров модели.
2. Проведение 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.
3. Проведение прогнозных расчетов с целью определения количественного влияния изменения различных факторов на протекание процесса алкилирования. Данная функция также позволяет использовать моделирующую систему в качестве тренажера для производственного персонала предприятия, обслуживающего установку алкилирования.
4. Расчет необходимого времени контакта при проектировании новых промышленных реакторов алкилирования.
5. Проведение комплексных исследований по влиянию условий проведения предшествующих производственных стадий (дегидрирования парафинов, гидрирования диолефинов) на показатели эффективности технологии получения линейных алкилбензолов; оптимизация режимов работы реактора алкилирования в зависимости от состава сырья.

В четвертой главе приведены исследования влияния технологических параметров на эффективность процесса алкилирования и показано, что влияние условий проведения процесса на основные выходные показатели в значительной степени определяется составом сырья: содержанием олефинов и диолефинов в сырьевом потоке.

Наблюдается резкое ухудшение качества ЛАБ при увеличении концентрации диолефинов в сырье (снижение соотношения «олефины/диолефины» в сырье до 50 кг/кг и менее) (рис. 4). Увеличение соотношения «НФ на регенерацию/выход ЛАБ» в диапазоне от 0,5 до 1,6 кг/кг приводит к снижению бромного индекса ЛАБ (рис. 5), что связано со способностью ТАР селективно накапливаться в кислотной фазе и отводиться из продуктового потока вместе с катализатором.

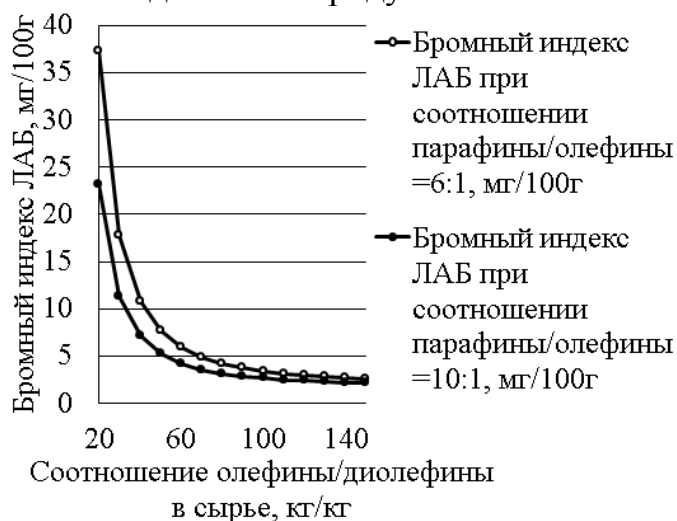


Рис. 4. Зависимость бромного индекса ЛАБ от соотношения «олефины/диолефины» в сырье

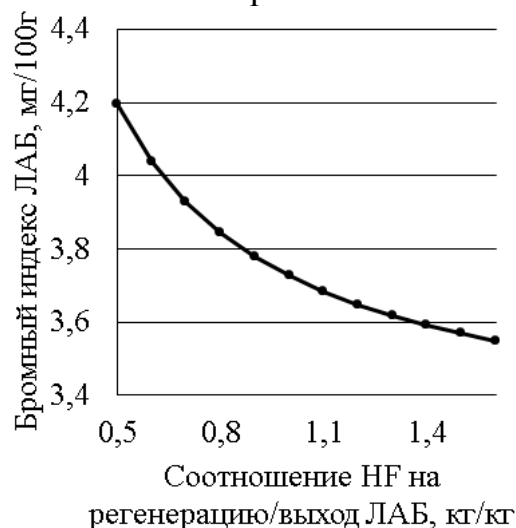


Рис. 5. Зависимость бромного индекса ЛАБ от соотношения «НФ на регенерацию/выход ЛАБ»

Установлено повышение выхода алкилбензолов и снижение выхода диалкилбензолов при увеличении степени разбавления олефинов бензолом от 6:1 до 10:1 моль/моль (рис. 6, 7). Это объясняется тем, что скорости брутто-реакций алкилирования и полиалкилирования имеют разный порядок по концентрации олефинов.

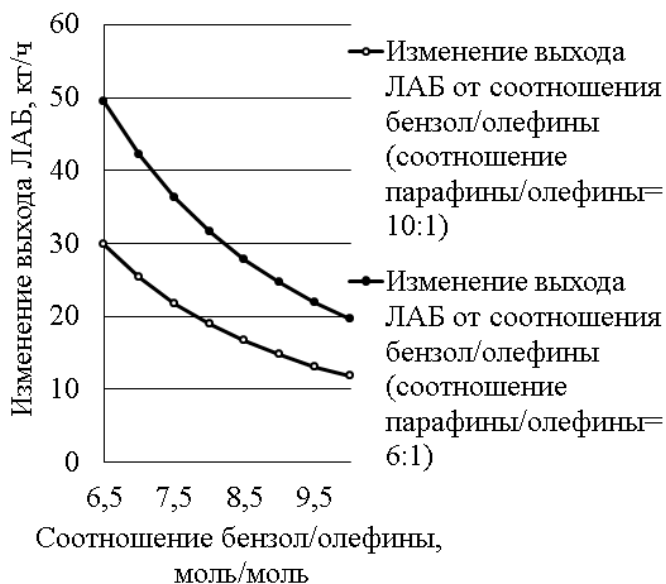


Рис. 6. Удельное изменение выхода ЛАБ при изменении соотношения «бензол/олефины»

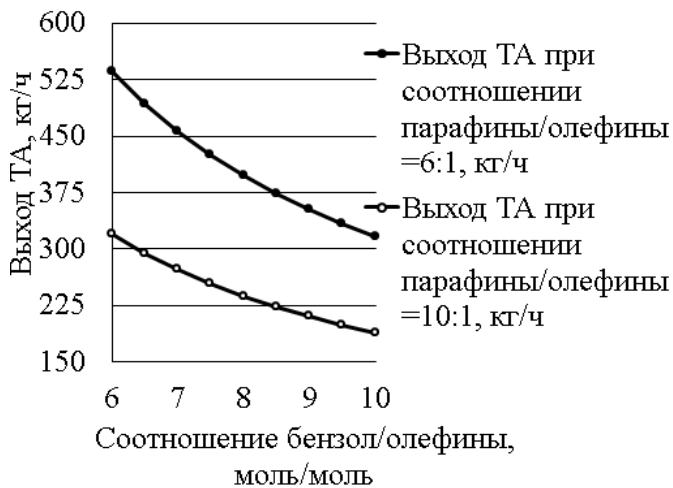


Рис. 7. Зависимость выхода ТА от соотношения «бензол/олефины»

Зависимость селективности процесса от разбавления бензолом проявляется наиболее ярко при малых значениях соотношения «парафины/олефины».

Показано ухудшение качества ЛАБ и ТА 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 (рис. 8, 9). Зависимость бромного индекса ЛАБ от температуры сильнее проявляется при большем содержании диолефинов в сырье (при меньшем значении соотношения «олефины/диолефины»).

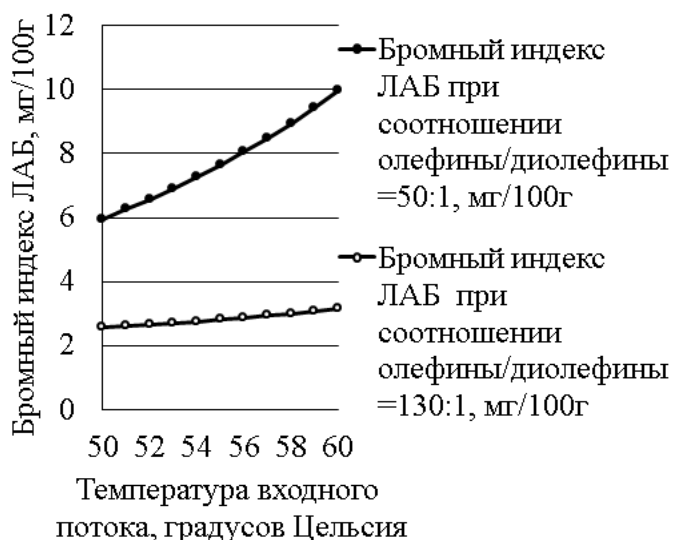


Рис. 8. Зависимость бромного индекса ЛАБ от температуры входного потока



Рис. 9. Зависимость бромного числа ТА от температуры входного потока

Установлено, что 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. Предложены следующие требования к критерию эффективности проведения процесса: повышение селективности процесса; учет затрат на подогрев и испарение бензола и фтороводорода; сохранение стабильного качества продукции; оптимизация режима работы реактора с учетом поддержания допустимой нагрузки на колонну регенерации фтористоводородного катализатора.

Реактор Р-1 и колонна К-2 представляют собой сопряженную систему (рис. 10), 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. Превышение нагрузки на колонну регенерации катализатора свыше 8,0 м³/ч недопустимо, т.к. приводит к сбоям в работе колонны, и как следствие, к нестабильности в работе системы «реактор – колонна регенерации катализатора».

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

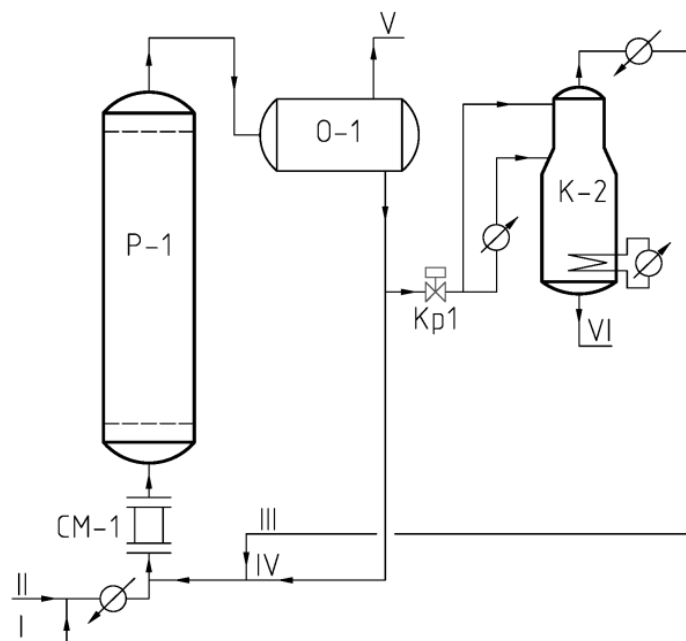


Рис. 10. Система «реактор-регенератор»

С учетом приведенных аргументов для процесса алкилирования бензола высшими олефинами предложен критерий эффективности следующего вида:

$$F = \frac{\gamma_1 \cdot G_{\text{ЛАБ}}^{\text{опт}} + \gamma_2 \cdot G_{\text{ТА}}^{\text{опт}} - \gamma_3 \cdot (G_{\text{бенз}}^{\text{опт}} \cdot Q_{\text{бенз}}^{\text{опт}} + G_{\text{HF}}^{\text{опт}} \cdot Q_{\text{HF}}^{\text{опт}})}{\gamma_1 \cdot G_{\text{ЛАБ}}^{\text{max}} + \gamma_2 \cdot G_{\text{ТА}}^{\text{max}} - \gamma_3 \cdot (G_{\text{бенз}}^{\text{min}} \cdot Q_{\text{бенз}}^{\text{min}} + G_{\text{HF}}^{\text{min}} \cdot Q_{\text{HF}}^{\text{min}})}, \quad (13)$$

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_{HF}^{opt} — удельное количество тепловой энергии на подогрев и испарение 1 кг HF при оптимальных условиях, Дж/кг; $G_{ЛАБ}^{max}$ — 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.

Функция (13) 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 (13) 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 м³/ч).

По результатам расчетов оптимальных условий для широкого диапазона дат проведено сравнение выхода целевого и побочного продукта, показателей качества продукции при базовом режиме работы установки алкилирования, и при оптимальном режиме, подобранном с использованием моделирующей системы. В табл. 11 приведены оптимальные условия проведения реакторного процесса по сравнению с экспериментальными данными, значения критерия эффективности работы реактора при текущем и оптимальном режиме.

Таблица 11. 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
1	53,3	54,0	7,1	8,0	0,60	0,65	0,866	0,997
2	51,2	53,0	7,2	7,5	0,61	0,75	0,885	0,999
3	57,5	53,5	7,3	8,0	0,60	0,70	0,860	0,996
4	51,2	53,0	7,4	7,5	0,57	0,75	0,856	0,997
5	59,8	53,0	7,2	7,5	0,56	0,75	0,859	0,996
6	59,5	53,5	7,2	7,5	0,62	0,70	0,857	0,995
7	54,8	53,5	7,4	8,0	0,60	0,70	0,882	0,997

В табл. 12 приведено сравнение выхода целевого продукта ЛАБ для базового и оптимального режимов, в табл. 13 - данные по выходу побочного продукта ТА.

Таблица 12. Сравнение значений выхода ЛАБ для базового и оптимального режимов работы

Дата	Выход ЛАБ, кг/ч	
	эксперимент	оптимальный режим
1	7537,3	7696,0
2	7432,2	7567,1
3	7494,0	7625,4
4	7392,8	7532,6
5	7390,5	7504,1
6	7544,3	7624,0
7	7466,4	7606,6

Таблица 13. Сравнение значений выхода ТА для базового и оптимального режимов работы

Дата	Выход ТА, кг/ч	
	эксперимент	оптимальный режим
1	287,1	159,1
2	264,5	186,4
3	262,7	157,6
4	268,0	155,7
5	245,3	155,1
6	219,2	157,6
7	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 %.

Рекомендованы 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).

Расчетами на модели показано, что бромные числа продуктов ЛАБ и ТА, рассчитанные для оптимального режима (табл. 14 и табл. 15), 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 14. Сравнение значений бромного индекса ЛАБ для базового и оптимального режимов работы

Дата	Бромный индекс ЛАБ, мг/100г	
	эксперимент	оптимальный режим
1	3,0	2,7
2	4,0	2,6
3	3,0	2,8
4	2,5	2,7
5	2,8	2,8
6	3,0	2,7
7	3,0	2,8

Таблица 15. Сравнение значений бромного числа ТА для базового и оптимального режимов работы

Дата	Бромное число ТА, г/100г	
	эксперимент	оптимальный режим
1	1,9	1,8
2	2,0	1,7
3	2,1	1,9
4	1,8	2,0
5	1,9	1,8
6	2,1	1,9
7	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.

Для оценки экономической целесообразности внедрения моделирующей системы на предприятии ООО «КИНЕФ» проведен расчет дополнительного дохода предприятия за счет использования моделирующей системы для оптимизации технологического режима. При расчете дополнительного дохода предприятия проведено сравнение оптимального режима с базовым по следующей формуле:

$$P = 24 \cdot (\gamma_1 \cdot G_{\text{ЛАБ}}^{\text{опт}} + \gamma_2 \cdot G_{\text{ТА}}^{\text{опт}} - \gamma_3 \cdot (G_{\text{бенз}}^{\text{опт}} \cdot Q_{\text{бенз}}^{\text{опт}} + G_{\text{HF}}^{\text{опт}} \cdot Q_{\text{HF}}^{\text{опт}}) - \gamma_1 \cdot G_{\text{ЛАБ}}^{\text{экс}} - \gamma_2 \cdot G_{\text{ТА}}^{\text{экс}} + \gamma_3 \cdot (G_{\text{бенз}}^{\text{экс}} \cdot Q_{\text{бенз}}^{\text{экс}} + G_{\text{HF}}^{\text{экс}} \cdot Q_{\text{HF}}^{\text{экс}})) \quad (14)$$

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

По результатам расчетов установлено, что средний годовой дополнительный доход предприятия в случае оптимизации технологического режима составляет около 27 млн. руб. в год. Следовательно, технологическая моделирующая система позволяет надежно и оперативно рассчитывать показатели технологического режима и повышать эффективность действующего производства как технологической, так и с экономической точки зрения.

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 «НФ 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 «НФ на регенерацию/выход ЛАБ» определяются содержанием диолефинов в сырье и лежат в диапазоне: температура от 50 до 53 °С и соотношение «НФ 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 «НФ 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.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК):

1. **Фетисова В.А.**, Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Построение математической модели процесса алкилирования бензола высшими олефинами // Катализ в промышленности, 2009. — № 6 — с. 27—33.
(**Fetisova V.A.**, Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V. Mathematical model for the process of benzene alkylation by higher olefins. Catalysis in Industry, 2010. V. 2 Iss. 1. pp. 55–61).
2. Долганова И.О., **Фетисова В.А.**, Шнидорова Н.О., Иванчина Э.Д. Разработка и программная реализация алгоритма решения обратной кинетической задачи для

процесса алкилирования бензола олефинами C_{10} — C_{14} // Известия Томского политехнического университета, 2010. — т. 317 — № 3 — с. 117-121.

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

Другие публикации:

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

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

6. Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Кравцов А.В., Козлов И.А., **Фетисова В.А.** Промышленный мониторинг работы установки по получению моноолефинов с применением технологической моделирующей системы // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2009. — № 1 — с. 25—34.

7. **Veronica A. Fetisova**, Edward V. Malahov, Elena N. Ivashkina Alkylation reactor modeling in linear alkylbenzenes production // Abstracts XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18. Malta, September 29—October 3, 2008. Novosibirsk, 2008. pp. 315—316.

8. **Фетисова В.А.**, Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Шнидорова И.О. Разработка моделирующей системы как метод повышения эффективности переработки высших парафинов // Научно-технический вестник ОАО «НК Роснефть», 2009. — № 2 — с. 52—56.

9. **Фетисова В.А.**, Малахов Э.В., Шнидорова И.О. Повышение эффективности процесса алкилирования в производстве ЛАБ-ЛАБС методом математического моделирования // 9-ый Петербургский Международный Форум ТЭК — Санкт-Петербург, 25—27 марта 2009. — Санкт-Петербург: ВО РЕСТЭК, 2009. — с. 235—241

10. **Фетисова В.А.**, Шнидорова И.О., Шнидорова Н.О., Белинская Н.С., Мелешкин А.Д. Анализ эффективности применения компьютерной моделирующей системы для процесса алкилирования бензола олефинами // Труды 10-го Петербургского Международного Форума ТЭК — Санкт-Петербург, 24—26 марта 2010. — Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2010. — с. 202—207.

11. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., **Фетисова В.А.**, Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М. Технология и математическое моделирование реакционных процессов переработки высших парафинов в линейные алкилбензолы. Учебное пособие. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 297 с.

12. Shnidorova I.O., **Fetisova V.A.** Mathematical model of linear alkyl benzenes manufacturing process development // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды VI Международной конференции студентов и молодых ученых — Томск, ТПУ, 26—29 мая 2009. — Томск: Изд. ТПУ, 2009. — с. 891—893.

13. Belinskaya N.S., Shnidorova I.O., **Fetisova V.A.**, Shnidorova N.O., Ivanchina E.D. Computer program for process of benzene alkylation with olefins calculating and its

optimization // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VII Международной конференции студентов и молодых ученых — Томск, ТПУ, 20—23 апреля 2010. — Томск: Изд. ТПУ, 2010. — с. 750—752.

14. Шнидорова И.О., **Фетисова В.А.**, Ивашкина Е.Н. Разработка математической модели процесса алкилирования с учетом реакционной способности углеводородов // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: Всероссийская молодежная школа-конференция — Омск, 16—24 мая 2010. — Омск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2010. — с. 263—265.

15. Белинская Н.С., Шнидорова И.О., **Фетисова В.А.**, Шнидорова Н.О., Иванчина Э.Д. Создание компьютерной программы для расчета показателей процесса алкилирования бензола олефинами и его оптимизации // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VII Международной конференции студентов и молодых ученых. Томск, ТПУ, 20—23 апреля. — Томск: Изд. ТПУ, 2010. — с. 750—752.

16. Белинская Н.С., Долганова И.О., **Фетисова В.А.** Моделирование процесса алкилирования бензола высшими олефинами с учетом кинетических закономерностей протекания основных реакций // Химия и химическая технология: Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции, Томск, 26—29 апреля 2011. — Томск: Изд-во ТПУ, 2011 — с. 793—797.

17. Белинская Н.С., **Фетисова В.А.** Кинетика реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола высшими олефинами // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск. - Томск: Изд-во ТПУ, 2011 — Т. 2 — с. 85—88.

18. Белинская Н.С., Долганова И.О., **Фетисова В.А.** Квантово-химические расчеты реакционной способности интермедиатов, участвующих в реакциях алкилирования бензола высшими олефинами // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: V школа-семинар молодых ученых, Иваново, 20—22 Апреля 2011: ИГУ, 2011 — с. 11—13.

19. Щербакова Ю.А., Белинская Н.С., Долганова И.О., **Фетисова В.А.** Сокращение размерности математической модели процесса алкилирования бензола моноолефинами на основе кинетических закономерностей протекающих реакций // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VIII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 26—29 апреля 2011. — Томск: ТПУ, 2011 — с. 404—406.

20. **Фетисова В.А.**, Шнидорова И.О., Ивашкина Е.Н., Шнидорова Н.О., Иванчина Э.Д. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ: Программа расчета бромного индекса линейных алкилбензолов № 2009614379 Томский политехнический университет. IBM PC; WINDOWS, Программа. 2009 г.

21. Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М., **Фетисова В.А.**, Долганова И.О. Акт о внедрении компьютерной моделирующей системы производства синтетических моющих средств, включающей стадии дегидрирования, гидрирования и алкилирования на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ», 2010 г.