

На правах рукописи



Ивашкина Елена Николаевна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ Н-МОНООЛЕФИНОВ ПУТЕМ
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ C₉-C₁₄ НА ПРОМЫШЛЕННОЙ
УСТАНОВКЕ**

(05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск- 2007

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Иванчина Э.Д.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Ильин А.П.

кандидат технических наук

Плешкова О.Е.

Ведущая организация:

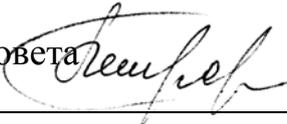
Институт химии
нефти СО РАН, г. Томск

Защита диссертации состоится « 10 » мая 2007 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « 9 » апреля 2007 г.

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


Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Сырьевой базой для производства синтетических моющих средств являются алкилбензолы и алкилбензосульфونات. В настоящее время в мире действует около 40 заводов по производству этих ценных химических продуктов. Эти заводы обеспечивают около 70 % всего рынка моющих средств. Темп роста потребления алкилбензолов в России составляет 6 % в год.

Лимитирующей стадией процесса получения алкилбензолов является дегидрирование высших парафинов C_9-C_{14} на Pt-катализаторах с получением соответствующих n-моноолефинов, которые в дальнейшем используются при алкилировании ими бензола. Эффективность производства алкилбензолов в основном определяется эффективностью протекания именно этой стадии.

Постоянное увеличение потребностей в сырье для производства СМС ставит перед персоналом производства задачу повышения эффективности работы реакторного блока без крупных финансовых затрат и модернизации действующего оборудования. Если раньше новые технологические режимы для действующего производства приходилось испытывать исключительно на пилотных установках, то сегодня, с появлением новых информационных технологий, реализуемых с использованием компьютерной техники, есть возможность проводить текущий анализ и прогнозирование процессов на предмет оптимизации. Это стало возможным с появлением интеллектуальных систем, в основу которых положена стратегия системного анализа и метод математического моделирования.

Наибольшей надежностью обладают модели, основанные на фундаментальных законах. Особенно это проявляется при моделировании сложных химических процессов, где от правильного описания механизма и кинетики превращения углеводородов на поверхности катализаторов зависит точность проводимых расчетов.

Таким образом, основная трудность, возникающая при разработке математической модели сложного реакторного процесса, заключается, во-первых, в необходимости учета реакционной способности индивидуальных углеводородов при составлении формализованной схемы превращения, а во-вторых, в определении кинетических параметров описываемых реакций.

Работа выполнена в рамках основного направления научных исследований кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, входящего в число основных направлений Томского политехнического университета «Разработка научных основ математического моделирования и оптимизация технологий подготовки и переработки горючих ископаемых и получения энергетических топлив», а также по договору с предприятием ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез».

Цель работы заключается в разработке математической модели процесса дегидрирования n-парафинов C_9-C_{14} , а также создание на ее основе технологической моделирующей системы для прогнозирования и оптимизации процесса получения n-моноолефинов, пригодных для производства алкилбензолов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка методических основ кинетического описания многокомпонентных каталитических процессов переработки углеводородного сырья на по поверхности Pt-катализаторов;
- создание кинетической модели процесса дегидрирования n-парафинов C₉–C₁₄;
- построение программно реализованной математической модели контактного аппарата;
- проверка адекватности полученных моделей реальным процессам с использованием экспериментальных данных с промышленной установки по получению n-моноолефинов C₉–C₁₄;
- решение научно-прикладных задач с применением разработанной программно реализованной технологической моделирующей системы процесса получения n-моноолефинов путем дегидрирования n-парафинов C₉–C₁₄.

Научная новизна

- Впервые, с использованием системного подхода показано, что методические основы описания кинетических закономерностей превращения углеводородов C₉–C₁₄ на поверхности Pt-катализаторов дегидрирования базируются на объединении углеводородов с близкой реакционной способностью по числу атомов углерода в молекуле в группы псевдокомпонентов.
- Установлено, что формализованная схема превращения углеводородов в процессе дегидрирования высших парафинов (алканов) на Pt-содержащем катализаторе обеспечивает универсальность и адекватность кинетического описания протекающих реакций при широком изменении технологических условий и состава сырья.
- Установлено, что математическая модель типового нефтехимического процесса дегидрирования высших n-парафинов C₉–C₁₄ позволяет моделировать технологию получения n-моноолефинов, пригодных для производства алкилбензолов в условиях различных технологических режимов, для различных марок загруженных катализаторов.

Практическая ценность

Разработана математическая модель и на ее основе технологическая моделирующая система (ТМС) для расчета, прогнозирования и повышения эффективности промышленного процесса дегидрирования n-парафинов при получении n-моноолефинов C₉–C₁₄. Система используется в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» для прогнозирования технологических режимов промышленной установки по получению n-моноолефинов, для оценки длительности рабочего цикла Pt-катализаторов дегидрирования, а также для прогнозирования и уточнения материального баланса реакторного блока. Акт о внедрении прилагается.

Система применена в качестве компьютерного тренажера для обучения инженерно-технического персонала нефтеперерабатывающего завода при управлении производством. Это позволяет существенно повысить уровень квалификации персонала (приобретение опыта и навыков поведения в аварийных ситуациях, глубокого понимания причинно-следственных связей в объекте, быстрой реакции на неполадки, увеличения уверенности в правильности принятия решения в задачах оптимизации и прогнозирования производства).

Акт об использовании тренажерной системы на основе ТМС прилагается.

На защиту выносятся:

1. Методические основы построения математической модели для расчета и прогнозирования эффективных режимов эксплуатации Pt-катализаторов дегидрирования n-парафинов C₉–C₁₄, основанные на учете реакционной способности углеводородов.

2. Формализованная схема превращения веществ в процессе дегидрирования парафиновых углеводородов C₉–C₁₄ на поверхности Pt-катализатора (независимо от положения двойной связи в молекуле моноолефина в схеме превращения указаны не индивидуальные углеводороды, а псевдокомпоненты одного гомологического ряда с двойной связью в α-положении, например, n-моноолефины C₉ и т.д.).

3. Кинетические закономерности и физико-химическая модель процесса дегидрирования n-парафинов C₉–C₁₄, константы скоростей целевых и дезактивирующих реакций.

4. Основные этапы построения и функциональное применение математической модели. Формирование технологической моделирующей системы на физико-химической основе.

5. Методика прогнозирования длительности срока службы Pt-контакта в зависимости от режимов его эксплуатации.

6. Математическое моделирование вариантов повышения эффективности реакторного блока дегидрирования n-парафинов C₉–C₁₄ путем перехода на параллельную работу реакторов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на 6-м Международном форуме «ТЭК России. Региональные аспекты», г. С.-Петербург, 11–13 апреля 2006 г., на Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий», г.Томск, 11–16 сентября 2006 г., на Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006» –Химия, г. Москва, 11–15 апреля 2006 г., на VI Международной конференции «Химия нефти и газа» г.Томск, 6-9 сентября 2006 г., на Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтеровские чтения), г. Самара 23–26 октября 2006 г., на VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 11–12 мая 2006 г., на VI Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи НТТМ-2006, г. Москва 20 – 24 июня 2006 г.

Имеется 1 акт о внедрении, 1 акт об использовании тренажерной системы.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 работы, подана заявка и получено 2 свидетельства об официальной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 180 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков, 22 таблицы, библиография включает 181 наименований.

Содержание работы

Во введении сформулированы цели и задачи работы, обоснована теоретическая и практическая важность разработки физико-химических основ моделирования процесса дегидрирования *n*-парафинов C_9-C_{14} при производстве *n*-моноолефинов.

В первой главе содержится аналитический обзор современного состояния процессов дегидрирования углеводородов, приведен глубокий анализ литературных данных, в том числе современных технологий и моделирующих программ для процессов нефте- и газопереработки, содержится обзор публикаций, касающихся значения процесса дегидрирования в химической промышленности и математического описания некоторых процессов дегидрирования.

Показано, что для повышения эффективности процесса получения *n*-моноолефинов методом математического моделирования необходимо выполнение следующих основных этапов:

- Построение физико-химической модели каталитического процесса дегидрирования высших парафинов (алканов) C_9-C_{14} ;
- оценка кинетических и термодинамических параметров модели;
- анализ факторов и разработка кинетической модели дезактивации Pt-катализаторов дегидрирования для учета нестационарности протекания промышленного процесса переработки углеводородного сырья;
- построение обобщенной модели контактных аппаратов и всей химико-технологической системы в целом;
- решение важных технологических задач с использованием разработанной математической модели: оценка оптимальных режимов процессов для данного типа сырья, прогнозирование активности катализатора в течение всего цикла его работы, решение задачи комплексной переработки нефтяного сырья на НПЗ и модернизации действующих промышленных установок (Рис. 1).



Рис. 1. Основные этапы моделирования процесса дегидрирования *n*-парафинов C_9-C_{14} на Pt-катализаторах

Вторая глава посвящена анализу технологии получения n-моноолефинов и, в частности, блока дегидрирования высших парафинов (Рис. 2).

Детально рассмотрен химизм и механизм процесса для различных катализаторов дегидрирования. Приведен обзор современных катализаторов дегидрирования различных углеводородов и каталитических добавок.

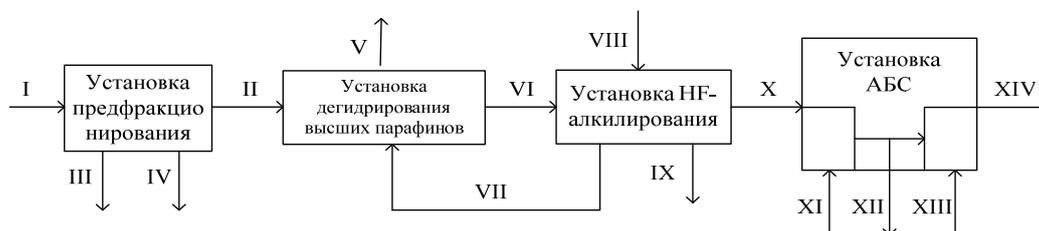


Рис. 2. Блок-схема потоков комплекса производства алкилбензолов и алкилбензосульфатов

Потоки: I) n-парафины после блока адсорбции на цеолитах; II) n-парафины C₁₀-C₁₃; III) фракция n-парафинов C₁₄-C₁₇; IV) фракция n-парафинов C₁₈ и выше; V) водородсодержащий газ; VI) смесь n-парафинов и n-моноолефинов; VII) рециркулирующие n-парафины; VIII) бензол; IX) тяжелый алкилат; X) алкилбензол; XI) сульфорирующий агент с установки элементарной серы; XII) алкилбензосульфаты; XIII) щелочь; XIV) Натриевая соль алкилбензосульфокислоты (АБС)

Проведено исследование априорной информации о процессах в реакторе дегидрирования, в частности, термодинамический анализ предполагаемых реакций, протекающих в ходе данного процесса (табл.1).

Таблица 1. Основные термодинамические и кинетические параметры процесса

Реакция	Энергия Гиббса, кДж/моль	Энтальпия, кДж/моль	Константа скорости реакции* (при 753 К)
Дегидрирование парафинов	-71,58	173	2,19 с ⁻¹
Дегидрирование олефинов	-6,59	84,77	4,19 с ⁻¹
Изомеризация парафинов	-77,75	-9,68	0,0009 с ⁻¹
Дегидроциклизация диолефинов	-49,96	-17,76	0,0043 с ⁻¹
Дегидроциклизация изопарафинов	-50,38	237	2,43 с ⁻¹
Гидрокрекинг парафинов	-139,23	-35,0	1,87 · 10 ⁻⁸ л моль ⁻¹ с ⁻¹

* Константы скоростей химических основных реакций приведены для Pt-катализатора дегидрирования (КД, условное обозначение)

Показано, что при термобарических условиях проведения промышленного процесса практически все рассматриваемые реакции с термодинамической точки зрения осуществимы.

Обоснован выбор и степень формализации механизма превращения углеводородов на Pt-катализаторах в процессе дегидрирования высших парафинов.

Учитывая, что основными реакциями, протекающими в рассматриваемом процессе являются: дегидрирование n-парафинов до n-моноолефинов (целевая реакция); образование диолефинов из n-моноолефинов; образование ароматических углеводородов из образовавшихся диолефинов; расщепление (крекинг) углеводородов с образованием продуктов уплотнения и легких углеводородов; реакция коксообразования, выбрана следующая схема превращений веществ (Табл.2, рис.3).

Таблица 2. Брутто-реакции процесса дегидрирования n-парафинов

Тип реакции	Уравнение реакции
Дегидрирование парафинов до n-моноолефинов	$C_n H_{2n+2} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C_n H_{2n} + H_2$
Дегидрирование n-моноолефинов до диолефинов	$C_n H_{2n} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} C_n H_{2n-2} + H_2$
Коксообразование из диолефинов	$C_n H_{2n-2} \xrightarrow{k_3} \text{КОКС}$
Дегидроциклизация диолефинов	$C_n H_{2n} \xrightarrow{k_4} C_6 H_5 - C_{n-6} H_{2n-9} + 2H_2$
Изомеризация парафинов	$C_n H_{2n+2} \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} i-C_n H_{2n+2}$
Дегидроциклизация изопарафинов	$i-C_n H_{2n+2} \xrightarrow{k_6} C_6 H_5 - C_{n-6} H_{2n-9} + 3H_2$
Коксообразование из ароматических углеводородов	$C_6 H_5 - C_{n-6} H_{2n-9} \xrightarrow{k_7} \text{КОКС}$
Крекинг парафинов	$C_n H_{2n+2} + H_2 \xrightarrow{k_8} C_{n-m} H_{2(n-m)+2} + C_m H_{2m+2}$

Здесь k_i — константы скоростей химических реакций.

Таким образом, с учетом формализации основных стадий процесса на Pt-катализаторе, была выбрана следующая схема превращений веществ:

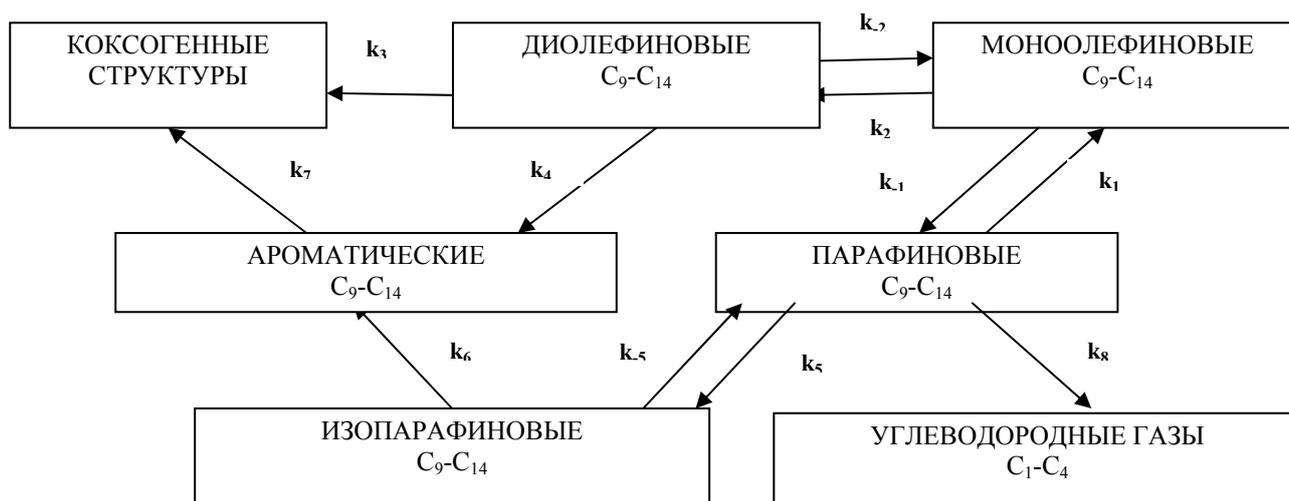


Рис. 3. Формализованная схема химических превращений в процессе дегидрирования

На основании приведенной схемы превращения веществ была разработана кинетическая модель процесса, которая позволила количественно оценить скорости превращения углеводородов в зависимости от времени реакции, состава исходной смеси, температуры и давления в системе (табл. 3).

Кинетическая модель по группам веществ в процессе дегидрирования n-парафинов представлена в табл. 4.

Таблица 3. Выражения для скоростей реакций процесса дегидрирования

Тип реакции	Выражение для скорости:	
	прямой реакции	обратной реакции
Дегидрирование парафинов до моноолефинов	$W_1 = k_1 C_P$	$W_{-1} = k_{-1} C_O C_{H_2}$
Дегидрирование моноолефинов до диолефинов	$W_2 = k_2 C_O$	$W_{-2} = k_{-2} C_{DO} C_{H_2}$

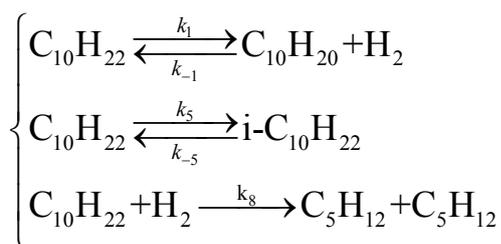
Продолжение табл. 3

Коксообразование из диолефинов	$W_3 = k_3 C_{DO}$	—
Дегидроциклизация диолефинов	$W_4 = k_4 C_{DO}$	—
Изомеризация парафиновых углеводородов	$W_5 = k_5 C_P$	$W_{-5} = k_{-5} C_{IP}$
Дегидроциклизация изопарафинов	$W_6 = k_6 C_{IP}$	—
Коксообразование из ароматических углеводородов	$W_7 = k_7 C_A$	—
Крекинг парафинов	$W_8 = k_8 C_P C_{H_2}$	—

Таблица 4. Погрупповая кинетическая модель процесса дегидрирования

Группа веществ	Зависимость концентрации веществ от времени
Парафины	$\frac{dC_P}{dt} = -k_1 C_P + k_{-1} C_O C_{H_2} - k_5 C_P + k_{-5} C_{IP} - k_8 C_P C_{H_2}$
Изопарафины	$\frac{dC_{IP}}{dt} = k_5 C_P - k_{-5} C_{IP} - k_6 C_{IP}$
Олефины	$\frac{dC_O}{dt} = k_1 C_P - k_{-1} C_O C_{H_2} - k_2 C_O + k_{-2} C_{DO} C_{H_2}$
Диолефины	$\frac{dC_{DO}}{dt} = k_2 C_O - k_{-2} C_{DO} C_{H_2} - k_3 C_{DO} - k_4 C_{DO}$
Ароматические углеводороды	$\frac{dC_A}{dt} = k_6 C_{IP} + k_4 C_{DO} - k_7 C_A$
Углеводородные газы	$\frac{dC_G}{dt} = k_8 C_P C_{H_2}$
Коксогенные структуры	$\frac{dC_K}{dt} = k_7 C_A + k_3 C_{DO}$

Н-декан в процессе дегидрирования н-парафинов, согласно предложенному формализованному механизму, участвует в следующих превращениях:



Соответственно кинетическая модель превращения н-декана в процессе дегидрирования представлена обыкновенным дифференциальным уравнением 1 порядка:

$$\frac{dC_{C_{10}H_{22}}}{dt} = -k_1 C_{C_{10}H_{22}} + k_{-1} C_{C_{10}H_{20}} C_{H_2} - k_5 C_{C_{10}H_{22}} + k_{-5} C_{i-C_{10}H_{22}} - k_8 C_{C_{10}H_{22}} C_{H_2}$$

Аналогично представлено математическое описание кинетики превращения высших парафинов C_{11} – C_{13} :

$$\frac{dC_{C_{11}H_{24}}}{dt} = -k_1 C_{C_{11}H_{24}} + k_{-1} C_{C_{11}H_{22}} C_{H_2} - k_5 C_{C_{11}H_{24}} + k_{-5} C_{i-C_{11}H_{24}} - k_8 C_{C_{11}H_{24}} C_{H_2}$$

$$\frac{dC_{C_{12}H_{26}}}{dt} = -k_1 C_{C_{12}H_{26}} + k_{-1} C_{C_{12}H_{24}} C_{H_2} - k_5 C_{C_{12}H_{26}} + k_{-5} C_{i-C_{12}H_{26}} - k_8 C_{C_{12}H_{26}} C_{H_2}$$

$$\frac{dC_{C_{13}H_{28}}}{dt} = -k_1 C_{C_{13}H_{28}} + k_{-1} C_{C_{13}H_{26}} C_{H_2} - k_5 C_{C_{13}H_{28}} + k_{-5} C_{i-C_{13}H_{28}} - k_8 C_{C_{13}H_{28}} C_{H_2}$$

Так как сырьевая фракция процесса дегидрирования представлена не только углеводородами ряда $C_{10}-C_{13}$, а в ее состав также входят парафины с 9 и 14 атомами углерода в количестве около 0,01 мас. %, то кинетическое описание было составлено для углеводородов ряда C_9-C_{14} :

$$\frac{dC_{C_{14}H_{30}}}{dt} = -k_1 C_{C_{14}H_{30}} + k_{-1} C_{C_{14}H_{28}} C_{H_2} - k_5 C_{C_{14}H_{30}} + k_{-5} C_{i-C_{14}H_{30}} - k_8 C_{C_{14}H_{30}} C_{H_2}$$

$$\frac{dC_{C_9H_{20}}}{dt} = -k_1 C_{C_9H_{20}} + k_{-1} C_{C_9H_{18}} C_{H_2} - k_5 C_{C_9H_{20}} + k_{-5} C_{i-C_9H_{20}} - k_8 C_{C_9H_{20}} C_{H_2}$$

После составления кинетической модели реакторного процесса решена обратная кинетическая задача и для всех реакций с участием углеводородов C_9-C_{14} определены кинетические параметры: константы скоростей и энергии активаций для разных марок Pt-контактов с учетом допущений о том, что диффузионные осложнения в реакторе для реакций изомеризации парафинов, гидрокрекинга и дегидроциклизации диолефинов отсутствуют, и они протекают в кинетической области. Это допущение проверено путем расчета модуля Тиле и оценки фактора эффективности использования внутренней поверхности зерна катализатора, зависящих от геометрических характеристик катализатора, константы скорости рассматриваемой реакции и эффективного коэффициента диффузии:

$$\varphi = l \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{эфф}}} \quad (1)$$

где l — радиус частицы катализатора, м; k — константа скорости химической реакции, c^{-1} ; $D_{эфф}$ — эффективный коэффициент диффузии, m^2/c .

Для промышленных катализаторов дегидрирования геометрические характеристики представлены в табл 5.

Таблица 5. Характеристики промышленных катализаторов дегидрирования КД

Параметр катализатора	
Средний радиус пор, Å	74–459
Длина поры, м	0,0015–0,0022
Насыпная плотность (с уплотнением), г/мл	0,32–0,82
Удельная поверхность, m^2/g	30–192
Суммарный объем пор, cm^3/g	0,23–0,59

В тоже время, для реакций дегидрирования парафинов и олефинов, а также реакций дегидроциклизации изопарафинов существуют внутридиффузионные осложнения, которые учтены в модели через фактор эффективности использования зерна катализатора путем расчета наблюдаемой скорости каталитической реакции:

$$W_{набл} = W(C_0, T_0) \cdot \eta \quad (2)$$

Здесь $W_{набл}$ - наблюдаемая скорость химической реакции; W – истинная скорость химической реакции; C_0 и T_0 – концентрация и температура внутри гранулы соответственно; η – фактор эффективности использования зерна катализатора.

Обоснован выбор модели идеального вытеснения в качестве модели реактора на основе критериального анализа и расчета критерия Пекле ($Pe > 200$).

Для учета характеристик слоя катализатора в модель введена величина порозности слоя катализатора ε , которая для промышленных катализаторов дегидрирования составляет 0,19–0,58. Она показывает, какую долю свободного объема, не занятого твердой фазой, имеет тот или иной тип катализатора. При этом считаем, что превращение протекает только в объеме твердой фазы катализатора.

С учетом вышеперечисленных допущений составлена динамическая модель реактора дегидрирования:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -U \frac{\partial C_i}{\partial L} + (1 - \varepsilon)r_i, \quad (2)$$

где C_i — концентрация i -го углеводорода, моль/м³; U — линейная скорость потока, м/ч; ε — порозность слоя катализатора; t — время, час, L — длина реактора, м; r_i — скорость реакции, моль/м³·ч вычислялась по формуле:

$$r_i = \sum_j W_j = \frac{dC_i}{dt} \quad (3)$$

где w_j — скорость j -го компонента в i -ой реакции, моль/м³·ч.

Время пребывания реагентов в реакционной зоне, зависящее от часового расхода сырья G , объема катализатора V , в условиях нестабильной нагрузки установки по сырью целесообразно заменить на «приведенное время» или суммарный объем переработанного сырья после регенерации катализатора $z = Gt$, м³, то есть

$$G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = (1 - \varepsilon) \sum_j w_j, \quad (4)$$

Н. у. $z=0$: $C_i=0$, Гр.У. $V=0$: $C_i=C_{ex}$

$$G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = -(1 - \varepsilon) \frac{\sum_j \Delta H_j r_j}{c_p \rho}, \quad (5)$$

Н. у. $z=0$: $T=T_0$, Гр.У. $V=0$: $T=T_{ex}$,

где T – температура процесса, К; ΔH_j – тепловой эффект реакции, Дж/моль; C_p – теплоемкость смеси, Дж/моль·К; ρ – плотность смеси, кг/м³, T_0 – начальная температура (температура внешней среды), К; T_{ex} – температура входа в реактор, К; C_{ex} – входная концентрация углеводорода, моль/м³.

Система уравнений в частных производных материального и теплового баланса для каждого компонента (углеводорода) решается разностным методом. В данном случае для решения системы уравнений в частных производных применялся

метод сеток, т.к. интегрирование осуществлялось по двум переменным – объему переработанного сырья z и объему катализатора V .

Для ключевых показателей эффективности работы реакторного блока дегидрирования была проведена оценка сходимости результатов расчета с использованием разработанной технологической моделирующей системы и лабораторных анализов с установки по получению n -моноолефинов ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» (Табл. 6, 7, 8)

Таблица 6. Сравнение расчетных и экспериментальных значений концентрации моноолефинов и коксогенных соединений

$T_{вх}, ^\circ\text{C}$	Содержание моноолефинов в выходном потоке, мас. %		Содержание коксогенных соединений на катализаторе, мас. %	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
479	6,7	7,15	4,14	5,3
485	6,61	7,24	5,76	4,6
488	6,73	7,10	7,72	5,74
491	7,51	7,62	5,57	5,25
481	6,72	7,25	3,33	2,9

Показано, что наблюдается удовлетворительная сходимость результатов расчета и эксперимента по абсолютным значениям самых критичных показателей эффективности работы блока, таких как массовая концентрация n -моноолефинов (среднее квадратичное отклонение 0,028), содержание коксогенных соединений на катализаторе (среднее квадратичное отклонение 0,25), перепад температуры по реактору (среднее квадратичное отклонение 0,033), концентрация побочных продуктов (диолефинов) (среднее квадратичное отклонение 0,089).

Таблица 7. Сравнение расчетных и экспериментальных значений перепада температур в реакторе дегидрирования

Таблица 8. Сравнение расчетных и экспериментальных значений концентрации диолефинов в продукте

$T_{вх}, ^\circ\text{C}$	$T_{вых}, ^\circ\text{C}$	ΔT		Содержание диолефинов в выходном потоке, мас. %	
		расчет	эксперимент	эксперимент	расчет
480	461,2	18,8	17,0	0,38	0,39
485	466,4	18,6	17,0	0,46	0,45
488	470,2	17,8	18,0	0,47	0,45
496	478	18,0	19,0	0,58	0,46
490	470,8	19,2	18,0	0,46	0,45
497	477,6	19,4	20,0	0,58	0,46
481	462,3	18,7	17,5	0,45	0,45

На основании полученных результатов математическую модель процесса дегидрирования высших парафинов следует считать адекватной реальному процессу.

Математическое описание процесса дегидрирования положено в основу технологической моделирующей системы, которая представлена взаимодействующими функциональными блоками: блок ввода исходных данных (углеводородного состава сырья и технологических параметров), блок расчета

реактора (решение дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты), блока расчета состава продуктов, блок проверки совпадения расчетных и экспериментальных величин, блок визуализации полученных результатов (графическое представление или табличная запись), (Рис. 4–5).

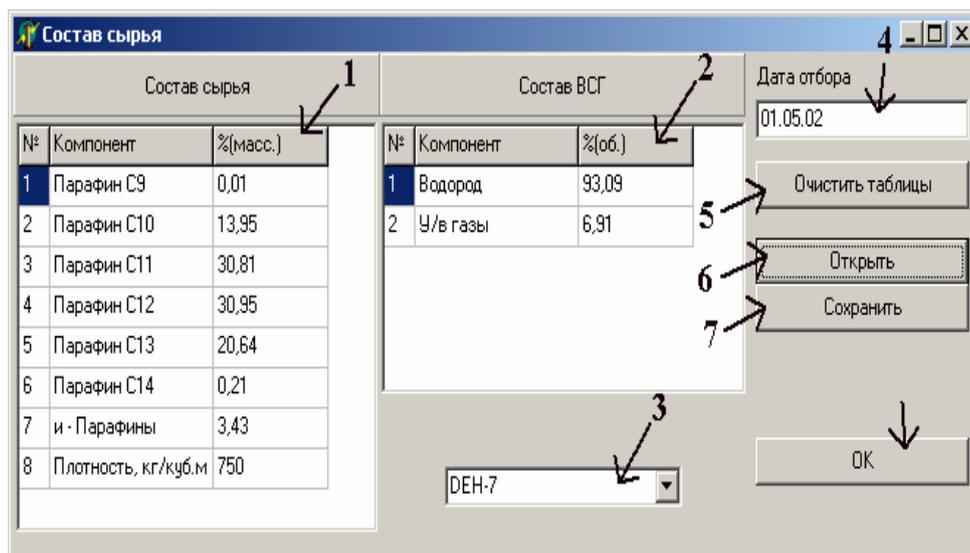


Рис. 4. Окно «Состав сырья» (в процессе дегидрирования)

1 — область задания состава углеводородного сырья, 2 — область задания состава водородсодержащего газа, 3 — переключатель типа катализатора, 4 — указатель даты отбора, 5 — кнопка очищения таблиц «Состав сырья» и «Состав ВСГ», 6 — кнопка открытия диалогового окна «Открыть файл с данными отбора», 7 — кнопка открытия диалогового окна «Сохранить текущие данные в файл», 8 — кнопка принятия текущих данных

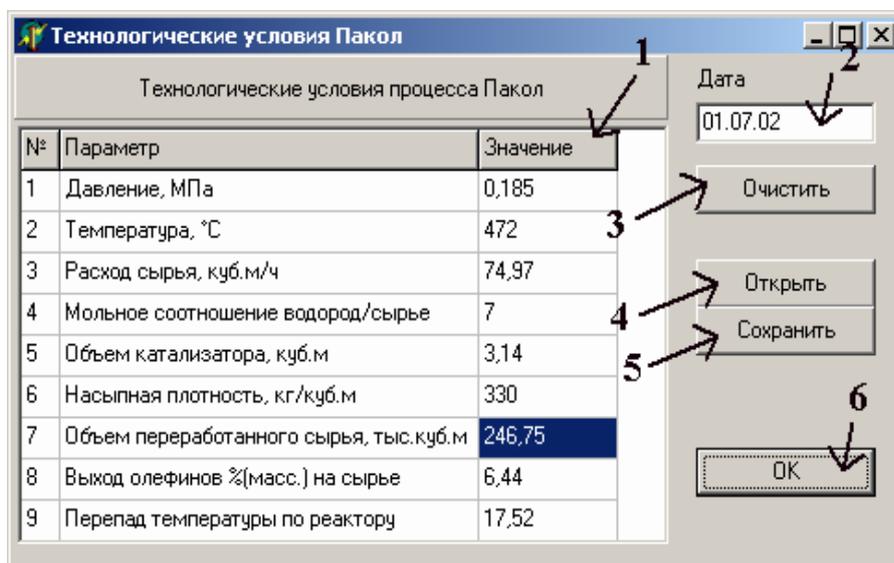


Рис. 5. Окно «Технологические условия в реакторе дегидрирования»

1 — область задания технологических условий, 2 — указатель даты отбора, 3 — кнопка очищения таблиц «Технологические условия процесса дегидрирования», 4 — кнопка открытия диалогового окна «Открыть файл с данными технологических условий», 5 — кнопка открытия диалогового окна «Сохранить текущие данные в файл», 6 — кнопка принятия текущих данных

С использованием разработанной моделирующей системы стало возможным:

- проводить прогнозные расчеты параметров процесса с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологических условий, типа загруженного катализатора (Рис. 6, 7);

- исследовать влияние режимов работы установки на селективность процесса и коксонакопление (Рис. 8, 9);
- тестировать Pt-катализаторы дегидрирования в условиях конкретной технологии и заданного углеводородного состава сырья (Рис. 10);
- 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.

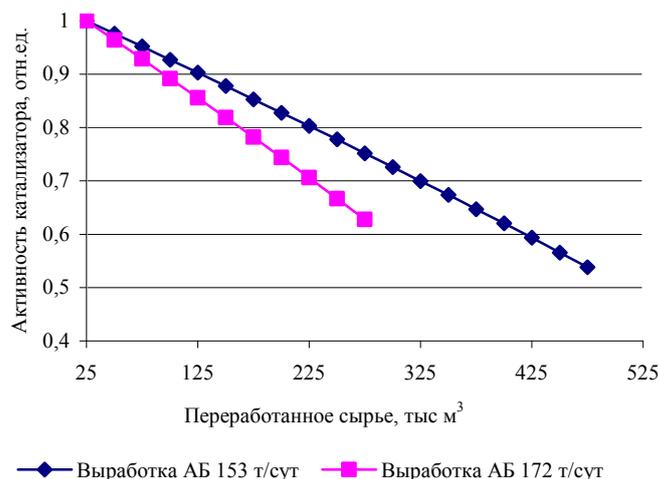
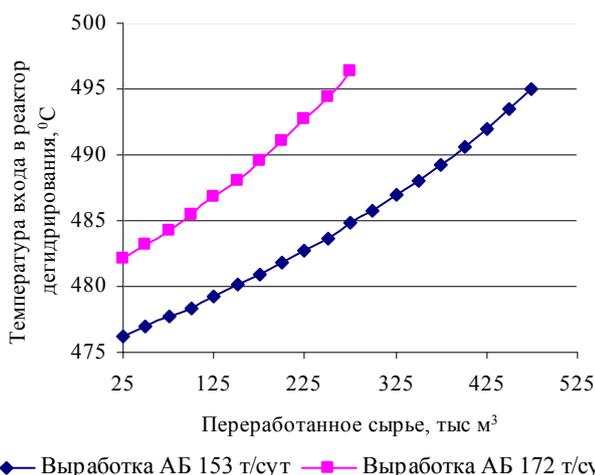


Рис. 6. Динамика подъема температуры в реакторе дегидрирования в зависимости от требуемой выработки алкилбензола (АБ)

Рис. 7. Скорость падения активности катализатора в зависимости от объема переработанного сырья и заданной выработки алкилбензола (АБ)

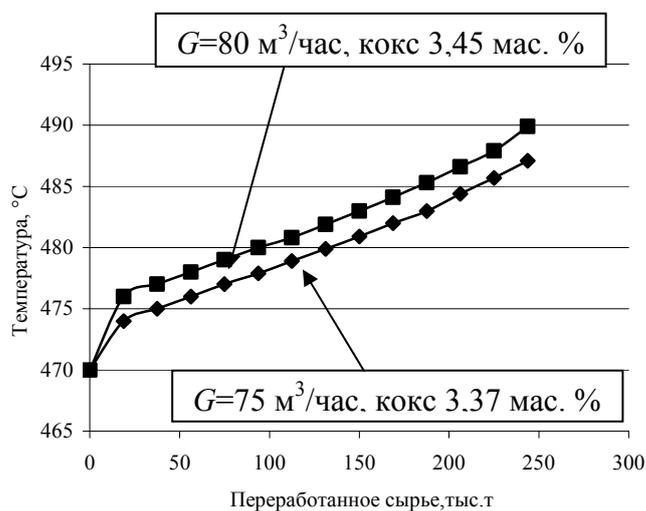
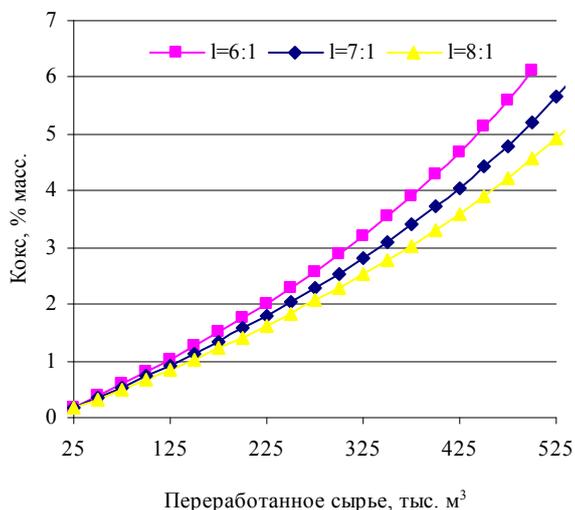


Рис. 8. Зависимость содержания коксогенных соединений на катализаторе от объема переработанного сырья и мольного соотношения l – «водород:сырье»

Рис. 9. Зависимость температуры входа в реактор дегидрирования от расхода сырья (прогнозный расчет на модели)

Установлено, что возможность снижения содержания коксогенных соединений на катализаторе реализуется путем разбавлением сырья инертными компонентами. В данном процессе уменьшение равновесной концентрации олефинов достигается повышением давления водорода в системе. Это замедляет скорость дезактивации катализатора благодаря гидрированию промежуточных продуктов уплотнения, но

одновременно снижается и равновесная концентрация целевого продукта дегидрирования (рис. 8).

Расчетами на модели показано, что при увеличении разбавления до 8:1 снижается содержание коксогенных соединений (при работе катализатора КД-1 4,92 мас. %), по сравнению с разбавлением 6:1, при котором это содержание составляет 6,69 мас. %. Понижение мольного соотношения H_2 :сырье ниже 6:1 при постоянном давлении в реакторе ведет к увеличению превращения n-алканов, при этом снижается нагрузка на компрессор. Однако снижение парциального давления водорода ведет к увеличению отложения коксогенных структур на катализаторе и снижению гарантированного срока службы до 45 дней. При мольном соотношении H_2 :сырье, равном 7:1 содержание коксогенных соединений на катализаторе составило 5,65 мас. %. Поддержание такого соотношения позволяет при снижении степени превращения до 10 % обеспечить срок службы катализатора 5–6 месяцев вместо 45 суток.

Для действующей промышленной установки характерна неравномерная нагрузка по сырью. На установке расход подаваемого сырья установлен на уровне $75 \text{ м}^3/\text{час}$. Резкое его изменение может привести к увеличению коксообразования, что обусловлено повышением температуры входа в реактор дегидрирования для выработки требуемого количества n-моноолефинов, а, следовательно, и алкилбензола.

Показано, что при увеличении расхода сырья требуется повысить температуру входа в реактор дегидрирования для поддержания выхода целевого продукта, вследствие чего возрастает интенсивность процесса коксообразования (рис. 9).

Проведенные с использованием ТМС исследования позволили исследовать работу катализаторов различных марок в условиях конкретной технологии и данного углеводородного состава перерабатываемого сырья.

Так, расчеты на модели показали, что Pt-катализатор дегидрирования КД-2 (Pt-кордиерит), обладает несколько большей селективностью по целевому продукту – моноолефинам, чем КД-1 (Pt- Al_2O_3) и на его поверхности отлагается меньшее количество коксогенных соединений при заданном выходе целевого продукта, а, следовательно, выше длительность рабочего сырьевого цикла, рис. 10.

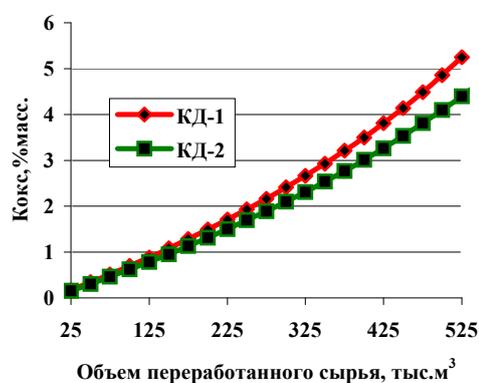


Рис. 10. Динамика коксонакопления при работе катализаторов КД-1 и КД-2 в зависимости от объема переработанного сырья и расхода сырья

Более стабильная работа катализатора КД-2 обусловлена его химическим составом и наличием промотирующих добавок, снижающих кислотную активность носителя.

Разработанный подход дает возможность для различных нефтеперерабатывающих производств подобрать оптимальный Pt-контакт для процесса дегидрирования углеводородов и повысить эффективность действующего производства.

В настоящее время комбинированная установка по производству н-моноолефинов ООО «КИНЕФ» работает с превышением проектной мощности на 20 %. Проведенные в диссертационной работе исследования показали, что одним из способов повышения эффективности работы действующей установки является включение в параллельную работу второго резервного реактора дегидрирования. Установлено, что при параллельной работе реакторов дегидрирования основным фактором, определяющим изменение показателей этого процесса, станет снижение нагрузки по сырью на один реактор с 75 м³/час до 37,5 м³/час, а, следовательно, снижение объемной скорости подачи, т.е. увеличение времени контакта реагентов. Уменьшение объемной скорости подачи сырья позволит, с одной стороны, снизить температурный профиль процесса и, как следствие, увеличить срок службы катализатора в 1,6–1,7 раза (Рис. 11).

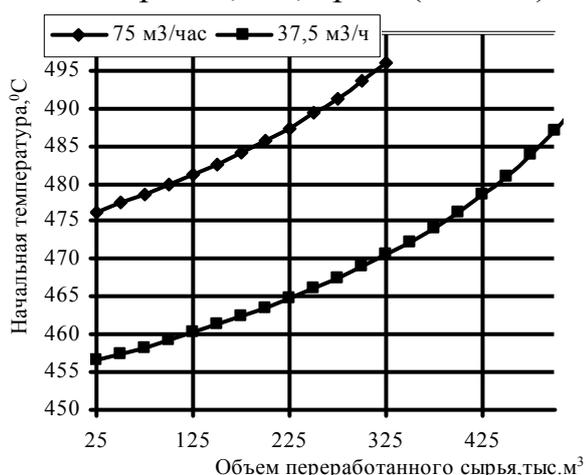


Рис. 11. Зависимость температуры входа в реактор дегидрирования от расхода сырья

Однако это не позволит увеличить производительность по целевому продукту (этот показатель останется почти на прежнем уровне или будет

чуть выше, вследствие большего времени контакта) (Табл. 9).

Поэтому для увеличения интенсивности процесса стартовую температуру входа в реактор дегидрирования рекомендуется поддерживать на прежнем уровне (как при нагрузке по сырью 75 м³/час на один реактор), т.е. около 470 °С.

Таблица 9. Среднее содержание компонентов, мас. % (мольное соотношение Н₂: сырье=7:1)

Компонент	Нагрузка по сырью	
	37,5 м ³ /ч	75 м ³ /ч
Олефины	10,99	8,00
Диолефины	0,52	0,42
Изопарафины	5,69	5,58
Ароматические углеводороды	1,47	0,95

Вследствие увеличения времени контакта, а также высокой температуры входа концентрации побочных продуктов (ароматических, изопарафиновых и диолефиновых углеводородов) увеличатся в среднем на 15 %, а к концу рабочего цикла до 50 % (Рис. 12). Это неотвратно приведет к образованию таких высокомолекулярных соединений, как гомологи тетралина и индана, полиалкилароматические соединения, ди- и более фенилалканы и др. (при выработке алкилбензола около 200 т/сут. по сравнению с 180 т/сут. при работе 1 реактора) и ухудшению биологической разлагаемости целевого продукта, что недопустимо.

На основании выполненных расчетов сделан вывод о том, что переход на двухреакторную схему обеспечит снижение общего давления в системе ввиду снижения нагрузки по сырью на один реактор дегидрирования.

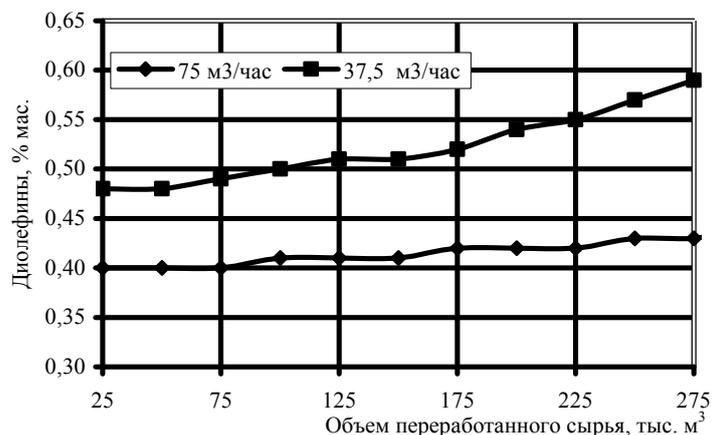


Рис. 12. Концентрация диолефинов в зависимости от расхода сырья

Это даст дополнительный резерв для увеличения подачи водорода в систему. Поэтому целесообразно было бы увеличить мольное соотношение H_2 /углеводороды.

Расчеты на модели показали, что среднее содержание целевых и побочных компонентов при соотношении H_2 /углеводороды=8:1 будет снижено до уровня, когда установка работала при нагрузке по сырью 75 м³/ч на один реактор (Табл. 10, рис.13).

Таблица 10. Среднее содержание компонентов, мас. % (расход сырья 37,5 м³/ч)

Компонент	Мольное соотношение H_2 /сырье	
	7:1	8:1
Олефины	10,99	8,99
Диолефины	0,52	0,39
Изопарафины	5,69	5,58
Ароматические углеводороды	1,47	0,94

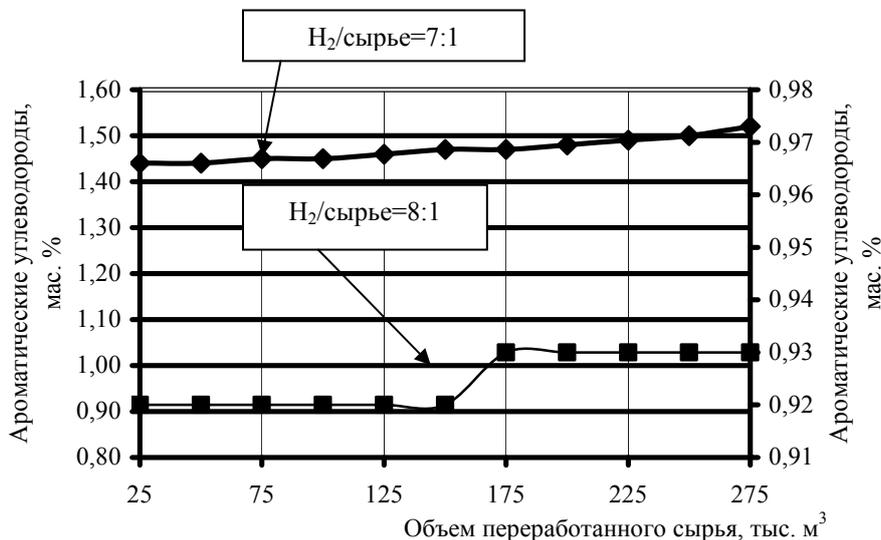


Рис. 13. Концентрация ароматических углеводородов в зависимости от соотношения H_2 /сырье

При этом длительность рабочего цикла катализатора увеличится в 2 раза.

Таким образом, рассмотренный вариант повышения эффективности работы реакторного блока дегидрирования путем перехода на двухреакторную можно считать экономически целесообразным, т.к. экономический эффект будет обусловлен как

увеличением селективности процесса по целевому продукту, в среднем на 10 %, так и сокращением времени простоя установки для замены катализатора.

Следовательно, программно реализованная методика (технологическая моделирующая система) позволяет надежно и оперативно рассчитывать показатели технологического режима и существенно повысить эффективность действующего производства.

Выводы

1. Предложенный уровень формализации механизма при протекании реакций в процессе дегидрирования *n*-парафинов C_9-C_{14} на поверхности Pt-катализатора, основанный на объединении компонентов по реакционной способности в псевдокомпоненты; составлении схемы превращений объединенной группы компонентов; установлении зависимости реакционной способности углеводородов, принадлежащих к одной гомологической группе от их вклада в целевые продукты дегидрирования, позволяет сохранить чувствительность математического описания процесса дегидрирования относительно состава углеводородного сырья и информативность относительно продуктов его переработки.
2. Предложенная кинетическая модель процесса дегидрирования *n*-парафинов C_9-C_{14} позволяет количественно оценить скорости превращения углеводородов в зависимости от времени реакции, состава исходной смеси, температуры и давления в системе.
3. Решением обратной кинетической задачи определены кинетические параметры целевых и дезактивирующих реакций для различных марок Pt-катализаторов дегидрирования с учетом допущений о том, что диффузионные осложнения в реакторе для реакций изомеризации парафинов, гидрокрекинга и дегидроциклизации диолефинов отсутствуют, и они протекают в кинетической области. В тоже время, реакции дегидрирования парафинов и олефинов, а также реакции дегидроциклизации изопарафинов протекают с внутридиффузионными осложнениями, которые учтены в модели через фактор эффективности использования зерна катализатора.
4. Предложенная методика расчета реактора радиального типа на основе кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности Pt-катализатора и критериального анализа позволила обосновать выбор модели идеального вытеснения в качестве гидродинамической модели реактора (критерий Пекле $Pe=2494$).
5. Суммарная погрешность проводимых с использованием разработанной математической модели расчетов не превышает 10 %.
6. Разработанная технологическая моделирующая система процесса дегидрирования *n*-парафинов C_9-C_{14} с элементами искусственного интеллекта позволяет проводить прогнозные расчеты параметров процесса с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологических условий, а также исследовать влияние режимов работы установки на селективность процесса и коксонакопление на поверхности Pt-контакта.
7. Оптимальное мольное соотношение H_2 :сырье находится на уровне 7:1 (при работе катализатора КД-1 содержание коксогенных соединений на катализаторе составило 5,65 мас. %). Поддержание такого соотношения позволяет при снижении степени

- превращения до 10 % обеспечить срок службы катализатора 5–6 месяцев вместо 45 суток. Увеличение разбавления до 8:1 снижает содержание коксогенных соединений (4,92 мас. %), однако при этом увеличивается нагрузка на компрессор, а, значит, и экономические затраты. Понижение мольного соотношения H_2 :сырье ниже 6:1 (содержание коксогенных соединений составляет 6,69 мас. %) при постоянном давлении в реакторе ведет к увеличению превращения n-алканов, при этом снижается нагрузка на компрессор. Однако снижение парциального давления водорода ведет к увеличению отложения коксогенных структур на катализаторе и снижению гарантированного срока службы до 45 дней.
8. Одним из эффективных вариантов реконструкции действующей установки по производству n-моноолефинов является переход на параллельную работу реакторов дегидрирования. С использованием технологической показано, что при нагрузке по сырью $37,5 \text{ м}^3/\text{час}$ на один реактор объемная скорость уменьшится в два раза по сравнению с работой реактора при расходе сырья $75 \text{ м}^3/\text{час}$. При этом время контакта реагентов увеличится в два раза. Тогда, при одинаковой стартовой температуре процесса длительность рабочего цикла катализатора увеличится в 1,6–1,7 раза. Это приведет к увеличению, в среднем на 15%, концентрации в выходном потоке из ректора дегидрирования побочных продуктов при мольном соотношении H_2 :сырье=7:1. Расчетами показана целесообразность увеличения мольного соотношения до 8:1 с целью обеспечения прежнего уровня побочных соединений в продуктовой смеси. Это позволит увеличить длительность рабочего цикла катализатора в 2 раза и снизить концентрацию побочных продуктов.
9. Предложенная и внедренная методика оценки длительности рабочего цикла катализаторов дегидрирования позволяет оценить количество получаемых n-моноолефинов, которое можно выработать в зависимости от условий эксплуатации установки (температуры, давления, мольного соотношения «водород:сырье», расхода сырья), а также выбрать оптимальный Pt-катализатор дегидрирования в условиях конкретной технологии.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е.Н.), Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Мельник Д.И.. Моделирование процесса дегидрирования n-парафинов C_9 - C_{14} в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем Pt-катализатора // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 2. – С.170 – 173
2. Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е.Н.), Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Мельник Д.И. Построение нестационарной кинетической модели процесса дегидрирования n-парафинов с учетом коксообразования на поверхности катализатора // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3 – С.116 – 118.
3. Ивашкина Е. Н. , Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сизов С.В.Разработка формализованного механизма дегидрирования высших парафинов C_{10} - C_{13} на Pt-катализаторах // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С.81 – 85
4. Ивашкина Е. Н. , Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сизов С.В. Разработка компьютерной моделирующей системы процесса дегидрирования n-парафинов

- C_{10} - C_{13} // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С.86 – 90
5. Ивашкина Е. Н. , Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Филинцева Е.П. Регулирование процессов закоксовывания Pt-катализаторов процесса дегидрирования n-парафинов C_{10} – C_{13} в производстве синтетических моющих средств // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 6. – С.89–91.
 6. Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Совершенствование процесса дегидрирования высших парафинов на основе нестационарной кинетической модели // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 2– С.89-91.
 7. Костенко А.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н. Оптимизация внутренних устройств реакторов риформинга с использованием нестационарной кинетической модели // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 1. – С.
 8. Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е.Н.), Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Мельник Д.И.. Прогнозирование технологических показателей Pt-катализаторов нового поколения с учетом состава сырья и особенностей технологии производства бензинов // Материалы 5-го Международного форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты», г.Санкт-Петербург, 4 – 7 апреля 2005 г., С.235 – 238.
 9. Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е.Н.), Полубоярцев Д.С.. Тестирование и выбор Pt-катализаторов процесса риформинга с использованием методов математического моделирования // Материалы III Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком Σ », г. Омск, 4 – 6 июля 2005 г. – С.164 – 165
 - 10.Кравцов А.В, Хадарцев А.Ч., Шатовкин А.А., Унгефукт В.К., Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е. Н.) Разработка аналитических решений для процесса дегидрирования высших парафинов при производстве высших парафинов при производстве линейного алкилбензола в ООО «КИНЕФ» // Материалы 6-го Международного форума «ТЭК России», г. С.-Петербург, 11 – 13 апреля 2006 г. – С.126 – 129.
 - 11.Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е.Н.), Филинцева Е.П., Сизов С.В. Регулирование процессов закоксовывания Pt-катализаторов в процессе дегидрирования n-парафинов C_{10} - C_{13} // Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов–2006» –Химия, г. Москва, 15 апреля 2006 г. – т. 1.–с.72.
 - 12.Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е.Н.) Интеллектуальные моделирующие системы для процессов нефтеперерабатывающей промышленности и инженерного образования // Материалы Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий», г. Томск, 11–16 сентября 2006 г., – С.381–382
 - 13.Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е.Н.), Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М., Ребров С.И.. Моделирование процесса дегидрирования n-парафинов C_{10} - C_{13} с учетом коксообразования на поверхности Pt-катализатора // Материалы Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий», г. Томск, 11–16 сентября 2006 г. – С.391–393

14. Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е.Н.), Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М., Ребров С.И. Снижение коксообразования на Pt-катализаторах в нефтехимических процессах дегидрирования n-парафинов C₁₀–C₁₃ // Материалы VI Международной конференции «Химия нефти и газа» г. Томск, 6 – 9 сентября 2006 г. – С.391 – 393
15. Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е.Н.), Ребров С.И., Иванчина Э.Д. Регулирование процессов закоксовывания Pt-катализаторов при дегидрировании n-парафинов C₁₀–C₁₃ // Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтеровские чтения), с.391–393
16. Михайлова Е. Н. (Ивашкина Е.Н.), Юрьев Е. М. , Иванчина Э.Д. Разработка и внедрение моделирующего комплекса “Pacol–Define” для процесса дегидрирования n-парафинов на основе нестационарных кинетических моделей // Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтеровские чтения), с.391–393
17. Михайлова Е. Н. (Ивашкина Е.Н.), Ребров С.И. Снижение коксообразования на Pt-катализаторе в процессе дегидрирования n-парафинов C₁₀–C₁₃ // Тезисы VII Всероссийской научно практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 11–12 мая 2006 г. – С.183
18. Михайлова Е. Н. (Ивашкина Е.Н.), Филинцева Е.П. Математическое моделирование процесса дегидрирования n-парафинов C₉–C₁₄ в производстве синтетических моющих средств C₁₃ // Тезисы VII Всероссийской научно практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 11–12 мая 2006 г. – С.194
19. Михайлова Е. Н. (Ивашкина Е.Н.), Юрьев Е.М. Разработка моделирующего комплекса “Pacol–Define” для процесса дегидрирования n-парафинов C₁₀–C₁₃ // Тезисы VII Всероссийской научно практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 11–12 мая 2006 г. – С .198
20. Михайлова Е. Н. (Ивашкина Е.Н.), Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С., Подройкин Д.В. Системный анализ процесса компаундирования товарных бензинов. Методические указания к лабораторной работе по курсу «Системный анализ химико-технологических процессов», г. Томск: изд. ТПУ, 2005 г. – 16 с.
21. Михайлова Е. Н. (Ивашкина Е.Н.), Иванчина Э.Д., Абрамин А.Л. Модульный принцип расчета ХТС. Методические указания к лабораторной работе по курсу «Системный анализ химико-технологических процессов», 2005 г. – 14 с.
22. Михайлова Е. Н. (Ивашкина Е.Н.), Иванчина Э.Д. Системный анализ химико-технологических процессов. Конспект лекций Г.Томск: изд. ТПУ, 2005 год. – 69 с.
23. Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М. Системный анализ и математическое моделирование процесса получения линейных алкилбензолов // Материалы Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», г. Новосибирск, 7-10 декабря 2006 г, с.85–86.
24. Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е.Н.), Мельник Д.И., Сизов С.В., Иванчина Э.Д. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ: Программа расчета текущих показателей катализаторов дегидрирования n-парафинов

- 2006611573 Томский политехнический университет (ТПУ). IBM PC; WINDOWS, Программа. 2006 г.
25. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Мельник Д.И. Михайлова Е. Н. (Ивашкина Е.Н.) Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ: Программа расчета показателей эксплуатации катализаторов риформинга 2006611571 Томский политехнический университет (ТПУ). IBM PC; WINDOWS, Программа. 2006г.
26. Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Заявка на регистрацию программы для ЭВМ Программа расчета технологических показателей процесса получения алкилбензолов
27. Михайлова Е.Н. (Ивашкина Е.Н.) Акт о внедрении компьютерных программ «Пакол» и «Дифайн» на заводе ЛАБ-ЛАБС ПО «ООО «Киришинефтеоргсинтез», 2005 г.
28. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М. Акт об использовании тренажерной системы на основе технологической моделирующей системы процесса дегидрирования высших парафинов на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ», 2006г.