

На правах рукописи



ФРАНЦИНА ЕВГЕНИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО
РЕАКТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ АЛКАНОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ
МОДЕЛИ**

05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий»

02.00.13 – «Нефтехимия»

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск – 2011

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

Научные руководители:	доктор технических наук, профессор Кравцов Анатолий Васильевич
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Иванчина Эмилия Дмитриевна доктор технических наук, профессор Сваровский Александр Яковлевич кандидат технических наук Полубоярцев Дмитрий Сергеевич
Ведущая организация:	ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим»

Защита диссертации состоится «27» сентября 2011 г. в **14.00** часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан «18» июля 2011 г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций
Д 212.269.08



Петровская Т. С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Процессы каталитического дегидрирования углеводородов занимают важное место в нефтехимической промышленности. Дегидрированием получают непредельные углеводороды, которые являются сырьем для производства полимеров, синтетического каучука, пластмасс, моющих средств и высокооктановых компонентов бензина.

При промышленной реализации процессов каталитического дегидрирования углеводородов возникает ряд проблем, связанных с низкой конверсией и дезактивацией существующих катализаторов. К тому же, действующие реакторные устройства, спроектированные еще в середине 20 века без учета эксплуатационных свойств каталитических систем, способствуют быстрой потере катализатором активности. Поэтому актуальным сегодня является решение проблемы повышения ресурсоэффективности действующего реакторного оборудования процессов дегидрирования углеводородов. Решение этой задачи возможно с использованием метода математического моделирования, который в настоящее время является актуальным научным направлением в совершенствовании конструкций и оптимизации режимов эксплуатации промышленных реакторов.

Ранее, при разработке математической модели процесса дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} , была учтена реакционная способность углеводородов и их вклад в суммарный показатель качества конечного продукта – его биохимическую разлагаемость. Дальнейшие исследования, проведенные сотрудниками кафедры Химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета, показали, что на Pt-катализаторах дегидрирования образуется кокс рыхлой (аморфной) структуры и в определенных условиях происходит его конверсия. Это определило актуальность разработки нового подхода к моделированию процесса дегидрирования на основе учета обратимости стадии образования кокса и созданию новой, нестационарной модели процесса, расчеты на которой позволят определять условия, при которых интенсивность процесса коксообразования будет минимальна, т. е. осуществлять прогнозирование работы промышленного реактора при различных режимах его эксплуатации.

Работа выполнена в рамках госбюджетной НИР № 1.29.09 «Изучение химических процессов, фазообразования и модифицирования в системах с участием наноразмерных дискретных и пленочных структур» (этап «Разработка научно-методических основ построения кинетических моделей дезактивации нанокатализаторов»), 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». Работа поддержана в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 14.740.11.0720 от 12.10.2010), программы «У.М.Н.И.К.».

Цель и задачи работы

Цель работы заключается в повышении ресурсоэффективности процесса дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} на основе прогнозирования работы реактора с использованием нестационарной кинетической модели, разработанной путем сочетания вычислительного и промышленного эксперимента, а также квантово-химических методов расчета.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- оценка реакционной способности углеводородов процесса дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} с использованием квантово-химических методов расчета;
- разработка кинетической модели процесса дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} , учитывающей нестационарность процесса, обусловленную дезактивацией катализатора коксогенными структурами (КГС) и изменяющейся влажностью системы;
- программная реализация разработанной нестационарной кинетической модели реакторного устройства;
- проверка адекватности разработанной модели реальному процессу;
- разработка методики расчета оптимальной подачи воды в реактор в зависимости от температуры процесса, типа катализатора и состава перерабатываемого сырья;
- оптимизация и прогнозирование работы реактора дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} с использованием нестационарной кинетической модели для увеличения ресурсоэффективности процесса.

Научная новизна

– Новый подход к прогнозированию и оптимизации промышленного процесса, основанный на построении нестационарной кинетической модели реактора, путем сочетания результатов промышленного, вычислительного и квантово-химического эксперимента, позволяет устанавливать зависимость эффективности его работы от технологических условий.

– Предложенный уровень детализации схемы превращений углеводородов, основанный на объединении компонентов в группы в зависимости от их реакционной способности, позволяет учесть вклад углеводородов различного строения в дезактивацию катализатора в результате отложения коксогенных структур и обеспечивает адекватность кинетического описания протекающих реакций в широком интервале изменения технологических условий и углеводородного состава перерабатываемого сырья.

– Выявленные закономерности изменения активности катализатора от температуры, типа катализатора, состава перерабатываемого сырья и влажности в системе положены в основу методики расчета оптимальной подачи воды в реактор, позволяющей повысить ресурсоэффективность процесса дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} .

Практическая ценность

Разработана нестационарная кинетическая модель и на ее основе сертифицированная программа расчета технологических показателей промышленного процесса дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} , позволяющая проводить прогнозный расчет работы реактора при различных режимах подачи воды. Программа внедрена и используется на ООО «ПО

«Киришинефтеоргсинтез» (г. Кириши Ленинградской области) для определения оптимального режима подачи воды в реактор в зависимости от температуры процесса, типа катализатора и состава перерабатываемого сырья. Имеется акт о внедрении.

Сертифицированная программа расчета технологических показателей промышленного процесса дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} используется на кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета в учебном процессе при проведении лабораторных работ по дисциплине «Системный анализ химико-технологических процессов», «Компьютерные моделирующие системы в химической технологии», курсового и дипломного проектирования по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология».

На защиту выносятся:

1. формализованная схема превращений углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} , учитывающая образование олефинов с различным положением двойной связи, диолефинов нормального и изостроения, циклоалканов, а также коксогенных структур;
2. кинетическая модель процесса дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} , учитывающая нестационарность процесса, обусловленную дезактивацией катализатора коксогенными структурами и изменением влажности в системе;
3. кинетические параметры модели и закономерности их изменения в условиях нестационарного процесса, установленные с применением результатов вычислительного, промышленного и квантово-химического эксперимента;
4. методика расчета оптимальной подачи воды в реактор дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} в зависимости от типа катализатора, температуры процесса и состава перерабатываемого сырья;
5. рекомендации по поддержке оптимального режима подачи воды в реактор дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} ;
6. результаты прогнозных расчетов работы реактора дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} , позволяющие повысить ресурсоэффективность процесса.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2011), III Международной Школе-конференции по катализу для молодых ученых «Catalyst Design» (г. Екатеринбург, 2009), XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2009), Петербургском Международном Форуме ТЭК (г. Санкт-Петербург, 2009), II Научно-практической конференции «Математическое моделирование и компьютерные технологии в разработке месторождений» (г. Уфа, 2009), Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка–2009»

(г. Уфа, 2009), Всероссийской молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (г. Омск, 2010), XIX Международной конференции по химическим реакторам «CHEMREACTOR-19» (г. Вена, 2010), на XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии–2010» (г. Иваново, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 46 работ, в том числе 10 в журналах из списка ВАК, получено 5 свидетельств об официальной регистрации программы для ЭВМ, имеется 4 акта о внедрении.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка, 44 таблицы, библиография включает 119 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, раскрыта научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе проведен аналитический обзор современного состояния нефтехимической отрасли и перспектив ее развития. Показано, что в связи с растущим спросом на базовые продукты нефтехимии и ужесточения экологических требований на их качество, отечественным предприятиям необходимо наращивать производственные мощности и проводить комплексную оптимизацию работы действующего производственного оборудования. Это определяет актуальность выполнения многочисленных исследований по поиску новых конструкций аппаратов, совершенствованию катализаторов и разработке технологических моделирующих систем для проведения оптимизационных и прогнозных расчетов работы каталитических реакторов при изменении технологических параметров.

Подробно рассмотрены особенности промышленных процессов и технологий дегидрирования углеводородов, показаны пути совершенствования конструкций реакторных устройств и обозначены основные направления разработки новых каталитических систем.

Отмечено, что в настоящее время для решения проблем повышения ресурсоэффективности действующих производств нефтепереработки и нефтехимии эффективно используются инновационные методы математического моделирования процессов и созданные на их основе технологические моделирующие системы, позволяющие проводить оперативный мониторинг работы установок и выполнять прогнозных расчеты при изменении технологических параметров. Основное требование, предъявляемое к таким моделям, – это их адекватность реальному процессу и возможность прогнозирования поведения химических систем при изменении внешних условий. Поэтому при разработке и создании математических моделей необходим детальный учет физико-химических закономерностей протекающих реакций, а также факторов, обуславливающих нестационарность каталитических процессов.

Вторая глава посвящена разработке нестационарной кинетической модели процесса дегидрирования высших алканов C_9 – C_{14} , включающей этапы: проведение термодинамического анализа протекающих реакций и выбор уровня

формализации схемы превращений углеводородов; составление кинетического описания процесса; учет факторов нестационарности, обусловленной дезактивацией катализатора коксогенными структурами (КГС) и изменяющейся влажностью в системе; проверка модели на адекватность реальному процессу с использованием экспериментальных данных с промышленной установки. Установлено, что для выбора необходимого уровня детализации схемы превращений высших алканов C_9-C_{14} в процессе дегидрирования, необходим новый подход, сочетающий в себе промышленный эксперимент и квантово-химические методы расчета электронной структуры молекул. Такой подход позволяет оценить вероятность образования алкенов и алкадиенов с различным положением двойной связи, а также вклад углеводородов различного строения в дезактивацию катализатора в результате отложения коксогенных структур.

Проанализировав возможные методы расчета (полуэмпирические, неэмпирические, DFT, ab initio) было определено, что для расчета органических молекул метод PM3 наиболее приемлем из широко применяемых полуэмпирических методов, превосходя метод MNDO/AM1 по точности предсказываемой энтальпии образования и энергии Гиббса. Отличительной особенностью используемого метода является то, что при расчете геометрии молекул все параметры, аппроксимирующие интегралы взаимодействия, подбираются наилучшим образом, т. к. оптимизируются с помощью набора соединений с надежно измеренными экспериментальными свойствами, что обеспечивает достаточную точность для качественного воспроизведения многих физико-химических свойств.

На основе определенных термодинамических характеристик реакций (табл. 1), протекающих в данном процессе, предложена формализованная схема превращений углеводородов (рис. 1).

Таблица 1 – Средние значения термодинамических характеристик реакций в процессе дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} (при 753 К, $p=0,2$ МПа)

Реакция	ΔG_r , кДж/моль	ΔH_r , кДж/моль	ΔS , кДж/(моль·К)
1. Алкан $\rightleftharpoons$ Алкен-1+H ₂	-47,94	49,89	0,13
2. Алкан $\rightleftharpoons$ Алкен-2(n)+H ₂	-70,34	33,04	0,14
3. Алкен-2(n) $\rightleftharpoons$ Алкадиен (кумм.)+H ₂	-5,73	83,59	0,12
4. Алкен-2(n) $\rightleftharpoons$ Алкадиен (сопр.)+H ₂	-69,26	32,49	0,14
5. Алкен-2(n) $\rightleftharpoons$ Алкадиен (изол.)+H ₂	-47,69	49,89	0,13
6. Алкен-1 $\rightleftharpoons$ Алкадиен (кумм.)+H ₂	-5,28	83,45	0,12
7. Алкен-1 $\rightleftharpoons$ Алкадиен (сопр.)+H ₂	-67,49	29,59	0,13
8. Алкен-1 $\rightleftharpoons$ Алкадиен (изол.)+H ₂	-47,29	49,92	0,13
9. Изоалкан $\rightarrow$ Изоалкен+H ₂	-81,14	24,5	0,14
10. Изоалкен $\rightleftharpoons$ Изоалкадиен+H ₂	-67,91	33,38	0,14
11. Алкен $\rightleftharpoons$ Изоалкен	-2,27	0,94	0,0009
12. Алкан $\rightleftharpoons$ Изоалкан	3,06	2,51	0,0009
13. Алкан $\rightleftharpoons$ Циклоалкан+H ₂	-64,21	-33,12	0,04
14. Алкан $\rightarrow$ Арен+4H ₂	-331,21	-58,68	0,36

15. Алкен $\rightleftharpoons$ Циклоалкан	-7,86	-64,51	-0,07
16. Алкен $\rightarrow$ Арен+3Н ₂	-289,29	-90,07	0,27
17. Циклоалкан $\rightarrow$ Арен+3Н ₂	-333,12	-25,52	0,36
18. Алкадиен $\rightarrow$ Арен+2Н ₂	-251,07	-137,45	0,15
19. Изоалкан $\rightarrow$ Циклоалкан+Н ₂	-76,48	-37,15	0,05
20. Изоалкан $\rightarrow$ Арен+4Н ₂	-353,6	-49,66	0,4
21. Изоалкен $\rightarrow$ Арен+3Н ₂	-289,56	-67,64	0,3
22. Изоалкен $\rightarrow$ Циклоалкан	-12,44	-55,13	-0,06
23. Алкан $\rightarrow$ Продукты крекинга	-137,77	84,03	0,29
24. Алкен $\rightarrow$ Продукты крекинга	-137,76	84,05	0,29
25. Алкадиен $\rightarrow$ Продукты крекинга	-137,22	83,26	0,29
26. Изоалкан $\rightarrow$ Продукты крекинга	-138,74	84,39	0,30
27. Изоалкен $\rightarrow$ Продукты крекинга	-140,03	81,69	0,29
28. Изоалкадиен $\rightarrow$ Продукты крекинга	-137,75	98,31	0,31
29. Арен $\rightarrow$ Продукты коксообразования	-510,66	-88,98	0,56
30. Алкен $\rightarrow$ Продукты коксообразования	-508,64	-86,96	0,56
31. Алкадиен $\rightarrow$ Продукты коксообразования	-509,35	-87,67	0,56

Результаты расчетов показали, что реакции ароматизации являются наиболее термодинамически вероятными ($\Delta G_r \approx -300$ кДж/моль). Протекание реакций изомеризации алканов, образование диенов с куммулированными двойными связями ($\Delta G_r \approx -5$ кДж/моль) маловероятно. Наличие изомерных алкенов в продукте обусловлено протеканием процессов дегидрирования изоалканов, присутствующих в сырье. Все остальные термодинамически вероятные реакции имеют примерно одинаковое значение изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G_r \approx -70$ кДж/моль). К основным побочным реакциям относится крекинг ($\Delta G_r \approx -140$ кДж/моль) и коксообразование ($\Delta G_r \approx -510$ кДж/моль).

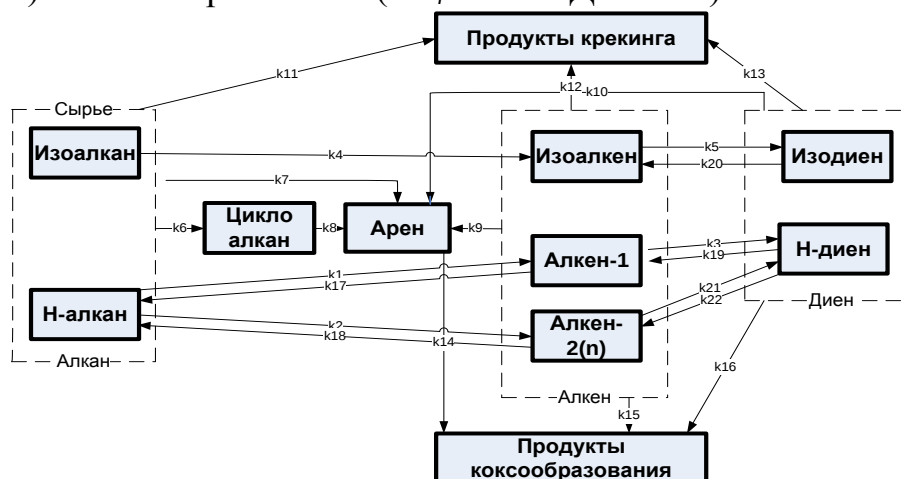


Рисунок 1 – Формализованная схема превращения алканов C₉-C₁₄ в процессе дегидрирования, где k₁-k₂₂-константы скоростей соответствующих реакций

Составление схемы превращений и выбор уровня формализации проведен с учетом существующих представлений о механизме каталитической дегидроциклизации алканов, согласно которым ароматизация н-алканов происходит через образование алкенов, алкадиенов и циклоалканов. Такое направление реакции является основным, как на оксидных, так и на металлических катализаторах. При этом вещества были объединены в группы

псевдокомпонентов по реакционной способности, которая оценивалась по изобарно-изотермическому потенциалу. В обоснованной схеме превращений 11 групп псевдокомпонентов участвуют в 22 типах химических реакций. Подобный уровень формализации схемы превращений позволил, с одной стороны, сократить размерность кинетического описания протекающих реакций и время решения составленных для них уравнений материального и теплового баланса, а, с другой, – сохранить чувствительность модели относительно сырьевых компонентов и продуктов.

Кинетическая модель процесса и кинетические параметры реакций представлены на рис. 2 и в табл. 2 соответственно. Значения констант скоростей реакций были получены решением обратной кинетической задачи при условии выполнения минимума функционала:

$$\Phi(K(x,t)) = \sum_i (C(x,t) - z_i(x,t))^2,$$

где $z_i(x,t)$ – функция распределения состава продукта, наблюдаемая в i эксперименте; $C(x,t)$ – распределение концентраций углеводородов в момент времени t , рассчитанное по уравнениям модели; x – порядковый номер углеводорода; t – время. При этом значения констант скоростей являются эффективными, т.к. учитывают процессы торможения и отличаются от

«истинных» наличием знаменателя ($K_j^{эф} = \frac{K_{0j} \cdot e^{-\frac{E_j}{R \cdot T}}}{1 + B_{H_2} \cdot P_{H_2} + B_i \cdot P_i}$), где E_j – энергия активации, оцененная по формулам Баландина и Сабо; $B_{H_2}, P_{H_2}, B_i, P_i$ – адсорбционные коэффициенты и парциальные давления водорода и i -ого компонента в смеси соответственно).

Таблица 2 – Значения основных кинетических параметров процесса дегидрирования высших алканов C_9 - C_{14} (при 740 К, $p=0,2$ МПа)

Реакция	Кинетический параметр реакции		
	E_a , кДж/моль	k_0	k
н-Алкан $\rightarrow$ Алкен-1+ H_2	110	$7,45 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$	$0,5698 \text{ с}^{-1}$
н-Алкан $\rightarrow$ Алкен-2(н)+ H_2	118	$8,03 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$	$0,5235 \text{ с}^{-1}$
Алкен-1+ $H_2 \rightarrow$ н-Алкан	60	$3,92 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$0,2682 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Алкен-2(н)+ $H_2 \rightarrow$ н-Алкан	85	$5,45 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$0,007 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Алкен-1 $\rightarrow$ н-Алкадиен+ H_2	190	$2,65 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$	$2,1079 \text{ с}^{-1}$
Алкен-2(н) $\rightarrow$ н-Алкадиен+ H_2	190	$2,65 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$	$2,1079 \text{ с}^{-1}$
н-Алкадиен+ $H_2 \rightarrow$ Алкен-1	160	$5,55 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$0,0436 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
н-Алкадиен+ $H_2 \rightarrow$ Алкен-2(н)	160	$4,1843 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$0,0329 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Изоалкан $\rightarrow$ Изоалкен+ H_2	170	$2,1 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$	$0,2178 \text{ с}^{-1}$
Изоалкен $\rightarrow$ Изоалкадиен+ H_2	150	$8,30 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$	$1,7688 \text{ с}^{-1}$
Изоалкадиен+ $H_2 \rightarrow$ Изоалкен	115	$3,28 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$0,0342 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Алкан $\rightarrow$ Циклоалкан+ H_2	200	$5,2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$0,0004 \text{ с}^{-1}$
Алкан $\rightarrow$ Арен+4 H_2	140	$1,1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$	$0,0149 \text{ с}^{-1}$
Алкен $\rightarrow$ Арен+3 H_2	135	$1,4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$	$0,0426 \text{ с}^{-1}$
Алкадиен $\rightarrow$ Арен+2 H_2	135	$2,0 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$	$0,0608 \text{ с}^{-1}$

Циклоалкан → Арен+3H ₂	160	$9,0 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$0,4733 \text{ с}^{-1}$
Алкан → Продукты крекинга	200	$1,0 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$0,0001 \text{ с}^{-1}$
Алкен → Продукты крекинга	200	$1,0 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$0,0001 \text{ с}^{-1}$
Алкадиен → Продукты крекинга	200	$1,0 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$0,0001 \text{ с}^{-1}$
Арен → Продукты коксообразования	220	$5,5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$0,000017 \text{ с}^{-1}$
Алкен → Продукты коксообразования	220	$4,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$0,000006 \text{ с}^{-1}$
Алкадиен → Продукты коксообразования	220	$5,0 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$0,000015 \text{ с}^{-1}$

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{C_nH_{2n+2}(n-алкан)}}{dt} &= -k_1 C_{C_nH_{2n+2}(n-алкан)} + k_{17} C_{C_nH_{2n}(алкен-1)} C_{H_2} - k_2 C_{C_nH_{2n+2}(n-алкан)} + k_{18} C_{C_nH_{2n}(алкен-2(n))} C_{H_2} - k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum алкан)} \\
&\quad - k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum алкан)} - k_{11} C_{C_nH_{2n+2}(\sum алкан)} \\
\frac{dC_{C_nH_{2n}(алкен-1)}}{dt} &= k_1 C_{C_nH_{2n+2}(n-алкан)} - k_{17} C_{C_nH_{2n}(алкен-1)} C_{H_2} - k_3 C_{C_nH_{2n}(n-алкен)} + k_{19} C_{C_nH_{2n-2}(n-алкадиен)} C_{H_2} - k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} \\
&\quad - k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} - k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} \\
\frac{dC_{C_nH_{2n}(алкен-2(n))}}{dt} &= k_2 C_{C_nH_{2n+2}(n-алкан)} - k_{18} C_{C_nH_{2n}(алкен-2(n))} C_{H_2} - k_{21} C_{C_nH_{2n}(алкен-2(n))} + k_{22} C_{C_nH_{2n-2}(n-алкадиен)} C_{H_2} - k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} \\
&\quad - k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} - k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} \\
\frac{dC_{C_nH_{2n-2}(n-алкадиен)}}{dt} &= k_3 C_{C_nH_{2n}(алкен-1)} - k_{19} C_{C_nH_{2n-2}(n-алкадиен)} C_{H_2} + k_{21} C_{C_nH_{2n}(алкен-2(n))} - k_{22} C_{C_nH_{2n-2}(n-алкадиен)} C_{H_2} - k_{13} C_{C_nH_{2n-2}(\sum алкадиен)} \\
&\quad - k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum алкадиен)} - k_{16} C_{C_nH_{2n-2}(\sum алкадиен)} \\
\frac{dC_{C_nH_{2n+2}(изоалкан)}}{dt} &= -k_4 C_{C_nH_{2n+2}(изоалкан)} - k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum алкан)} - k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum алкан)} - k_{11} C_{C_nH_{2n+2}(\sum алкан)} \\
\frac{dC_{C_nH_{2n}(изоалкен)}}{dt} &= k_4 C_{C_nH_{2n+2}(изоалкан)} - k_5 C_{C_nH_{2n}(изоалкен)} + k_{20} C_{C_nH_{2n-2}(изоалкадиен)} C_{H_2} - k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} - k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} - k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} \\
\frac{dC_{C_nH_{2n-2}(изоалкадиен)}}{dt} &= k_5 C_{C_nH_{2n}(изоалкен)} - k_{20} C_{C_nH_{2n-2}(изоалкадиен)} C_{H_2} - k_{13} C_{C_nH_{2n-2}(\sum алкадиен)} - k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum алкадиен)} - k_{16} C_{C_nH_{2n-2}(\sum алкадиен)} \\
\frac{dC_{C_nH_{2n}(циклоалкан)}}{dt} &= k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum алкан)} - k_8 C_{C_nH_{2n}(циклоалкан)} \\
\frac{dC_{C_nH_{2n-6}(арен)}}{dt} &= k_8 C_{C_nH_{2n}(циклоалкан)} + k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum алкан)} + k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} + k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum алкадиен)} - k_{14} C_{C_nH_{2n-6}(арен)} \\
\frac{dC_{ПродуктыКрекинга}}{dt} &= k_{11} C_{C_nH_{2n+2}(\sum алкан)} + k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} + k_{13} C_{C_nH_{2n-2}(\sum алкадиен)} \\
\frac{dC_{ПродуктыКоксообразования}}{dt} &= k_{14} C_{C_nH_{2n-6}(арен)} + k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} + k_{16} C_{C_nH_{2n-2}(\sum алкадиен)} \\
\frac{dC_{H_2}}{dt} &= k_1 C_{C_nH_{2n+2}(n-алкан)} - k_{17} C_{C_nH_{2n}(алкен-1)} C_{H_2} + k_2 C_{C_nH_{2n+2}(n-алкан)} - k_{18} C_{C_nH_{2n}(алкен-2(n))} C_{H_2} + k_3 C_{C_nH_{2n}(алкен-1)} - k_{19} C_{C_nH_{2n-2}(n-алкадиен)} C_{H_2} \\
&\quad + k_{21} C_{C_nH_{2n}(алкен-2(n))} - k_{22} C_{C_nH_{2n-2}(n-алкадиен)} C_{H_2} + k_4 C_{C_nH_{2n+2}(изоалкан)} + k_5 C_{C_nH_{2n}(изоалкен)} - k_{20} C_{C_nH_{2n-2}(изоалкадиен)} C_{H_2} + k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum алкан)} \\
&\quad + 4k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum алкан)} + 3k_8 C_{C_nH_{2n}(циклоалкан)} + 3k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} + 2k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum алкадиен)} + k_{14} C_{C_nH_{2n-6}(арен)} + k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum алкен)} \\
&\quad + k_{16} C_{C_nH_{2n-2}(\sum алкадиен)}
\end{aligned}$$

Начальные условия $t=0$, $C_i=C_{0i}$, где i -соответствующий углеводород (алкан, алкен, алкадиен и т. д.).

Рисунок 2 – Кинетическая модель процесса дегидрирования алканов C₉-C₁₄

Определение области протекания процесса было выполнено путем расчета модуля Тиле и фактора эффективности использования зерна катализатора сферической формы. Результаты расчета показали, что значения модуля Тиле для основных реакций дегидрирования алканов до алкенов и алкенов до диенов меньше 10, а фактора эффективности – более 90 %, что свидетельствует об отсутствии диффузионных осложнений и протекании процесса в кинетической области. Математическая модель реактора представлена системой уравнений материального и теплового баланса по каждому компоненту выбранной формализованной схемы превращений.

$$\left\{ \begin{array}{l} G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^n a_j r_j \\ G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\sum_{j=1}^n (\Delta H_j a_j r_j)}{C_p \cdot \rho} \end{array} \right.$$

Начальные и граничные условия:
 $z=0: C_i=0, T=T_{\text{нач}};$
 $V=0: C_i=C_{i,\text{вх}}, T=T_{\text{вх}}.$

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

Проверка модели на адекватность с использованием экспериментальных данных с установки показала, что она может быть использована для выполнения оптимизационных расчетов, поскольку ее погрешность не превышает 4 % (табл. 3), что сопоставимо с погрешностью метода хроматографического анализа, традиционно используемого для определения концентраций компонентов в продуктовой смеси.

Таблица 3 – Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений концентраций продуктов процесса дегидрирования высших алканов C_9 – C_{14} (при 753 К, $p=0,2$ МПа)

Компонент	Концентрация компонентов, % масс.		Погрешность расчета на модели, %
	Расчет	Эксперимент	
Алкан	86,94	86,93	0,01
Алкен	9,28	9,27	0,11
Алкадиен	0,49	0,5	2,00
Изоалкан	2,71	2,69	0,74
Изоалкен	0,28	0,29	3,45
Изоалкадиен	0,02	0,02	0,00
Арен	0,28	0,29	3,45
Продукты коксообразования	0,88	0,85	3,41
Продукты крекинга	6,17	5,94	3,77
Водород	93,83	94,06	0,25

В третьей главе подробно описан учет факторов нестационарности при разработке кинетической модели процесса. Известно, что нестационарность процесса дегидрирования высших алканов C_9 – C_{14} обусловлена двумя факторами: постепенным закоксовыванием катализатора, приводящим к блокировке активных центров его поверхности, и изменением влажности в реакторе. Результатами

промышленного эксперимента было установлено, что изменение активности катализатора ввиду его закоксовывания может быть учтено путем ведения в систему уравнений дополнительного параметра a , характеризующего степень рабочей поверхности катализатора.

В результате обработки экспериментальных данных с заводской установки с учетом сделанных допущений была предложена обратная зависимость активности катализатора дегидрирования от концентрации кокса на его поверхности, которая и была заложена в модель процесса. С использованием данной модели показано, что характер изменения активности определяется составом катализатора и зависит от типа химической реакции.

Для оценки характера образующегося кокса был проведен дериватографический анализ дезактивированного катализатора, который показал, что образующийся в данном процессе кокс имеет аморфную структуру, о чем свидетельствует пик теплового эффекта при температуре 540 °С (рис. 3). Из литературы известно, что аморфный кокс не имеет определенного состава и характеризуется соотношением количества атомов водорода к углероду, называемым индексом водорода, значение которого колеблется от 0,2 до 2. Поэтому в рамках данного исследования было сделано предположение, что аморфный кокс для данного процесса имеет структуру с соотношением атомов углерода к водороду равным 1:0,5 или $\text{C}\text{H}_{0,5}$ (рис. 4).

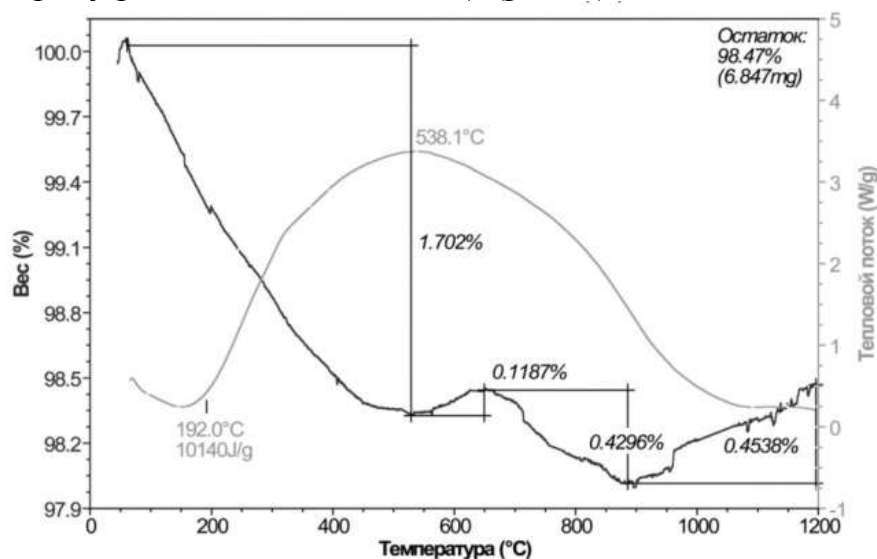


Рисунок 3 – Дериватограмма отработанного платинового катализатора дегидрирования высших алканов $\text{C}_9\text{-C}_{14}$

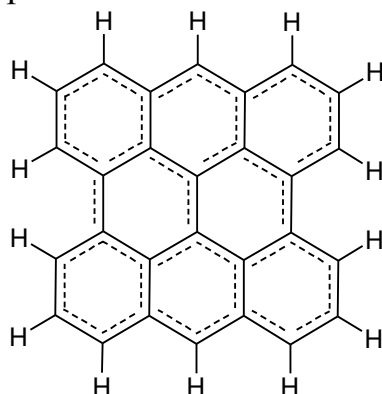


Рисунок 4 – Принятая элементарная коксогенная структура (КГС)

С использованием квантово-химических методов расчета был проведен термодинамический анализ реакции конверсии коксогенной структуры водой по реакции: $C_{28}H_{14} + 28H_2O = 28CO + 35H_2$. Как видно из полученных данных (рис. 5) при увеличении температуры конверсия аморфных коксогенных структур водой повышается, что связано с эндотермичностью данной реакции. Очевидно, что конверсия ограничивается термодинамическим равновесием при определенном давлении и определенной температуре. С приближением конверсии к равновесию скорость реакции уменьшается, и активность катализатора используется не эффективно. Для решения этой проблемы в ходе реакционного цикла было предложено повышать подачу воды, тем самым сдвигая равновесие реакции в прямом направлении. На основе этого положения была предложена методика расчета оптимальной подачи воды в реактор дегидрирования.

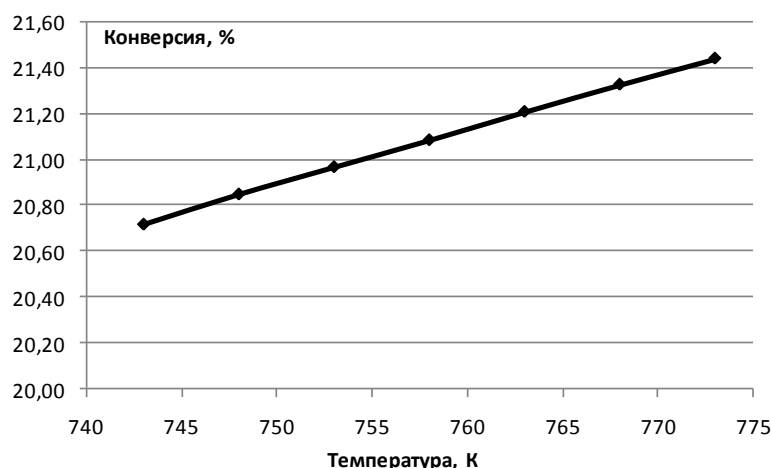


Рисунок 5 – Зависимость конверсии аморфных коксогенных структур водой от температуры процесса

Согласно предложенной выше методике, оптимальное количество подаваемой в реактор воды рассчитывается, исходя из условия сдвига равновесия реакции конверсии промежуточных аморфных коксогенных структур водой при изменении температуры по уравнениям:

$$\begin{cases} \frac{K_{i+1}}{K_i} = \left(\frac{n_{CO(i+1)}^*}{n_{CO(i)}^*} \right)^{63} \cdot \left(\frac{n_{H_2O} - n_{CO(i)}^*}{n_{H_2O(i+1)} - n_{CO(i+1)}^*} \right)^{28} \cdot \left(\frac{n_{H_2O} + 1,25n_{CO(i)}^*}{n_{H_2O(i+1)} + 1,25n_{CO(i+1)}^*} \right)^{35} = 1 \\ K_p = -\frac{(\Delta H_r - T \cdot \Delta S)}{RT} \end{cases},$$

где

K_p – константа равновесия при T , $Па^{21}$

T – температура процесса, $К$

R – универсальная газовая постоянная, $8,31 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$

ΔG – изменение энергии Гиббса реакции при температуре T , $\text{Дж} / \text{моль}$

ΔH_r – изменение энтальпии реакции при температуре T , $\text{Дж} / \text{моль}$

ΔS – изменение энтропии реакции при температуре T , $\text{Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$

K_{i+1} – константа равновесия при T_{i+1} , $Па^{21}$

K_i – константа равновесия при T_i , $Па^{21}$

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

n_{iH_2O} – начальное количество H_2O при T_i , моль

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

$n_{CO(i)}^*$ – равновесное количество CO при T_i , моль

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

$(n_{iH_2O} - n_{CO(i)}^*)$ – равновесное количество H_2O при T_i , моль

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

$(n_{iH_2O} + 1,25n_{CO(i)}^*)$ – равновесное количество H_2 при T_i , моль

С использованием разработанной методики были проведены расчеты и выданы рекомендации по подаче воды в реактор дегидрирования в зависимости от температуры процесса. При этом оптимальное количество воды в начальный период эксплуатации катализатора должно составлять 4 л/час при температуре процесса 467 °С, при увеличении температуры на 5 °С по сравнению с первоначальной, количество воды необходимо повышать до 4,6 л/час, при подъеме температуры на 10 °С, количество подаваемой воды должно составлять 6,4 л/час, при подъеме температуры в реакторе на 15 °С по сравнению с первоначальной количество подаваемой воды должно составлять 7,8 л/час и к концу рабочего цикла оптимальное количество подаваемой воды должно составлять 9 л/час при температуре процесса 486 °С. Необходимо также отметить, что оптимальный режим подачи воды зависит от типа загруженного катализатора и углеводородного состава перерабатываемого сырья, так как от этого зависит количество кокса, образующегося на поверхности катализатора (рис. 6). Состав сырья, для которого проведен расчет, представлен в табл. 4.

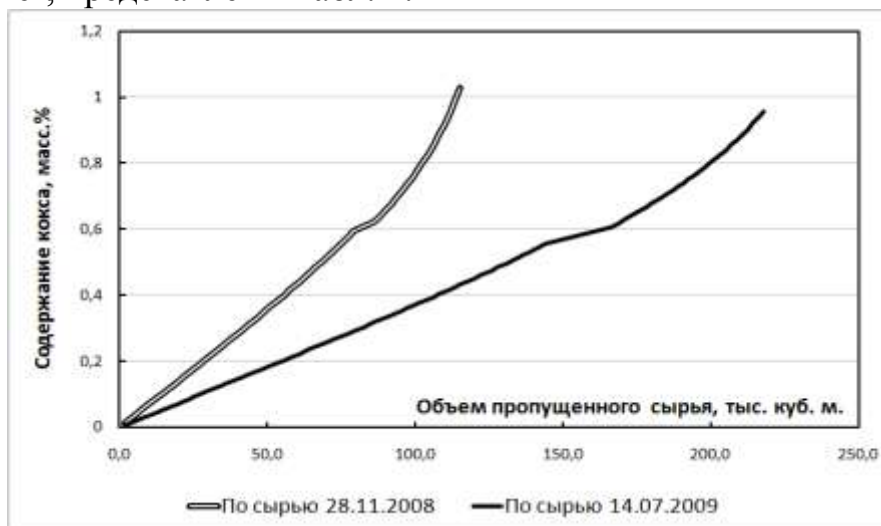


Рисунок 6 – Динамика коксонакопления при разных составах сырья

Таблица 4 – Составы сырья дегидрирования, использованные для расчета динамики коксонакопления, % масс.

	28.11.2008	14.07.2009
C_9	0,0	0,0
C_{10}	14,62	15,92
C_{11}	31,88	28,09
C_{12}	26,71	27,58

C_{13}	21,12	24,56
C_{14}	0,63	0,34
Циркулирующий линейный алкилбензол	0,23	0,1
Остаток	3,35	2,14

Таким образом, математическая модель процесса дегидрирования высших алканов разработана с учетом факторов нестационарности, обусловленных закоксовыванием катализатора и изменением влажности в реакторе дегидрирования.

Четвертая глава посвящена решению проблемы повышения ресурсоэффективности промышленного процесса дегидрирования высших алканов C_9 - C_{14} путем прогнозирования работы промышленного реактора с использованием разработанной нестационарной кинетической модели.

Расчеты на модели показали, что при подаче воды увеличивающимися порциями концентрация целевого продукта (олефина) не только не уменьшается к концу рабочего цикла, а остается на уровне, соответствующем работе установки в начальный период эксплуатации (рис. 7, табл. 5), что свидетельствует о сохранении катализатором высокой активности в отношении целевой реакции дегидрирования. Концентрация побочного продукта (диолефина) к концу рабочего цикла увеличивается (рис. 8), что свидетельствует о снижении селективности катализатора к концу рабочего цикла при различных режимах обводнения катализатора.

Прогнозный расчет динамики коксонакопления (рис. 9) показывает, что при фиксированной подаче воды, равной 4 л/час, остаточная концентрация кокса составит 1,7 % масс. при условии, что рабочий цикл катализатора закончится при температуре 486 °С. Тогда как при подаче воды увеличивающимися порциями, согласно выданным рекомендациям, концентрация кокса к концу рабочего цикла будет 1,5 % масс., что в пересчете на массу катализатора составит на 5 кг кокса меньше. Более низкое содержание кокса при подаче воды увеличивающимися порциями позволяет поддерживать оптимальную активность катализатора более длительное время, что обеспечивает в конечном итоге большую выработку алкенов.



Рис. 7 – Концентрация олефинов при различных режимах подачи воды: постоянными и увеличивающимися порциями



Рис. 8 – Концентрация диолефинов при различных режимах подачи воды:
постоянными и увеличивающимися порциями

Таблица 5 – Сравнение экспериментальной и расчетной концентрации алкенов в продукте при постоянной и увеличивающейся подаче воды в реактор, % масс.

Дата	Постоянная подача воды, (расч.)	Увеличивающаяся подача воды, (эксп.)	Увеличивающаяся подача воды, (расч.)	Погрешность, %
06.07.2010	9,20	9,54	9,41	1,38
19.07.2010	8,81	9,06	9,07	0,10
31.07.2010	8,94	9,36	9,24	1,28
06.08.2010	8,86	9,41	9,16	2,68
19.08.2010	8,79	9,31	9,12	2,02
31.08.2010	8,54	9,41	8,92	5,23
06.09.2010	8,53	9,28	8,90	4,12
19.09.2010	8,73	9,31	9,19	1,27
30.09.2010	8,54	9,18	9,01	1,83
06.10.2010	8,56	9,44	9,04	4,22
19.10.2010	8,40	9,37	8,93	4,73
31.10.2010	8,33	9,18	8,94	2,59
06.11.2010	8,48	9,02	9,09	0,75
19.11.2010	8,43	9,20	9,12	0,91
29.11.2010	8,51	9,41	9,41	0,00

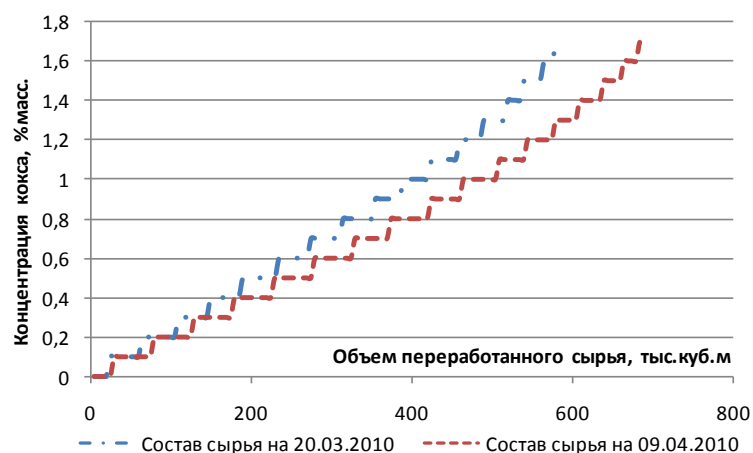


Рис. 9 – Прогнозный расчет динамики коксонакопления при фиксированной и увеличивающейся подаче воды для текущего рабочего цикла с 20.03.2010 по 10.03.2011

Прогнозный расчет длительности рабочего цикла катализатора дегидрирования показал, что при подаче воды увеличивающимися порциями срок службы катализатора увеличивается в среднем на 15-20 % (рис. 10, 11). Данный расчет основывается на том, что для поддержания требуемого содержания алкенов в продуктах реакции необходимо обеспечивать темп подъема температуры указанным на рис. 10 способом, причем при повышении температуры до значений выше 486 °С цикл завершается, поскольку дальнейшее увеличение температуры является нецелесообразным ввиду экспоненциального ускорения реакции коксообразования по сравнению с целевой реакцией. Прогнозный расчет на математической модели показал, что в зависимости от режимов подачи воды в реактор и состава перерабатываемого сырья (табл. 6) длительность рабочего цикла катализатора может увеличиться до **319** и **350** дней по сравнению с подачей воды постоянными порциями (**257** и **308** дней соответственно) при средней концентрации олефинов в продуктовой смеси 9,28 % масс. (рис. 10, 11).

Таблица 6 – Составы сырья дегидрирования, использованные для прогнозного расчета работы реактора, % масс.

	20.03.2010	09.04.2010
C ₉	0,01	0,01
C ₁₀	13,55	15,86
C ₁₁	27,43	28,59
C ₁₂	30,7	29,53
C ₁₃	25,04	21,9
C ₁₄	0,42	0,35
Циркулирующий линейный алкилбензол	0,14	0,12
Остаток	2,71	3,64

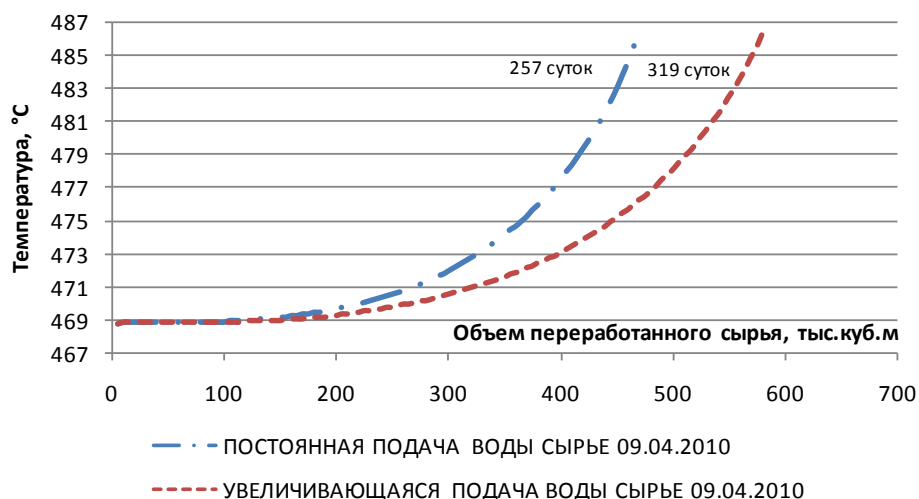


Рис. 10 – Темпы подъема температуры в реакторе дегидрирования при постоянной и увеличивающейся подаче воды при работе на сырье 09.04.2010

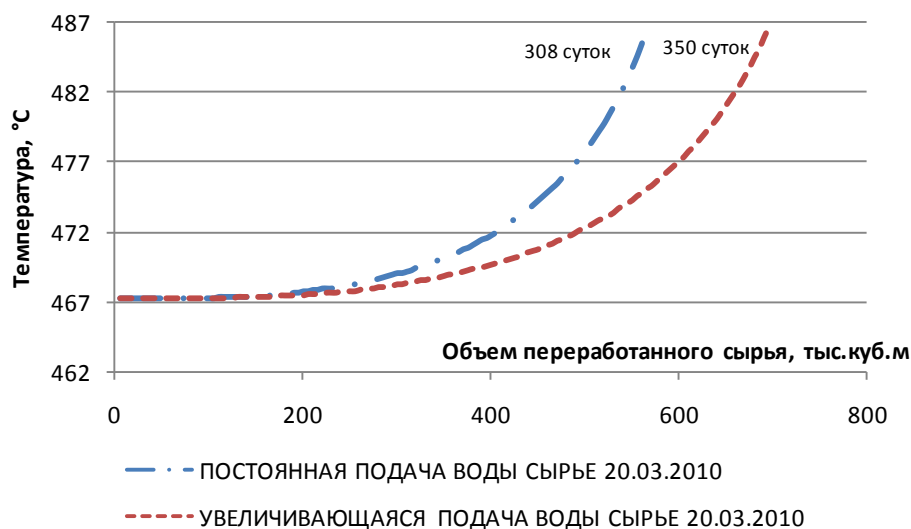


Рис. 11 – Темпы подъема температуры в реакторе дегидрирования при постоянной и увеличивающейся подаче воды при работе на сырье 20.03.2011

Выработанные рекомендации по оптимальной подаче воды в реактор были переданы на завод ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», эксплуатирующий установку дегидрирования высших алканов, и апробированы на действующем промышленном объекте.

Сравнительный анализ основных показателей работы реальной промышленной установки дегидрирования при различных режимах подачи воды показал (табл. 7), что при подаче воды увеличивающимися порциями длительность рабочего цикла возросла на 40 дней, а средний темп подъема температуры был на 2 °C ниже по сравнению с подачей воды постоянными количествами (рис. 12). При этом повысилась среднесуточная выработка линейного алкилбензола (ЛАБ), получаемого алкилированием бензола н-алкенами со стадии дегидрирования, с 177,45 до 178,40 тонн, что в пересчете на весь цикл позволило получить на 7402 тонны больше этого продукта.

Таблица 7 – Сравнение основных показателей работы промышленной установки дегидрирования при различных режимах подачи воды в реактор

Показатель	Рабочий цикл окт.2008–июль 2009 (постоянная подача воды)	Рабочий цикл март 2010–март 2011 (увеличивающаяся подача воды)
Длительность цикла, дней	280	320
Среднесуточная выработка линейного алкилбензола, тонн	177,45	178,40
Общая выработка линейного алкилбензола за цикл, тонн	49686	57088
Средняя концентрация олефинов, % масс.	9,418	9,365
Средняя концентрация диолефинов, % масс.	0,618	0,598

Более плавный темп подъема температуры в реакторе дегидрирования свидетельствует об ослаблении процесса дезактивации активных центров катализатора коксом и подтверждает сделанное предположение о функции

подаваемой воды, как реагента в реакции конверсии промежуточных коксогенных структур. Следствием внедренных рекомендаций явилось увеличение длительности рабочего цикла катализатора на 15 %.

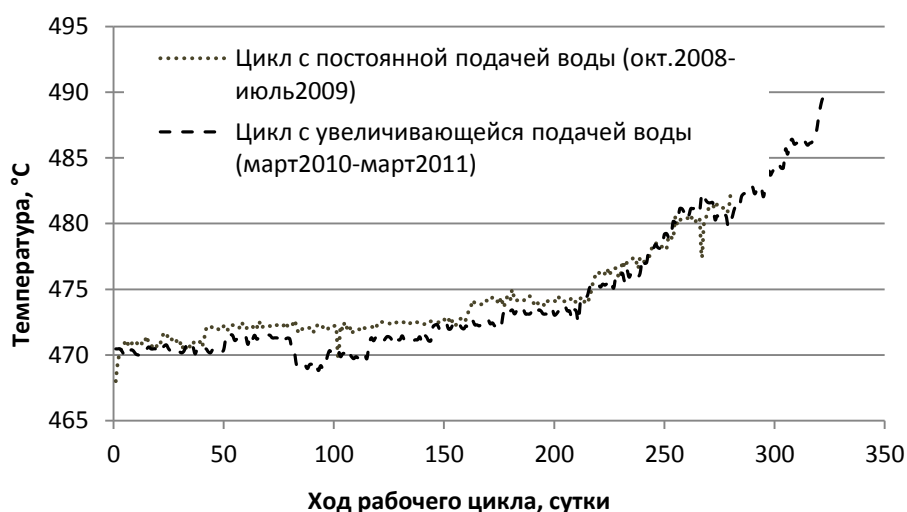


Рис. 12 – Темп подъема температуры в реальном промышленном реакторе при работе катализатора при различных режимах подачи воды

Выработанные на разработанной нестационарной математической модели процесса дегидрирования высших углеводородов рекомендации позволили повысить ресурсоэффективность данного процесса за счет эксплуатации технологической установки в оптимальном режиме.

Выводы

1. Новый подход к повышению эффективности и прогнозированию промышленных каталитических процессов основан на построении нестационарной кинетической модели реактора путем сочетания промышленного, вычислительного и квантово-химического эксперимента.
2. Предложенный уровень детализации схемы превращений углеводородов в реакторе позволяет учесть вклад углеводородов различного строения в дезактивацию катализатора в результате отложения коксогенных структур и обеспечивает универсальность и адекватность кинетического описания протекающих реакций в широком интервале изменения технологических условий и углеводородного состава перерабатываемого сырья.
3. Численная оценка реакционной способности углеводородов в процессе дегидрирования высших парафинов обеспечивается сочетанием натурального и вычислительного эксперимента с привлечением квантово-химических методов расчета.
4. Разработанная нестационарная кинетическая модель реактора дегидрирования высших парафинов учитывает дезактивацию катализатора коксогенными структурами в условиях изменяющейся влажности системы и углеводородного состава перерабатываемого сырья.
5. Проведенные экспериментальные исследования образцов дезактивированных катализаторов дегидрирования высших парафинов подтвердили предположение об аморфности образующихся коксогенных структур и кинетические закономерности протекания химических превращений в реакторе дегидрирования.

6. Предложенная методика расчета оптимальной подачи воды в реактор, основанная на необходимости поддержания равновесия реакции образования и конверсии, промежуточных коксогенных структур водой позволяет повысить ресурсоэффективность процесса в целом.
7. При начальной температуре процесса равной 467 °С количество подаваемой воды должно составлять 4 л/час, тогда как в конце рабочего цикла при температуре 486 °С количество подаваемой воды необходимо увеличивать до 9 л/час. Выработанные рекомендации апробированы на реальной промышленной установке.
8. Прогнозными расчетами на математической модели показано и экспериментально подтверждено, что при подаче воды увеличивающимися порциями возрастает срок службы катализатора в среднем на 15 %, а темп подъема температуры на 2 °С ниже, что указывает на ослабление процессов дезактивации за счет более полной конверсии аморфных коксогенных структур.
9. Разработанная и сертифицированная программа расчета технологических показателей промышленного процесса дегидрирования высших алканов C₉-C₁₄ нашла свое применение при расчете оптимальных режимов работы промышленной установки и в учебном процессе.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Романовский Р.В., Францина Е.В., Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Единый критерий эффективности Pt-катализаторов дегидрирования высших n-парафинов // Катализ в промышленности, 2010. – № 4. – С. 55-61
2. Ivashkina E.N., Youriev E.M., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V., Frantsina E.V., Romanovskii R.V. Development of an Intelligent System for Controlling Paraffin Dehydrogenation Catalyst Operation in Production of Linear Alkyl Benzenes // Catalysis in Industry, 2010. – V. 2 – № 2. – P. 137-144
3. Frantsina E.V., Afanasjeva J.I., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Kravtsov A.V., Zuev V.A., Kozlov I.A., Milishnikov A.V. Simulator development of industrial process of normal alkanes C₉-C₁₄ dehydrogenation using methods of quantum chemistry // Petroleum & Coal, 2010. – V. 52 – № 2. – P. 129-138
4. Долганов И.М., Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Моделирование промышленных нефтехимических процессов с использованием объектно-ориентированного языка Delphi // Известия Томского политехнического университета, 2010. – Т. 317. – № 5. – С.53-57
5. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н. Термодинамический анализ процесса дегидрирования высших парафинов C₉-C₁₄ нормального строения // Известия Томского политехнического университета, 2010. – Т. 318. – № 3. – С.80-86
6. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Формализация схемы превращений углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов C₉-C₁₄ на поверхности платиновых катализаторов // Известия Томского политехнического университета, 2009. –

Т. 314. – № 3. – С. 85-89

7. Францина Е.В., Долганов И.М., Афанасьева Ю.И., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Разработка алгоритма для оценки кинетических параметров процесса дегидрирования парафинов C_9-C_{14} и его программная реализация // Известия Томского политехнического университета, 2009. – Т. 315 – № 5. – С. 74-78
8. 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, 2009. – № 10. – С. 24-31
9. Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Киргина М.В., Романовский Р.В., Францина Е.В. Математическое моделирование процесса получения линейных алкилбензолов с учетом рециркуляции сырья // Мир нефтепродуктов, 2011. – № 4. – С. 19-23
10. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Зуев В.А., Пихтовников С.А., Козлов И.А., Милишников А.В., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М. Определение длительности рабочих циклов процесса дегидрирования высших парафинов с использованием компьютерной моделирующей системы // Нефтепереработка и нефтехимия, 2011. – № 5. – С. 22-27

Другие публикации:

11. Frantsina E.V., Afanasjeva Y.I., Maksimova E.S., Romanovskiy R.V., Ivanchina E.D. Simulation of heavy paraffins dehydrogenation reactor // XIX International Conference on Chemical Reactors Chemreactor-19 – Vienna, Austria, 5-9 September 2010. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2010. – С. 360-361
12. Romanovskiy R.V., Youriev E.M., Frantsina E.V., Dolganov I.M., Kravtsov A.V. Chemical composition of catalysts and kinetics of higher paraffins dehydrogenation // XIX International Conference on Chemical Reactors Chemreactor-19 – Vienna, Austria, 5-9 September 2010. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2010. – С. 544-545
13. Frantsina E.V., Afanasjeva J.I., Ivanchina E.D. Development of computer modeling system for Alkanes C_9-C_{14} dehydrogenation process on the base of thermodynamic and kinetic analysis // Proceedings of the 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry – Belgrade, Serbia, 21-24 September 2010. – Belgrade: Jovan: Printing and Publishing Company, 2010. – С. 40-42
14. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И. Контроль и управление качеством процесса дегидрирования высших парафинов // Современные техника и технологии: Сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в 3-х томах – Томск, ТПУ, 12-16 апреля 2010. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – С. 138-139
15. Афанасьева Ю.И., Францина Е.В., Долганов И.М., Иванчина Э.Д. Процесс дегидрирования высших парафинов как способ получения продуктов нефтехимии // 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. 234-236
16. Frantsina E.V., Afanasjeva Y.I., Ivashkina E.N. Higher hydrocarbons C_9 - C_{14} dehydrogenation process modeling on surface of platinum accelerators // The 3rd International School-Conference on Catalysis for Young Scientist Catalyst Design: Abstracts of the conference. – Yekaterinburg region, July 13-18 2009. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2009. – P. 68-69
 17. Францина Е.В., Долганов И.М. Создание единой компьютерной моделирующей системы процесса получения линейных алкилбензолов с рециркуляцией парафинов // 9-ый Петербургский международный Форум ТЭК: Материалы Форума. – Санкт-Петербург: ВО РЕСТЭК, 2009. – С. 83-90
 18. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Ивашкина Е.Н., Кравцов А.В. Прогнозный расчет основных показателей работы катализаторов в технологии дегидрирования высших парафинов методом математического моделирования // Нефтепереработка–2009: Материалы международной научно-практической конференции. – Уфа, 27 мая 2009. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2009. – С. 287-289
 19. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Моделирование процесса дегидрирования высших алканов на поверхности платиновых катализаторов // ММТТ-22 – Математические методы в технике и технологиях: Труды XXII международной научной конференции: в 10 т. – Псков, 25-30 мая 2009. – Псков: Изд-во Псков.гос. политехн. ин-та, 2009. – С. 31-33
 20. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Ивашкина Е.Н., Кравцов А.В. Исследование процессов дегидрирования для переработки углеводородного сырья в продукты нефтехимии // Химия нефти и газа: Материалы VII международной конференции. – Томск, 21-26 сентября 2009. – Томск: Изд-во Инс-та оптики атмосферы СО РАН, 2009. – С. 570-574
 21. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И. Разработка кинетической модели процесса дегидрирования высших парафинов C_9 - C_{14} // Научному прогрессу-творчество молодых: Сборник материалов международной научной конференции по естественным и техническим дисциплинам. – Йошкар-Ола, 17-18 апреля 2009. – Йошкар-Ола: Изд-во Марийский гос. техн. ун-т, 2009. – С. 136-137
 22. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И. Тестирование катализаторов дегидрирования углеводородов с использованием компьютерной моделирующей системы // Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса: материалы Всероссийской научной школы для молодежи – Казань, 19-21 сентября 2010. – Казань: КазГТУ, 2010. – С. 99