

На правах рукописи

Кошкин Станислав Александрович



**АНАЛИЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2018

Работа выполнена на кафедре химической технологии топлива
и химической кибернетики Института природных ресурсов
Национального исследовательского Томского политехнического университета

Научный руководитель: Доктор технических наук, доцент
Ивашкина Елена Николаевна,
профессор отделения химической инженерии
Инженерной школы природных ресурсов
Национального исследовательского Томского
политехнического университета

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор
Писаренко Юрий Андрианович,
профессор кафедры химии и технологии
основного органического синтеза
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский
технологический университет»

Кандидат технических наук
Перерва Олег Валентинович,
старший научный сотрудник
научно-исследовательской лаборатории № 6
промышленного производства
кремнийорганических мономеров
Государственного научно-исследовательского
института химии и технологии
элементоорганических соединений

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
**Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук**

Защита состоится « 16 » ноября 2018 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета Д 212.204.02 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская
пл., д. 9), аудитория 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте университета <http://diss.muctr.ru/author/232/>.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.02



Староверов. Д.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Этилбензол является базовым продуктом основного органического синтеза. Установки по всему миру обладают общей мощностью по выпуску этилбензола более 37 млн. тонн. Неравномерность загрузки установок этилбензола в зависимости от характера рыночного спроса дальнейших переделов, а также присущая технологиям основного органического синтеза тенденция к уменьшению расходной нормы сырья, требует применения различных подходов к улучшению технико-экономических показателей действующих производств. Эффективным инструментом для решения оптимизационных задач является метод математического моделирования.

Алкилирование бензола этиленом на гетерогенном цеолитсодержащем катализаторе и трансалкилирование побочных продуктов (полиэтилбензолов) являются достаточно изученными процессами. Вместе с тем, не предложено модели, которая учитывала бы полный спектр образования побочных продуктов, в том числе неароматической природы, и была бы пригодна для прогнозирования работы системы промышленных реакторов алкилирования и трансалкилирования.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука. Организация научных исследований» (2014–2015 гг.), № 1.1348.2014 по теме: «Создание и применение моделирующих систем для оптимизации нефтехимических процессов, использующих токсичные и коррозионно-активные катализаторы».

Цель работы заключалась в повышении выхода этилбензола без увеличения удельного энергопотребления путем оптимизации режимов работы реакторов алкилирования и трансалкилирования, использующих гетерогенные цеолитсодержащие катализаторы, с применением математической модели.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Исследовать промышленные процессы алкилирования бензола этиленом.
2. Разработать математические модели реакторов алкилирования и трансалкилирования.
3. Разработать компьютерные модели технологической схемы установки получения этилбензола в программном пакете Aspen HYSYS.

4. Разработать технические решения по оптимизации работы системы реакторов алкилирования и трансалкилирования.

Научная новизна работы.

1. Впервые сформированы схемы механизмов процессов алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования, учитывающие 11 и 10 реакций соответственно. Формализованные схемы превращений учитывают как целевые реакции (алкилирование, трансалкилирование), так и побочные (образование алканов и циклоалканов, побочных алкилароматических соединений), протекающие в промышленных условиях.

2. Установлено, что с увеличением мольного соотношения бензола к этилену (с 2,8 до 3,2) в процессе алкилирования повышается выход этилбензола (с 93,5 % до 96,3 %) за счет увеличения скорости прямой реакции в равновесном процессе. Установлено, что оптимальной температурой сырьевой смеси на входе в реактор трансалкилирования является температура 215-220°C. Повышение температуры процесса трансалкилирования с 195 до 220°C позволяет увеличить выход этилбензола на 6,9 % с 27,9 % до 34,8 % без существенного увеличения энергопотребления. Таким образом, впервые доказана принципиальная возможность повышения выхода этилбензола без увеличения энергопотребления на основе оптимизации режимов работы системы промышленных реакторов алкилирования и трансалкилирования.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых научных знаний о термодинамических и кинетических закономерностях протекания процессов алкилирования и трансалкилирования на гетерогенных цеолитсодержащих катализаторах в промышленных реакторах.

Практическая значимость работы

1. Разработаны математические модели процессов алкилирования и трансалкилирования (свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ №№ 2017611005 и 2017611061) на гетерогенных цеолитсодержащих катализаторах, позволяющие адекватно прогнозировать показатели работы системы реакторов промышленной установки действующего производства этилбензола.

Разработанные математические модели опробованы на АО «СИБУР-ХИМПРОМ» в целях мониторинга и прогнозирования показателей работы промышленных реакторов алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования полиэтилбензолов.

2. Разработаны практические рекомендации по оптимизации режимов работы реакторов алкилирования и трансалкилирования, обеспечивающие увеличение производительности установки по этилбензолу до 7,7 тыс. т в год (300 млн. рублей в год). При повышении выхода этилбензола с 93,5 % до 96 % за счет увеличения мольного соотношения в процессе алкилирования не происходит увеличение потребления энергоресурсов на стадии разделения продуктов синтеза, оказывающее значительное влияние на себестоимость этилбензола. Таким образом, повышение мольного соотношения экономически обосновано.

3. Разработанные модели процессов алкилирования и трансалкилирования используется в образовательном процессе при проведении лабораторных работ и практических занятий на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01, 18.04.01 Химическая технология, 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.

Методология работы

Исследования основывались на концепциях системного анализа. В ходе исследований химико-технологической системы процесс производства этилбензола декомпозировался. Определены связи между уровнями: режимы работы установки, параметры работы реакторов, протекающие химические превращения.

Положения, выносимые на защиту

1. Кинетика процессов алкилирования и трансалкилирования на цеолитсодержащих катализаторах в промышленных условиях.
2. Разработанная для прогнозирования и оптимизации математическая модель системы химических реакторов алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования полиэтилбензолов на цеолитсодержащих катализаторах.
3. Закономерности изменения выхода этилбензола от технологических условий проведения процессов алкилирования и трансалкилирования.
4. Способы повышения выхода этилбензола без увеличения удельного энергопотребления, основанные на оптимизации режимов работы реакторов алкилирования и трансалкилирования, использующих гетерогенные цеолитсодержащие катализаторы.

Личный вклад состоит в определении термодинамических и кинетических параметров реакций процессов алкилирования и трансалкилирования на гетерогенных цеолитсодержащих катализаторах; разработке формализованных схем превращений веществ в процессах алкилирования и трансалкилирования; разработке математических моделей системы промышленных реакторов алкилирования, трансалкилирования и установки производства этилбензола; проведении оптимизационных исследований.

Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Кошкиным С.А. или при его непосредственном участии.

Апробация работы

Результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах: «Наукоемкие химические технологии-2015» (г. Москва, 2015 г.); «Актуальные проблемы науки и техники - 2015» (г. Уфа, 2015 г.); CHEMREACTOR-22 (г. Лондон, 2016 г.); ICCP-2016 (г. Рим, 2016 г.); «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2016 г.); «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (г. Омск, 2016 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в научных изданиях, рецензируемых в базе данных Web of Science, и 6 публикаций в материалах международных конференций. Получено 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 180 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 21 таблицу, 11 приложений, библиография включает 116 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, практическая значимость, сформулирована научная новизна полученных результатов исследования, отражены цель и задачи работы.

В первой главе проведен обзор современных способов и технологий производства этилбензола алкилированием бензола этиленом. Подробно рассмотрены коммерческие технологии гетерогенно-каталитического алкилирования бензола этиленом. Проведен обзор типов катализаторов на основе цеолитов, а также описанных моделей процессов алкилирования и трансалкилирования. На основе проведенного анализа современной литературы сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приведено описание объекта исследования – аппаратного оформления установки гетерогенно-каталитического получения этилбензола алкилированием бензола этиленом, выполнен анализ данных работы реакторов алкилирования и трансалкилирования, полученных в заводских условиях в АО «СИБУР-ХИМПРОМ», и данных контрольных образцов сырья и продуктов процесса, приведено описание методов и методологии исследования.

Мощность установки получения этилбензола составляет 220 тыс. тонн/год. Технологический процесс работает по непрерывной схеме и включает реакционное отделение и отделение разделения продуктов реакции. В технологической схеме работают два реактора: алкилирования и трансалкилирования.

Реактор алкилирования – вертикальный аппарат, содержащий 6 слоев катализатора высотой 2,0-2,5 м. По высоте аппарата организована дробная подача этилена, а также промежуточное охлаждение реакционной массы. Температура в реакторе алкилирования составляет от 200-260 °С, давление 3700 кПа. Мольное соотношение бензола к этилену варьируется в диапазоне 2,3÷4,2.

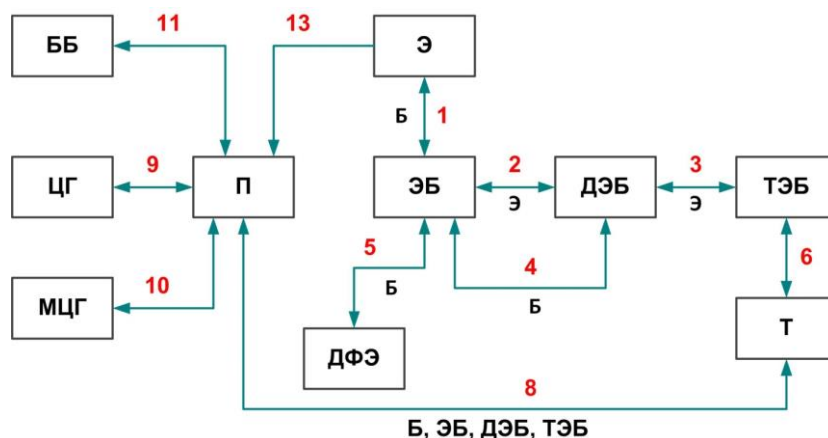
Реактор трансалкилирования – вертикальный аппарат, содержащий 1 слой катализатора высотой 6,5 м. Температура в реакторе трансалкилирования зависит от температуры подаваемой сырьевой смеси, почти не изменяется в результате превращений и составляет 195-220 °С, давление 3300 кПа. Мольное соотношение бензола к диэтилбензолу поддерживается в диапазоне 3÷5.

Анализ данных работы реакторов алкилирования и трансалкилирования проводился за период с 01.10.2013 г. по 20.03.2015 года.

Было установлено, что активность цеолитсодержащих катализаторов за рассмотренный период существенно не изменилась, поэтому при разработке моделей реакторов факторы нестационарности процессов, вызванные дезактивацией катализаторов, не учитывались.

В результате анализа данных работы реактора трансалкилирования установлено, что наибольшее влияние на конверсию и выход этилбензола оказывает температура подаваемого сырья, определяющая температуру процесса трансалкилирования. С ростом температуры в интервале 195-210 °С конверсия и выход увеличиваются.

В третьей главе поэтапно описан процесс разработки математической модели реактора алкилирования бензола этиленом с получением этилбензола. На первом этапе проведена группировка веществ и разработана формализованная схема превращений (рисунок 1).

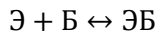


Формализованная схема включает 11 превращений: 1-алкилирование бензола этиленом; 2-алкилирование ЭБ этиленом; 3-алкилирование ДЭБ этиленом; 4-трансалкилирование ДЭБ с бензолом; 5-образование ДФЭ; 6-алкилирование ТЭБ этиленом; 8-алкилирование алкенами ароматических компонентов; 9,10-циклизация алкенов; 11-алкилирование бензола бутиленом; 13-олигомеризация этилена.

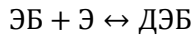
Рис. 1. Формализованная схема превращений (алкилирование)

Выделены группы веществ: фракция легких углеводородов (П), фракция циклоалканов C_6 (ЦГ), фракция циклоалканов C_7 (МЦГ), фракция тяжелых продуктов (Т). Также выделены отдельные вещества или их изомерные смеси: этилбензол (ЭБ), бензол (Б), диэтилбензолы (ДЭБ) включающие *o,m,n*-ДЭБ изомеры, триэтилбензол (ТЭБ), бутилбензол (ББ), 1,2(1)-дифенилэтаны (ДФЭ).

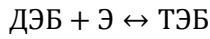
В условиях ограниченности данных об изменении концентрации по высоте реактора в работе использован принцип псевдогомогенности для упрощения модели.



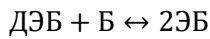
$$1) r_1 = k_1 C(\text{Э})C(\text{Б}) - k_{-1} C(\text{ЭБ})$$



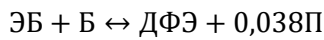
$$2) r_2 = k_2 C(\text{ЭБ})C(\text{Э}) - k_{-2} C(\text{ДЭБ})$$



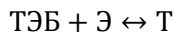
$$3) r_3 = k_3 C(\text{ДЭБ})C(\text{Э}) - k_{-3} C(\text{ТЭБ})$$



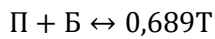
$$4) r_4 = k_4 C(\text{ДЭБ})C(\text{Б}) - k_{-4} C(\text{ДЭББ})^2$$



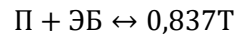
$$5) r_5 = k_5 C(\text{ЭБ})C(\text{Б}) - k_{-5} C(\text{ДФЭ})C(\text{П})$$



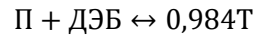
$$6) r_6 = k_6 C(\text{ТЭБ})C(\text{Э}) - k_{-6} C(\text{Т})$$



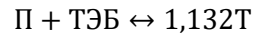
$$7) r_{8a} = k_{8a} C(\text{П})C(\text{Б}) - k_{-8a} C(\text{Т})$$



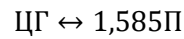
$$8) r_{8б} = k_{8б} C(\text{П})C(\text{ЭБ}) - k_{-8б} C(\text{Т})$$



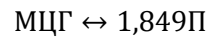
$$9) r_{8в} = k_{8в} C(\text{П})C(\text{ДЭБ}) - k_{-8в} C(\text{Т})$$



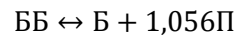
$$10) r_{8г} = k_{8г} C(\text{П})C(\text{ТЭБ}) - k_{-8г} C(\text{Т})$$



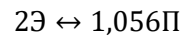
$$11) r_9 = k_9 C(\text{ЦГ}) - k_{-9} C(\text{П})$$



$$12) r_{10} = k_{10} C(\text{МЦГ}) - k_{-10} C(\text{П})$$



$$13) r_{11} = k_{11} C(\text{ББ}) - k_{-11} C(\text{Б})C(\text{П})$$



$$14) r_{13} = k_{13} C(\text{Э})^2$$

где, r – скорость отдельного превращения кмоль/м³·ч, $C(i)$ – концентрация вещества кмоль/м³.

В качестве гидродинамической модели реактора алкилирования выбрана модель идеального вытеснения. Скорость образования и расходования отдельных компонентов формализованной схемы превращений выражается комбинацией скоростей отдельных реакций:

$$1) r(\text{Э}) = -r_1 - r_2 - r_3 - r_6 - 2 \cdot r_{13}$$

$$2) r(\text{Б}) = -r_1 - r_4 - r_5 - r_{8a} + r_{11}$$

$$3) r(\text{ЭБ}) = r_1 - r_2 + 2 \cdot r_4 - r_5 - r_{8б}$$

$$4) r(\text{ДЭБ}) = r_2 - r_3 - r_4 - r_{8в}$$

$$5) r(\text{ТЭБ}) = r_3 - r_6 - r_{8г}$$

$$6) r(\text{ДФЭ}) = r_5$$

$$7) r(\text{ББ}) = -r_{11}$$

$$8) r(\text{ЦГ}) = -r_9$$

$$9) r(\text{МЦГ}) = -r_{10}$$

$$10) r(\text{П}) = 0,038r_5 - r_{8a} - r_{8б} - r_{8в} - r_{8г}$$

$$+ 1,585r_9 + 1,849r_{10}$$

$$+ 1,056r_{11} + 1,056r_{13}$$

$$11) r(\text{Т}) = r_6 + 0,689r_{8a} + 0,837r_{8б}$$

$$+ 0,984r_{8в} + 1,132r_{8г}$$

Для решения обратной кинетической задачи была составлена модель, описывающая массообменные и теплообменные процессы, протекающие в реакторе алкилирования. Расчетным путем показано, что этилен в системе находится в растворенном состоянии и реакционная масса однофазная, что позволило не учитывать равновесие газ-жидкость. Определение параметров кинетических уравнений (пред-

экспоненциального множителя и энергии активации) произведено с использованием метода наименьших квадратов. Определённые значения кинетических параметров приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры кинетической модели процесса алкилирования

Реакция	Прямая		Обратная	
	A	E, Дж/моль	A	E, Дж/моль
1	$3 \cdot 10^8$	70266	336	86679
2	$3 \cdot 10^8$	77544	5989	59224
3	$3 \cdot 10^8$	98352	226196	39265
4	1612930	74387	56517	56517
5	3006	83250	96055	13773
6	2781	96806	28	76967
8a	1892	36133	69581	30858
8б	8698	58055	91849	18980
8в	8698	58055	91849	18980
8г	8698	58055	91849	18980
9	292494	46042	16328	92411
10	92051	40116	1,52	57382
11	199433	10383	35619	68174
13	57077	91662	-	-

где A и E предэкспоненциальный множитель и энергия активации соответственно

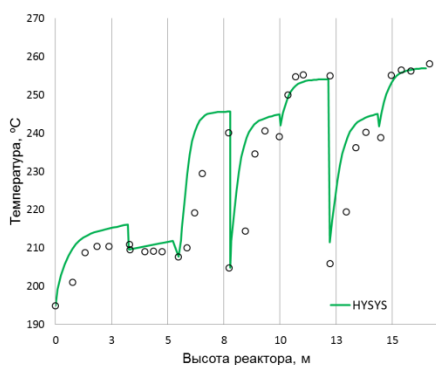


Рис. 2. Расчетный и наблюдаемый профиль температур по высоте реактора алкилирования

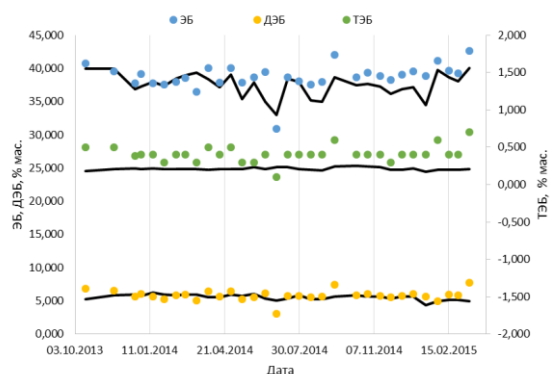


Рис.3. Расчетные и наблюдаемые концентрации продуктов на выходе из реактора алкилирования

Проверка кинетической модели на адекватность осуществлялась визуально-графическим способом (рисунок 2, 3).

В четвертой главе поэтапно описан процесс разработки математической модели реактора трансалкилирования полиэтилбензолов. Формализованная схема превращений в процессе трансалкилирования приведена на рисунке 4.

С использованием принципа псевдогомогенности составлены уравнения отдельных превращений:

ДЭБ + Б ↔ 2ЭБ

$$1) r_1 = k_1 C(\text{ДЭБ})C(\text{Б}) - k_{-1} C(\text{ЭБ})^2$$

2ДЭБ ↔ ЭБ + ТЭБ

$$2) r_2 = k_2 C(\text{ДЭБ})^2 - k_{-2} C(\text{ЭБ})C(\text{ТЭБ})$$

ТЭБ + Б ↔ ЭБ + ДЭБ

$$3) r_3 = k_3 C(\text{ТЭБ})C(\text{Б}) - k_{-3} C(\text{ЭБ})C(\text{ДЭБ})$$

ЭБ ↔ Б + 0,538П

$$4) r_4 = k_4 C(\text{ЭБ}) - k_{-4} C(\text{Б})C(\text{П})$$

ЭБ + Б ↔ ДФЭ + 0,038П

$$5) r_5 = k_5 C(\text{ЭБ})C(\text{Б}) - k_{-5} C(\text{ДФЭ})C(\text{П})$$

ДЭБ ↔ ЭБ + 0,538П

$$6) r_6 = k_6 C(\text{ДЭБ}) - k_{-6} C(\text{ЭБ})C(\text{П})$$

П + Б ↔ 0,689Т

$$7) r_{8a} = k_{8a} C(\text{П})C(\text{Б}) - k_{-8a} C(\text{Т})$$

П + ЭБ ↔ 0,837Т

$$8) r_{8б} = k_{8б} C(\text{П})C(\text{ЭБ}) - k_{-8б} C(\text{Т})$$

П + ДЭБ ↔ 0,984Т

$$9) r_{8в} = k_{8в} C(\text{П})C(\text{ДЭБ}) - k_{-8в} C(\text{Т})$$

П + ТЭБ ↔ 1,132Т

$$10) r_{8г} = k_{8г} C(\text{П})C(\text{ТЭБ}) - k_{-8г} C(\text{Т})$$

ББ ↔ Б + 1,056П

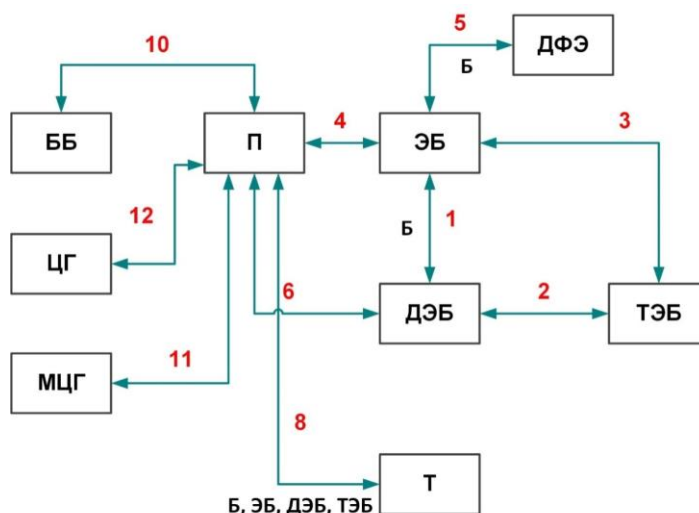
$$11) r_{10} = k_{10} C(\text{ББ}) - k_{-10} C(\text{Б})C(\text{П})$$

МЦГ ↔ 1,849П

$$12) r_{11} = k_{11} C(\text{МЦГ}) - k_{-11} C(\text{П})$$

ЦГ ↔ 1,585П

$$13) r_{12} = k_{12} C(\text{ЦГ}) - k_{-12} C(\text{П})$$



Формализованная схема включает 10 превращений: 1-трансалкилирования ДЭБ с бензолом; 2-диспропорционирование ДЭБ; 3-трансалкилирование ТЭБ; 4-алкилирование бензола этиленом; 5-образование ДФЭ; 6-деалкилирование ДЭБ; 8-алкилирование алкенами ароматических компонентов; 10-деалкилирование ББ; 11,12-крекинг циклопарафинов.

Рис. 4. Формализованная схема превращений (трансалкилирование)

В качестве гидродинамической модели реактора трансалкилирования выбрана модель идеального вытеснения. Скорость образования и расходования отдельных компонентов формализованной схемы превращений выражается комбинацией скоростей отдельных реакций. Решение обратной кинетической задачи было выполнено аналогично, как при разработке модели реактора алкилирования. Определённые значения предэкспоненциального множителя и энергии активации приведены в таблице 2.

Параметры кинетической модели процесса трансалкилирования

Реакция	Прямая		Обратная	
	А	Е, Дж/моль	А	Е, Дж/моль
1	$3 \cdot 10^8$	78373	115596	50757
2	$3 \cdot 10^8$	65333	91977	28997
3	$3 \cdot 10^8$	82008	2532	40002
4	$1,54 \cdot 10^6$	96966	143	94937
5	3573	63475	16912	26818
6	2937	96793	436	96070
7	1248	57606	67249	47655
8	1787	88954	98091	49075
9	1787	88954	98091	49075
10	1787	88954	98091	49075
11	92050	96084	0,006	122189
12	238246	12761	30097	69366
13	39477	13586	64303	25498

- 1) $r(\text{Б}) = -r_1 - r_3 - r_5 - r_{8a} + r_{10}$
- 2) $r(\text{ЭБ}) = 2 \cdot r_1 + r_2 + r_3 - r_4 - r_5 + r_6 - r_{8б}$
- 3) $r(\text{ДЭБ}) = -r_1 + 2 \cdot r_2 + r_3 - r_6 - r_{8в}$
- 4) $r(\text{ТЭБ}) = r_2 - r_3 - r_{8г}$
- 5) $r(\text{ДФЭ}) = r_5$
- 6) $r(\text{П}) = 0,538r_4 + 0,038r_5 + 0,538r_6 - r_{8a} - r_{8б} - r_{8в} - r_{8г} + 1,056r_{10} + 1,849r_{11} + 1,585r_{12}$
- 7) $r(\text{Т}) = 0,689r_{8a} + 0,837r_{8б} + 0,984r_{8в} + 1,132r_{8г}$
- 8) $r(\text{ЦГ}) = -r_{12}$
- 9) $r(\text{МЦГ}) = -r_{11}$
- 10) $r(\text{ББ}) = -r_{10}$

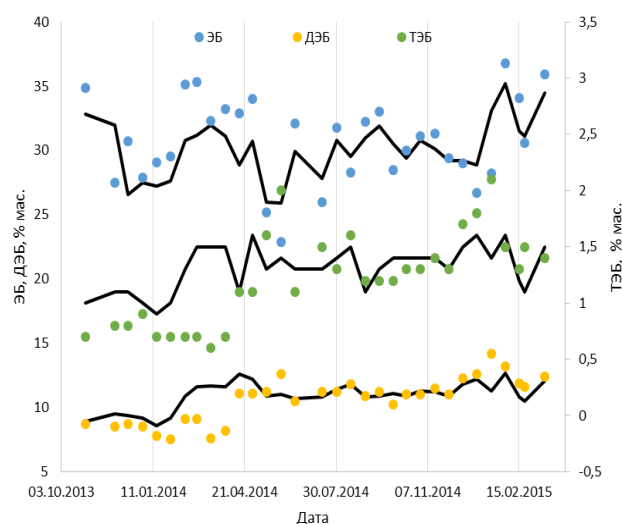


Рис.5. Расчетные и наблюдаемые концентрации продуктов на выходе из реактора алкилирования

Результаты выполненного сравнения расчетных и наблюдаемых концентраций ЭБ, ДЭБ, ТЭБ в продуктах реактора трансалкилирования приведены на рисунке 5.

В пятой главе приведены результаты проведенных оптимизационных исследований посредством моделирования различных режимов работы реакторов алкилирования и трансалкилирования. В качестве основных факторов, влияющих на технико-эксплуатационные показатели работы установки производства этилбензо-

ла, были проанализированы: распределение подачи этилена по высоте реактора алкилирования и температура на входе в слои катализатора, общее соотношение бензола к этилену в реакторе алкилирования, соотношение Б/ДЭБ в подаваемом в реактор трансалкилирования сырье, температура процесса трансалкилирования.

Результаты исследований представлены в сравнении с базовым случаем, который отображает наблюдаемые показатели установки (расход бензола в реактор алкилирования 53,3 т/ч, в реактор трансалкилирования 8,5 т/ч, температура процесса трансалкилирования 196 °С).

Непостоянство наблюдаемых расходов квенчинга этилена обуславливает проведение расчетов с целью поиска: оптимальных расходов этилена на каждый слой катализатора, температуры реакционной массы на входе в 3 и 5 слои катализатора. В результате проведенных расчетов было установлено, что распределение этилена по слоям катализатора и изменение температуры реакционной массы на входе в 3 и 5 слои катализатора существенно не влияет на величину выхода ЭБ по этилену. Повышение выхода ЭБ в результате расчётов в наилучшем варианте составило 0,2 % до 95,82 %, что не может считаться значимой величиной и лежит в области погрешности расчета. Выход ЭБ рассчитывался по формуле 1.

$$Y_{\text{ЭБ}}^{\text{Э}} = \frac{F_{\text{вых}} * W_{\text{ЭБ}}}{\Sigma F_{\text{вх}}} * 100\% \quad (1)$$

где $Y_{\text{ЭБ}}^{\text{Э}}$ – выход ЭБ (% мол) по этилену, $F_{\text{вх}}$, $F_{\text{вых}}$ – расход (кмоль/ч) входящего потока этилена и выходящего потока ЭБ в/из реактора соответственно, $W_{\text{ЭБ}}$ – мольная доля ЭБ.

$$Y_{\text{ЭБ}}^{\text{ПЭБ}} = \frac{F_{\text{вых}}^{\text{PM}} * W_{\text{ЭБ}}}{F_{\text{вх}}^{\text{ПЭБ}}} * 100\% \quad (2)$$

где, Y_i – выход (% мас.) ЭБ по ПЭБ, $F_{\text{вх}}^{\text{ПЭБ}}$ – массовый расход (кг/ч) подаваемого в реактор ТА рецикла ПЭБ, $F_{\text{вых}}^{\text{PM}}$ – массовый расход (кг/ч) выходящей из реактора ТА РМ

Наибольшее влияние на выход ЭБ в продуктах реактора алкилирования оказывает общее соотношение бензола к этилену (Б/Э), которое на практике варьируется в диапазоне от 2,3 до 4,2. Для базового случая мольное соотношение Б/Э составляет 2,8. По результатам моделирования при повышении соотношения с 2 до 4 (рисунок 6) выход ЭБ увеличился с 84,34 % до 99,85 %. Таким образом, чем выше соотношение Б/Э, тем выше выход по этилбензолу.

Увеличение выхода ЭБ в процессе трансалкилирования в зависимости от мольного соотношения бензола к ДЭБ проходит через максимум (рисунок 7) при соотношении близком к 4. Увеличение мольного соотношения Б/ДЭБ с 3,5 (наблю-

дается в базовом случае) до 4 позволяет увеличить выход ЭБ за проход в реакторе трансалкилирования на 0,5 %. Выход ЭБ рассчитан по формуле 2.

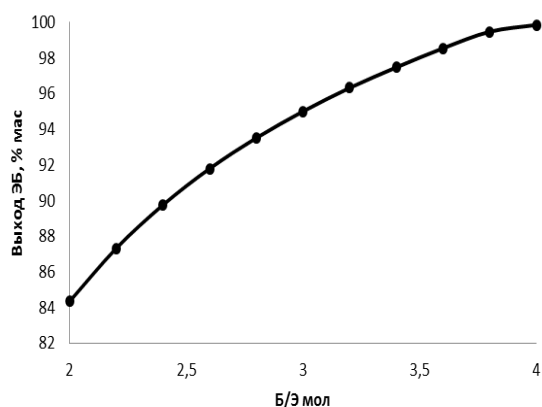


Рис.6. Зависимость выхода ЭБ от соотношения Б/Э моль (расчет)

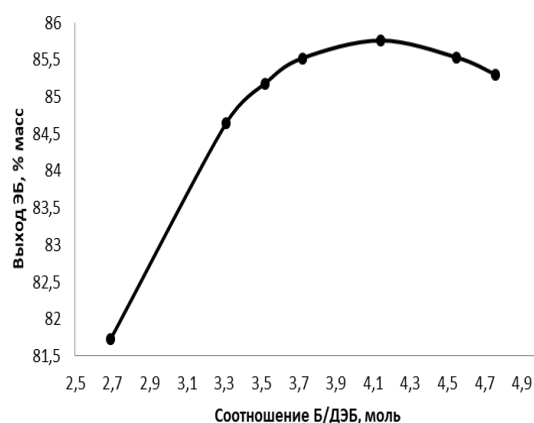


Рис.7. Влияние соотношения Б/ДЭБ на выход ЭБ (расчет)

Таблица 3

Влияние температуры на эффективность процесса ТА (расчет)

Температура сырья, °С	195	200	205	210	215	220
Выход ЭБ по ПЭБ, % мас	83,76	90,45	96,2	100,98	104,8	107,87
Выход ЭБ по сырью % мас.	28,19	30,44	32,38	33,99	35,27	36,31

Значительное влияние на выход этилбензола оказывает температура процесса (таблица 3). Увеличение температуры в реакторе ТА с 195 °С до 220 °С позволило увеличить выход ЭБ по сырью на 8,12 % с 28,19 % до 36,31 %.

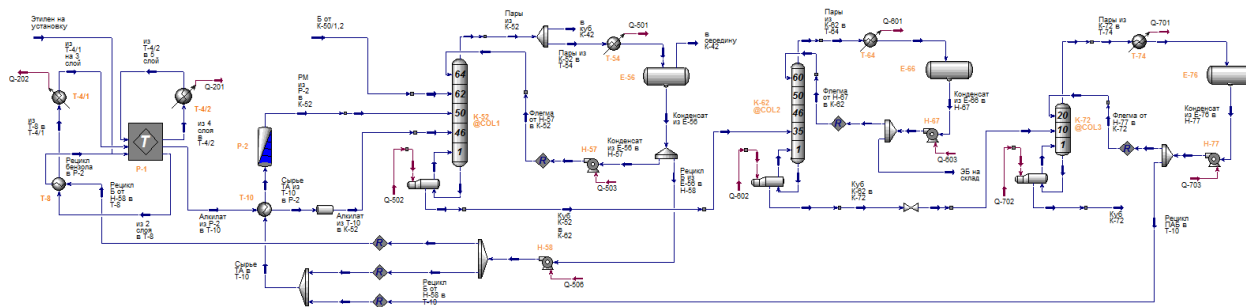


Рис.8. Модель установки получения ЭБ в HYSYS

Для проведения оптимизационных исследований была построена модель технологического процесса в пакете моделирующих программ HYSYS (рисунок 8), с использованием найденных параметров кинетических уравнений. Для проведения оптимизационных исследований в качестве критериев оптимизации были заданы: удельная валовая прибыль (S) и годовая валовая прибыль (V), вычисляемые по формулам 3 и 4.

$$V = (F(\text{ЭБ}) * C(\text{ЭБ}) - F(B) * C(B) - F(E) * C(E) - Q(\text{тепло}) * C(\text{тепло})) * 8000 \quad (3)$$

$$S = \frac{F(\text{ЭБ}) \cdot C(\text{ЭБ}) - F(\text{В}) \cdot C(\text{В}) - F(\text{Е}) \cdot C(\text{Е}) - Q(\text{тепло}) \cdot C(\text{тепло})}{F(\text{ЕВ})} \quad (4)$$

где, V-валовая прибыль в год, руб, S-удельная валовая прибыль на тонну ЭБ, руб/т; F – расход, т/ч, Q-потребляемая внешняя тепловая энергия, C (i) – цена ресурса i, руб/ед. измерения.

Для базового случая валовая прибыль и удельная валовая прибыль составили 1,385 млрд. руб. и 6557 руб/т соответственно.

Были проведены расчеты по влиянию соотношения бензола к этилену (таблица 4) и температуры в процессе трансалкилирования (таблица 5) с учетом изменения нагрузки на узле разделения.

Таблица 4

Критерии оптимизации при варьировании соотношения Б/Э

Параметр	Мольное соотношение Б/Э			
	2,4	2,8	3,2	3,6
S, руб/т (ЭБ)	5927	6557	6795	7002
V, млрд. руб	1,221	1,385	1,46	1,56

Увеличение соотношения Б/Э увеличивает валовую и удельную валовую прибыль на рассмотренном интервале соотношений, при этом, точка экстремума не обнаруживается. При достижении мольного соотношения равного 3,2 количество бензола, подаваемого в реактор алкилирования (60 т/ч), достигает предельных рабочих значений.

Таблица 5

Критерии оптимизации при варьировании температуры

Параметр	Температура в реакторе ТА, °С			
	196	210	215	220
S, руб	6557	7086	7332	7523
V млрд. руб	1,385	1,514	1,577	1,626

При увеличении температуры в реакторе трансалкилирования величина критериев оптимизации увеличивается. Изменение соотношения Б/ДЭБ незначительно влияет на показатели процесса (лежит в области погрешности расчета), а поддержание этого соотношения в установленных границах на действующем производстве является труднореализуемой задачей, требующей оперативного анализа состава смеси полиалкилбензолов.

Значения критериев оптимизации удельной валовой и годовой валовой прибыли в результате моделирования работы установки при выбранном мольном соотношении бензола к этилену 3,2 для реактора алкилирования и температуры в реакторе трансалкилирования 220 °С составили 7691 руб/т и 1,698 млрд. руб/год со-

ответственно. Таким образом, увеличение, выраженное в валовой прибыли за год, для финального оптимизационного расчета в сравнении с базовым режимом составило 300 млн. руб. в год (7728 тонн этилбензола в год) без изменения количества потребляемого этилена. При этом увеличение потребления энергии существенно не влияет на экономические показатели эксплуатации установки.

ВЫВОДЫ

1. В результате выполненных численных и экспериментальных исследований разработаны кинетические модели процессов алкилирования и трансалкилирования и впервые на их основе создано математическое описание системы химических реакторов для повышения выхода этилбензола без увеличения удельного энергопотребления путем оптимизации режимов их работы. Кинетические модели процессов существенно упрощены за счет группировки схожих по типу химических превращений без потери высокой предсказательной способности математического описания технологии получения этилбензола, пригодного для проведения оптимизационных вычислений.

2. Превращения, протекающие в реакторе алкилирования, могут быть описаны с достаточной точностью формализованной схемой превращений, которая включает 11 реакций. Формализованная схема превращений учитывает как основные реакции (алкилирование, трансалкилирование), так и побочные (образование фракции парафинов, циклоалканов).

3. Превращения, протекающие в реакторе трансалкилирования, могут быть с достаточной точностью описаны формализованной схемой превращений которая включает 10 реакций. Формализованная схема превращений учитывает, как основную реакцию (трансалкилирование), так и побочные (образование фракции легких углеводородов, образование фракции тяжелых продуктов).

4. Разработанная математическая модель реактора алкилирования позволяет адекватно рассчитывать состав продуктов и температурный профиль по реактору в пределах мольного соотношения $2,3 \div 4,2$, температуры в $200-260$ °С, давления до 3700 кПа. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель целевой реакции алкилирования бензола этиленом составили $70\,266$ Дж/моль и $3 \cdot 10^8$ м³·ч/кмоль соответственно.

5. Разработанная математическая модель реактора трансалкилирования позволяет адекватно рассчитывать состав продуктов и температурный профиль по реактору в пределах мольного соотношения $3,0 \div 5,0$, температуры $195-220$ °С, давления до 3300 кПа. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель целевой реакции трансалкилирования бензола с диэтилбензолом составили 78 373 Дж/моль и $3 \cdot 10^8$ м³·ч/кмоль соответственно.

6. Наибольшее влияние на процесс алкилирования оказывает соотношение бензола к этилену. По результатам расчета увеличение мольного отношения Б/Э на 0,4 с 2,8 до 3,2 увеличивает выход ЭБ на 2,8 % масс. (с 93,51 % до 96,32 % масс.). Увеличение энергопотребления за счет увеличения избытка бензола не приводит к снижению технико-экономических показателей работы установки в текущих ценах и не является критичным. Так, повышение избытка бензола на всем рабочем интервале соотношений от 2,8 до 3,2 приводит к увеличению удельной валовой прибыли с 6557 руб/т до 7002 руб/тонна.

7. Оптимальное мольное соотношение Б/ДЭБ в процессе трансалкилирования составляет 4. При данном соотношении выход ЭБ (% масс.) по ДЭБ составляет 85,8 %. Дальнейшее увеличение соотношения приводит к снижению выхода ЭБ.

8. Наибольшее влияние на величину выхода ЭБ в процессе трансалкилирования оказывает температура. По результатам расчета увеличение температуры сырьевой смеси, подаваемой в реактор трансалкилирования, с 195 °С до 220 °С увеличивает выход ЭБ (% мас) на 8,12 % (с 28,19 % до 36,31 %).

Суммарный эффект при проведении процесса с учетом найденных рекомендуемых параметров для реактора алкилирования (повышение мольного соотношения Б/Э до 3,2) и трансалкилирования (увеличение мольного соотношения Б/ДЭБ до 4, повышение температуры до 219 °С), выраженный в увеличении экономических критериев, соответствует валовой прибыли 313 млн. руб. в год и удельной валовой прибыли 1134 руб/тонн. Увеличение производительности установки по этилбензолу за счет увеличения выхода по расчету составляет до 7 тыс. тонн. Разработанные рекомендации переданы для внедрения в АО «СИБУР-ХИМПРОМ».

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кошкин С.А., Долганова И.О., Ивашкина Е.Н. Разработка модели реактора трансалкилирования для повышения энерго- и ресурсоэффективности производства этилбензола // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. №2. С. 219-226.
2. Кошкин С.А., Ивашкина Е.Н., Долганова И.О., Гавриков А.А. Повышение ресурсоэффективности синтеза этилбензола с использованием компьютерной системы моделирования // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2017. №8. С.8-15.
3. Кошкин С.А., Ивашкина Е.Н., Долганова И.О. Разработка математической модели реактора алкилирования бензола этиленом в присутствии цеолитсодержащего катализатора // Химическая промышленность сегодня. 2017. №3. С.11-23.
4. Koshkin S.A., Ignatova L.A., Ivashkina E.N., Dolganova I.O. Modeling of Transalkylation Stage of Ethylbenzene Manufacturing with Zeolite-catalysts // Procedia Engineering. 2016. №152. P.45-50.
5. XXI Международный научный симпозиум им. Академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 3-7 апреля 2017 г.): материалы / Изд-во ТПУ, Т.2. 2017. 1074 с.
6. Khlebnikova E., Dolganova I., Ivashkina E., Koshkin S. Modeling of benzene with Ethylene Alkylation // International Journal of Chemical Engineering and Applications. 2017. Vol. 8. №1. P. 61-65.
7. XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22, London, 19-23 Sep. 2016): abstracts / Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016 - p. 290-291.
8. Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства (Омск, 25-30 апреля 2016 г.): материалы / Из-во ОГТУ, 2016. 288 с.
9. XX Международный научный симпозиум им. Академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 4-8 апреля 2016 г.): материалы / Изд-во ТПУ, 2016. 1282 с.
10. MATEC Web of Conferences International Conference on Chemistry and Chemical Process (ICCCP 2016, Rome, 1-3 Feb. 2016). - 2016. - Vol. 49 - P. 1-5.
11. Актуальные проблемы науки и техники (Уфа, 16-18 ноября 2015 г.): материалы / Изд-во УГНТУ, 2015 Т.1. 376 с.

12. VI всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Наукоемкие химические технологии-2015» (Москва, 11-12 ноября 2015 г.): материалы / Изд-во МИТХТ, 2006. 181 с.

13. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2017611005 от 19.01.2017 г. «Расчёт технологических показателей алкилирования бензола этиленом на гетерогенном катализаторе».

14. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2017611061 от 19.01.2017 г. «Расчёт технологических показателей трансалкилирования полиалкилбензолов на гетерогенном катализаторе».