

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

КОШКИН СТАНИСЛАВ АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент

Ивашкина Е.Н.

Томск – 2017

Оглавление

Список сокращений	6
Список обозначений	6
Введение.....	7
Глава 1. Анализ современного состояния процессов получения этилбензола	14
1.1. Жидкофазные гомогенно-каталитических технологий получения этилбензола.....	15
1.2. Технологии выделения этилбензола.....	18
1.3. Гетерогенно-каталитические технологии алкилирования	20
1.3.1 Описание технологииABB Lummus-UOP EBOne процесс.....	20
1.3.2 Описание технологии Eni Ethylbenzene PBE-1/2 процесс	22
1.3.4 Описание технологии Exxon Mobil/Badger EBMax процесс.....	24
1.3.5 Описание технологии CDTech EB процесс.....	25
1.3.6 Другие процессы гетерогенно-каталитического получения этилбензола.....	26
1.4. Обзор катализаторов процессов гетерогенно-каталитического алкилирования бензола этиленом	28
1.5 Модели промышленных процессов алкилирования и трансалкилирования с использованием гетерогенных цеолитсодержащих катализаторов	31
1.6 Постановка цели и задач исследования.....	33
Выводы по Главе 1	35
Глава 2. Характеристика объекта исследования, методология и методы диссертационного исследования	37
2.1. Технологическая схема установки получения этилбензола	37
2.1.1. Технологическая схема реакционного отделения	37

2.1.2. Технологическая схема отделения ректификационного разделения продуктов.....	40
2.1.3. Основные факторы, влияющие на процессы алкилирования и трансалкилирования	42
2.2 Анализ данных экспериментальных данных с промышленной установки получения этилбензола.....	43
2.2.1 Анализ экспериментальных данных по работе промышленного реактора алкилирования.....	43
2.2.2 Анализ экспериментальных данных по работе промышленного реактора трансалкилирования	51
2.3 Стратегия системного анализа в исследовании химико-технологических систем	57
2.4 Метод математического моделирования.....	58
2.5 Проверка математической модели на адекватность.....	59
2.6 Методы оптимизации химико-технологических процессов	60
Выводы по Главе 2	62
Глава 3. Разработка математической модели реактора алкилирования бензола этиленом в присутствии цеолитсодержащего катализатора.....	64
3.1 Химизм процесса алкилирования.....	64
3.2 Составление формализованной схемы превращений веществ в процессе алкилирования бензола этиленом	69
3.3 Составление кинетической модели процесса алкилирования бензола этиленом.....	72
3.4 Решение обратной кинетической задачи	79
3.5 Проверка математической модели процесса алкилирования на адекватность	87
Выводы по Главе 3	88

Глава 4. Разработка математической модели реактора трансалкилирования полиэтилбензолов в присутствии цеолитсодержащего катализатора	90
4.1 Химизм процесса трансалкилирования	90
4.2 Составление формализованной схемы превращений веществ в процессе трансалкилирования полиэтилбензолов	93
4.3 Составление кинетической модели процесса трансалкилирования полиэтилбензолов	96
4.4 Решение обратной кинетической задачи.....	98
4.5 Проверка математической модели реактора процесса трансалкилирования на адекватность	99
Выводы по Главе 4.....	100
Глава 5. Оптимизация технологии получения этилбензола	102
5.1 Оптимизация работы реактора алкилирования	104
5.1.1 Оптимизация профиля распределения расхода этилена по высоте реактора.....	105
5.1.2 Оптимизация соотношения бензола к этилену.....	110
5.2 Оптимизация работы реактора трансалкилирования.....	111
5.3 Оптимизация технологии получения этилбензола в системе реакторов алкилирования и трансалкилирования	116
Выводы по Главе 5.....	123
Основные выводы	125
Список литературы	128
Приложение А	142
Приложение Б.....	143
Приложение В.....	144
Приложение Г	146

Приложение Д.....	153
Приложение Е.....	155
Приложение Ж.....	164
Приложение З.....	173
Приложение И.....	175
Приложение К.....	179
Приложение Л.....	180

Список сокращений

Б – бензол

ББ – бутилбензол

БТК – бензол-, толуол-, ксилолсодержащая смесь углеводородов

ДМЦП – диметилциклопентан

ДФЭ – дифенилэтан

ДЭБ – диэтилбензол

КХР – квантово-химические расчеты

ЛХ – Лэнгмюр-Хиншельвуд

МЦП – метилциклопентан

П – парафины, фракция легких углеводородов

ПАБ – полиалкилбензолы

ПЭБ - полиэтилбензолы

РИВ – реактор идеального вытеснения

РК – ректификационная колонна

РМ – реакционная масса

РРК – реакционного-ректификационная колонна

Т – тяжелые продукты, полиалкилбензолы

ТА – трансалкилирование

ТЭБ – триэтилбензол

ФСП – формализованная схема превращений

ЦА – циклоалканы

ЦГ – циклогексан

Э – этилен

ЭБ – этилбензол

ЭР – Элий-Ридил

Список обозначений

Re – критерий Рейнольдса

Pe – критерий Пекле

Введение

Актуальность работы

Этилбензол один из базовых продуктов основного органического синтеза. Крупнотоннажные установки по всему миру обладают суммарным потенциалом выпуска этилбензола более 37 млн.т. Ожидается, что общий спрос на этилбензол будет расти со скоростью 2,1% в год и к 2019 году составит 32,4 млн.т. Этилбензол является полупродуктом. Самостоятельно, в качестве растворителя, используется не более 1% производимого вещества. Основная масса этилбензола перерабатывается в стирол, который используется как мономер при производстве пластиков и каучуков. Локальная избыточность мощностей этилбензола, а также присущая технологиям основного органического синтеза тенденция к уменьшению расходной нормы сырья требует применение различных подходов к улучшению технико-экономических показателей производств.

Одним из методов, который активно используется в настоящее время в связи с бурным развитием вычислительной техники, для оптимизации работы химических реакторов, является метод математического моделирования. Разработанные математические модели процессов, позволяющие адекватно прогнозировать работу отдельных аппаратов и целого производства, являются надежным инструментом в руках технологов предприятий.

Алкилирование бензола этиленом на гетерогенном цеолитсодержащем катализаторе и трансалкилирование побочных продуктов полиэтилбензолов являются достаточно изученными процессами. К настоящему времени известны основные закономерности протекания целевых и основных побочных реакций на цеолитсодержащих катализаторах алкилирования в лабораторных условиях. 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. Отсутствие уравнений, описывающих образование таких веществ в существующих мо-

делях, полученных на основе лабораторных экспериментов, не позволяет использовать их при моделировании работы промышленной установки в части системы разделения продуктов реакции, поскольку расчет реакторов не обеспечивает идентичности состава продуктов процессов расчетного и наблюдаемого в промышленных условиях. Более того, каждая отдельная установка характеризуется рядом уникальных факторов (состав сырья, климатические условия), учесть которые при моделировании возможно только эмпирически.

Таким образом, разработка математической модели промышленных процессов алкилирования и трансалкилирования на гетерогенных цеолитсодержащих катализаторах на основе анализа экспериментальных данных в сочетании с результатами квантово-химического моделирования целевых и побочных превращений с целью определения оптимальных показателей производства этилбензола является актуальной и практически значимой задачей.

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».

Объект исследования: аппаратное оформление технологической схемы установки получения этилбензола через алкилирование бензола этиленом и трансалкилирование полиэтилбензолов на гетерогенных катализаторах.

Предмет исследования: процессы алкилирования и трансалкилирования, протекающие в промышленных реакторах на гетерогенных цеолитсодержащих катализаторах.

Степень разработанности темы

Исследования процесса алкилирования ведутся научными коллективами Национального исследовательского Томского политехнического уни-

верситета, г. Томск (Э.Д. Иванчина, И.О. Долганова, В.А. Фетисова); ООО «Научно-технологического центра по химическим технологиям», г. Ярославль (О.С. Павлов, С.Ю. Павлов); Университета Цинхуа, Университета нефти, КНР (М. Han, Y. Li, S. Lin); Политехнического Университета Бухареста, Румыния (I. Piuta, G. Bozga, M. Lupascu); Автономного Университета Метрополитена Azcapotzalco, Мексика (M. Torres-Rodríguez, M. Gutiérrez-Arzaluz, V. Mugica-Álvarez, J. Aguilar-Pliego), Федерального университета штата Рио Гранд-де-Норте, Бразилия (S. Pergher).

Наиболее значительные результаты достигнуты в области разработки новых гетерогенных катализаторов, а также совершенствования аппаратурного оформления процессов с твердыми катализаторами.

Несмотря на то, что предложены кинетические модели реакций алкилирования и трансалкилирования, математических моделей процессов алкилирования и трансалкилирования в промышленных реакторах на гетерогенном цеолитсодержащем катализаторе, применимых оптимизации технологии получения ЭБ и учитывающих, в том числе образование, побочных продуктов – углеводородных газов, в значительной степени влияющих на выход этилбензола, предложено не было.

Цель работы заключалась в повышение 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 среде HYSYS.

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

Научная новизна

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 протекании процессов алкилирования и трансалкилирования на гетерогенных цеолитсодержащих катализаторах 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 показате-

ли 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.

Методы диссертационного исследования

В качестве основного метода в работе применялся метод математического моделирования в совокупности с методом квантово-химических расчетов для определения термодинамических параметров целевых и побочных реакций процессов алкилирования и трансалкилирования. Концентрации веществ в сырьевой и продуктовой смесях реакторов алкилирования и трансалкилирования определялись методом газовой хроматографии. В работе использованы элементы метода математической статистики для анализа данных работы промышленной установки и проверки адекватности вычислений.

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.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, полученных в рамках диссертационной работы, подтверждена апробацией модели с использованием данных работы промышленной установки получения этилбензола на АО «СИБУР-ХИМПРОМ» в течение 3 лет ее эксплуатации в широком интервале изменения состава сырья и технологических условий проведения процессов; проверкой моделей на адекватность, показывающей, что относительная погрешность расчетов по этилбензолу не превышает 6% и сопоставима с погрешно-

стью экспериментального определения содержания углеводов в смеси; обсуждением основных положений диссертационного исследования на всероссийских и международных научных конференциях, и симпозиумах и их публикацией в рецензируемых научных журналах.

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 трансалкилирования; разработке математических моделей системы промышленных реакторов алкилирования и 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, проведенные в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах: «Научоемкие 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 3 статьи в журналах из списка ВАК; получено 2 свидетельства о государственной регистрации программы 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 рисунка, 21 таблицу, 11 приложений, библиография включает 116 наименований.

Глава 1. Анализ современного состояния процессов получения этилбензола

Почти весь производимый на сегодняшний день ЭБ используется как промежуточный продукт при производстве стирола. Стирол применяется для получения таких материалов как: акрилонитрил-бутадиен-стирол, стирол-акрилонитрил, стирол-бутадиенового каучук, полистирол, латексы, стирольных смол. Основные направления потребления данных полимеров: упаковка, электрика, строительство и товары широкого потребления. Около 1% производимого ЭБ используется как растворитель.

Наиболее дешевый ЭБ получают, выделяя его из продуктов пиролиза или риформинга, где его концентрация может достигать 10-15% мас. Основная же масса ЭБ производится алкилированием бензола этиленом. До 1980-х гг. установки производства ЭБ в основном работали с использованием в качестве катализатора $AlCl_3$ с промотором (соляная кислота). Процесс при катализе $AlCl_3$ проводится в жидкой фазе и впервые был введен в эксплуатацию в 30-х гг. прошлого столетия. С конца 1980-х гг. растет количество работающих установок в основе технологии которых лежит использование гетерогенного цеолитсодержащего катализатора. Процесс включает два реактора алкилирования и трансалкилирования. С развитием данной технологии и несомненным выигрышем в экологичности ввиду отсутствия $AlCl_3$ и загрязненных стоков к началу 2000-х гг. процессы с использованием цеолитсодержащих катализаторов вытеснили с рынка лицензирования гомогенно-каталитические технологии. Тем не менее, в ряде стран, в том числе и в России несколько установок получения ЭБ с применением в качестве катализатора $AlCl_3$ продолжают работать [1].

По состоянию на 2014 г. общие мировые мощности по производству ЭБ составляют порядка 37 млн. т в год. Основные регионы производства: Северная Америка (6,5 млн т в год, из которых США 5,4 млн. тонн в год) и Азия (18,7 млн. т. из которой Китай (7,86 млн. т. в год). При этом потребление этилбензола на 2014 г. составило 29,3 млн. т. Таким образом, средняя

общемировая загрузка мощностей составляет 79,2%. Ожидается, что потребление ЭБ будет расти со скоростью 2,1% в год и к 2019 г. составит 32,4 млн. т.

Российская Федерация на сегодняшний день, единственная из стран СНГ и Балтии, на территории которой производится ЭБ. ЭБ производится на предприятиях: ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», ОАО «Газпромнефтехим Салават», ПАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «Уфаоргсинтез» ЗАО «СИБУР-Химпром». Общий объем мощностей в 2014 г. составляет 943 тыс. т. При этом выработка ЭБ составила 629 тыс. т. Таким образом, загрузка мощностей составила 67%. Прогнозируется, что рост ЭБ в регионе до 2019 г. составит 0,8% в год [2].

1.1. Жидкофазные гомогенно-каталитических технологий получения этилбензола

Технологиями жидкофазного алкилирования при катализе $AlCl_3$ обладают такие компании как Dow, BASF, Shell Chemical, Monsato и другие. Технологическая схема процесса вне зависимости от компании мало различается. Наиболее часто в качестве реакторов процесса с участием газообразных олефинов используются барботажные колонны, внутренняя поверхность которых защищена от коррозии кислотостойкими плитками (рисунок 1.1). Жидкая реакционная масса (РМ) состоит из каталитического комплекса $AlCl_3$ (20-40% об.) и нерастворимой в нем смеси ароматических углеводородов. В реакторе уровень жидкости регулируется за счет перелива через боковой вывод. В нижнюю часть колонны подают сухой бензол и этилен, который барботируя интенсивно перемешивает РМ. РМ стекает через боковой вывод в сепаратор, где отстаивается более тяжелый каталитический комплекс, который возвращают в алкилатор, а алкилат поступает на дальнейшую переработку. Тепло реакции отводится в основном за счет нагрева сырья и испарения бензола. Пары бензола вместе с отходящими газами попадают в обратный холодильник, где бензол конденсируется и возвращается в алкилатор, а отходящие газы поступают на дальнейшую переработку. Таким образом, ре-

жим работы реактора близок к автотермическому и температура зависит от применяемого давления и количества отходящих газов.

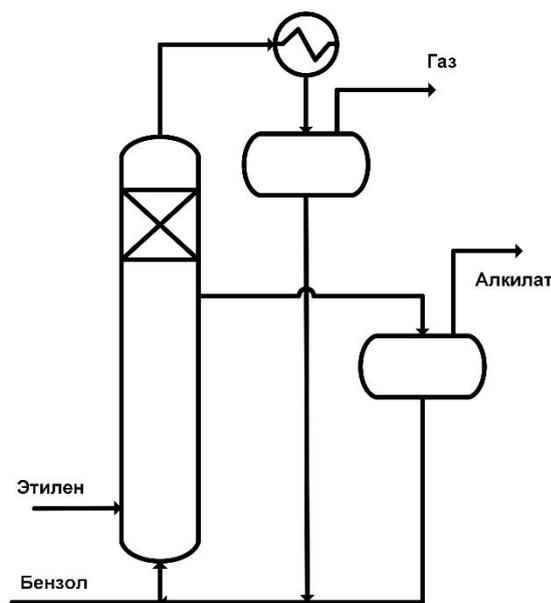


Рисунок 1.1 – Схема реактора по типу барботажной колонны

При работе на смесях этилена целесообразно применять давление 500-600 кПа, поскольку это позволяет легче улавливать уносимый в большем количестве буферным газом бензол. Однако при таком высоком давлении температура процесса достигает 130-140 °С, что ведет к развитию реакции смолообразования и увеличению скорости дезактивации катализатора. Поэтому, когда количество буферных газов невелико, процесс стараются вести при давлениях 150-200 кПа. Это обеспечивает близкую к оптимальной температуру в реакторе алкилирования.

На рисунке 1.2¹ изображена упрощенная технологическая схема производства ЭБ алкилированием бензола этиленом при катализе $AlCl_3$.

Свежий бензол вместе с бензолом рецикла подают в колонну осушки бензола. Сверху колонны отбирают азеотроп бензола с водой, который расслаивается на два слоя. Нижний слой подают на орошение колонны. Осушенный бензол из куба колонны собирают в сборнике промежуточно продукта подогревая бензол, поступающий на осушку в рекуперационном теплообменнике.

¹ Рисунок позаимствован из учебника для вузов Лебедев Н.Н., «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза» 4-е изд. перераб. и доп.

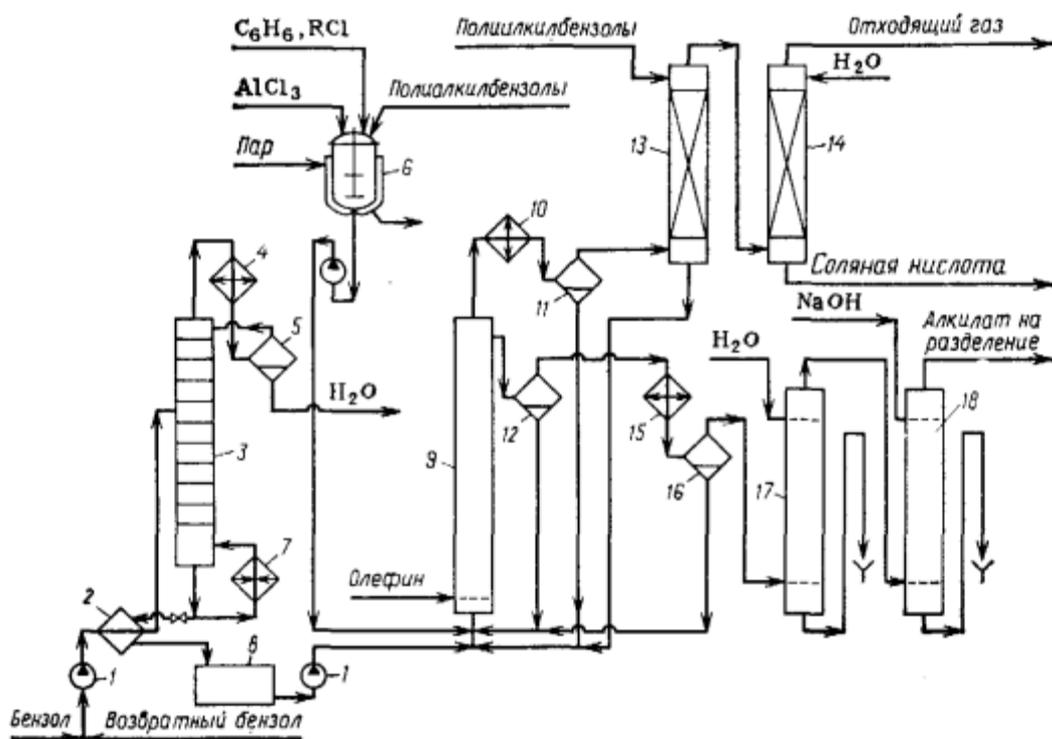


Рисунок 1.2 – Технологическая схема производства ЭБ при катализе $AlCl_3$
 1-насосы; 2-теплообменник; 3-колонна осушки бензола; 4, 10-конденсаторы; 5-сепаратор; 6-аппарат приготовления катализатора; 7-кипятильник; 8-сборник; 9-алкилатор; 11-газоотделитель; 12,16-сепараторы; 13-абсорбер; 14-водяной скруббер; 15-холодильник; 17,18-промывные колонны

Каталитический комплекс готовят в аппарате с мешалкой и рубашкой обогреваемой паром. В аппарат загружают полиалкилбензолы (ПАБ) в чистом виде или в смеси с бензолом и $AlCl_3$. Затем при нагревании и перемешивании загружают хлорпроизводное. Готовую каталитическую смесь периодически дозируют в реактор алкилирования.

Реакцию проводят непрерывно в реакторе по типу барботажной колонны. Газы, отходящие после конденсатора, содержат значительное количество бензола и HCl , поэтому их последовательно подают в скрубберы, орошаемые ПАБ и водой. Очищенные газы используют как топливо. ПАБ с поглощенным бензолом подают назад в алкилатор.

Продукт из реактора алкилирования сначала подают в холодный сепаратор через холодильник, где выделяются еще некоторые количества каталитического комплекса, который периодически возвращают в реактор. А затем, направляют на промывку от HCl и $AlCl_3$ последовательно водой и раствором

щелочи в колоннах 17 и 18. Нейтрализованный продукт алкилирования поступает на разделение в систему ректификационных колонн (не схеме не показано). В первой колонне отгоняют бензол с остатками воды от промывки, во второй под вакуумом отгоняют продукт, в основном содержащий ЭБ с примесью ближайших гомологов. Далее эту смесь дополнительно разгоняют на еще одной колонне с получением ЭБ требуемого качества. Кубовая жидкость второй колонны содержит ПАБ с примесью продуктов осмоления. ПАБ выделяют в колонне работающей под вакуумом и затем отправляют на приготовление каталитического комплекса. Таким образом, ПАБ возвращают назад в реактор, где они частично превращаются в ЭБ повышая выход процесса, который составляет 94-95% мас.

Данная технология имеет ряд недостатков, в первую очередь связанных с образованием большого количества сточных вод и высокой корродирующей способности компонентов каталитического комплекса. Поэтому данная технология совершенствовалась на всем временном промежутке ее активной эксплуатации. Основные направления улучшений касались понижения концентрации каталитического комплекса (с одновременным повышением температуры), разделением процесса алкилирования и трансалкилирования на два и более реакторов для уменьшения избытка бензола. Тем не менее, как отмечалось ранее, с появлением процессов с использованием гетерогенных цеолитсодержащих катализаторов количество работающих установок при использовании в качестве катализатора $AlCl_3$ сокращается, а новые установки не строятся [1, 3].

1.2. Технологии выделения этилбензола

Ароматические смеси, содержащие ЭБ в заметных количествах, образуются в процессах коксования каменного угля, пиролиза жидких углеводородов (нафты), в процессе риформинга углеводородов.

Содержание ароматических углеводородов в жидких продуктах, получаемых в различных процессах ароматизации, колеблется от 30-60% (про-

дукты риформинга) до 95-97% (сырой бензол из смол коксования каменного угля).

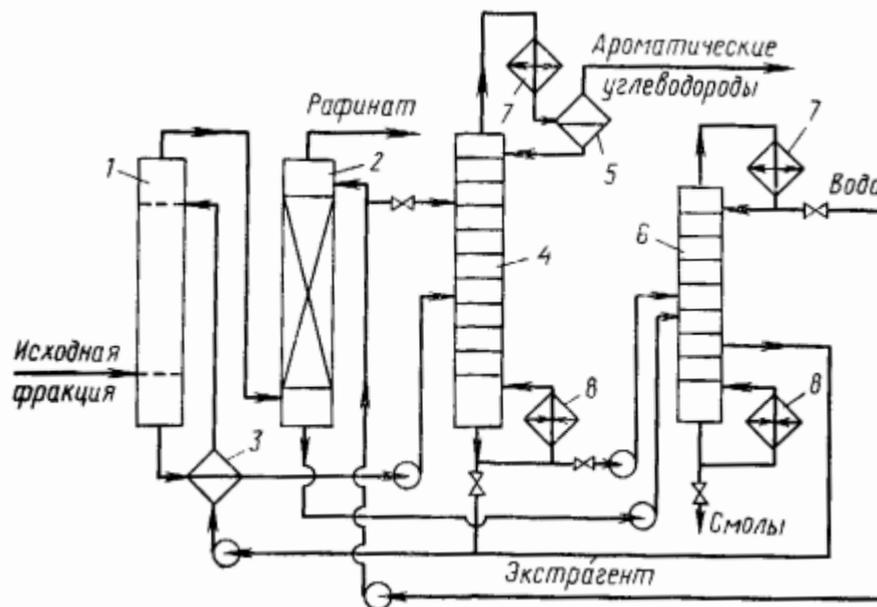


Рисунок 1.3 – Технологическая схема выделения ароматических углеводородов экстракцией

1,4-ректификационные колонны, 2-скруббер, 3-теплообменник, 5-сепаратора, 6-колонна рекуперации экстрагента, 7-дефлегматоры, 8-кипятильники

Выделение и очистка ароматических углеводородов из фракций рассмотренных процессов сопровождается помимо ректификации на отдельные вещества или близкие изомерные и гомологические смеси, стадиями: удаления фенолов при обработке фракций щелочными растворами, очистки от олефинов. В случае небольших концентраций последних при помощи серной кислоты или гидрированием на селективных к олефинам катализаторах [3].

Фракции продуктов пиролиза и риформинга также содержат заметное количество парафинов, которые не могут быть удалены посредством ректификации ввиду близости температур кипения с целевыми аренами. Для этой цели применяют экстракцию ароматических углеводородов достаточно селективными растворителями (этиленгликоли, диметилсульфоксид и др.). Схема выделения ароматических углеводородов приведена на рисунке 1.3.

Открытие реакций диспропорционирования² и изомеризации заместителей ароматических углеводородов; разработка катализаторов для их осуществления позволила варьировать пропорции производимых веществ, образующихся при риформинге углеводородов. В зависимости от рыночной конъюнктуры и потребности установка, оснащенная дополнительными узлами, может увеличивать или понижать выпуск того или иного продукта. Так, например, если требуется произвести больше ЭБ, то могут быть переработаны ксилолы и наоборот. Однако на современных установках предпочтение отдают получению большего количества БТК фракции, а ЭБ стараются перерабатывать в ксилолы [4].

1.3. Гетерогенно-каталитические технологии алкилирования

1.3.1 Описание технологии ABB Lummus-UOP EBOne процесс

Процесс алкилирования и трансалкилирования по технологии EBOne протекает в жидкой фазе. Реакцию алкилирования бензола этиленом проводят в адиабатическом реакторе, в котором расположено несколько слоев гетерогенного катализатора. Параметры процесса подобраны таким образом, чтобы ароматические компоненты реакционной смеси находились в жидком состоянии. Температура в реакторе алкилирования составляет 185-270°C, давление 3000-4000кПа, мольное соотношение бензол/этилен поддерживается равным 2÷4. Организована дробная подача этилена по высоте реактора (на каждый слой катализатора), что способствует поддержанию высокой селективности процесса и температуры по высоте слоя, что увеличивает срок службы катализатора. В выходящей реакционной массе практически отсутствует этилен. Его конверсия близка к 100%. Принципиальная технологическая схема процесса EBOne приведена на рисунке 1.4.

Реактор трансалкилирования, по конструкции схожий с реактором алкилирования, также работает в условиях, позволяющих поддерживать ароматические компоненты реакционной массы в жидком состоянии.

²Рассмотрены далее в главах 3 и 4.

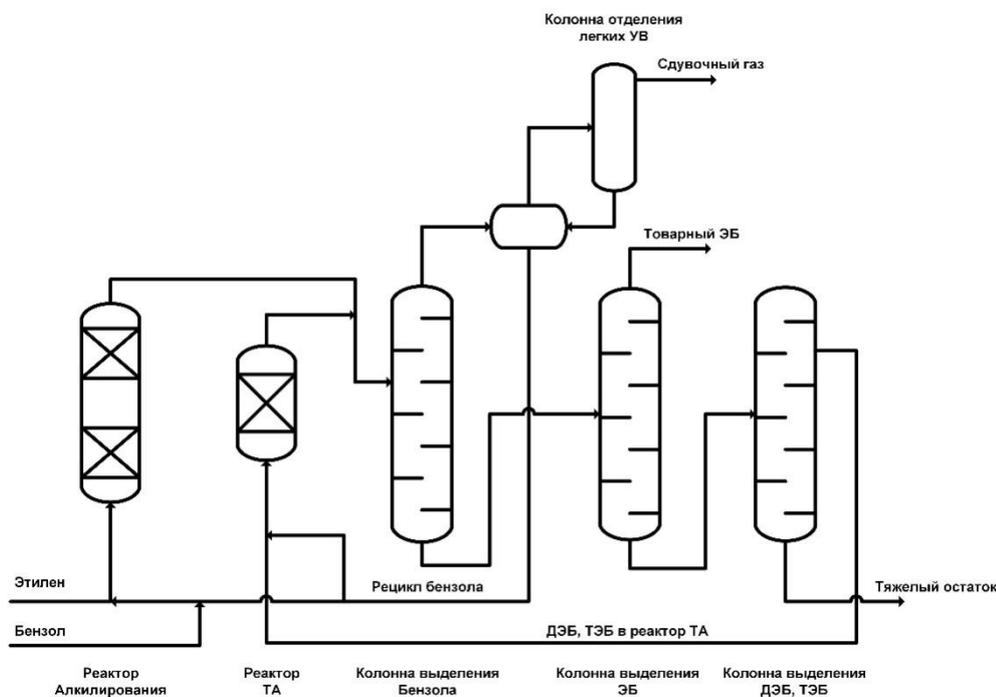


Рисунок 1.4 – Принципиальная технологическая схема процесса EVOne

Продукты реакторов алкилирования и трансалкилирования сначала направляют в ректификационную колонну (РК) выделения бензола. Дистиллят этой колонны – рецикл бензола двумя потоками подают в реактор алкилирования и трансалкилирования. Куб колонны подают далее в РК выделения этилбензола. Товарный этилбензол отбирают дистиллятом. Куб колонны, содержащий ДЭБ и ТЭБ, подают в РК разделения тяжелых компонентов. Дистиллят этой колонны, сконцентрированные ДЭБ и ТЭБ, возвращают в реактор трансалкилирования. Тяжелые остатки, удаляемые с кубом последней колонны, используют в качестве топлива для внутренних нужд предприятия или утилизируют.

Кипятильники ректификационных колонн могут обогреваться высокотемпературным органическим теплоносителем, паром высокого давления или за счет сжигания топлива. Дистилляты конденсируют в специальных котлах утилизаторах с генерацией пара, который может использоваться для нужд смежных производств. Если такой цели нет, то за счет внутренней интеграции тепла дистиллятов может быть достигнута существенная экономия на ресурсах для обогрева колонн.

Технология EBOne впервые была использована в промышленном масштабе в 1990 году. Первоначально, на стадии алкилирования использовался цеолит типа Y. На стадии трансалкилирования цеолит типа USY. Затем с развитием процесса стали применять цеолит типа Beta, который показывает большую селективность по отношению к целевому продукту по сравнению с цеолитом типа Y из-за меньшего диаметра ячейки цеолита, немного превосходящего размер молекулы бензола. Результатом развития технологии стало использование новых цеолитов для катализа алкилирования и трансалкилирования под торговыми марками UOP EBZ-500 и EBZ-100. Хотя состав и структура данных цеолитов не раскрывается, с большой долей вероятности они представляют собой модифицированные формы цеолита типа Beta[5].

Технология EBOne характеризуется высоким выходом продукта (99,7% мас.), малыми капитальными затратами на строительство установки, продолжительностью службы катализатора (до 6 лет), качеством получаемого продукта (99,5% мас. по этилбензолу). Технология компании реализована для мощностей от 65 тыс. т до 750 тыс. т в год на 20 площадках [6].

1.3.2 Описание технологии Eni Ethylbenzene PBE-1/2 процесс

Итальянская компания Eni (Polimeri Europa) освоила промышленное производство ЭБ, начиная с 1960-х гг., посредством жидкофазного алкилирования при катализе $AlCl_3$. Однако с начала 1990-х – бурного развития гетерогенно-каталитических технологий алкилирования, компания также стала разрабатывать процесс, в основе которого использовался гетерогенный катализатор. Учеными компании было протестировано множество цеолитов для катализа реакции алкилирования ароматических углеводородов. Результатом стало открытие и разработка методики производства цеолита типа Beta, обладающего высокими показателями в процессе алкилирования [7,8]. Данный катализатор использовался на первых этапах проекта. Дальнейшие исследования привели к созданию запатентованных катализаторов для стадий алкилирования и трансалкилирования под торговой маркой PEB. В 2001 году бы-

ло запущено первое промышленное производство, в 2005 году был запущен второй завод мощностью 650 тыс. т. в год [2, 9-10].

Особенностью технологии компании Eni является наличие блоков первичной очистки бензола от каталитических ядов, предварительного смешивание (до реактора алкилирования) бензола и этилена, что способствует повышению выхода целевых продуктов. Используемый в процессе катализатор поддерживает на низком уровне образование олигомеров этилена и кокса, при этом обладая высокой активностью, что позволяет проводить процесс в мягком температурном режиме 170-230°C и при сравнительно низком давлении 1-2 МПа. Соотношение бензола к этилену не менее 2 [11, 82, 100].

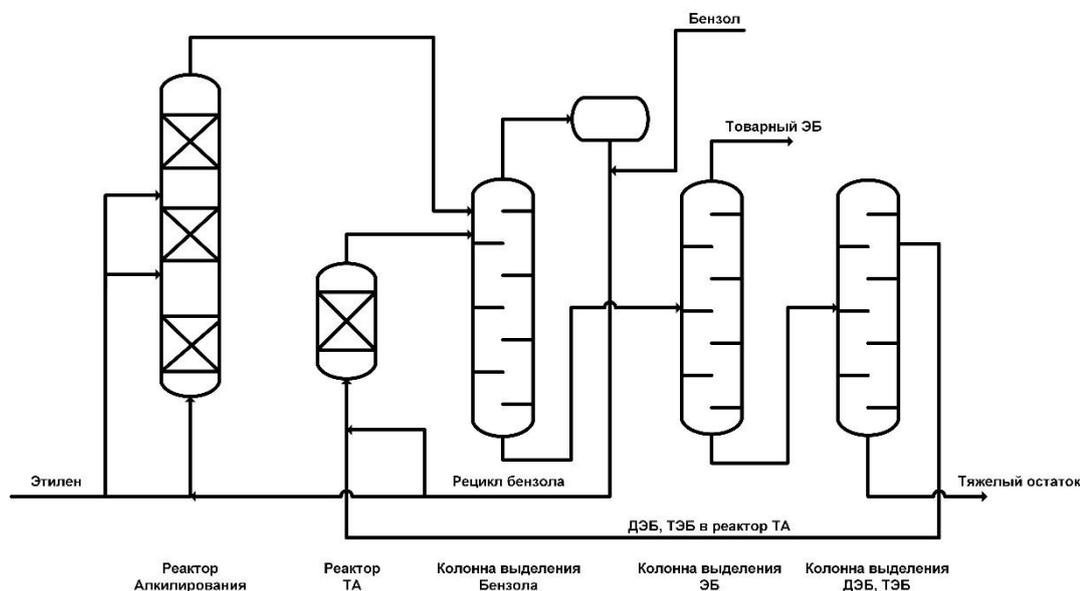


Рисунок 1.5 – Принципиальная технологическая схема процесса РВЕ-1/2

Технологическая схема процесса приведена на рисунке 1.5. Технология включает адиабатические реакторы алкилирования и трансалкилирования со стационарными слоями катализаторов по высоте аппаратов. Реактор алкилирования, по технологии Eni содержит несколько слоев катализатора с дробной подачей этилена и оборудован выносными теплообменниками для съема тепла экзотермической реакции. Система выделения товарного этилбензола и побочных продуктов практически не отличается от технологии EBOne.

1.3.4 Описание технологии Exxon Mobil/Badger EBMax процесс

В 1976 г. Mobil-Badger запустили первый в мире процесс производства ЭБ, использующий цеолитный катализатор, который быстро завоевал рынок лицензирования технологий получения ЭБ. Реакции протекали в газовой фазе. В качестве катализатора использовался цеолит типа ZSM-5 как в реакторе алкилирования, так и трансалкилирования. Технология отличалась повышенными температурами 390-450°C на стадии алкилирования. В результате, скорость дезактивация катализатора была значительная, что требовало проводить процесс в короткоцикловом режиме с необходимостью строительства и эксплуатации двух реакторов по системе: один в работе, один на регенерации [12]. Данный недостаток устранялся по мере появления технологий второго (1986 г.) и третьего поколения (1991 г.) в результате чего первоначальный цикл в 60 дней увеличился до 1 года [13,14].

Параллельно с развитием процесса газофазного гетерогенно-каталитического алкилирования Mobil-Badger (ExxonMobil-Badger) разработали процесс алкилирования в жидкой фазе под торговой маркой EBMax. Существенным преимуществом технологии является использование в качестве катализатора, разработанного Mobil, нового цеолита типа MCM-22, который превосходит цеолиты типа Y и Beta по селективности [13]. Первое промышленное применение процесса началось в 1995 году в Японии. Первоначально процесс трансалкилирования проводили в газовой фазе, при катализе цеолитом типа ZSM-5 по аналогии с уже работающими установками газофазного алкилирования. Поздней, с разработкой катализатора под торговой маркой TRANS-4, процесс также стал жидкофазным [5]. Мольное соотношение бензола к этилену составляет 3-5, температура в реакторе алкилирования поддерживается в диапазоне 210-260°C, давления 3500-4000 кПа.

На данный момент технология EBMax широко лицензируется и является лидером (по количеству построенных заводов по лицензии) в процессах алкилирования бензола этиленом [9]. По технологии EBMax в России работает производство ЭБ на ЗАО «Сибур-Химпром».

1.3.5 Описание технологии CDTech EB процесс

Примечательной особенностью данной технологии по сравнению с другими является использование реакционно-ректификационной колонны (РРК) в качестве реактора (рисунок 1.6). РРК состоит из двух секций. Верхняя секция содержит катализатор процесса, нижняя оснащена ректификационными тарелками. Как можно заметить из схемы потоки сырья движутся в противоположенном направлении. Этилен подается снизу вверх, бензол сверху вниз. Такая организация сырьевых потоков позволяет минимизировать содержание побочных продуктов и образование коксовых отложений. Легкие продукты и непрореагировавшее сырье постоянно удаляются из каталитической части колонны. Тепло реакции также поддерживается за счет испарения бензола, поэтому по температурному режиму процесс близок к изотермическому. Это позволяет оптимизировать температуру синтеза и, как следствие, выход целевого продукта. Первоначально в качестве катализатора использовался цеолит типа Y, затем стал использоваться цеолит типа Beta [5]. Температура в реакторе составляет 200-240°C, давление 2000-2500кПа, мольное соотношение бензол/этилен поддерживается в диапазоне 2÷4.

Высокая активность катализатора сохраняется продолжительное время (до 6 лет), что было доказано промышленно эксплуатацией. При этом на всем протяжении пробега сохранялись высокий выход (99,7% мас.) и качество получаемого этилбензола (99,5% мас) [15].

Процесс компании CDTech работает при минимальном из предлагаемых на рынке технологий соотношении бензол/этилен и давлении. Низкое соотношение делает процесс привлекательным для реконструкции устаревших установок, в том числе с повышением мощности по выпуску этилбензола. К достоинству процесса можно также отнести то, что он легко работает с разбавленными потоками этилена из-за использования в качестве реактора РРК. Например, в качестве такого потока могут выступать продукты процесса каталитического крекинга, характеризующиеся, согласно термодинамике процесса, невысоким выходом этилена.

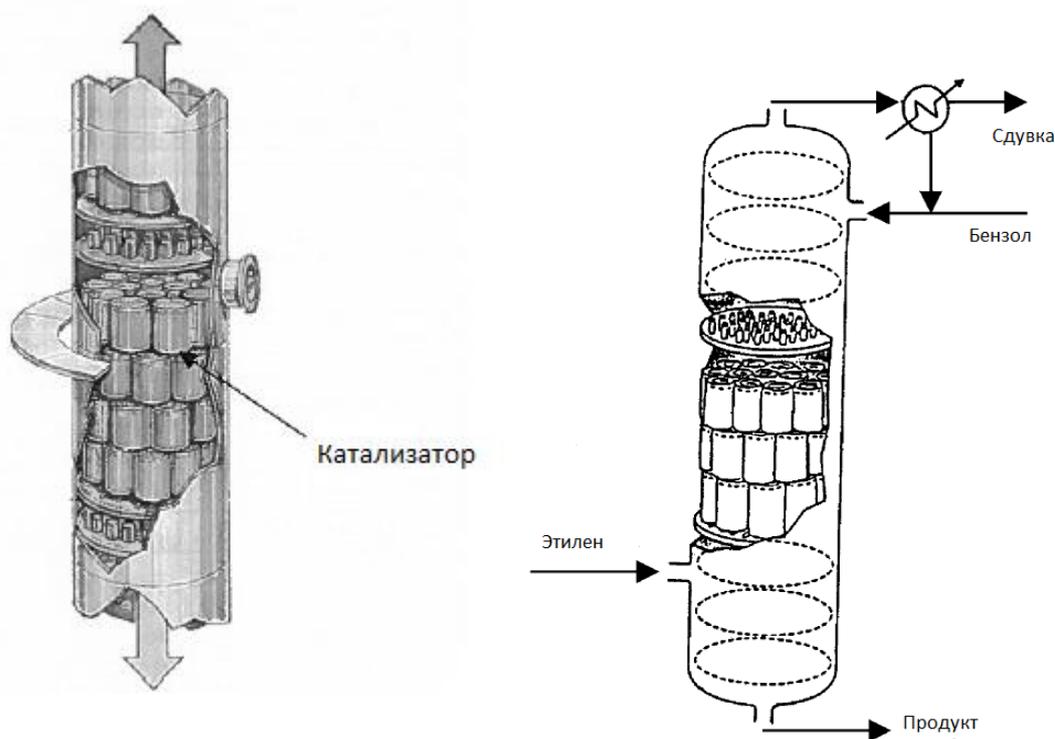


Рисунок 1.6 – Конструкция реактора – реакционно-ректификационной колонны процесса CDTech EB

Соотношение низких температур процесса, простота, и возможность использования оборудования из углеродистой стали сделало данную технологию привлекательной с точки зрения минимума капитальных затрат на строительство по сравнению с конкурентами.

1.3.6 Другие процессы гетерогенно-каталитического получения этилбензола

Индийской компанией NCL был разработан процесс получения ЭБ алкилированием бензола этанолом или этанол содержащим сырьем под торговым названием Albene. В процессе используется цеолитный катализатор типа ZSM-5. Температура процесса 350-450°C, мольное соотношение бензола к этанолу составляет 4. Также в схеме присутствует реактор трансалкилирования. Процесс привлекателен в регионах, где сохраняется низкая стоимость этанола (ниже, чем этилена) [12].

В России ИНХС РАН, ЗАО «ГрозНИИ», ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» был разработан процесс жидкофазного получения этилбензола на гетерогенном катализаторе. В качестве катализатора предлагался цеолит соб-

ственной разработки – модернизированный цеолит типа Y. В 2003 году начала промышленная эксплуатация установки по собственному проекту на ОАО «Газпром нефтехим Салават». В связи со сложностью эксплуатации опытного завода для наработки катализатора в городе Грозный, в реакторы алкилирования и трансалкилирования был загружен катализатора EBEMAX-1 и EBEMAX-2, фирмы Zud-Chemie. Температура алкилирования составляет 200-240°C, давление 3000-4000кПа[16].

Компания DowChemical разработала процесс получения ЭБ из этана и бензола. Технология, по сути, включает в себя два процесса: дегидрирование этана и алкилирование бензола получившимся этиленом. Стадия дегидрирования проводится при температуре 700°C, при катализе цеолитом типа мо-дернит, промотированным ионами цинка и галлия. Конверсия этана 14-50% мас, селективность 85% мас. Далее получившийся поток отправляют на алкилирование. В качестве катализатора используют модифицированный мо-дернит. Технология, предложенная DowChemical, требует больших капитальных вложений, что делает процесс менее привлекательным по сравнению с технологиями использующими этилен[13,17]. Дальнейшим развитием технологии стало объединение процессов дегидрирование этана и ЭБ с получением стирола в одном реакторе с движущимся слоем катализатора и непрерывной регенерацией катализатора в регенераторе. Температура процесса 600°C, давление атмосферное [18, 19].

В 1996 году DSM представила процесс превращение 1,3-бутадиена в этилбензол. Двух стадийный процесс включал: превращение 1,3-бутадиена в 1,3-винилциклогексен, превращение 1,3-винилциклогексена в ЭБ. Технология лицензируется компанией Chyoda.

Компания Sinores разработала собственный процесс производства ЭБ. В качестве катализаторов используются цеолиты под торговыми марками АЕВ-1,2,6. В процессе используется реактор со стационарными слоями катализатора, линией циркуляции, развитого «квенча» этилена. До 2006 года было построено четыре промышленные мощности [20]. Условия протекания ре-

акции алкилирования и технологическая схема схожи с технологиями EBOne и EBMax.

1.4. Обзор катализаторов процессов гетерогенно-каталитического алкилирования бензола этиленом

В качестве катализаторов реакций трансалкилирования и алкилирования в промышленности нашли применение цеолиты типа фожазит (Y), ZSM-5, Beta, MCM-22 и их модификации. Данные цеолиты имеют трехмерные структуры (рисунок 1.7) с развитой системой полостей и каналов [21-24].

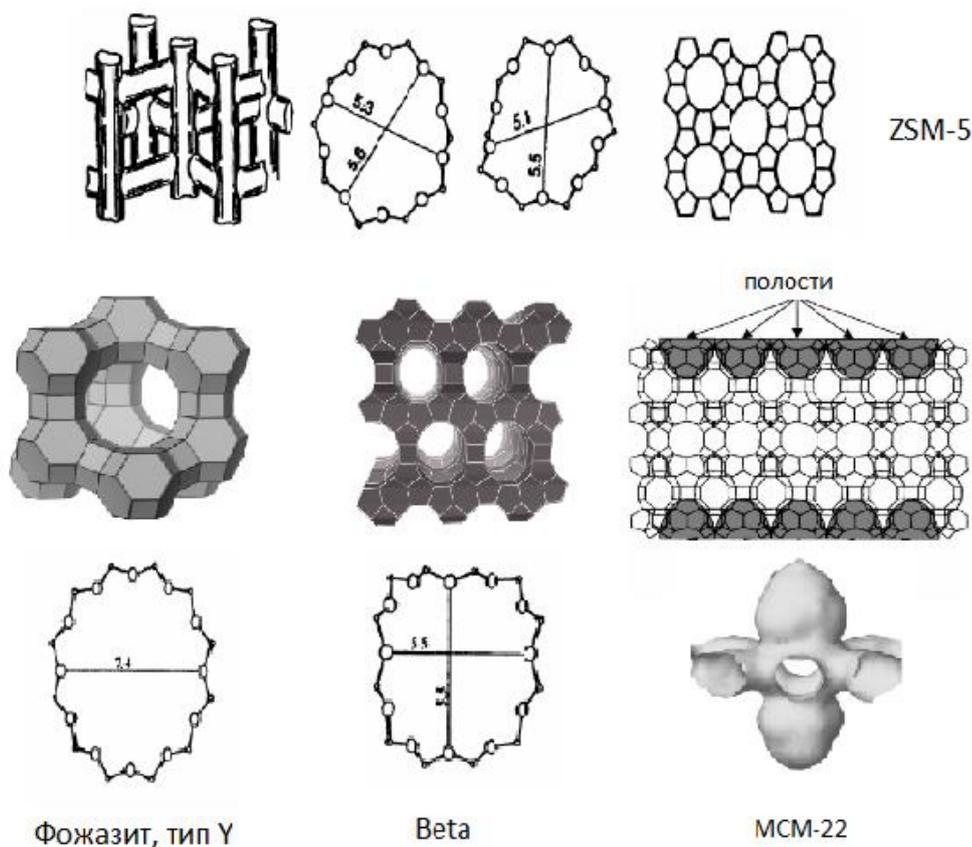


Рисунок 1.7 – Структура цеолитов, использующихся в синтезе ЭБ

В порах и на поверхности цеолитов присутствуют кислотные центры Льюиса и Бренстеда (Рисунок 1.8). Для каталитических процессов алкилирования важны: количество, доступность и сила кислотных центров Бренстеда цеолитов, поскольку именно они отвечают за катализ целевых реакций.

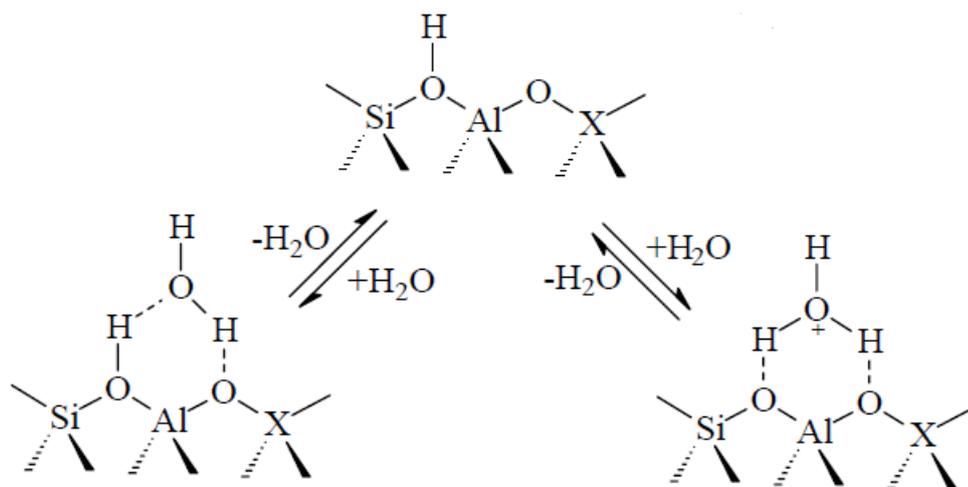


Рисунок 1.8 – Кислотный центр Бренстеда на поверхности цеолита

Первые гетерогенно-каталитические процессы получения ЭБ протекали в газовой фазе. В качестве катализатора использовался цеолит со средним диаметром пор ZSM-5. ZSM-5 имеет структуру пересекающихся перпендикулярно каналов с пятичленными кольцами в основании [5,22, 84, 85].

Цеолит ZSM-5 демонстрирует высокие показатели работы в условиях газофазных процессов и относительно медленно дезактивируется коксом. С развитием жидкофазных гетерогенно-каталитических технологий данный катализатор перестал использоваться на стадии алкилирования по причине низкой активности и быстрой коксуюемости, но некоторое время продолжил использоваться на стадии трансалкилирования (которая оставалась газофазной). Далее, с переводом трансалкилирования в жидкую фазу перестал использоваться в новых жидкофазных процессах, но используется в оставшихся газофазных установках.

Жидкофазный процесс в отличие от газофазного обладает преимуществами: возможностью понижения температуры процесса (с $\approx 400^\circ\text{C}$ при газофазном до $\approx 250^\circ\text{C}$ при жидкофазном процессе) и возможностью осуществлять более точный контроль. Это, в свою очередь, снижает скорость дезактивации катализатора и уменьшает требования к чистоте сырья. Эффективными катализаторами для жидкофазного процесса проявили себя цеолиты с большим диаметром пор типа Y (фожазит) и Beta [7, 25].

Цеолит Y имеет 12-ти членную трехмерную пространственную структуру с большим размером полостей, что способствует развитию реакции образования побочных тяжелых продуктов ДФЭ и ПАБ. Для преодоления этого недостатка был предложен цеолит типа Beta, который также обладает большим диаметром пор, но в трехмерной структуре, которого отсутствуют массивные полости. Хотя при катализе цеолитом Beta образуется большее, чем на цеолите Y, количество ДЭБ и ТЭБ. Этот факт не рассматривается, как резко отрицательный, поскольку ДЭБ и ТЭБ в реакторе трансалкилирования превращаются в ЭБ. В результате общая селективность процесса на цеолите Beta выше, чем на цеолите Y.

Еще одним катализатором процесса является цеолит типа MCM-22. Цеолит типа MCM-22 имеет большую селективность, чем Beta – меньше образуется полиалкилбензолов и тяжелых продуктов.

Активность катализатора – важная характеристика. У цеолитов активность в процессах алкилирования зависит от соотношения кремния к алюминию в его составе. Чем ниже это соотношения, тем выше кислотность. Среди обсуждаемых катализаторов Beta проявляет большую активность, тогда как MCM-22 и Y имеют сходное значение активности. [7,21].

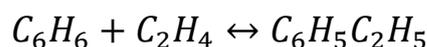
В данном разделе рассмотрены основные типы катализаторов алкилирования – цеолитов. В современных процессах используются составы под торговыми марками. Хотя катализаторы содержащие цеолиты – комплексные структуры, которые претерпевают различные модификации, в основе современных каталитических процессов алкилирования и трансалкилирования лежат базовые цеолиты Y, Beta, MCM-22 и аналогичные им структуры.

Исследовательскими группами по всему миру проводятся исследования, направленные на установление количественных закономерностей протекания процессов алкилирования и трансалкилирования на различных катализаторах и установление кинетических схем.

1.5 Модели промышленных процессов алкилирования и трансалкилирования с использованием гетерогенных цеолитсодержащих катализаторов

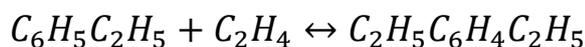
В литературе предложены модели процесса алкилирования и трансалкилирования на гетерогенных цеолитсодержащих катализаторах, однако данные модели в основном основываются на результатах лабораторных исследований и включают приведенные кинетические характеристики только для 2-3 основных превращений.

Ali Nejad Ebrahimi с группой авторов изучали возможность повышения технико-эксплуатационных показателей установки получения этилбензола посредством моделирования процесса. Были рассмотрены 3 основных реакции и составлены кинетические уравнения.

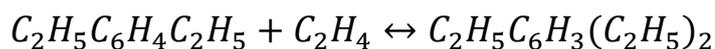


$$r = \frac{k_r C_{C_2H_4}}{1 + k_{C_6H_5C_2H_5} C_{C_6H_5C_2H_5}}$$

$$k_r = 0,69 \cdot 10^6 e^{\frac{-6,344 \cdot 10^4}{RT}} k_{C_6H_5C_2H_5} = -1,52 \cdot 10^{-2} e^{\frac{-3,933 \cdot 10^3}{RT}}$$



$$r = 2,80 \cdot 10^2 e^{\frac{-4,7030 \cdot 10^4}{RT}} C_{C_6H_5C_2H_5} C_{C_2H_4}$$



$$r = \frac{2,38 \cdot 10^2 e^{\frac{-6,128 \cdot 10^4}{RT}} C_{C_6H_5C_2H_5} C_{C_6H_6}^{1,0218}}{1 + 3 \cdot 10^6 k_{C_6H_5C_2H_5} C_{C_6H_6}}$$

В результате проведенных оптимизационных исследований посредством моделирования технологической схемы удалось сократить соотношение бензол/этилен с 6 до 3,57 при сохранении селективности, что позволило сократить энергопотребление до 60%.

Однако авторам не удалось достичь убедительных результатов по сходимости температурного профиля в реакторе алкилирования, что возможно вызвано отсутствием в модели описания полного спектра возможных пре-

вращений с учетом образующихся легких углеводородных газов и тяжелых продуктов [52].

А. Corma с исследовательской группой провели исследования катализаторов для процессов гетерогенно-каталитического алкилирования бензола этиленом. Для подтверждения активности различных катализаторов авторы провели кинетические исследования. Ими рассматривались механизмы, учитывающие адсорбцию на поверхности. Однако в своей работе авторы анализировали только одну целевую реакцию алкилирования бензола этиленом [73].

Работа, выполненная N. Hamedí, пересекается с целями и задачами данной исследовательской работы. В ней описана разработка модели процесса трансалкилирования продуктов риформинга в *para*-ксилол на основе данных с промышленной установки. Ввиду значительного количества наблюдаемых в системе реакций авторы ограничились рассмотрением уравнения в форме:

$$r = k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_C$$

Выбор простых уравнений был обусловлен количеством взаимных превращений, учитываемых моделью (в сумме 39). Авторы использовали принцип псевдокомпонентов для группировки схожих по типу превращений или веществ. Построенная модель учитывает тепловой и материальный баланс реактора. Результаты вычислений позволили авторам выявить зависимость выхода продуктов от ключевых параметров (температуры и соотношения исходного сырья) и сделать практические выводы для производства. Авторы модели в своей работе отмечают, что зачастую опубликованные работы по моделированию химико-технологических систем содержат ограниченное количество превращений, либо учитывают только основные превращения, что не позволяет получать состав продуктов, близкий наблюдаемому в промышленности [57].

Опубликованные работы по моделированию процессов алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования полиэтилбензолов также содержат,

как, например, в работе Ali Nejad Ebrahimi, только основные реакции. В основном, данные модели используются для оценки активности разработанных катализаторов и не используются для оптимизационных исследований. Большинство таких работ будет рассмотрено в Главах 3 и 4, посвященных разработке моделей процессов алкилирования и трансалкилирования.

На данный момент не предложено моделей для процессов алкилирования и трансалкилирования с охватом количества превращений аналогичных работе N. Hamedі для получения *para*-ксилола с разработанной формализованной схемой превращений и кинетической схемой. Тогда как, такие модели находят практическое применение. Например, польза от использования таких моделей подтверждена в работах авторов В.А. Фетисовой, А.А. Чудиновой, И.О. Долгановой, Е.С. Хлебниковой, выполненных на базе Национального исследовательского Томского политехнического университета. Эти работы посвящены исследованию промышленных процессов производства алкилатов при алкилировании бензола высшими и низшими олефинами с использованием жидких кислотных катализаторов [109-112].

Вместе с тем, в работах, посвященных моделированию получения этилбензола, не проведен анализ совместного влияния системы реакторов алкилирования и трансалкилирования на технико-экономические показатели производства.

Таким образом, оптимизация промышленной технологии получения этилбензола в системе реакторов алкилирования и трансалкилирования на цеолитсодержащих катализаторах является актуальной задачей, имеющей практическую значимость для химической промышленности России.

1.6 Постановка цели и задач исследования

Возрастающая потребность в продуктах нефтехимии, базовых и специальных полимеров наряду с возникающими экологическими требованиями ставит перед современными производствами непростую задачу увеличения выпуска продукции при снижении себестоимости производства и отходов.

Технологические схемы современных процессов – это сложная взаимосвязь отдельных объектов. Зачастую их комбинация и тип – это отклик на исходные данные. Например, как рассмотрено выше, этилбензол может производиться как из чистого сырья, так и из его смесей, что не требует оборудования комплекса установками очистки, если доступен этилен только в смесях, делает строительство процесса менее капиталоемким.

Разработка новых технологий основывается на их моделировании по результатам опытных данных. Однако в силу расположения установок или прочих факторов, модели, построенные на опытных данных, не в полной мере описывают распределение концентраций в продуктах, либо не учитывают некоторые образующиеся вещества, обнаруживаемые при масштабировании. В таких случаях, возможно, откалибровать существующие модели, либо построить новые эмпирические или полуэмпирические модели, описывающие все присущие конкретной установке свойства. Такие модели могут применяться для мониторинга и оптимизации процессов, поиска режимов, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производств.

В изучаемом процессе наблюдаются значительные изменения ключевых параметров, влияющих на технико-экономические показатели работы установки: соотношение бензола к этилену, температура процесса трансалкилирования, общая нагрузка на реакторы алкилирования и трансалкилирования, соотношение бензола к полиэтилбензолам в сырье реактора трансалкилирования. При этом отсутствует возможность предсказывать технико-экономические показатели процесса (выход этилбензола, конверсия, селективность) при наблюдаемых изменениях, расчет которых может быть выполнен по факту работы установки. В результате невозможно определить, насколько эффективно эксплуатируется оборудование, тогда как достижение максимальной экономической выгоды является основной задачей производства.

Решить данную проблему с использованием имеющихся моделей, в основу которых включены только 2-3 основных превращения, возможно огра-

ниченно. Модели, включающие только основные превращения, не позволяют в полной мере провести моделирование производства, поскольку состав продуктов каталитических превращений, наблюдаемый и рассчитываемый сильно отличаются. Различный состав продуктов не позволяет воспроизвести (рассчитать) адекватно работу ректификационных колонн – провести моделирование всей технологической схемы. Таким образом, отсутствие моделей, позволяющих описывать весь спектр превращений, включая образования побочных тяжёлых продуктов и углеводородных газов, не позволяет провести качественное моделирование для определения количественного влияния факторов.

Поэтому **целью работы** является повышение 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 среде HYSYS.
4. Разработать технические решения по оптимизации работы системы реакторов алкилирования и трансалкилирования.

Выводы по Главе 1

1. Технологии гетерогенно-каталитического получения этилбензола посредством алкилирования бензола этиленом постоянно совершенствуются. Разрабатываются варианты технологического оформления с учетом качества сырья. Основными направлениями повышения эффективности действующих технологий алкилирования являются: разработка новых и совершенствование

химического состава существующих катализаторов с целью увеличения срока эксплуатации и селективности; определение оптимальных соотношений бензола к этилену и полиэтилбензолов к бензолу при различных вариантах загрузки реактора; определение оптимальной температуры процесса.

2. Разработка новых математических моделей процессов алкилирования и трансалкилирования, учитывающих образование побочных продуктов (углеводородных газов и тяжелых фракций) является актуальным направлением совершенствования промышленных гетерогенно-каталитических технологий, т.к. обеспечивает поиск оптимальных режимов при изменяющихся нагрузках, а также позволяет использовать программы на их основе в качестве тренажеров.

Глава 2. Характеристика объекта исследования, методология и методы диссертационного исследования

Объектом исследования является действующее производство этилбензола, получаемого через алкилирование бензола этиленом на гетерогенном катализаторе.

Предметом исследования является процесс алкилирования и трансалкилирования в промышленных реакторах на гетерогенном цеолитсодержащем катализаторе.

Исходными данными для проведения исследований являлись: данные средств измерений технологических параметров установки, результаты лабораторных исследований контрольных образцов, регламент производства и технологические схемы, проектная документация.

Основными методами, которые были использованы в работе, являются метод математического моделирования и метод квантово-химического расчета термодинамических характеристик.

Концентрации и состав сырья и продуктов определялся методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалюкс-2000 по методикам ASTM D 4492-03 и ASTM D 5060-06.

2.1. Технологическая схема установки получения этилбензола

Установка получения этилбензола предназначена для получения этилбензола по жидкофазной технологии EBMax на предприятии АО «СИБУР-ХИМПРОМ» и рассчитана на использование этилена полимерного качества, получаемого пиролизом широкой фракции легких углеводородов. Производство введено в эксплуатацию в 2010 году. Установка запроектирована по непрерывной схеме. Проектная мощность установки по этилбензолу составляет 220 тыс.т в год. Технологическая схема процесса состоит из двух отделений: **реакционного**, включающего реакторы алкилирования и трансалкилирования и **разделения** продуктов реакции.

2.1.1. Технологическая схема реакционного отделения

Упрощенная технологическая схема реакционного отделения производства ЭБ представлена на рисунке 2.1.

Поток свежего этилена поступает в сепаратор E-29, где происходит отделение капель жидкости, содержащихся в сырьевом этилене. Компрессором А-30/1,2 этилен из сепаратора сжимается до давления 3,5 МПа и подается через холодильник Т-32 в адсорбер К-31, где происходит его очистка от сернистых и азотистых соединений. Для очистки от унесенных частиц адсорбента предусмотрен фильтр Ф-30/1,2, после которого этилен поступает в реакторы алкилирования Р-3 и Р-1. Реактор Р-3 является «защитным» слоем остальной каталитической системы, находящейся в шести слоях реактора Р-1. Устройство системы алкилирования позволяет заменять катализатор в реакторе Р-3 без остановки основного реактора Р-1.

Свежий и бензол рецикла подается в реактор Р-3 через теплообменник Т-8, где он обогревается выходящим потоком из 2-го слоя реактора Р-1. Другая часть бензола поступает в реактор трансалкилирования Р-2, предварительно смешиваясь с возвратными ПЭБ и обогреваясь в теплообменнике Т-10 выходящим потоком алкилирования из реактора Р-1.

Бензол, нагретый в теплообменнике Т-8, смешивается с этиленом в смесителе С-1 и подается в реактор Р-3, после чего смесь поступает в реактор Р-1, предварительно смешиваясь с новой порцией этилена в смесителе С-2.

Реакционная смесь проходит последовательно первый и второй слои катализатора, между которыми подается свежая порция этилена. После второго слоя катализатора реакционная смесь подается в теплообменник Т-8, где отдает тепло входящему потоку бензола, после чего поступает в промежуточный холодильник Т-4 для охлаждения водой, причем часть поступающего в теплообменник потока байпасируется. Охлажденный поток реакционной массы смешивается с новой порцией этилена в смесителе С-3 и подается на третий слой катализатора.

Между третьим и четвертым слоями катализатора вводится новая порция свежего этилена, а после четвертого слоя смесь отводится в теплооб-

менник Т-4, где охлаждается и поступает в смеситель С-4, в котором смешивается со свежим потоком этилена. Стоит отметить, что часть реакционной массы также байпасируется перед теплообменником Т-4. Реакционная масса после смесителя С-4 подается на пятый слой катализатора.

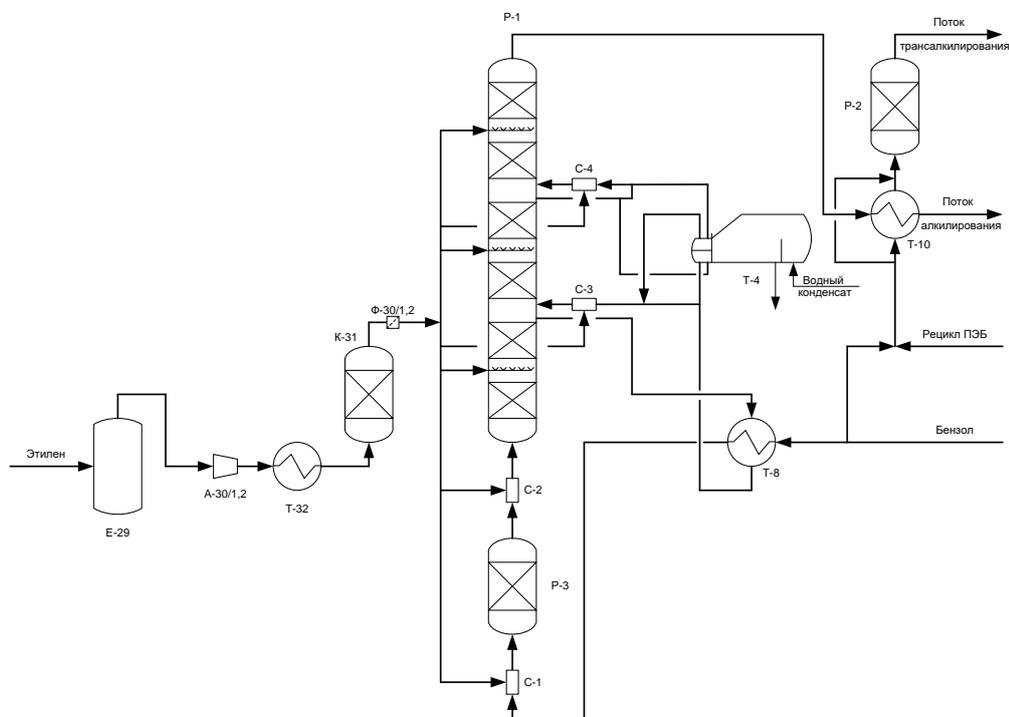


Рисунок 2.1 – Технологическая схема реакционного отделения производства ЭБ.

Р-1,3 – реакторы алкилирования; Р-2 – реактор трансалкилирования; Е-29 – сепаратор;

А-30/1,2 – компрессор; Т-4,8,10,32 – теплообменники; Ф-30/1,2 – фильтр; С-1,2,3,4 – смесители; К-31 – адсорбер.

Между пятым и шестым слоями катализатора вводится последняя порция свежего этилена, после чего реакционная масса, пройдя шестой слой катализатора, выходит из реактора Р-1 и поступает в теплообменник Т-10, где отдает тепло входящему потоку, поступающему на трансалкилирование в реактор Р-2. Температура в реакторе составляет от 200-260°С, давление 3700 кПа. Мольное соотношение Б/Э варьируется в диапазоне 2,3÷4,2.

Бензол, поступающий на ТА, смешивается с возвратными ПЭБ и подогревается в теплообменнике Т-10 выходящим потоком алкилирования из Р-1. Для регулировки температуры потока, поступающего в реактор трансалкилирования Р-2, предусмотрено байпасирование теплообменника Т-10. В

реакторе Р-2 находится один слой катализатора, на котором происходит реакция ПЭБ с бензолом с образованием дополнительного количества этилбензола. Температура в реакторе ТА зависит от температуры, подаваемой сырьевой смеси, почти не изменяясь в результате превращений и составляет 195-220°С, давление 3300кПа. Мольное соотношение Б/ДЭБ поддерживается в диапазоне 3÷5.

Потоки алкилирования и трансалкилирования направляются на стадию ректификации.

2.1.2. Технологическая схема отделения ректификационного разделения продуктов

Упрощенная технологическая схема отделения ректификационного разделения продуктов производства ЭБ представлена на рисунке 2.2

Потоки алкилирования и трансалкилирования из реакторов Р-1 и Р-2, соответственно, поступают в колонну К-52, предназначенную для отделения непрореагировавшего бензола. Также, в эту колонну поступает сухой бензол из адсорбера К-50/1,2 системы очистки бензола. В кубе колонны К-52 горячий поток создается путем циркуляции через печь П-101. Условия работы колонны К-52: $T_{\text{верха}}=180^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{верха}}=920$ кПа; $T_{\text{куба}}=257^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{куба}}=970$ кПа.

Основная часть паров с верха колонны К-52 конденсируется в испарителе с паровым пространством Т-54, генерирующим пар низкого давления из водного конденсата. Сконденсированный бензол собирается в емкости Е-56. Одна часть дистиллята возвращается на орошение колонны К-52, а другая – в реакторы алкилирования и трансалкилирования. Несконденсированный в Т-54 бензол из емкости Е-56 отводится в колонну К-42 в виде спускного газа. Небольшая часть паров бензола из верхней части колонны К-52 также отводится в колонну легких фракций К-42. Кубовый продукт колонны К-52, содержащий этилбензол, ПЭБ и другие тяжелые соединения направляется в колонну К-62.

Колонна легких фракций К-42 предназначена для осушки и отделения легких соединений из свежего бензола. Свежий бензол предварительно подо-

гревается в теплообменнике Т-40 выходящим потоком товарного этилбензола, после чего поступает в колонну К-42 для осушки.

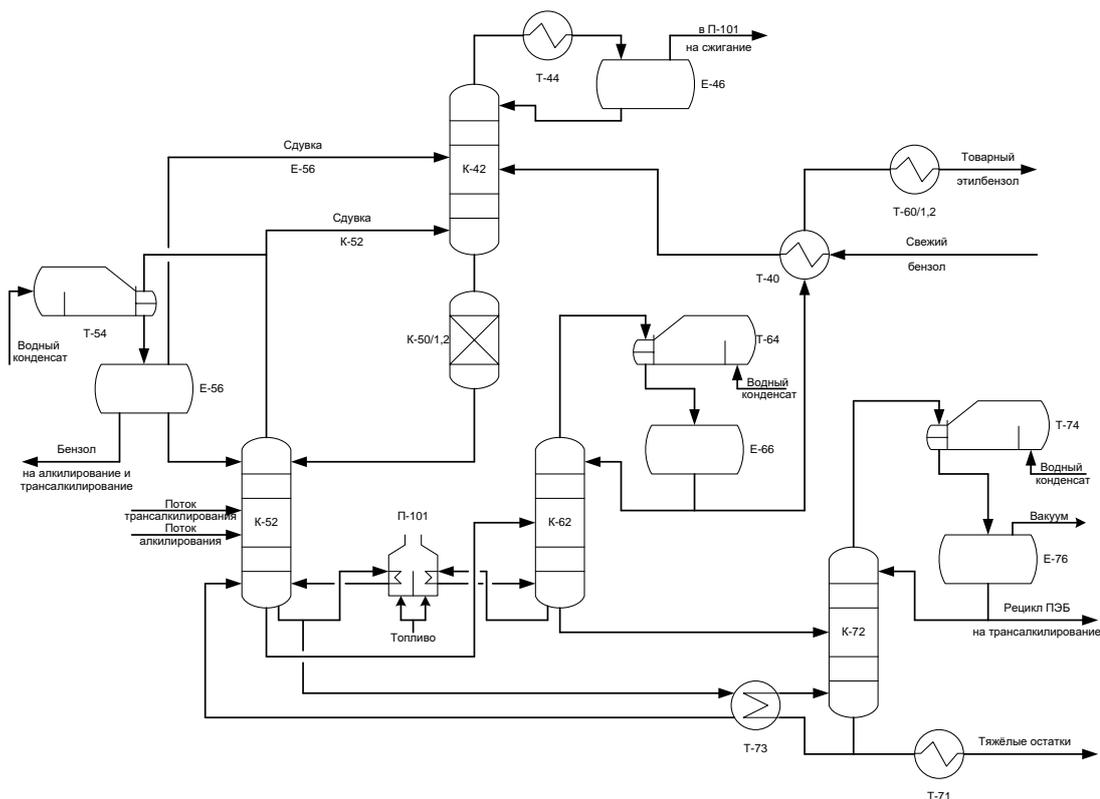


Рисунок 2.2 – Технологическая схема отделения ректификационного разделения продуктов производства ЭБ

К-42,52,62,72 – ректификационные колонны; Т-40,44,60/1,2,71,73 – теплообменники; Т-54,64,74 – испарители с паровым пространством; К-50/1,2 – адсорбер; П-101 – печь; Е-46,56,66,76 – емкости.

Осушенный бензол из куба колонны К-42 поступает в адсорбер К-50/1,2 в систему очистки бензола на цеолитах для удаления азотсодержащих органических соединений. Очищенный бензол подается в верх колонны К-52.

Пары с верха колонны К-42 конденсируются в теплообменнике Т-44 оборотной водой и собираются в емкости Е-46, из которой углеводородная фаза полностью возвращается на орошение в колонну. Несконденсированные пары отправляются на сжигание в печь П-101. Условия работы колонны К-42: $T_{\text{верха}}=114^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{верха}}=230\text{ кПа}$; $T_{\text{куба}}=126^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{куба}}=250\text{ кПа}$.

Кубовый продукт колонны К-52 направляется в колонну К-62 для извлечения товарного этилбензола из смеси алкилбензолов. Пары с верха колонны К-62 конденсируются в испарителе с паровым пространством Т-64,

после чего конденсат собирается в емкость Е-66. Необходимое количество этилбензола возвращается в колонну К-62 на орошение, а другая его часть поступает в теплообменник Т-40, где обогревает входящий поток свежего бензола. После этого, товарный этилбензол дополнительно охлаждается в теплообменнике Т-60/1,2 оборотной водой. В кубе колонны К-62 горячий поток создается путем циркуляции его через печь П-101. Кубовый продукт из К-62 направляется в колонну К-72. Условия работы колонны К-62: $T_{\text{верха}}=173^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{верха}}=150$ кПа; $T_{\text{куба}}=233^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{куба}}=200$ кПа.

Колонна К-72 работает под вакуумом и предназначена для отделения ПЭБ от полициклических соединений, которые не могут быть использованы в реакторе трансалкилирования Р-2. Условия работы колонны К-72: $T_{\text{верха}}=140^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{верха, абс.}}=29,33$ кПа (220 мм.рт.ст.); $T_{\text{куба}}=232^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{куба, абс.}}=42,66$ кПа (320 мм.рт.ст.).

Пары из верхней части колонны конденсируются в испарителе с паровым пространством Т-74, а конденсат собирается в емкости Е-76, через которую поддерживается вакуум в системе. Необходимое количество ПЭБ из емкости Е-76 поступает в колонну К-72 на орошение, а основная часть направляется в реактор трансалкилирования Р-2. Горячий поток куба колонны К-73 создается в теплообменнике Т-73 циркулирующим горячим потоком куба колонны К-52.

Горячие полициклические остатки из куба колонны охлаждаются в теплообменнике Т-71 и поступают за границы установки.

2.1.3. Основные факторы, влияющие на процессы алкилирования и трансалкилирования

Основными факторами, влияющими на процессы алкилирования и трансалкилирования, являются соотношение бензол/этилен и чистота сырьевых компонентов.

Технологическим регламентом предусмотрено поддержание мольного соотношения бензол/этилен в диапазоне 2,50-2,80. Чем больше указанное соотношение, тем меньше образуется в ходе реакции ПЭБ, что положительно

сказывается на некоторых факторах: уменьшаются затраты энергии на выделение ПЭБ в результате чего уменьшаются размеры реактора трансалкилирования и количество бензола, подаваемое в реактор, снижается доля побочных продуктов в процессе трансалкилирования.

Существенное внимание в процессе уделяется чистоте компонентов поступающих в реакционную зону алкилирования и трансалкилирования. В колонне К-52 подобраны такие условия, чтобы в выделенном бензоле содержалось минимальное количество этилбензола, потому что его содержание оказывает влияние на образование ПЭБ в ходе реакции алкилирования. Стоит еще раз отметить, что после системы осушки в колонне К-42 бензол проходит адсорбционную колонну К-50/1,2 для очистки на цеолитах от азотсодержащих соединений, снижающих активность катализаторов алкилирования и трансалкилирования. В дистилляте колонны К-72 также должно содержаться минимальное количество тяжелых компонентов, ввиду того, что это приводит к ускоренному старению катализатора трансалкилирования в реакторе Р-2.

2.2 Анализ данных экспериментальных данных с промышленной установки получения этилбензола

Целью анализа данных и показателей работы реактора алкилирования и трансалкилирования, является проведение оценки изменения активности и качественных показателей работы (конверсия сырья и выход целевых продуктов) катализаторов и определение необходимости их учета при составлении математических моделей аппаратов.

2.2.1 Анализ экспериментальных данных по работе промышленного реактора алкилирования

Узел алкилирования реакционного отделения включает реактор защитного слоя Р-3 и реактор алкилирования Р-1, в котором взаимодействует основная часть бензола с этиленом. В связи с тем, что используемый в качестве сырья бензол содержит больше примесей, чем допускают технологические ограничения, первый слой реактора Р-1 работает как защитный слой и

содержит тот же катализатор что и реактор Р-3. Таким образом, активный катализатор алкилирования, в отличие от изначально заложенных технических решений, загружен только в 5 слоев реактора алкилирования со 2-го по 6-ой. Высота каждого слоя катализатора увеличена от проектных значений. На первый слой реактора алкилирования, этилен не подают или подают в количестве не более 2% от общей подачи.

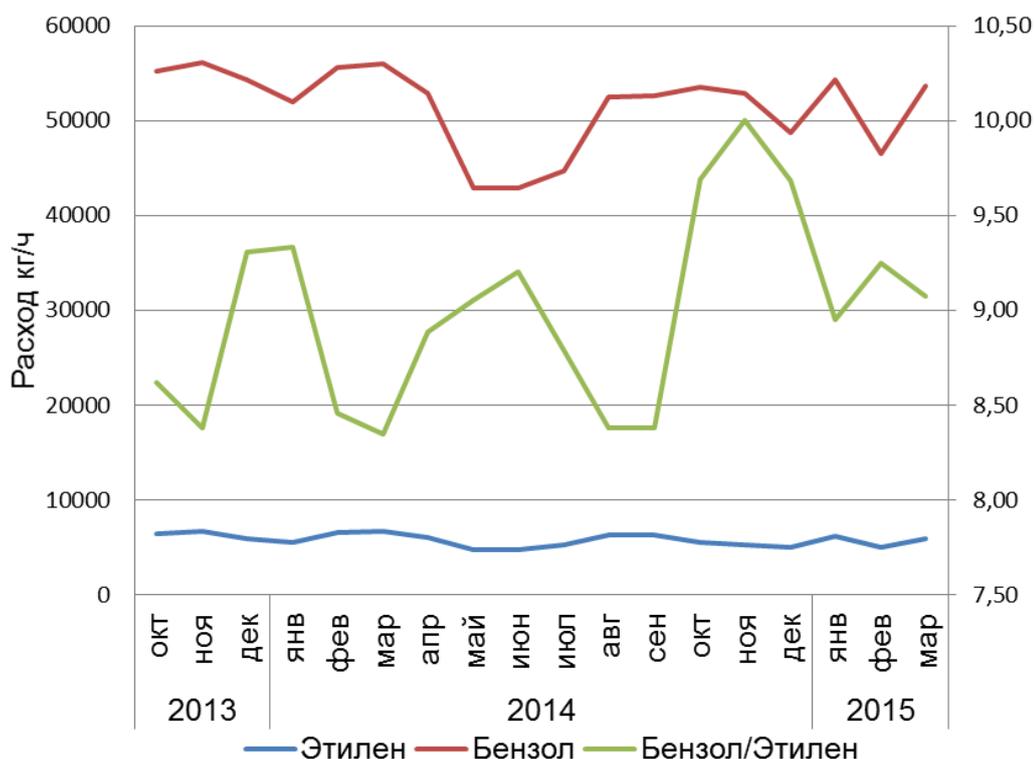


Рисунок 2.3 – Расход сырья в реактор алкилирования и наблюдаемое соотношение Б/Э

Обработка данных работы установки проводилась за период с 01.10.2013 г. по 20.03.2015 г. по операционным листам предприятия (показания датчиков контроля температур, расходов и давлений производства) и отчетов лабораторных испытаний контрольных образцов по технологическому регламенту, а также результатов дополнительных замеров, выполненных во время посещения предприятия. Для анализа использовались среднемесячные показатели, которые были вычислены как среднеарифметические от ежедневных показателей с фильтрацией выпадающих значений.

На рисунке 2.3 приведён график изменения расходов бензола³ и этилена и их соотношение. Полученные тренды не свидетельствуют об отсутствии строгой функциональной зависимости расходов сырья друг от друга при ведении технологического режима, что также подтверждается ломанной кривой соотношения Б/Э (8,0-9,5 мас. или 2,3-4,2 мол.).

Для оценки активности катализатора и показателей его качественной работы рассмотрено изменение температуры на входе и выходе из слоев катализатора начиная со 2 слоя (адиабатическая температура разогрева), а также параметры конверсии и селективности по реагирующим веществам и продуктам. Температура каждого слоя имеет три уровня измерений, нижний (1), средний (2) и верхний (3). Для анализа активности катализатора оценивали величину изменения температуры между позициями:

- 1 и 2;
- 1 и 3.

Анализ был проведен для слоев с активным катализатором алкилирования (слои 2-6). Результаты приведены на графиках рисунок 2.4-2.8.

Изучая перепады температур по слоям катализатора, можно сделать вывод, что на протяжении рассмотренного промежутка времени, катализатор с 3 по 6 слой обладает стабильной активностью, поскольку разница температуры между двумя позициями незначительная (за исключением отдельных месяцев), в случае слоев 4-6 тренды на различных уровнях практически повторяют друг друга. Это свидетельствует о том, что основные превращения протекают в первые моменты подачи сырья в каждый слой катализатора, а оставшаяся его часть работает на полное исчерпание этилена. Конверсию этилена в процессах гетерогенно-каталитического алкилирования стараются поддерживать близкой к 100%. Таким образом, обеспечен запас катализатора в слоях 3-6 на момент проведения исследований в рамках данной работы, для

³ На рисунке 2.3 приведен общий расход потока бензола, включающий примеси в основном более легкие углеводороды.

обеспечения полноты конверсии этилена, продолжительности и стабильности работы реактора.

Изменение температуры между позициями по высоте 2-го слоя катализатора (рисунок 2.4) значительное, что может быть объяснено, как частичной дезактивацией катализатора из-за порядкового расположения слоя в реакторе, так и большей по сравнению с другими слоями подачи этилена.

Качественный анализ работы катализатора был выполнен посредством изучения динамики изменения технологических показателей процесса: конверсии Б, выхода ЭБ, конверсии нафтенов C_6 и C_7 , выхода ДЭБ, ТЭБ, легких углеводородов (парафинов). Данные компоненты являются основными и включаются в разработку математического описания.

Конверсия и выход рассчитывались по формулам 2.1 и 2.2 соответственно.

$$X_i = \frac{F \cdot x_{i0} - F \cdot x_i}{F} \cdot 100\% \quad 2.1$$

$$Y_i = \frac{F \cdot x_i - F \cdot x_{i0}}{F} \cdot 100\% \quad 2.2$$

где, X_i , Y_i —конверсия и выход соответственно, F – массовый расход РМ, кг/ч, x_{i0} , x_i —начальная и конечная массовые доли компонента i .

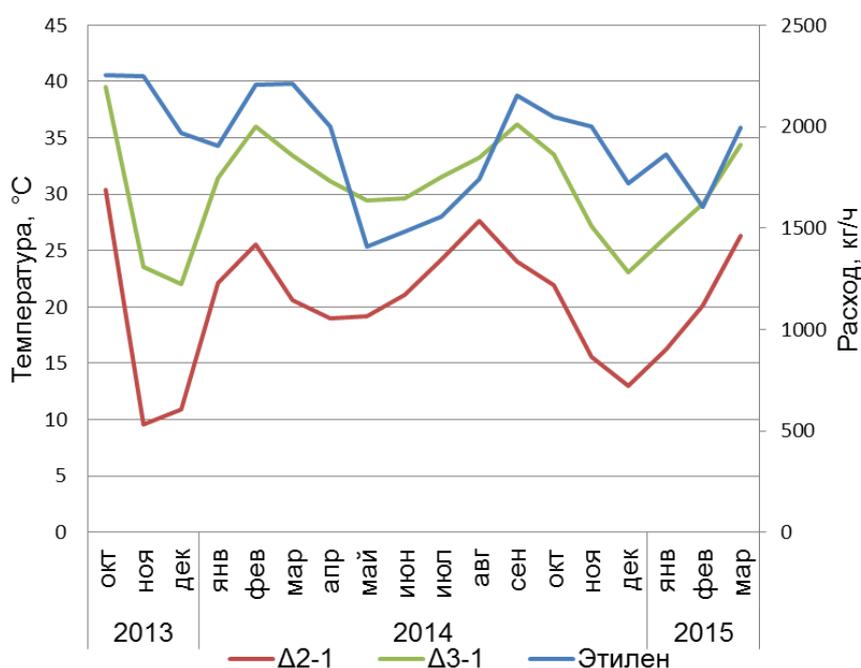


Рисунок 2.4– Адиабатический разогрев 2-го слоя реактора Р-1

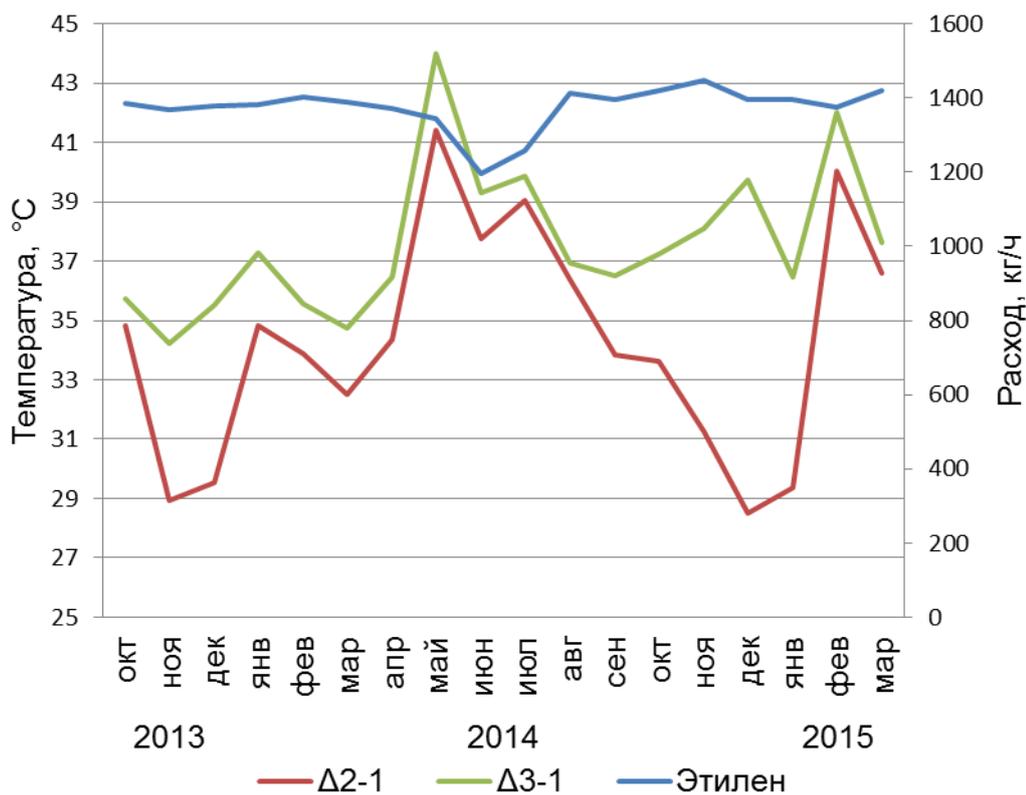


Рисунок 2.5 – Адиабатический разогрев 3-го слоя реактора Р-1

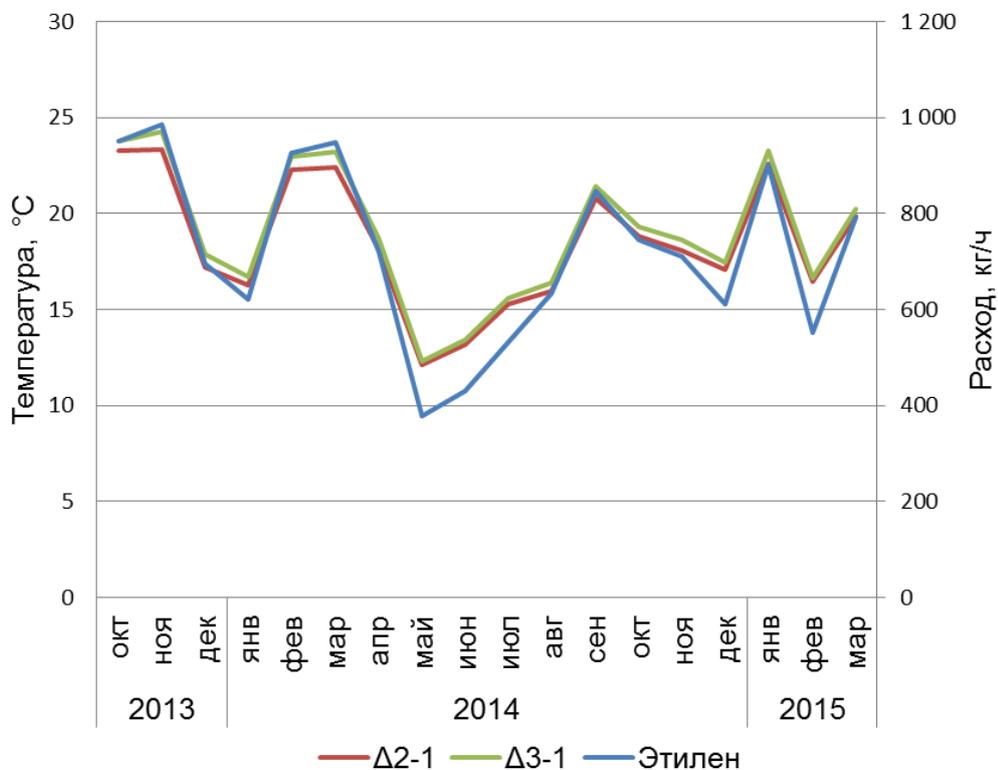


Рисунок 2.6 – Адиабатический разогрев 4-го слоя реактора Р-1

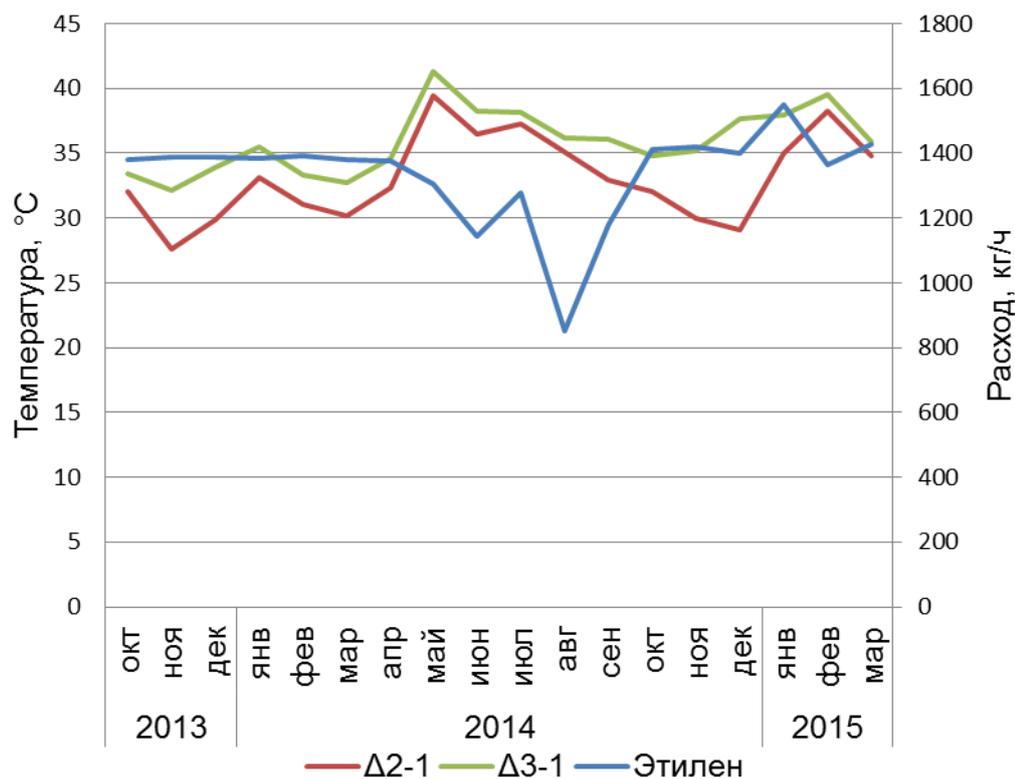


Рисунок 2.7 – Адиабатический разогрев 5-го слоя реактора P-1

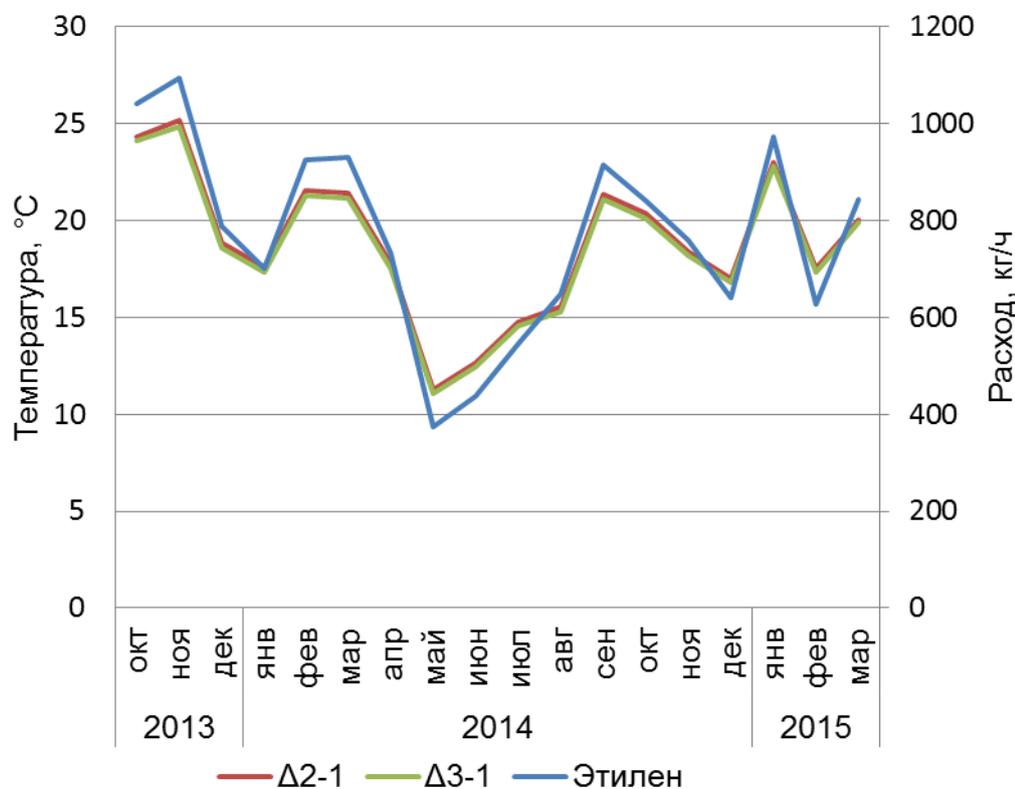


Рисунок 2.8 – Адиабатический разогрев 6-го слоя реактора P-1

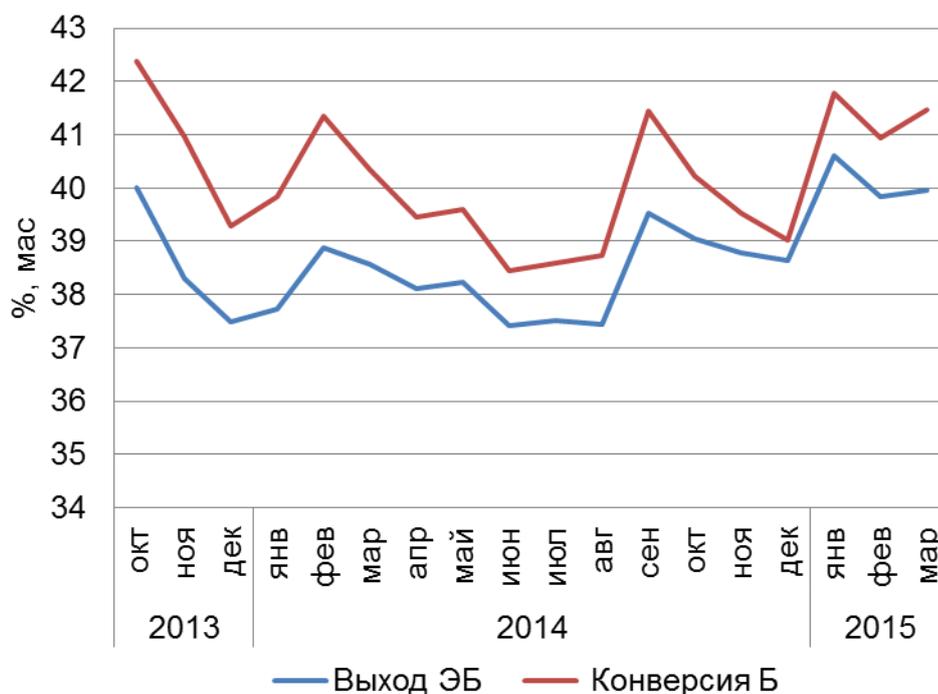


Рисунок 2.9 – Конверсия Б и выход ЭБ на поданное сырье

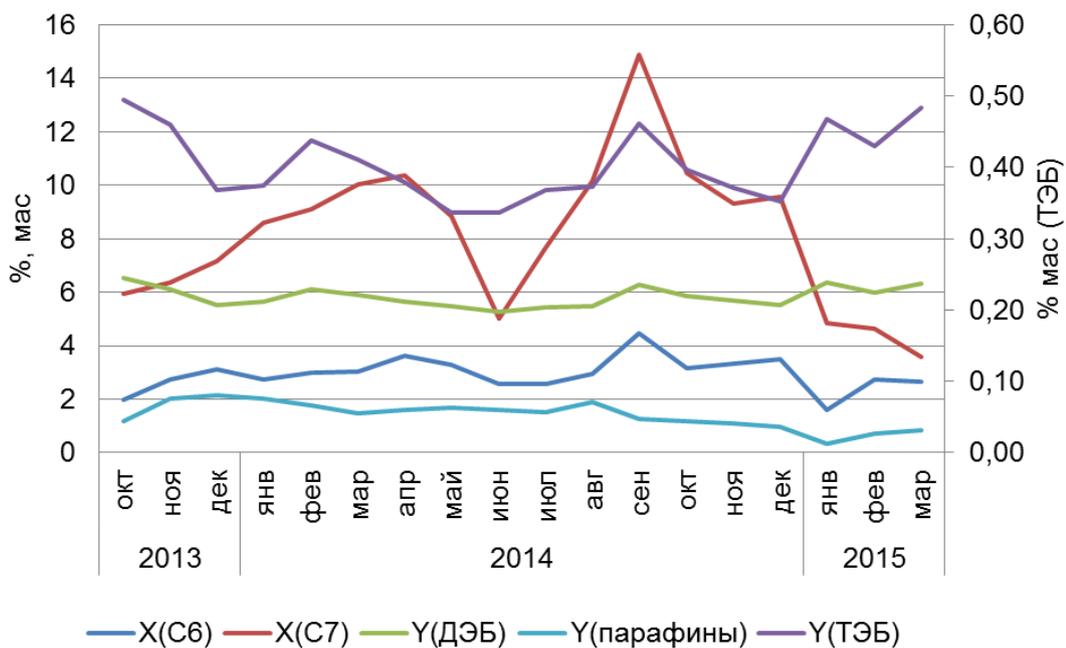


Рисунок 2.10 – Количественные показатели Р-1

На рисунке 2.9 представлена зависимость выхода ЭБ и конверсии бензола. Выход целевого продукта не уменьшается, наблюдается тенденция к его увеличению. Кроме того, расстояние между графиком конверсии бензола и выходом ЭБ незначительно сужается, что косвенно свидетельствует об увеличивающейся селективности процесса. На рисунке 2.10 представлены

количественные зависимости по остальным веществам. В целом, (за исключением нафтенов C_7) не наблюдается значимых колебаний состава продукта, что подтверждает также стабильность работы катализатора на рассматриваемом промежутке времени.

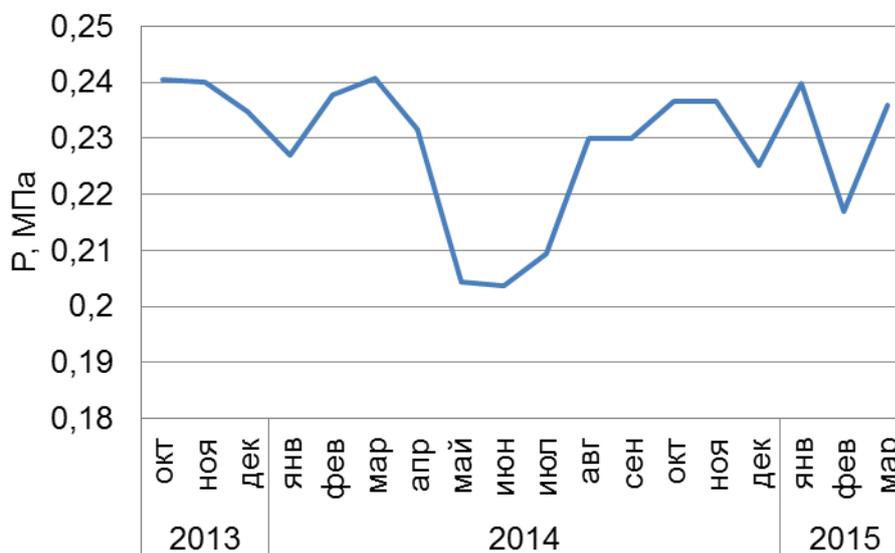


Рисунок 2.11 – Общий перепад давления в РА

По оценке перепада давления по высоте реактора Рисунок 2.11, при стабильной нагрузке по сырью, можно заключить, что значимого физического разрушения частиц катализатора за рассмотренный промежуток времени не произошло.

Таким образом, выполненный анализ показателей работы реактора алкилирования Р-1 позволил сделать выводы о стабильной работе катализатора за рассматриваемый промежуток времени. Это подтверждается результатами оценки адиабатического разогрева по высоте слоев катализатора, а также отсутствием трендов к снижению выхода ЭБ или увеличению образования побочных продуктов.

Анализ экспериментальных данных показал, что существенного изменения активности цеолитсодержащего катализатора за время его эксплуатации не произошло.

Математическая модель реактора алкилирования может быть упрощена в результате отсутствия необходимости учёта потери активности и каче-

ственных показателей работы катализатора, а также учета увеличения давления в процессе эксплуатации из-за физического разрушения частиц катализатора.

2.2.2 Анализ экспериментальных данных по работе промышленного реактора трансалкилирования

Реактора ТА представляет собой аппарат с одним стационарным слоем катализатора. Обработка данных работы реактора проводилась за период с 01.10.2013 по 31.08.2015 по операционным листам предприятия (показания датчиков контроля температуры, расхода и давления) и отчетам лабораторных испытаний контрольных образцов сырья и продуктов.

На рисунке 2.12 приведен график изменения расхода бензола и ПЭБ и их соотношения, которое повышается на рассмотренном временном интервале за счет увеличения расхода ПЭБ и уменьшения расхода бензола. Суммарная загрузка реактора уменьшается.

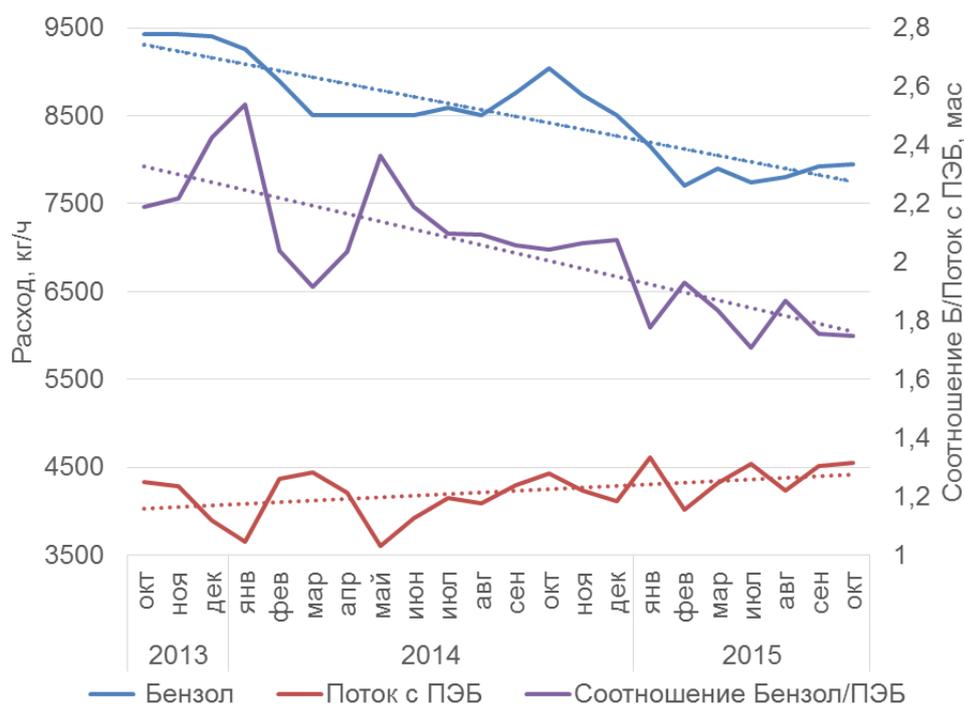


Рисунок 2.12 – Изменение расходов бензола и ПЭБ на вход в реактор ТА

Процесс ТА не сопровождается значительным адиабатическим разогревом и протекает в режиме близком к изотермическому. Эффективность

его работы определяют активность катализатора и температура подаваемой сырьевой смеси.

Для оценки эффективности работы катализатора ТА проанализировали данные о выходе ЭБ и конверсию ДЭБ, рассчитанные по формулам 2.1, 2.2.

На рисунке 2.13 представлен результат расчета среднемесячных показателей в течение рассматриваемого промежутка времени. Как видно из графиков, не наблюдается монотонного снижения какого-либо показателя. Для конверсии ДЭБ и выхода ЭБ наблюдается два промежутка высоких значений (до марта 2014) и низких значений (после марта 2014). Катализатор в реактор был загружен 20.08.2013.

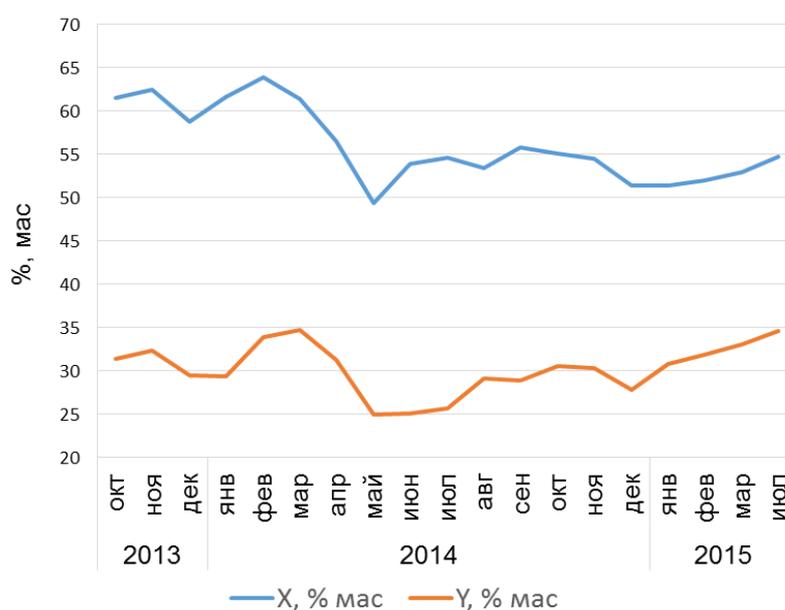


Рисунок 2.13 – Среднемесячные значения выхода (Y) ЭБ по ДЭБ и конверсии (X) ДЭБ

Поскольку на эффективность работы реактора ТА влияет температура подаваемой в реактор сырьевой массы, была рассмотрена зависимость конверсии и выхода ЭБ от температуры (рисунок 2.14). Кроме того, оценено влияние общей нагрузки по сырью на показатели работы реактора (рисунок 2.15) и изменение массового соотношения Б/ДЭБ (рисунок 2.16).

Увеличение температуры приводит к увеличению, как конверсии сырья, так и выхода целевого продукта. Так, рассмотренное увеличение темпе-

ратуры с 196°C до 208°C соотносится с увеличением выхода с 25% до 35% мас. и конверсии с 50% до 60% мас.

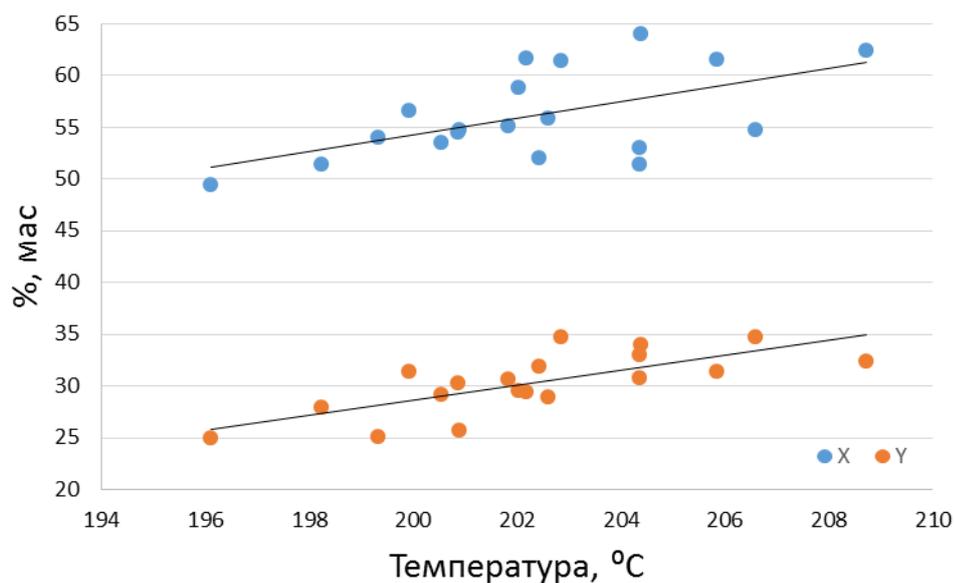


Рисунок 2.14– Зависимость выхода (Y) и конверсии (X) от температуры (среднемесячная)

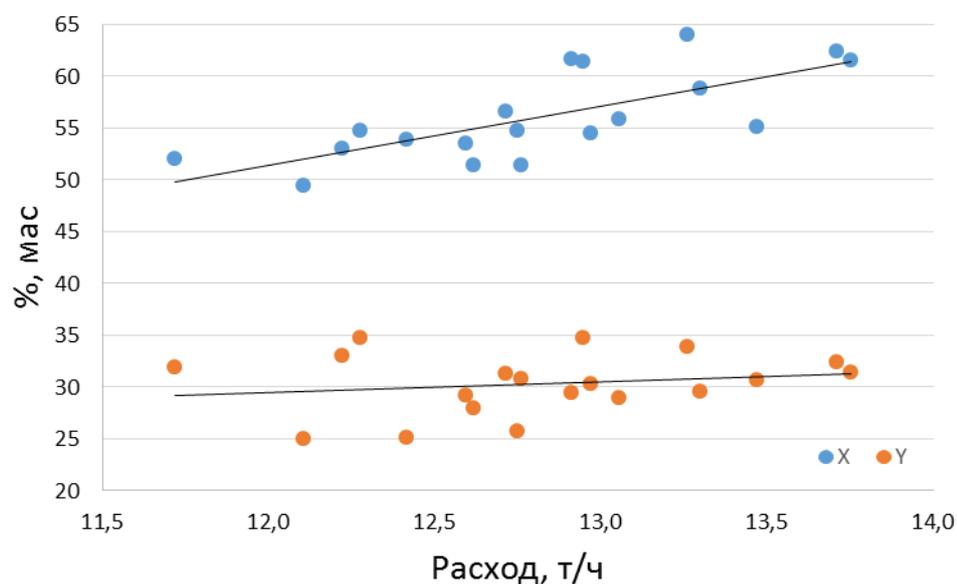


Рисунок 2.15 – Зависимость выхода (Y) и конверсии (X) от расхода сырья в реактор (среднемесячная)

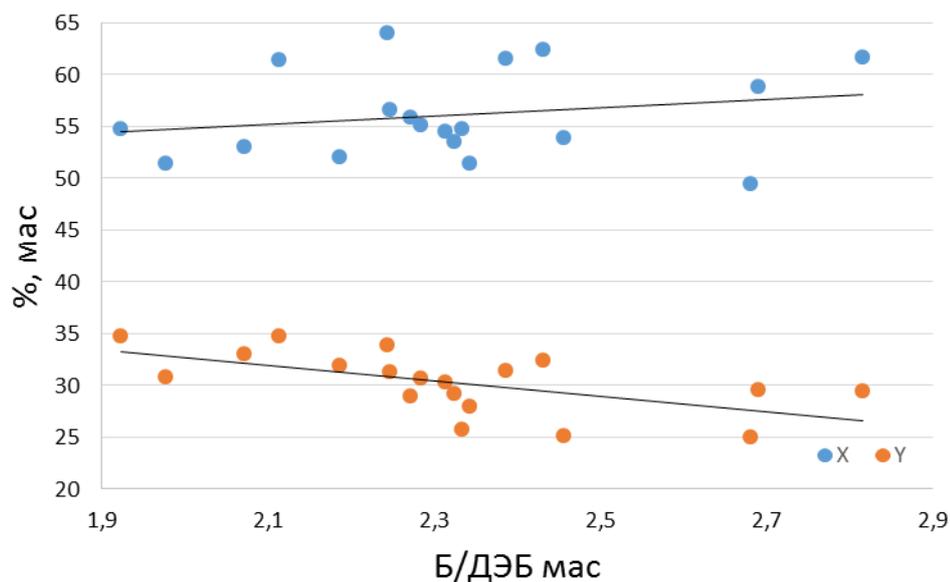


Рисунок 2.16 – Зависимость выхода (Y) и конверсии (X) от массового соотношения Б/ДЭБ (среднемесячная)

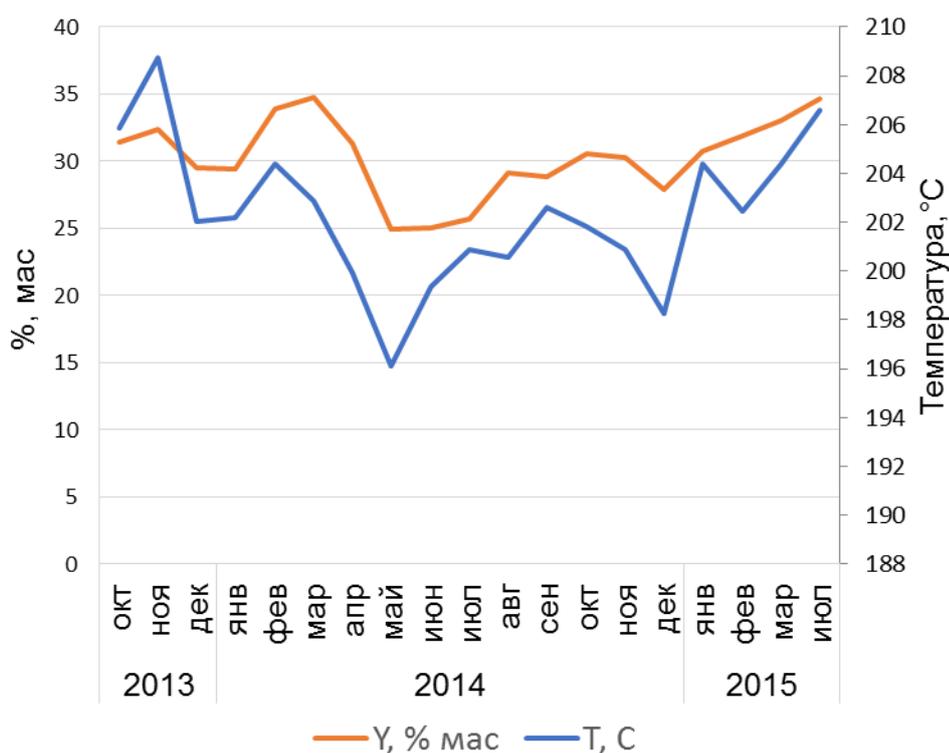


Рисунок 2.17 – Динамика изменения выхода ЭБ и температуры в зависимости от периода работы реактора ТА

Зависимость конверсии и выхода ЭБ от нагрузки на реактор по сырью и массового соотношения Б/ДЭБ неоднозначна. Так, с увеличением расхода сырья в реактор ТА и соответственно уменьшением времени пребывания

конверсия возрастает, при этом выход ЭБ практически не изменяется. В результате увеличения массового соотношения Б/ДЭБ снижается выход ЭБ, а конверсия растет. На основании полученных зависимостей было сделано предположение, что определяющим фактором, влияющим на выход ЭБ и конверсию исходного сырья, является температура процесса. Расход сырья и соотношение Б/ДЭБ при текущей конструкции реактора заметно не влияют на его технико-эксплуатационные показатели.

Для подтверждения предположения совместно были проанализированы данные о среднемесячном выходе ЭБ и наблюдаемой средней температуре процесса рисунок 2.17. Форма графиков температуры и выхода ЭБ и их изменения соответствуют друг другу в независимости от месяца за рассмотренный период в 2 года.

Таким образом, установлено, что основным параметром, влияющим на технико-эксплуатационные показатели процесса ТА при текущей конструкции реактора, является температура. Более того, не наблюдается снижения активности катализатора по причине длительной эксплуатации, поскольку сочетание выхода и температуры в начале рассмотренного промежутка соответствует значениям в его конце. Математическая модель реактора трансалкилирования может быть упрощена в результате отсутствия необходимости учета потери активности катализатора.

Проведен анализ изменения содержания прочих веществ и продуктов в процессе превращений в реакторе ТА. Были рассчитаны: выход для компонентов, которые образуются в результате процесса ТА (фракция легких углеводородов, фракция тяжелых продуктов) по формуле 2.3, конверсия для компонентов, которые расходуются в результате реакции (фракция углеводородов C₆ и C₇, ББ) по формуле 2.4.

$$Y_i^{\text{ДЭБ}} = \frac{F_{\text{ВЫХ}} * W_i}{\sum F_{\text{ВХ}}} * 100\% \quad 2.3$$

$$X_i = \frac{(F_{\text{ВХ}} * W_i - F_{\text{ВЫХ}} * W_i)}{F_{\text{ВХ}} * W_i} * 100\% \quad 2.4$$

где $Y_i^{ДЭБ}$ – и выход i -го компонента (% мас) по ДЭБ, X_i – конверсия компонента i (% мас), $F_{вх}$, $F_{вых}$ – расход (кг/ч) входящего и выходящего потока в/из реактора соответственно, w – массовая доля.

Графики отображающие динамику изменения выхода легких углеводородов и тяжелых продуктов представлены на рисунке 2.18, конверсии углеводородов C_6 и C_7 , ББ на рисунке 2.19.

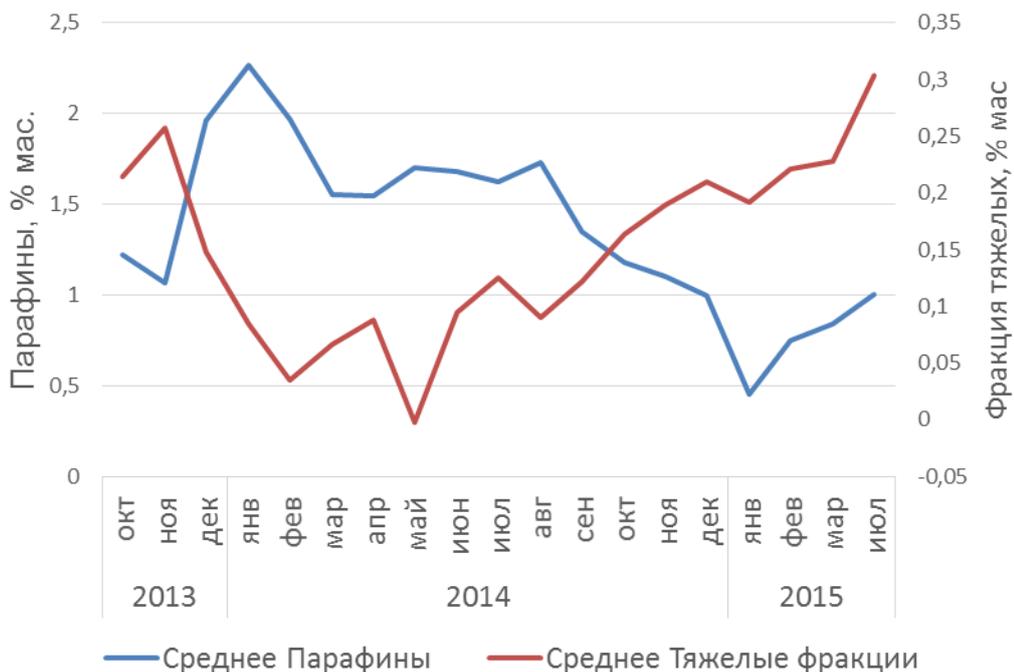


Рисунок 2.18 – Среднемесячные выходы фракции парафинов и тяжелых.

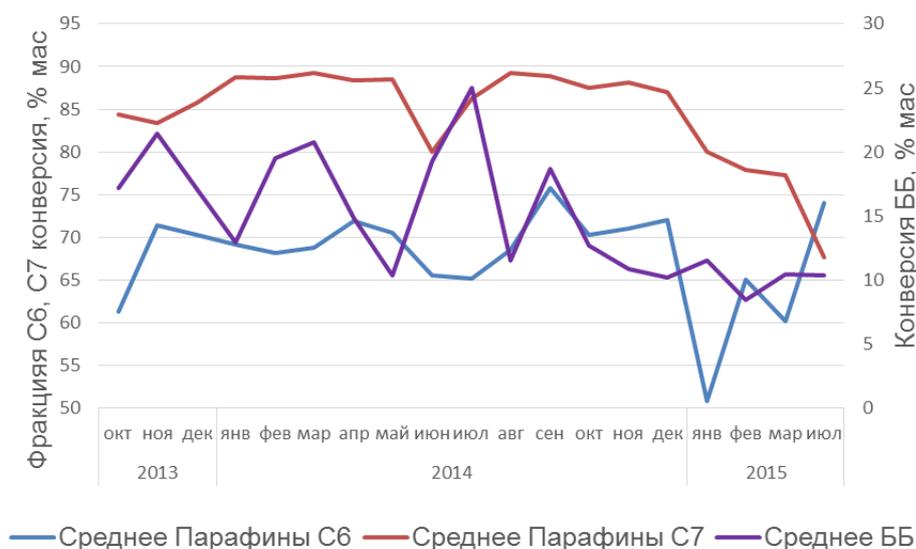


Рисунок 2.19 – Среднемесячные конверсии фракций парафинов C_6 , C_7 и ББ.

В результате легкие углеводороды и тяжелые продукты образуются в процессе ТА. В процессе трансалкилирования, углеводороды C_6 , C_7 и ББ превращаются в другие продукты.

Изучение таких сложных систем невозможно без применения стратегии системного анализа и метода математического моделирования, поскольку слишком много факторов определяют эффективность производства в целом, когда отдельные блоки, реакторы и другое оборудование связаны между собой материальными и энергетическими потоками. Но построение модели невозможно без натурального эксперимента. В качестве такового проведены исследования по установлению состава сырья и продуктов при разных условиях эксплуатации установки.

2.3 Стратегия системного анализа в исследовании химико-технологических систем

В основе системного анализа лежит разбиение комплексной системы (процесс, завод) на более мелкие подсистемы и определение связей между ними. Количество подсистем зависит от комплексности объекта и изученности элементов его составляющих, в том числе с точки зрения возможности составить модели этих частей. Декомпозиция комплексной системы осуществляется в соответствии с принципами:

- определение иерархической структуры системы;
- реализация принципа иерархической соподчиненности;
- комплексного исследования отдельных процессов [26].

Анализ каждой отдельно выделенной подсистемы с использованием материального и энергетического баланса позволяет устанавливать точки потери энергии и массы, определить допустимые границы потерь, определить пути повышения отдельных аппаратов и процесса в целом.

В рамках системного подхода химико-технологический процесс рассматривается как функциональная система и определяется вектором входных и выходных переменных (рисунок 2.20)

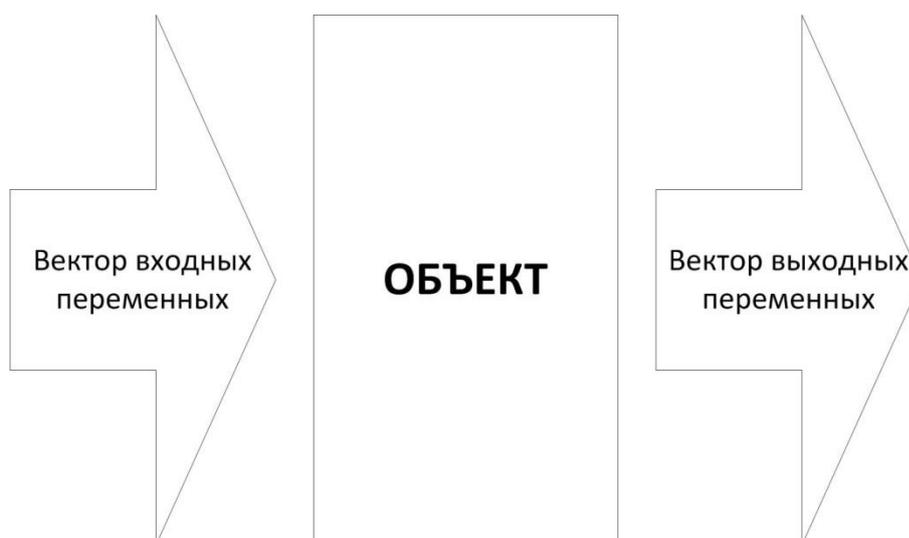


Рисунок 2.20 – Схематическое представление функциональной системы

Таким образом, системный подход позволяет провести математическую формализацию задачи при построении математических моделей процессов и аппаратов.

2.4 Метод математического моделирования

Математическое моделирование является методом научного исследования, который основан на познании изучаемых процессов с помощью математической модели [27]. Данный метод базируется на математическом подобию. У математически подобных объектов процессы обладают различной физической природой, но описываются идентичными уравнениями. Математическое моделирование позволяет:

- обеспечивать простоту перехода от одной задачи другой, введение переменных параметров, возмущений и различных начальных условий;
- позволяет моделировать по частям, что особенно существенно при исследованиях сложных объектов химической технологии;
- использует быстродействующую вычислительную технику, которая непрерывно совершенствуется;
- использовать меньше временных и материальных ресурсов для достижения цели.

В практике исследований процессов химической технологии с помощью математического моделирования сравнительно просто удается изменять параметры исследуемого объекта и выяснять их влияние на качество его работы в целом.

Недостатком математического моделирования может являться сложность форм уравнений для получения точного решения. В ряде случаев прибегают к упрощенным моделям, принимая погрешность их вычислений. Несмотря на ошибку, такие модели более удобны в использовании.

Математические модели (ММ) реальных объектов химической технологии строятся поэтапно: разработка ММ, нахождение ее решения, проверка адекватности модели изучаемому процессу. Разработка ММ – этап на котором устанавливаются связи посредством записи уравнений между входными и выходными параметрами, а также задают границы их возможных значений. Решение ММ или нахождение неизвестных коэффициентов уравнений, ее образующих проводят аналитически, используя дополнительные формулы или по результатам проведенного эксперимента. Определенные коэффициенты могут не отражать истинных значений, но могут быть оптимальными для последующего использования модели. Адекватность математической модели проверяют посредством сравнения визуального, вычисления математических и статистических функций расчетных и наблюдаемых данных.

2.5 Проверка математической модели на адекватность

После определения оптимальных параметров или коэффициентов необходимо проверить адекватность модели – установить близость модели реальному объекту. ММ объекта является определенной или работающей в рамках принятых допущений, то есть ограничена по сути областью этих допущений. Существуют визуальные и статистические методы проверки адекватности модели.

Визуальные методы просты, не требуют проведения дополнительных вычислений. Например, для объектов показатели которых выстраиваются в линию необходимо посмотреть выстраиваются ли в эту линию результаты

вычислений по модели. Для моделей на основе нелинейных уравнений визуальная проверка адекватности состоит в сопоставлении (сравнении) наблюдаемых точек эксперимента или работы объекта и рассчитанных по модели с учетом возможных ошибок при сборе первичных данных об объекте [28]. Близкое их соответствие говорит об адекватности модели.

Статистические методы базируются в основном на методах дисперсионного анализа и анализа остатков. Дисперсионный анализ использует для сравнения величины остатков с величиной ошибки измерений. Используя такое сравнение, исследователь способен установить как общую адекватность модели, так и способы ее дальнейшего упрощения с помощью удаления из модели незначимых членов. Если модель правильно отражает свойства объекта, то расхождения между экспериментальными значениями и соответствующими значениями, вычисленными по модели, можно рассматривать как случайные величины. Тогда установление адекватности можно проводить с помощью проверки некоторых статистических гипотез. Проверка гипотезы заключается в сопоставлении статистических показателей, критериев проверки, вычисляемых по выборке, со значениями этих показателей, определенными в предположении, что проверяемая гипотеза верна. Одним из распространенных критериев является критерий Фишера, вычисляемый по формуле 2.5.

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_{воспр}^2} \quad 2.5$$

где, $S_{ад}^2$, $S_{воспр}^2$ – дисперсия адекватности и дисперсия воспроизводимости.

Другие критерии, которые используют для проверки адекватности являются χ^2 , ω^2 [29].

2.6 Методы оптимизации химико-технологических процессов

Под оптимизацией понимают целенаправленную деятельность, заключающуюся в получении наилучших результатов при соответствующих условиях [27]. Основным условием для успешного решения задачи оптимизации является выбор критерия оптимизации. Критерии могут быть различны и от-

носиться к областям: качеству, безопасности, экологии, однако наиболее употребляемыми являются экономические: максимальная выручка, валовая и чистая прибыли, минимальная себестоимость продукции. Относительно критерия оптимизации строят функцию с изменяющимися зависимыми от объекта оптимизации переменными.

$$Y = F(x_1, x_2, x_3 \dots x_n) \quad 2.6$$

Математически, решение задачи оптимизации заключается в поиске экстремума, тем не менее, существуют задачи, где экстремум лежит за пределами возможности работы объекта. Тогда задача оптимизации сводится к определению граничных условий в направлении решения задачи оптимизации, при которых может работать объект.

Методы нахождения точки оптимума можно разделить на три основных группы:

- аналитические;
- численные;
- экспериментальные.

К аналитическим методам относится способ поиска экстремума при решении уравнения равенства производной функции относительно выбранного критерия нулю (уравнение 2.7).

$$\frac{dF(x)}{dx} = 0 \quad 2.7$$

Однако необходимо учитывать, что локальные экстремумы, перегибы функции могут также давать решения уравнения относительно нуля. Численные методы применяются, когда: в точке экстремума отсутствуют производные, экстремум лежит на краю или вне поля допустимых значений, невозможно продифференцировать функцию относительно выбранного критерия. Численные методы, в общем, заключаются в вычислении значения функции относительно критерия при изменении переменных. По результатам ряда вычислений становится понятно, в каком направлении находится оптимум. В

основе экспериментальных методов лежит практический поиск экстремума посредством постановки экспериментов [30].

Выводы по Главе 2

1. Процесс жидкофазного гетерогенно-каталитического получения ЭБ на цеолитсодержащем катализаторе алкилированием бензола этиленом представляет собой сложную многостадийную химико-технологическую систему, включающую отделения реакционное и отделение ректификационного разделения продуктов реакции. Для проведения оптимизационных исследований важно при моделировании процесса учитывать работу обоих отделений и связей между ними.

2. Анализ экспериментальных данных показал, что активность катализатора алкилирования значительно не изменилась в течении 3-х лет его непрерывной работы, о чем свидетельствуют отсутствие значимых разниц температур на различных уровнях одного и того же слоя катализатора. Это позволяет не учитывать в математическом описании функции, отражающие временную зависимость активности катализатора, что упрощает разработку модели.

3. Основное влияние на процесс трансалкилирования оказывает температура реакционной массы, подаваемой в реактор. Активность катализатора не снизилась за рассмотренный промежуток времени, о чем свидетельствуют соотносящиеся значения выхода при одинаковой температуре в начале и конце рассматриваемого временного периода.

4. Стратегия системного анализа может быть использована для исследования объекта диссертационной работы – химико-технологической системы алкилирования бензола этиленом на гетерогенном катализаторе. Система разбивается на уровни в соответствующей иерархической подчиненности: химическая система превращений, работа реакторного аппарата, работа химико-технологической системы.

5. Метод математического моделирования позволяет сократить ресурсы на проведение оптимизации и исследований, но требует массива дан-

ных для построения моделей, дающих впоследствии адекватный результат. Также, стоит учитывать, что в зависимости от допущений возможность применения моделирования будет ограничена полем набора данных использовавшихся для построения моделей.

Глава 3. Разработка математической модели реактора алкилирования бензола этиленом в присутствии цеолитсодержащего катализатора

3.1 Химизм процесса алкилирования

В разделе 2.2.1 представлены результаты анализа работы промышленного реактора алкилирования, используя которые, а также данные о материальном балансе процесса, были выделены ключевые вещества, участвующие в превращениях или образующиеся в результате протекания целевых и побочных реакций. Среди них: фракция легких углеводородов (П) – объединенная группа алканов и алкенов содержащие от 1 до 5 атомов углерода, фракция циклоалканов (ЦА) C_6 , в основном состоящая из метилциклопентана (МЦП) и циклогексана (ЦГ), фракция циклоалканов C_7 , состоящая преимущественно из метилциклогексана (МЦГ), но также содержащая диметилциклопентан (ДМЦП), фракция 1,2(1) –дифинилэтана (ДФЭ), фракция тяжелых продуктов (Т) состоящая из полиалкилбензолов (ПАБ) – продуктов дальнейшего алкилирования этиленом и продуктов алкилирования длинноцепочечными (C_5 - C_7) алкенами, продуктов осмоления и дегидроциклизации. Также были выделены отдельные вещества или их изомерные смеси: этилбензол (ЭБ), бензол (Б), диэтилбензолы (ДЭБ) включающие *o,m,n*-ДЭБ, триэтилбензол (ТЭБ), бутилбензол (ББ). Перечисленные вещества определены в продуктах и сырье методом газо-жидкостной хроматографии.

Помимо перечисленных компонентов, ряд продуктов в незначительных количествах вносится в процесс с сырьевыми потоками. Данные вещества не учитываются при разработке математической модели. В составе сырья, поступающего в реактор алкилирования в концентрациях выше 0,01% мас. содержится толуол, попадающий на установку с сырьевым бензолом. В этилене, подаваемом на установку ЭБ с установки пиролиза, содержатся углеводороды C_1 - C_3 , среди них химически активный в процессе пропилен.

Алкилирование бензола этиленом – целевое превращение изучаемой системы. Алкилирование проводят при температуре 205-260°C и абсолютном давлении 3700 кПа.

Таблица 3.1 – Тепловой эффект реакции

Температура, °С	ΔН, кДж/моль
227	104,5
327	103,9
427	103,2
527	102,4

Общепринятым механизмом реакции алкилирования бензола этиленом на цеолитном катализаторе является механизм по Фриделю-Крафтсу (рисунок 3.1) [3, 31-32]. Первая стадия – образование иона карбония при хемосорбции этилена на поверхности активного Бренстедовского центра. Данная стадия быстро достигает химического равновесия концентрации ионов карбония. Вторая стадия – взаимодействие бензольного кольца с сорбированным ионом карбония. Данная стадия является скоростью лимитирующей. Третья стадия – десорбция этилбензола и регенерация Бренстедовского активного центра. Данная стадия также быстрая и достигает равновесия. Реакция алкилирования экзотермическая, тепловой эффект реакции в зависимости от температуры представлен в таблице 3.1 [33, 83,91].

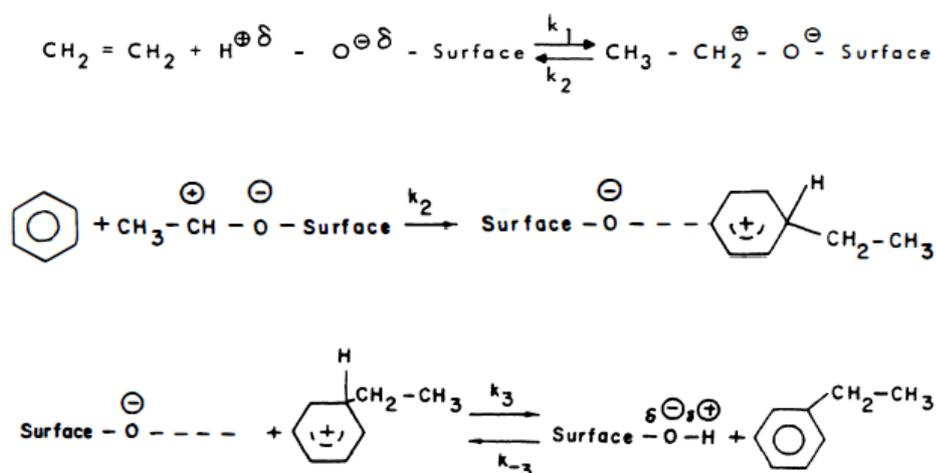


Рисунок 3.1 – Схема механизма реакции алкилирования бензола этиленом

Изомеры ДЭБ образуются в результате дальнейшего алкилирования ЭБ с образованием *o,n*-ДЭБ. Механизм реакции сходен с ранее рассмотрен-

ным. *m*-ДЭБ в основном образуется за счет внутренней перегруппировки *o,n*-ДЭБ (Рисунок 3.2). Образование *m*-ДЭБ в результате алкилирования ЭБ пренебрежимо мало [34]. По данному механизму также реагирует толуол.

Последующее алкилирование ДЭБ ведет к образованию полиэтилбензолов (ПЭБ), входящих во фракцию тяжелых продуктов.

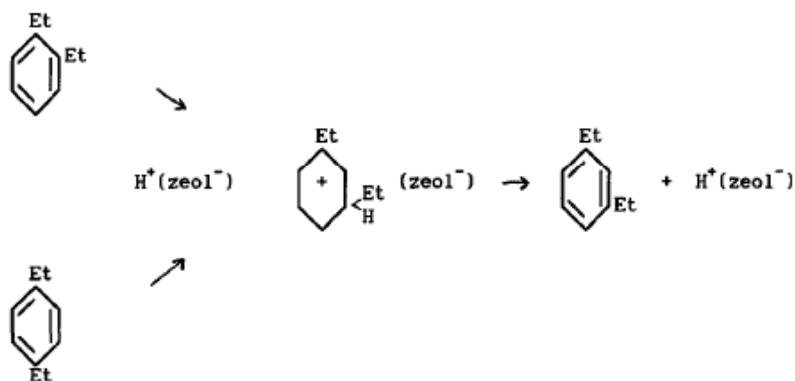
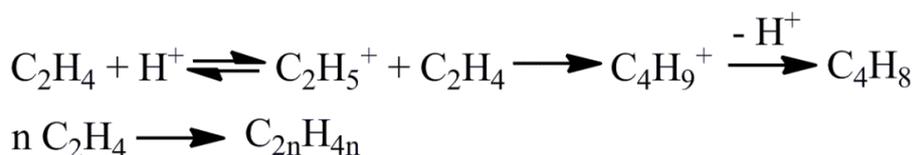


Рисунок 3.2 – Внутренняя перегруппировка *o,n*-ДЭБ в *m*-ДЭБ

Образовавшийся на поверхности катализатора ион карбония может прореагировать с молекулами этилена. Таким образом, этилен под действием кислотных центров цеолитов склонен к олигомеризации. Основным продуктом является бутен, который взаимодействует с бензолом с образованием в заметных количествах ББ. В куда меньшем количестве образуется гексен. Последующие продукты образуются в пренебрежимо малых количествах [21,25,35]. Процессы олигомеризации развиты слабо за счет дробной подачи этилена и поддержания локального избытка бензола, а также совершенствования катализаторов [13, 36]. Образовавшиеся линейные олефины подвержены крекингу и изомеризации с образованием спектра разветвленных и линейных олефинов с различным количеством атомов углерода, в основном C_3 - C_7 . Данные олефины, наряду с бутеном и гексеном, взаимодействуют с прочими ароматическими углеводородами, образуя фракцию тяжелых продуктов [37, 38].

Длинноцепочечные линейные олефины в условиях процесса способны к формированию ЦА за счет реакций циклизации. В свою очередь, последние

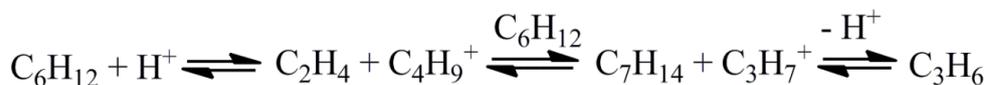
подвержены крекингу с образованием линейных алкенов. Данные процессы аналогичны протекающим при каталитическом крекинге в нефтепереработке [3, 39-45]. Дегидрирование ЦА в ароматические углеводороды (УВ) малоразвито ввиду относительно невысоких температур [43]. Образование парафинов протекает в основном за счет реакций сопряженного гидрирования (переноса гидрид-иона) алкенов. Вторым продуктом этих реакций являются либо алкилароматические углеводороды, либо алкены. Реакции прямого гидрирования алкенов в алканы затруднены и их протекание с существенными выходами достигается при высоких парциальных давлениях водорода (>50 бар) [46]. Обобщение описанных превращений приведено на рисунке 3.3. В основе всех превращений лежит карбений-ионный механизм. В меньшей степени в реакторе алкилирования протекают реакции гидродеалкилирования приводящие к образованию толуола, ксилолов. Механизмы, описывающие данные процессы изучались группой исследователей [47]. Ввиду незначительного содержания и периодического отсутствия толуола, ксилолов в продуктах реакции эти превращения не будут учитываться при разработке кинетической схемы процесса.



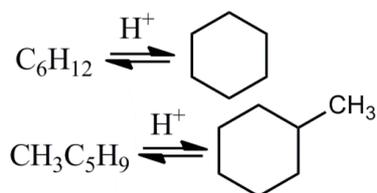
а



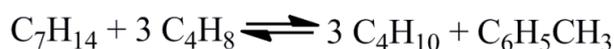
б



в



г



д

а-олигомеризация, б-изомеризация, в-крекинг, г-циклизация, д-сопряженное гидрирование

Рисунок 3.3 – Механизмы побочных превращений, протекающих в процессе алкилирования

Опираясь на химизм процесса, был составлен список реакций (Приложение Г) для оценки возможности их протекания посредством расчета энергии Гиббса с использованием методов квантовой химии [48,49, 93]. Поскольку реакции, протекающие в системе, множественны и учесть полный их перечень не представляется возможным, то для проведения термодинамических расчетов были взяты наиболее характерные реакции для того или иного типа превращений. Это в особенности касается побочных процессов крекинга, изомеризации и циклизации линейных олефинов.

Расчеты энтальпии и энергии Гиббса были проведены с использованием метода теории функционала плотности на уровне B3LYP. Этот метод был выбран из-за своей точности по сравнению с эмпирическими методами. Уровень B3LYP является наивысшим среди уровней DFT, используемый программой Gaussian, а базисный набор выбран таким образом, чтобы сохранить управляемость расчетов, но при этом не снизить точность описания физической ситуации. Результаты вычислений представлены в Приложение Д.

Расчитанные значения энтальпии реакций выборочно сравнивались с представленными в литературе данными для подтверждения результатов КХР. Так, тепловой эффект целевой реакции алкилирования, полученный посредством КХР (уравнение 3 Приложение Д) составляет -115,72 кДж/моль и соотносится с данными, представленными в таблице 3.1. Тепловой эффект реакции олигомеризация этилена (уравнение 3 Приложение Д) -87,16 кДж/моль соотносится с представленным в [33]-74,11 кДж/моль. Тепловой эффект реакции трансалкилирования (уравнение 33 Приложение Д) 3,47 кДж/моль соотносится с представленным в [33] 5,52 кДж/моль. Таким образом, результаты КХР могут быть использованы для приближенной оценки

термодинамических характеристик реакций процессов алкилирования и трансалкилирования.

3.2 Составление формализованной схемы превращений веществ в процессе алкилирования бензола этиленом

В рамках данной работы было принято допущение о неизменности условий процесса во временном промежутке между двумя анализами. Температура процесса, расход сырья и давление анализируются непрерывно с использованием современных контрольно-измерительных приборов. В случае процесса алкилирования, где вследствие экзотермической реакции алкилирования наблюдается адиабатический разогрев в каждом слое катализатора, для определения параметров модели, наряду с данными о составе сырья и продуктов можно использовать данные о температурном градиенте. Поэтому для определения параметров в данной системе необходима модель процесса, включающая как материальный, так и энергетический (тепловой) баланс.

Тем не менее, в отличие от лабораторного эксперимента, где возможно исследовать изменение в составе продуктов по высоте реактора, данные промышленной установки являются неполными. Вследствие этого не представляется возможным количественно анализировать, например, такие внутрисистемные превращения как изомеризация *o*-ДЭБ в *n*-ДЭБ, в первую очередь, из-за того, что отдельно изомеры лабораторным анализом не определяются. Таким образом, скрытые реакции, как в предыдущем примере, не были учтены при моделировании, а использовалась обобщенная фракция ДЭБ включающая *орто*-, *пара* -и *мета* изомеры. Данный принцип обобщения лежит в основе составления формализованной схемы превращений углеводородов в процессе алкилирования. Основываясь на результатах анализа работы установки, изложенных в главе 2, были выделены основные компоненты, как фракции, так и отдельные вещества, изомерные группы, которые стали узлами формализованной схемы превращений (ФСР). На рисунке 3.4 представлена первичная схема превращений.

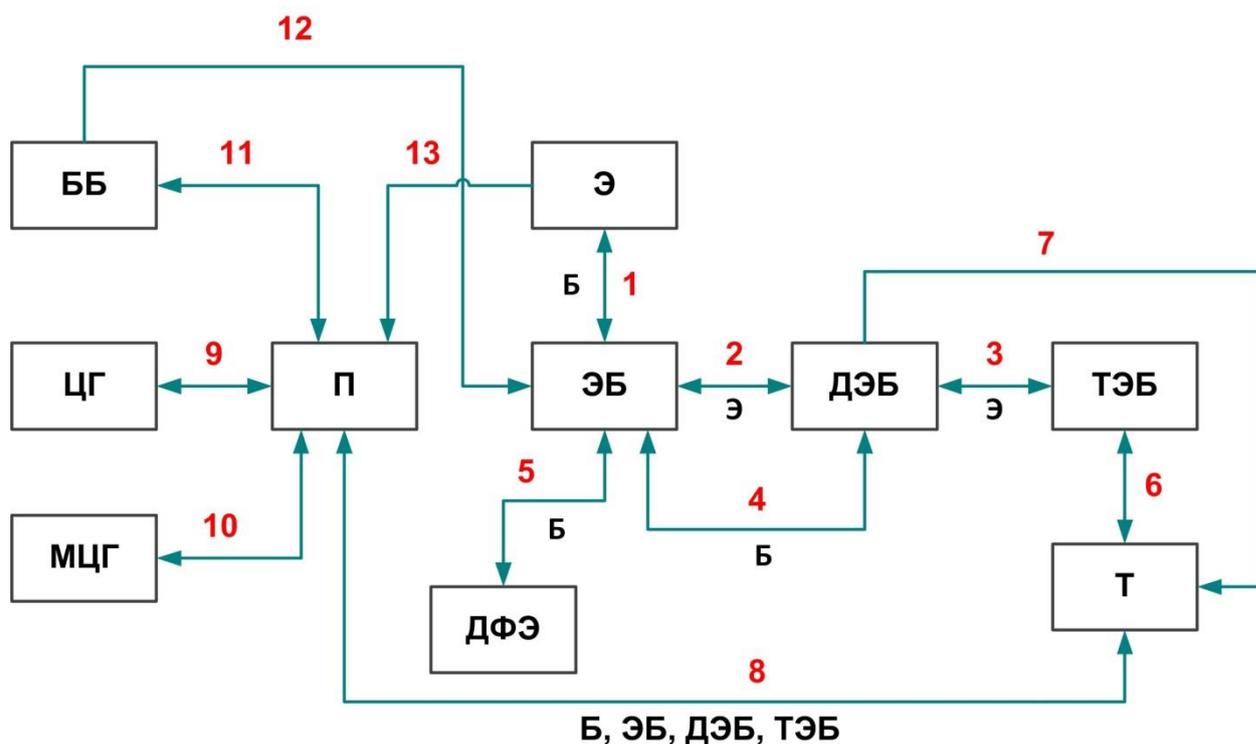


Рисунок 3.4 – Первичная формализованная схема превращений процесса алкилирования

Первичная формализованная схема включает 10 обратимых и 3 необратимых связей (маршрутов). ЭБ образуется за счет алкилирования бензола этиленом (1), dealкилирования ББ и ДЭБ с образованием дополнительно молекулы этилена (12,2), разложением 1,1-ДФЭ (5) и ТА ДЭБ с бензолом (4). ДЭБ и ТЭБ образуется в результате дальнейшего последовательного алкилирования ЭБ этиленом (2,3). ДЭБ также образуется за счет диспропорционирования двух молекул ЭБ с образованием дополнительно бензола (4). 1,1-ДФЭ образуется при взаимодействии бензола с ЭБ (5). По этой реакции также образуется водород. Объединенная группа алканов и алкенов образуется за счет олигомеризации этилена (13), dealкилирования ББ (12,11), крекинга и сопряженного гидрирования ЦА (10,9). Тяжелые фракции образуются за счет дальнейшего последовательного алкилирования ТЭБ с этиленом (6), дегидроциклизации и конденсации ДЭБ (7), алкилирования ДЭБ, ЭБ, ТЭБ с алкенами (8).

В Приложении Г и Д приведены результаты термодинамического расчета индивидуальных превращений. Поскольку в реальном процессе проте-

кающие реакции весьма многочисленны, то для оценки ΔG брались характерные реакции по типу. Например, для реакции крекинга нафтенатов рассматривались реакции разложения циклогексана в две молекулы пропилена или в молекулу бутена и этилена. В результате, связь в ФСП характеризовалась наименьшей полученной энергией Гиббса из рассмотренных характерных реакций для ее типа. Так, для дальнейшего алкилирования ЭБ с образованием орто, мета, пара изомеров ДЭБ, образующих компонент ДЭБ, ФСП, наименьшее рассчитанное КХР значение ΔG составляет -42,13 кДж/моль для п-ДЭБ, соответственно ΔG для связи 2 ФСП равняется этому значению. Значения ΔG , принятые для каждого превращения первичной ФСП, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Величины ΔG для связей ФСП (температура 250 °С, давление 3700 кПа)

№ связи в ФСП	Связь	ΔG , кДж/моль
1	Б+Э↔ЭБ	-33,69
2	ЭБ+Э↔ДЭБ	-42,13
3	ДЭБ+Э↔ТЭБ	-42,82
4	ДЭБ+Б↔2ЭБ	-28,36
5	ЭБ+Б↔ДФЭ	-19,87
6	ТЭБ+Э↔Т	-34,15
7	ДЭБ→Т+3Н ₂	242,48
8	П+Б/ЭБ/ДЭБ/ТЭБ↔Т	-19,36
9	ЦГ↔П	31,60
10	МЦГ↔П	2,89
11	ББ↔П+Б	-7,91
12	ББ→ЭБ+Э	150,80
13	Э↔П	-59,25

Величина ΔG , в первую очередь, указывает в какую сторону смещено равновесие реакции. Было принято допущение, что реакция является обратной при условии $\Delta G \leq \pm 50$ кДж/моль. Для связей 7 и 12 ΔG имеет очень высокое положительное значение, что указывает на малую вероятность протекания такого рода превращений в изучаемой системе, поэтому они были ис-

ключены из первичной ФСП. Таким образом, выбранная схема содержит 11 превращений (Рисунок 3.5). Порядковое исчисление реакций не изменено.

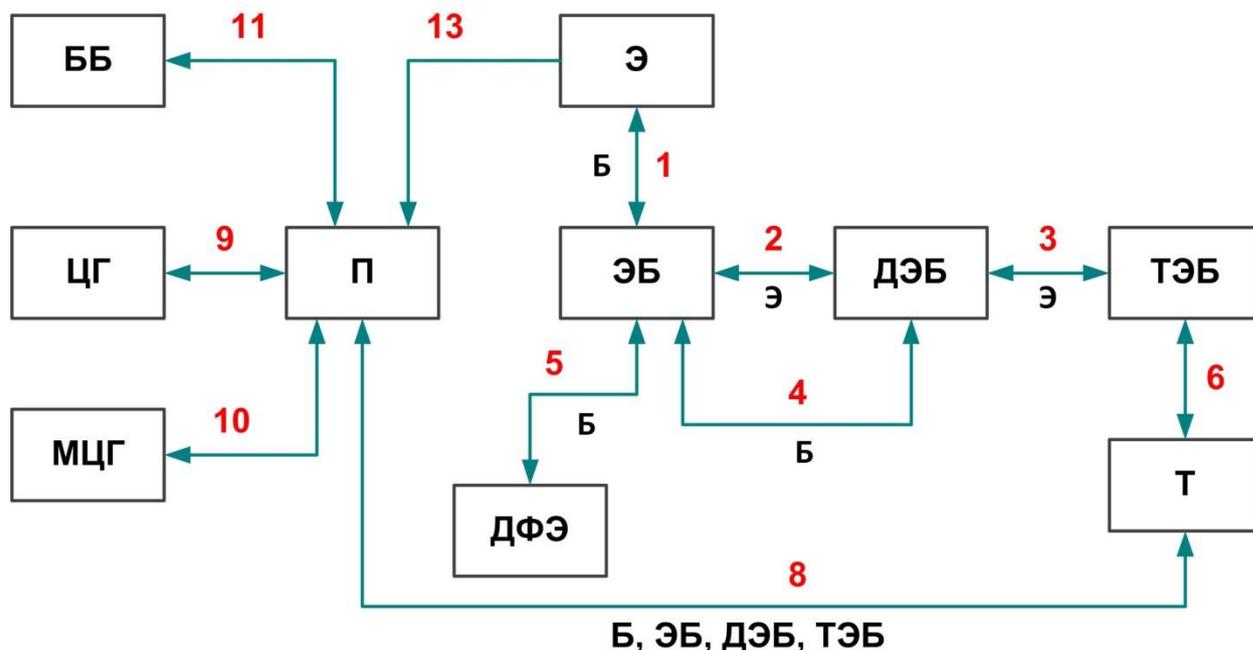


Рисунок 3.5 –Формализованная схема превращений процесса алкилирования

На основании составленной формализованной схемы превращений далее разработана кинетическая схема и модель процесса алкилирования.

3.3 Составление кинетической модели процесса алкилирования бензола этиленом

Известно, что реакции алкилирования протекают в кинетической области с минимальными диффузионными ограничениями, ввиду использования катализатора с большим диаметром пор и полостей [21,50,97]. Для таких процессов типовыми механизмами при условии быстрой адсорбции и медленной химической реакции являются механизмы адсорбционного взаимодействия Лэнгмюра-Хиншельвуда (ЛХ) и Элий-Ридила (ЭР). Оба механизма, являются частным случаем совместного решения кинетических уравнений с использованием изотермы адсорбции Лэнгмюра [28, 51, 73]. Ряд авторов изучали и определяли параметры кинетических уравнений, выраженных в форме обоих механизмов [33,31,52,53, 74-78]. Например, авторы [21] сравнивали модели ЛХ и ЭР. Механизм ЭР был представлен, как с конкурирующей адсорбцией бензола, так и без неё. По результатам исследований предпочтение было отдано механизму ЭР в результате лучшей сходимости с экспериментальными

данными. Ряд авторов использовали допущения о псевдогомогенной модели с системой из обратимых превращений (уравнение 3.1, 3.3). Компоненты входят в уравнения с первыми порядками [53-56]. Аналогичные модели были использованы в работе [57], где за основу брались данные работы промышленной установки.

В случае реакции с участием 2 веществ и 2 продуктов в общей записи реакция



$$r_i = k_i C_A C_B - k_{-i} C_C C_D \quad 3.2$$

$$r_i = k_i C_A C_B - \frac{k_i}{K_{e_i}} C_C C_D \quad 3.3$$

где, r_i – скорость i реакции, k_i – константа скорости i прямой реакции, k_{-i} – константа скорости i обратной реакции, K_{e_i} – константа равновесия i реакции, C – концентрация вещества.

В условиях ограниченности данных об изменении концентрации по высоте реактора, различности механизмов реакции, в работе использован принцип псевдогомогенности для упрощения модели, которая в дальнейшем может быть использована для инженерных расчетов и исследований [58,98-99].

Уравнения моделей гетерогенных каталитических процессов переработки углеводородного сырья часто дополняют функциями, отображающими изменение активности катализатора (деактивацию катализатора), которые носят скорее эмпирический характер. Такие функции связывают, например, с конверсией или концентрацией одного из компонентов [55,101-103], либо со временем работы установки [59, 94-95, 104]. Как было показано в Главе 2, для реактора алкилирования не было установлено значимых потерь активности катализатора. Литературные источники свидетельствуют, что реальный срок эксплуатации катализаторов может составлять 5-10 лет в зависимости от технологии. Опыт изучаемого производства показывает, что цикл смены катализатора составляет 3-4 года, ввиду загрязненности сырья каталитическими ядами (азотсодержащими соединениями). Однако даже в этом случае, ввиду

технико-экономических критериев, не допускается значимого снижения активности, то есть замену катализатора производят при минимальных изменениях или профилактически⁴.

Некоторые авторы используют фактор эффективности для введения различий по селективности в зависимости от размера молекул и диаметра пор катализатора (*shape* селективность). Однако без подробных исследований, направленных на изучение таких явлений, добавление дополнительных параметров, лишь увеличивает размерность математической модели. Получаемые значения коэффициентов находятся в высокой зависимости с другими константами, поскольку их определение при помощи математического аппарата не подкреплено специальными условиями и экспериментальными данными. В результате получают множество комбинаций (пар) констант. Исходя из этого, математическая модель процесса алкилирования бензола этиленом на цеолитсодержащем катализаторе на данном этапе не была дополнена функциями изменения активности катализатора.

Как было показано в разделе 3.3, в системе присутствуют фракции, представляющие многокомпонентные смеси. Для упрощения модели, а в большей степени из-за невозможности выделить отдельные превращения между индивидуальными веществами, были использованы псевдокомпоненты или индивидуальные вещества, характеризующие всю группу с учетом ранее обозначенного в разделе 3.3 принципа обобщения.

Таблица 3.2 – Состав газов, отходящих с установки

Углеводород	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₈	i-C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂
%, мол	3,88	14,54	0,05	2,20	24,35	49,61	0,43	4,60	0,33
Вклад в Мг г/моль	0,62	4,36	0,01	0,97	0,00	14,13	28,77	0,24	3,22
Соотношение	1,0	3,7	0,0	0,6	6,3	12,8	0,1	1,2	0,1

Фракция легких углеводородов представлена псевдокомпонентом «Парафины» (П). Теплофизические свойства псевдокомпонента были рассчитаны встроенным модулем в HYSYS v 8.8 и соответствуют гипотетическому углеводороду с молекулярной массой 53 г/моль и температурой кипения -5,2°C.

⁴Информация получена в результате консультаций с технологами производства

Эта молекулярная масса соответствует средней молекулярной массе газа усредненного состава (таблица 3.2) отходящего с установки, который может быть принят за состав фракции легких углеводородов.

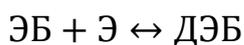
Фракция тяжелых углеводородов выделена в псевдокомпонент «Тяжелые» (Т) с молекулярной массой 190 г/моль советуемой ТЭБ. Разница между температурой куба в колонне К-72 наблюдаемой на предприятии и расчетной по модели составила 6°С. Теплофизические свойства псевдокомпонента Т были рассчитаны аналогично свойствам псевдокомпонента П.

Для ЦА С₇ в качестве компонента кинетической модели использован МЦГ, для ЦА С₆ – ЦГ.

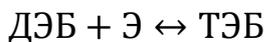
Перечень реакции (3.4-3.17) и кинетические уравнения представлены ниже.



$$r_1 = k_1 C(\text{Э})C(\text{Б}) - k_{-1} C(\text{ЭБ}) \quad 3.4$$



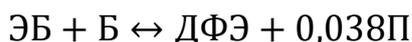
$$r_2 = k_2 C(\text{ЭБ})C(\text{Э}) - k_{-2} C(\text{ДЭБ}) \quad 3.5$$



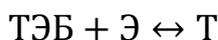
$$r_3 = k_3 C(\text{ДЭБ})C(\text{Э}) - k_{-3} C(\text{ТЭБ}) \quad 3.6$$



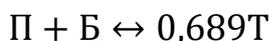
$$r_4 = k_4 C(\text{ДЭБ})C(\text{Б}) - k_{-4} C(\text{ЭБ})^2 \quad 3.7$$



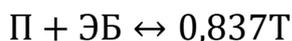
$$r_5 = k_5 C(\text{ЭБ})C(\text{Б}) - k_{-5} C(\text{ДФЭ})C(\text{П}) \quad 3.8$$



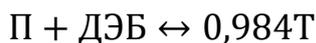
$$r_6 = k_6 C(\text{ТЭБ})C(\text{Э}) - k_{-6} C(\text{Т}) \quad 3.9$$



$$r_{8a} = k_{8a} C(\text{П})C(\text{Б}) - k_{-8a} C(\text{Т}) \quad 3.10$$



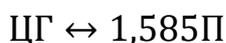
$$r_{8b} = k_{8b} C(\text{П})C(\text{ЭБ}) - k_{-8b} C(\text{Т}) \quad 3.11$$



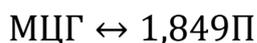
$$r_{8b} = k_{8b} C(\text{П})C(\text{ДЭБ}) - k_{-8b} C(\text{Т}) \quad 3.12$$



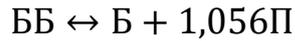
$$r_{8r} = k_{8r} C(\text{П})C(\text{ТЭБ}) - k_{-8r} C(\text{Т}) \quad 3.13$$



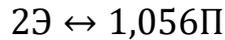
$$r_9 = k_9 C(\text{ЦГ}) - k_{-9} C(\text{П}) \quad 3.14$$



$$r_{10} = k_{10}C(\text{МЦГ}) - k_{-10}C(\text{П}) \quad 3.15$$



$$r_{11} = k_{11}C(\text{ББ}) - k_{-11}C(\text{Б})C(\text{П}) \quad 3.16$$



$$r_{13} = k_{13}C(\text{Э})^2 \quad 3.17$$

Константа равновесия обратимых реакций может быть выражена общей формулой:

$$Ke_i = \frac{k_i}{k_{-i}} \quad 3.18$$

В качестве гидродинамической модели реактора алкилирования выбрана модель идеального вытеснения.

Модель идеального вытеснения может быть записана в следующих формах:

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i \quad 3.19$$

$$dX_i = \frac{r_i \cdot S \cdot dl}{C_{i0} \cdot \dot{V}} \quad 3.20$$

$$dC_i = \frac{r_i \cdot S \cdot dl}{\dot{V}} \quad 3.21$$

где, F_i – мольный расход компонента i , V – объем реактора м^3 , X_i – конверсия компонента i , r_i – скорость расходования/образования компонента i , S – площадь сечения реактора, C_{i0} – начальная концентрация компонента i , C_i – текущая концентрация компонента i , \dot{V} – объемный расход реакционной смеси

Предпочтительно для веществ, образующихся в результате процесса использовать форму выражения 3.21, для веществ, расходующихся форму выражения 3.20.

Идеальные модели для описания потоков достаточно простые модели. Тем не менее, они вполне могут применяться для описания реальных процессов. Достаточно высокий или длинный аппарат, заполненный слоем катализатора, лучше описывается моделью идеального вытеснения, чем поток в пустой трубе [51]. Оценка соответствия потока в реакторе модели идеального вытеснения может быть выполнена на основании определения критерия Пек-

ле (Pe) и уравнения (3.22) однопараметрической диффузионной модели потока.

$$\frac{dc}{dt} = -\omega \frac{dc}{dl} + D_l \frac{dc^2}{dl^2}, \quad 3.22$$

где, c – концентрация маркера, ω – линейная скорость потока, l – длина или высота аппарата, t – время, D_l – коэффициент продольной диффузии.

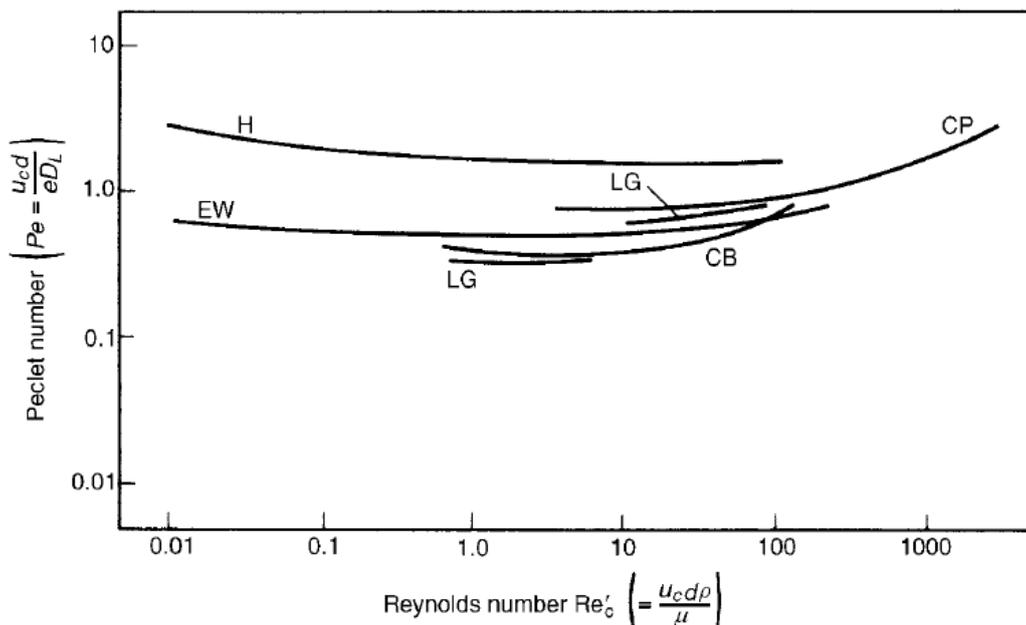


Рисунок 3.6 – Зависимость критерия Pe от критерия Re

Схему потока, описываемую нестационарным уравнением 3.22, называют однопараметрической диффузионной моделью [30]. В правой части уравнения первый член связан с движением потока – это конвективный поток, второй – диффузионный член. Единственным параметром модели является D_l , характеризующий продольное перемешивание в потоке. При одном и том же значении D_l картина продольного перемешивания может различаться. На нее влияют длина аппарата и скорость потока. Для универсальности применения уравнений и наблюдений продольное смешение характеризуют безразмерным критерием Pe (уравнение 3.23).

$$Pe_l = \frac{\omega l}{D_l} \quad 3.23$$

где l – характерная длины или высота объекта

Анализ уравнения 3.22 показывает, что при Pe_l , равном нулю ($D_l = \infty$), поток соответствует идеальному смешению и наоборот. Рядом авторов были

проведены эксперименты по определению Re_l , как функции от критерия Рейнольдса, представленные на рисунке 3.6. Здесь критерий Re выражен через диаметр частицы (d) и пористость слоя (e) в отличие от формулы 3.23, где используется характерная длины или высота объекта. С учетом того, что длина изучаемых нами объектов в более в 1000-10000 превосходит эффективный диаметр частицы, то значения критерия Re_l близкий к единице свидетельствует о том, что продольное перемешивание пренебрежимо мало, что также утверждают авторы в [58]. Критерий Re может быть вычислен по формуле:

$$Re = \frac{\omega \cdot d \cdot \rho}{\mu}, \quad 3.24$$

где ρ – плотность, μ - динамическая вязкость

Результаты расчета критерия Re для сырьевой и продуктовой смеси различного расхода 50-60 т/ч для различного эффективного диаметра частицы $d=0,1-2$ мм представлен в таблице 3.3.

Таким образом, исходя из данных расчета (таблица 3.3) можно сделать вывод, что в качестве гидродинамической модели реактора алкилирования может быть применена модель идеального вытеснения. Критерий Re по графику составляет от 0,8 до 1,2.

Таблица 3.3 – Расчет критерия Re

Расход, т/ч	Эффективный диаметр частицы катализатора, мм			
	0,1	0,5	1	2
Сырьевая смесь, значения Re				
50	8,1	40,6	81,2	162,4
55	8,9	44,7	89,3	178,7
60	9,7	48,7	97,5	194,9
Продуктовая смесь, значения Re				
50	15,9	79,5	158,9	317,8
55	17,5	87,4	174,8	349,6
60	19,1	95,4	190,7	381,4

Скорость образования и расходования отдельных компонентов формализованной схемы превращений выражается комбинацией скоростей отдельных реакций.

$$r(\text{Э}) = -r_1 - r_2 - r_3 - r_6 - 2 \cdot r_{13} \quad 3.25$$

$$r(\text{Б}) = -r_1 - r_4 - r_5 - r_{8a} + r_{11} \quad 3.26$$

$$r(\text{ЭБ}) = r_1 - r_2 + 2 \cdot r_4 - r_5 - r_{86} \quad 3.27$$

$$r(\text{ДЭБ}) = r_2 - r_3 - r_4 - r_{8B} \quad 3.28$$

$$r(\text{ТЭБ}) = r_3 - r_6 - r_{8Г} \quad 3.29$$

$$r(\text{ДФЭ}) = r_5 \quad 3.30$$

$$r(\text{ББ}) = -r_{11} \quad 3.31$$

$$r(\text{ЦГ}) = -r_9 \quad 3.32$$

$$r(\text{МЦГ}) = -r_{10} \quad 3.33$$

$$r(\text{П}) = 0,038r_5 - r_{8a} - r_{86} - r_{8B} - r_{8Г} + 1,585r_9 + 1,849r_{10} + 1,056r_{11} + 1,056r_{13} \quad 3.34$$

$$r(\text{Т}) = r_6 + 0,689r_{8a} + 0,837r_{86} + 0,984r_{8B} + 1,132r_{8Г} \quad 3.35$$

После составления кинетической схемы процесса необходимо решить обратную кинетическую задачу для определения значений констант скоростей химических реакций.

3.4 Решение обратной кинетической задачи

Для решения обратной кинетической задачи необходимо составить модель аппарата, включающую массообменные и теплообменные процессы – полную модель реактора. Для такой модели необходимо рассчитать теплофизические свойства компонентов системы, а также плотность и теплоемкость компонентов. Поскольку в реакторе алкилирования имеет место значительный перепад температуры по реактору, то необходимо проанализировать изменение параметров процесса, как функцию от температуры. Данный анализ был выполнен в программе HYSYS 8.8. В таблице 3.4 и 3.5 приведены данные по удельной теплоемкости и плотности компонентов соответственно.

Таблица 3.4 – Значение удельной теплоемкости компонентов при давлении 3900кПа

Температура °С	Теплоемкость, кДж/кг·°С								
	ЦГ	МЦГ	Б	ЭБ	ДЭБ	ББ	ТЭБ	ДФЭ	Т
200	2,734	2,737	2,317	2,361	2,415	2,421	2,522	2,204	2,701
205	2,769	2,764	2,345	2,378	2,429	2,436	2,536	2,218	2,718
210	2,806	2,792	2,374	2,395	2,444	2,451	2,55	2,231	2,735
215	2,845	2,821	2,405	2,412	2,458	2,466	2,564	2,245	2,751
220	2,887	2,851	2,44	2,43	2,473	2,481	2,578	2,258	2,768
225	2,933	2,882	2,478	2,447	2,487	2,496	2,593	2,271	2,784
230	2,984	2,914	2,52	2,466	2,502	2,511	2,607	2,284	2,8

Температура °С	Теплоемкость, кДж/кг·°С								
	ЦГ	МЦГ	Б	ЭБ	ДЭБ	ББ	ТЭБ	ДФЭ	Т
235	3,041	2,949	2,569	2,484	2,517	2,526	2,621	2,296	2,816
240	3,107	2,985	2,626	2,503	2,532	2,541	2,635	2,309	2,832
245	3,184	3,024	2,694	2,523	2,547	2,557	2,649	2,321	2,848
250	3,28	3,066	2,779	2,544	2,562	2,572	2,663	2,334	2,864
255	3,404	3,112	2,89	2,565	2,578	2,588	2,677	2,346	2,88
260	3,577	3,164	3,046	2,587	2,594	2,604	2,691	2,358	2,895
265	3,85	3,224	3,292	2,61	2,61	2,62	2,705	2,37	2,911

Таблица 3.5 – Значение плотности компонентов при давлении 3900кПа

Температура °С	Плотность, кг/м ³								
	ЦГ	МЦГ	Б	ЭБ	ДЭБ	ББ	ТЭБ	ДФЭ	Т
200	590,3	599,1	656,9	699,7	701,5	711,6	747,9	820,7	723,7
205	583,1	593	648,7	694,1	696,5	706,9	743,1	816,6	720
210	575,7	586,8	640,3	688,3	691,4	702,1	738,4	812,6	716,3
215	567,9	580,4	631,7	682,5	686,2	697,2	733,5	808,5	712,5
220	559,8	573,8	622,7	676,7	681	692,3	728,7	804,4	708,8
225	551,3	567	613,3	670,7	675,8	687,3	723,8	800,2	705
230	542,4	560	603,5	664,6	670,5	682,3	718,9	796,1	701,2
235	532,8	552,8	593,2	658,4	665,1	677,2	713,9	791,9	697,4
240	522,5	545,3	582,3	652,1	659,7	672,1	708,9	787,7	693,5
245	511,2	537,4	570,6	645,7	654,2	666,9	703,8	783,5	689,7
250	498,7	529,1	557,9	639,1	648,7	661,6	698,7	779,3	685,8
255	476,2	520,3	544,1	632,3	643,1	656,3	693,5	775	681,8
260	444,2	510,8	528,6	625,4	637,4	650,9	688,3	770,7	677,9
265	409,5	500,4	496,1	618,3	631,6	645,4	683	766,4	673,9

В результате аппроксимации приведенных данных, полиномом 2 или 3 степени получен ряд уравнений зависимости удельной теплоемкости и плотности от температуры.

Теплоемкость:

$$C_p(\text{ЦГ}) = 6 \cdot 10^{-6} T^3 - 0.0041 \cdot T^2 + 0.8946 \cdot T - 63,323 \quad 3.36$$

$$C_p(\text{МЦГ}) = 5 \cdot 10^{-5} T^2 - 0.0141 \cdot T + 3,7279 \quad 3.37$$

$$C_p(\text{Б}) = 6 \cdot 10^{-6} T^3 - 0.0037 \cdot T^2 + 0.8139 \cdot T - 57,607 \quad 3.38$$

$$C_p(\text{ЭБ}) = 0.0038 \cdot T + 1,5958 \quad 3.39$$

$$C_p(\text{ДЭБ}) = 0.0031 \cdot T + 1,81 \quad 3.40$$

$$C_p(\text{ББ}) = 0.0031 \cdot T + 1,81 \quad 3.41$$

$$C_p(\text{ТЭБ}) = 0.0028 \cdot T + 1,958 \quad 3.42$$

$$C_p(\text{ДФЭ}) = 0.0025 \cdot T + 1,6965 \quad 3.43$$

$$C_p(\text{Т}) = 0.0032 \cdot T + 2,0579 \quad 3.44$$

где, C_p – удельная теплоемкость кДж/кг·°С, T – температура °С

Плотность:

$$\rho(\text{ЦГ}) = 0,001 \cdot T^3 - 0,6579 \cdot T^2 - 146,31 \cdot T + 11499 \quad 3.45$$

$$\rho(\text{МЦГ}) = -1,4942 \cdot T + 901,41 \quad 3.46$$

$$\rho(\text{Б}) = -0,0189 \cdot T^2 + 6,5423 \cdot T + 102,84 \quad 3.47$$

$$\rho(\text{ЭБ}) = -1,2478 \cdot T + 950,67 \quad 3.48$$

$$\rho(\text{ДЭБ}) = -1,0742 \cdot T + 917,08 \quad 3.49$$

$$\rho(\text{ББ}) = -1,0179 \cdot T + 915,95 \quad 3.50$$

$$\rho(\text{ТЭБ}) = -0,9971 \cdot T + 947,85 \quad 3.51$$

$$\rho(\text{ДФЭ}) = -0,8351 \cdot T + 987,98 \quad 3.52$$

$$\rho(\text{Т}) = -0,7656 \cdot T + 877,11 \quad 3.53$$

где, ρ – плотность кг/м³

Для растворенных Э и П использованы следующие параметры, отвечающие гипотетическому идеальному раствору: для Э удельная теплоемкость составляет 2,213 кДж/кг·°С, плотность – 383,2 кг/м³; для П удельная теплоемкость составляет 3,059 кДж/кг·°С, плотность – 477,6 кг/м³.

Для вычисления удельной теплоемкости и плотности смесей использована формулы [60]:

$$\frac{1}{\rho_{\text{см}}} = \frac{x_1}{\rho_1} + \frac{x_2}{\rho_2} + \dots \quad 3.54$$

$$C_P(i) = \sum_{i=1}^n C_P(i) \cdot x_i \quad 3.55$$

где, x_i – массовая доля компонента i

Важным фактором, который необходимо учесть при составлении математического описания процесса алкилирования является соотношение фаз газ-жидкость. Анализ смеси сырьевого, а также продуктового потока с этиленом показал, что при нормальном технологическом режиме этилен и П находятся в растворенном состоянии. В качестве объектов исследований выбраны две системы (смеси) (Таблица 3.6).

Первая смесь – бензол с этиленом в различных соотношениях (варьировался расход этилена в диапазоне наблюдаемых на производстве значений). Расход бензола составил 56 т/ч. Исследования проводились при температуре 205°С и 240°С, что обосновано наблюдаемыми температурами на входе сырьевой смеси в реактор и на выходе после 1 слоя. Давление составило 3900кПа.

Вторая смесь – РМ из реактора алкилирования и этилен в аналогичных соотношениях. Расход РМ составил 62 т/ч. Исследования проводились при температуре 205°С, 240°С и 260°С, что обосновано наблюдаемыми температурами на входе в различные слои катализатора и на выходе из них. Давление составило 3500кПа, равное давлению на выходе из реактора.

Таблица 3.6 – Соотношение фаз газ-жидкость

Расход Э, т/ч	Первая смесь, % об. газовой фазы		Вторая смесь, % об. газовой фазы		
	39 бар		35 бар		
	205	240	205	240	260
700	0	0,0	0	0,0	3,8
800	0	0,0	0	0,0	5,5
900	0	1,0	0	0,0	7,1
1000	0	4,0	0	0,0	9,3
1100	0	7,0	0	0,4	11,4
1200	0	10,0	0	1,7	13,5
1300	0	12,0	0	3,0	15,5
1400	0	15,0	0	4,2	17,5
1500	0	18,0	0	5,4	19,3
1600	0	20,0	0	6,8	21,2
1700	0	23,0	0	8,0	23,0

Как можно видеть, первая смесь при всех соотношениях и температуре 205°С не содержит газовой фазы, и все легкие углеводороды растворены. При повышении температуры до 240°С, начиная с расхода этилена 900 кг/ч в системе появляется газовая фаза. Однако температура 240°С – это температура выхода продукта из первого реакционного (2 физического) слоя реактора, где конверсия порции добавленного этилена на этот слой приближается к 100%, увеличивая, количество жидкой фазы. Вторая смесь может иметь две характерных температуры РМ, поступающей на следующий слой катализатора 205°С (2,3,5 слои) и 240°С (4,6 слои). При температуре 205°С поток не содержит газовой фазы, аналогично, как и для первой смеси. При температуре 240°С, начиная с расхода этилена 1100 кг/ч поток становится двухфазным. Однако в нормальном режиме подача этилена на эти слои не превышает 1000 кг/ч и обычно составляет в среднем 700 кг/ч.

Таким образом, определено, что в нормальном режиме реакционная масса по высоте реактора однофазная жидкостная. Все газообразные компоненты (Э, П) растворены в жидких УВ. Соответственно, разработанная модель будет рассматривать жидкофазную гетерогенно-каталитическую систему.

Функциональная схема реактора представлена на рисунке 3.7. Для функциональной схемы, которая используется для построения модели, был объединен реактор защитного слоя Р-3 и основной реактор алкилирования Р-1. Это было сделано, поскольку, во-первых, реакция алкилирования протекает, начиная с Р-3 (если подается этилен), во-вторых, отбор анализов осуществляется до Р-3 и после реактора алкилирования, таким образом, необходимо учитывать влияние параметров Р-3 на реакционную систему. Это допущение обосновано еще и тем, что природа катализатора в Р-3 аналогична катализатору в Р-1. Объединенная система реактора включает 7 слоев. Слой в Р-3 и 1-й слой в Р-1 заполнены катализатором Р-3, в связи с качеством сырья. Слои со 2 по 6 заполнены основным цеолитсодержащим катализатором алкилирования. Подача этилена возможна перед Р-3 и на каждый слой с 1 по 6. Практически наблюдается, что перед Р-3 в среднем подается этилен расходом 450 кг/ч, на 1 слой – 90 кг/ч (периодически на этот слой не подают этилен), на 2 слой – 1350 кг/ч, на 3 слой – 1350 кг/ч, на 4 слой – 700 кг/ч, на 5 слой – 1350 кг/ч, на 6 слой – 750 кг/ч. После 2 и 4 слоев осуществляется охлаждение РМ в выносных теплообменниках, что дает принципиально две возможные начальные температуры на каждый последующий слой.

В каждом слое, включая Р-3, осуществляется мониторинг температуры. По высоте реактора на 3-4 уровнях располагаются по 3 термопары. В данном случае считается, что 0 по высоте — это вход РМ в Р-3. От этой высоты располагаются последующие термопары и общая загрузка реактора. За показание температуры берется среднеарифметическое значение показаний 3-х термопар на одном уровне.

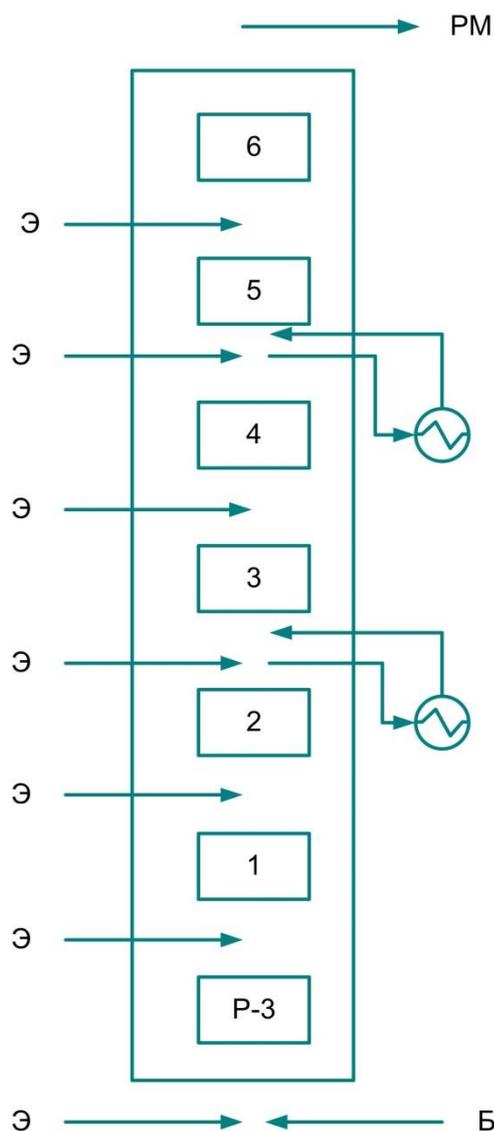


Рисунок 3.7 – Функциональная схема реактора

Таким образом, начиная с P-3, термопары располагаются на расстояниях:

Первый ряд P-3: +0,77 м

Второй ряд P-3: +1,31 м

Третий ряд P-3: +1,84 м

Четвертый ряд P-3: +2,37 м

Высота слоя катализатора в P-3: +3,3 м

Высота 1 ряда 1 слоя: $+(3,3+0,68)=3,98$ м;

Высота 2 ряда 1 слоя: $+(3,98+0,38)=4,36$ м;

Высота 3 ряда 1 слоя: $+(4,36+0,39)=4,75$ м;

Высота слоя катализатора 1 слоя вход на 2 слой катализатора:
 $+(3,3+2,17)=5,47$ м

Высота 1 ряда 2 слоя: $+(5,47+0,39)=5,86$ м;

Высота 2 ряда 2 слоя: $+(5,86+0,34)=6,20$ м;
 Высота 3 ряда 2 слоя: $+(6,20+0,34)=6,54$ м;
 Высота слоя катализатора 2 слоя вход на 3 слой катализатора:
 $+(5,47+2,25)=7,72$ м
 Высота 1 ряда 3 слоя: $+(7,72+0,74)=8,46$ м;
 Высота 2 ряда 3 слоя: $+(8,46+0,43)=8,89$ м;
 Высота 3 ряда 3 слоя: $+(8,89+0,44)=9,33$ м;
 Высота слоя катализатора 3 слоя вход на 4 слой катализатора:
 $+(7,72+2,25)=9,97$ м
 Высота 1 ряда 4 слоя: $+(9,97+0,39)=10,36$ м;
 Высота 2 ряда 4 слоя: $+(10,36+0,33)=10,69$ м;
 Высота 3 ряда 4 слоя: $+(10,69+0,35)=11,04$ м;
 Высота слоя катализатора 4 слоя вход на 5 слой катализатора:
 $+(9,97+2,25)=12,22$ м
 Высота 1 ряда 5 слоя: $+(12,22+0,74)=12,96$ м;
 Высота 2 ряда 5 слоя: $+(12,96+0,43)=13,39$ м;
 Высота 3 ряда 5 слоя: $+(13,39+0,44)=13,83$ м;
 Высота слоя катализатора 5 слоя вход на 6 слой катализатора:
 $+(12,22+2,25)=14,47$ м
 Высота 1 ряда 6 слоя: $+(14,47+0,49)=14,96$ м;
 Высота 2 ряда 6 слоя: $+(14,96+0,44)=15,40$ м;
 Высота 3 ряда 6 слоя: $+(15,40+0,44)=15,84$ м;
 Высота слоя катализатора 6 слоя выход из реактора: $+(14,47$
 $+2,2)=16,67$ м

Таким образом, высота реактора (сумма всех слоев катализатора) составляет 16,67 метров. На рисунке 3.8 представлен график, показывающий типичный профиль температуры по высоте реактора (включая Р-3). Как можно заметить, температура РМ в первом слое не увеличивается, что свидетельствует о том, что подача этилена в данный слой не осуществлялась. В каждом слое по высоте температура выходит на плато, что свидетельствует о том, что подаваемый на этот слой этилен превращается на величину, равную или близкую к 100%.

При определении параметров кинетической модели обратная кинетическая задача решалась относительно состава сырья и продуктов с учетом профиля температуры по реактору [115].

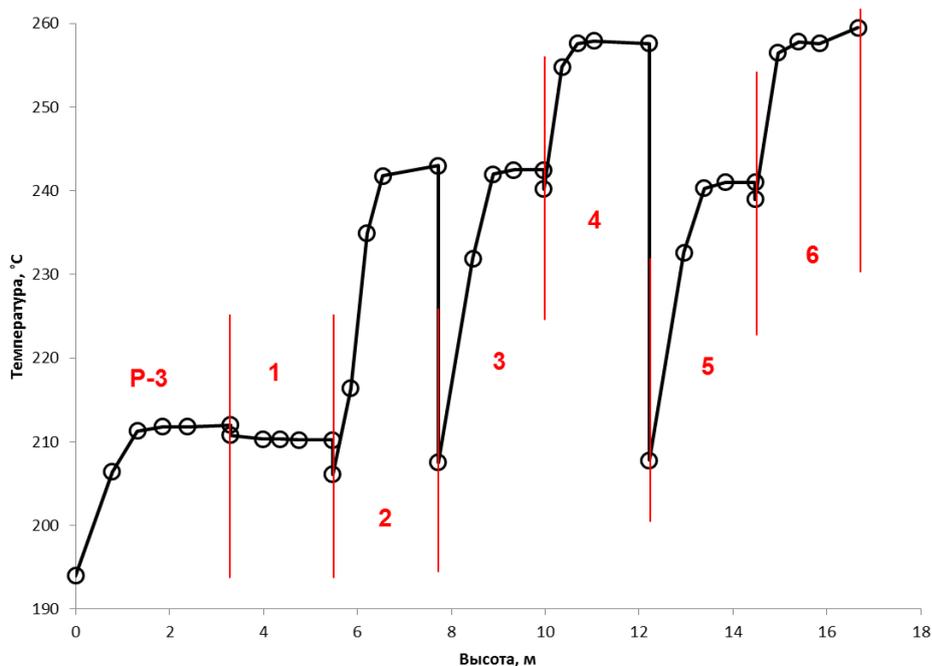


Рисунок 3.8 – Профиль температуры по высоте реактора алкилирования

Для определения параметров кинетической модели (решение обратной кинетической задачи) использовался нелинейный метод наименьших квадратов [61,62].

Код созданной программы приведен в Приложении Е.

Результат определения параметров кинетических уравнений приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – 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
8а	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

После определения параметров кинетической модели и разработки модели реактора необходимо проверить ее на адекватность.

3.5 Проверка математической модели процесса алкилирования на адекватность

Проверка кинетической модели на адекватность осуществлялась визуально-графическим способом, а также вычислением среднеквадратичного отклонения расчетных концентраций основных веществ от наблюдаемых (экспериментальных).

Для проверки модели на адекватность была дополнительно составлена компьютерная модель процесса в HYSYS v. 8.8.

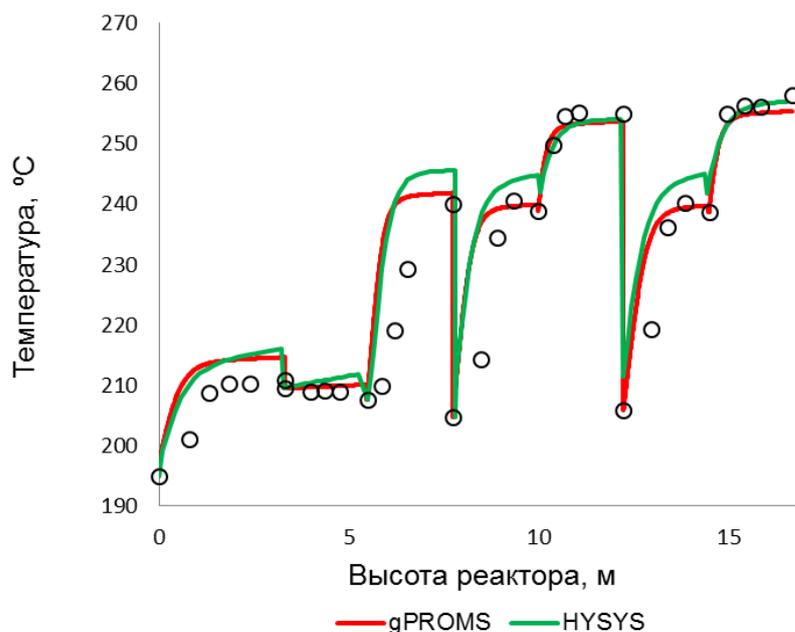


Рисунок 3.9 – Результаты моделирования температурного профиля по высоте реактора

На рисунке 3.9 приведен температурный профиль по высоте реакторов Р-3 и Р-1. На графике показаны как экспериментальные значения температуры, так и вычисленные в программах.

Как можно видеть, в целом, графики повторяют (близки) наблюдаемый профиль температуры. Завышенные значения температуры могут быть

объяснены, тем, что модель не учитывает потерю тепла в окружающую среду.

Был выполнен анализ расхождений в значениях концентраций основных веществ (ЭБ, ДЭБ, ТЭБ) экспериментальных и рассчитанных в HYSYS. На рисунке 3.10 представлены результаты сравнения.

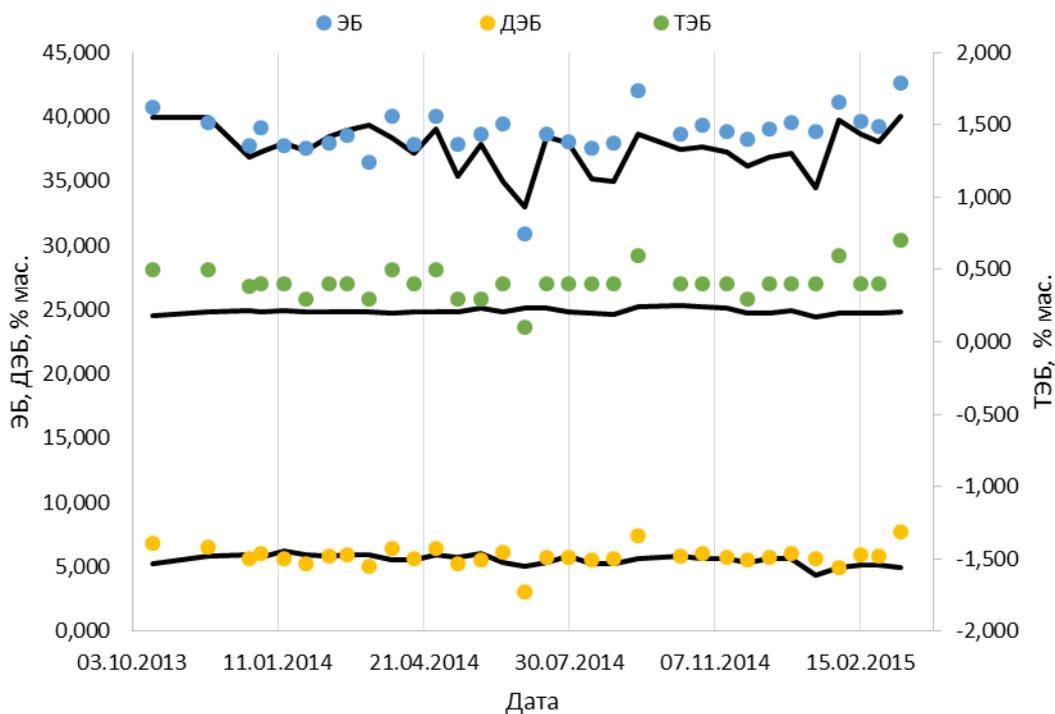


Рисунок 3.10 – Экспериментальные и рассчитанные концентрации продуктов на выходе из реактора АК

Рассчитанное среднеквадратичное отклонение по веществам от рассчитанных значений составило 0,02, 0,005, 0,002 [63], средний процент ошибки составляет 4,19%, 5,85% для ЭБ, ДЭБ соответственно.

Выводы по Главе 3

1. Основной побочной реакцией является дальнейшее алкилирование ЭБ этиленом с образованием ДЭБ и ТЭБ.
2. Фракция легких углеводородов образуется в процессе алкилирования за счет реакций олигомеризации, крекинга и сопряженного гидрирования, что также было подтверждено термодинамическими расчетами. Циклоалканы образуются за счет реакций циклизации линейных и разветвленных алкенов образованных за счет олигомеризации этилена.

3. Сырьевой поток и реакционная масса в условиях процесса алкилирования (температура 205-260°C и давление 3500-3800 кПа) однофазные и находятся в жидком состоянии. Газообразные углеводороды полностью растворены в жидких. Присутствие только одной фазы позволяет упростить математическую модель процесса.
4. Превращения, протекающие в реакторе алкилирования, могут быть описаны формализованной схемой превращений, которая включает 11 реакций. Формализованная схема превращений учитывает как основные реакции (алкилирование, трансалкилирование), так и побочные (образование фракции парафинов, циклоалканов).
5. Для составления математической модели реактора алкилирования может быть применена модель реактора идеального вытеснения. Критерий Pe находится в диапазоне 0,8-1,2.
6. Энергия активации реакции алкилирования бензола этиленом в принятой форме уравнения скорости реакции равняется 70266 Дж/моль, предэкспоненциальный множитель $3 \cdot 10^8$ м³·ч/кмоль. Константа скорости прямой реакции при 250°C составляет 28,77 м³·ч/кмоль.
7. Энергия активации реакции алкилирования ЭБ в принятой форме уравнения скорости реакции равняется 77544 Дж/моль, предэкспоненциальный множитель $3 \cdot 10^8$ м³·ч/кмоль. Константа скорости прямой реакции при 250°C составляет 5,39 м³·ч/кмоль.
8. Модель реактора алкилирования, в основе которой лежит разработанная формализованная схема превращений, с достаточной точностью описывает изменение концентрации основных продуктов ЭБ, ДЭБ, ТЭБ в интервале изменения температур 205-260°C и соотношения Б/Э 8,0-9,5 мас.
9. Программно-реализованная математическая модель реактора алкилирования может быть использована для прогнозирования состава продуктов реактора алкилирования изучаемого процесса при изменении состава перерабатываемого сырья и температуры в реакторе.

Глава 4. Разработка математической модели реактора трансалкилирования полиэтилбензолов в присутствии цеолитсодержащего катализатора

Совместная работа реакторов алкилирования и трансалкилирования определяют технико-эксплуатационные показатели работы установки получения этилбензола. Дезактивация катализатора или неэффективная работа реактора ТА ведет к повышению производства отходов и снижению выхода ЭБ за счет не полного превращение ПЭБ, содержащихся в продуктах реактора алкилирования. Разработка модели реактора ТА необходима для полноценного моделирования химико-технологической системы установки получения ЭБ.

4.1 Химизм процесса трансалкилирования

В главе 2.2.2 был выполнен анализ экспериментальных данных о работе промышленного реактора ТА. Опираясь на его результаты, а также на данные о материальном балансе процесса и результаты проб сырья и продуктов процесса ТА были выделены ключевые вещества, участвующие в превращениях или образующиеся в результате их протекания. Среди них: фракция легких углеводородов (П) – объединенная группа алканов и алкенов содержащие от 1 до 5 атомов углерода, фракция циклоалканов (ЦА) C_6 , в основном состоящая из метилциклопентана (МЦП) и циклогексана (ЦГ), фракция циклоалканов C_7 , состоящая преимущественно из метилциклогексана (МЦГ), но также содержащая диметилциклопентан (ДМЦП), фракция тяжелых углеводородов состоящая (объединяющая) из 1,2(1) –дифинилэтана (ДФЭ), фракция тяжелых продуктов (Т), состоящая из полиалкилбензолов (ПАБ) – продуктов дальнейшего алкилирования этиленом и продуктов алкилирования длинноцепочечными (C_5 - C_7) алкенами, продуктов осмоления и дегидроциклизации. Также были выделены отдельные вещества или их изомерные смеси: этилбензол (ЭБ), бензол (Б), диэтилбензолы (ДЭБ) включающие *o,m,n*-ДЭБ, триэтилбензол (ТЭБ), бутилбензол (ББ).

Трансалкилирование ДЭБ изомеров – целевое превращение изучаемого процесса. Данная реакция обратима. Равновесные концентрации получаемых продуктов мало зависят от температуры, но сильно зависят от начального соотношения Б/ДЭБ [24, 64, 92]. Константа равновесия при 327 °С составляет $K_p=17$ [33]. В рассматриваемой технологии ТА проводят при абсолютном давлении 3300 кПа и температуре 190-210°С.

Трансалкилирование на катализаторах с большим размером пор протекает по карбоний ионному механизму через промежуточное образование этил-1,1-дифенилэтана рисунок 4.1. Для проведения реакций трансалкилирования требуется катализатор, содержащий более сильные кислотные центры, чем катализаторы алкилирования, либо более «жесткие» условия проведения процесса. Однако повышение температуры способствует развитию побочных реакций сильнее, чем использование катализатора с большей силой кислотных центров [4,32,59,65-67, 81, 86].

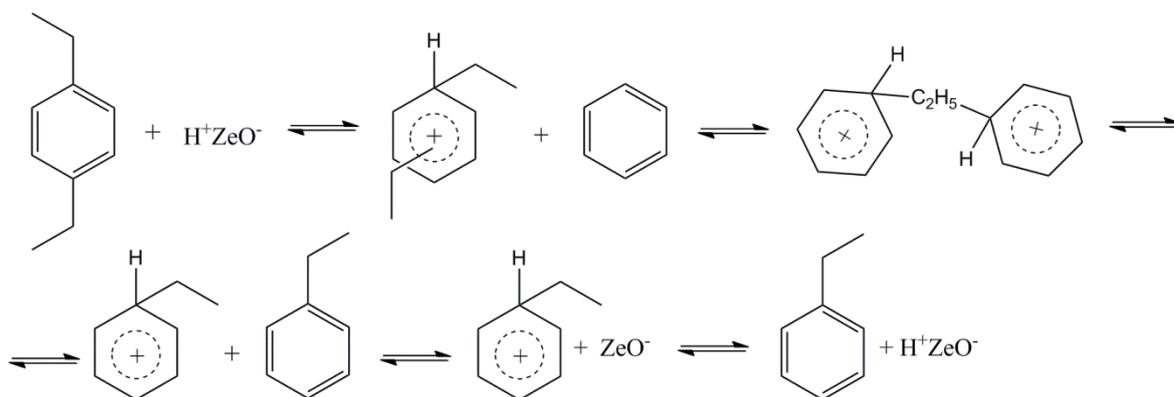


Рисунок 4.1. – Механизм реакции трансалкилирования

Между изомерами ДЭБ в процессе быстро достигается равновесие за счет процессов изомеризации (рисунок 4.2). Было установлено, что в ЭБ превращается только *орто* и *пара* изомер [68, 87-88]. Однако позже было показано, что такое справедливо при температурах выше 240°С⁵ [69]. Помимо изомеризации положения алкильных заместителей, может протекать реакции изомеризация боковых заместителей.

⁵ Авторы в своей работе использовали цеолит Beta

Обратными к реакциям трансалкилирования являются реакции диспропорционирования, протекающие по аналогичному механизму. В результате диспропорционирования, например, две молекулы этилбензола могут превратиться в бензол и ДЭБ. Ввиду наличия большого спектра алкилароматических соединений реакции трансалкилирования и диспропорционирования между ними множественны. Например, в результате взаимодействия молекулы ЭБ с молекулой ГЭБ образуется 2 молекулы ДЭБ [67, 79-80].

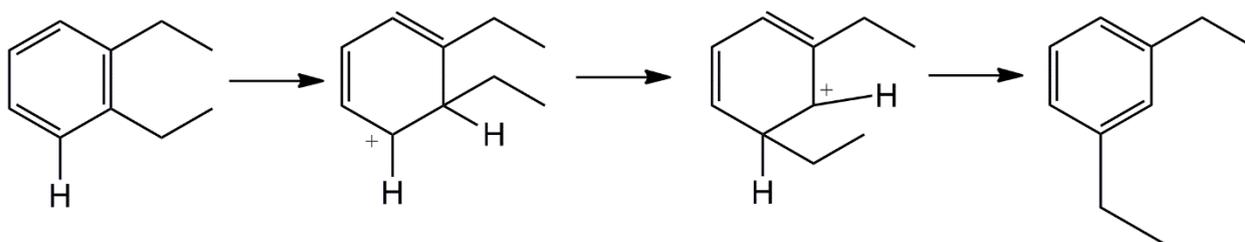


Рисунок 4.2 – Механизм изомеризации

ДФЭ образуются по двум возможным путям. Как упоминалось выше, при взаимодействии бензола с молекулой ЭБ по карбоний-ионному механизму, а также при деалкилирование переходной молекулы этил-1,1-дифенилэтана с образованием этилена и 1,1-ДФЭ. 1,2-ДФЭ образуется в основном, за счет изомеризации 1,1-ДФЭ [69, 89, 91].

Аналогично процессу алкилирования, в реакторе ТА протекают процессы деалкилирования, гидродеалкилирования. Главным образом деалкилируется ББ, в основном превращаясь в бутен и бензол. Реакции крекинга, в особенности алкил заместителей, циклизации, дециклизации, конденсации сопряженного гидрирования и прочие побочные процессы, вызванные кислотной природой катализатора, уже рассмотрен в главе 3.

Опираясь на литературные сведения о химизме процесса, был составлен список реакций (Приложение Ж) для оценки возможности их протекания посредством расчета энергии Гиббса с использованием методов квантовой химии. Поскольку реакции протекающие в системе множественны и учесть полный их перечень не представляется возможным, то были рассмотрены несколько реакций характерных для того или иного типа превращений.

Расчеты энтальпии и энергии Гиббса были проведены с использованием метода теории функционала плотности на уровне B3LYP [106-108]. Результаты вычислений представлены в Приложении 3. Оценка энергии Гиббса реакции необходимо для подтверждения вероятности протекания реакций, учтённых при построении формализованной схемы превращений.

4.2 Составление формализованной схемы превращений веществ в процессе трансалкилирования полиэтилбензолов

Для составления формализованной схемы превращения в процессе ТА были приняты аналогичные подходы, изложенные в главе 3.

Превращения в процессе ТА не ведут к разогреву РМ согласно наблюдаемому градиенту температур в промышленном реакторе. Тем более, что возможный небольшой экзотермический эффект нивелируется потерей тепла в окружающую среду. Наблюдаемый перепад температуры по высоте реактора не превышал 3°C, а иногда наблюдалось охлаждение РМ. Поэтому при определении параметров кинетической модели ТА возможно использовать только состав продуктов в зависимости от состава сырья. Для определения параметров кинетических уравнений достаточно составления материального баланса. Температура процесса, расход сырья и давление анализируются непрерывно. На рисунке 4.3 представлена первичная схема превращений протекающих в процессе ТА.

Первичная формализованная схема включает 10 обратимых связей и 2 необратимые связи. ЭБ образуется за счет ТА ДЭБ и ТЭБ с бензолом (1,3), диспропорционирования двух молекул ДЭБ (2), алкилирования бензола этиленом (4), разложение 1,1-ДФЭ с образованием дополнительно 1 молекулы бензола (5), деалкилирования ББ с образованием этилена (10). 1,1-ДФЭ образуется по маршруту (5) при взаимодействии бензола с ЭБ. ББ в процессе ТА подвергается деалкилированию либо с получением бензола и бутена (9), либо с получением этилена и ЭБ (10). Объединенная группа алканов и алкенов образуется в результате крекинга ЦА и сопряженного гидрирования (11,12), крекинга тяжелых фракций (7), деалкилирования алкилароматических соеди-

нений (6,9,10). Тяжелые фракции образуются за счет дегидроциклизации и конденсации ДЭБ (8), алкилирования ДЭБ, ЭБ, ТЭБ с алкенами (7).

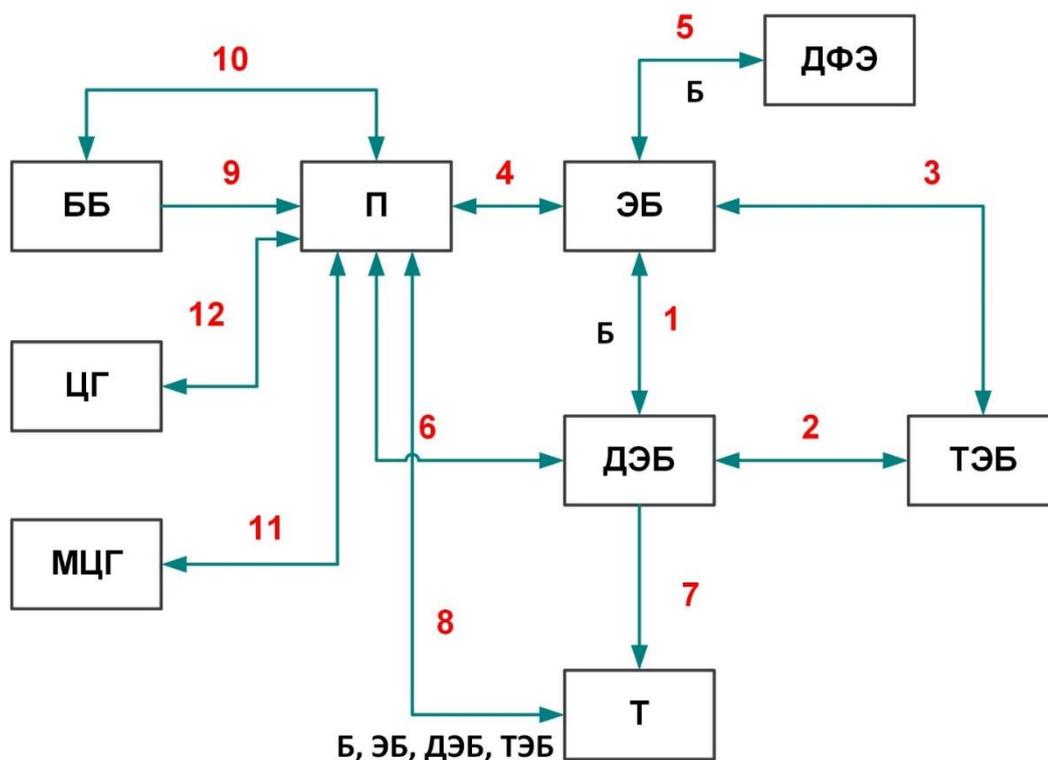


Рисунок 4.3 – Первичная формализованная схема превращений процесса ТА

В Приложениях Г, Д, Ж и З приведены результаты термодинамического расчета индивидуальных превращений согласно выбранной схеме.

Поскольку в реальном процессе реакции, протекающие между компонентами и веществами их образующими многочисленны, то для оценки ΔG , брались характерные реакции по типу. Например, для реакции крекинга нафтеноев рассматривались реакции разложения циклогексана в две молекулы пропилена или в молекулу бутена и этилена. В результате, связь в ФСП характеризовалась наименьшей полученной энергией Гиббса из рассмотренных характерных реакций для ее типа. Так, для трансалкилирования орто, мета, пара изомеров ДЭБ образующих компонент ДЭБ ФСП наименьшее рассчитанное КХР значение ΔG составляет $-12,52 \text{ кДж/моль}$ для о-ДЭБ, соответственно ΔG для связи 1 ФСП равняется этому значению. Значения ΔG , принятые для каждого превращения первичной ФСП, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Величины ΔG для связей ФСП (температура 200 °С, давление 3400кПа)

№ связи в ФСП	Связь	ΔG , кДж/моль (для правого компонента)
1	ДЭБ+Б \leftrightarrow 2ЭБ	-12,52
2	2ДЭБ \leftrightarrow ЭБ+ТЭБ	-36,01
3	ТЭБ+Б \leftrightarrow ЭБ+ДЭБ	-13,67
4	Б+П \leftrightarrow ЭБ	-33,69
5	ЭБ+Б \leftrightarrow ДФЭ	25,99
6	ДЭБ \leftrightarrow ЭБ+П	-1,86
7	ДЭБТ	253,69
8	П+Б/ЭБ/ДЭБ/ТЭБ \leftrightarrow Т	-19,36
9	ББ \rightarrow ЭБ+П	150,80
10	Б+П \leftrightarrow ББ	-11,21
11	МЦГ \leftrightarrow П	2,89
12	ЦГ \leftrightarrow П	38,23

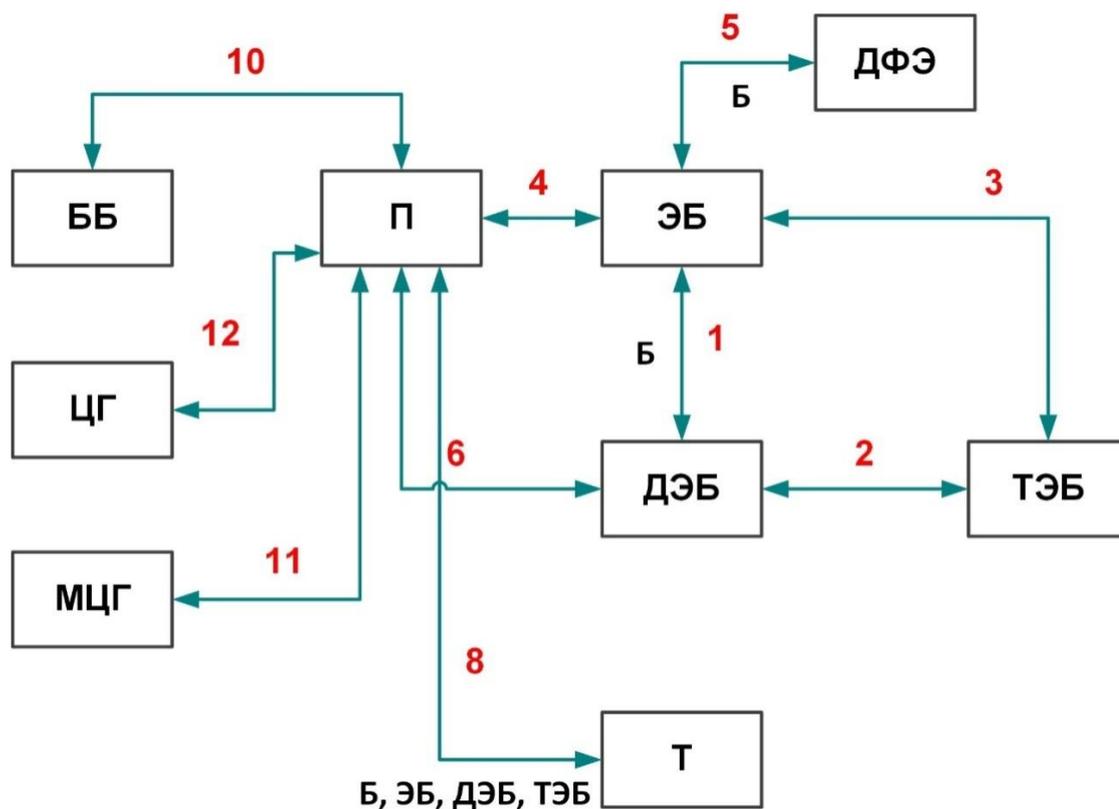


Рисунок 4.4- Формализованная схема превращений процесса ТА

Для связей 7 и 9 ΔG имеет высокое положительное значение, что указывает на малую вероятность протекания такого рода превращений в изучаемой системе. Поэтому данные реакции из формализованной схемы были исключены. Таким образом, окончательная формализованная схема (рисунок

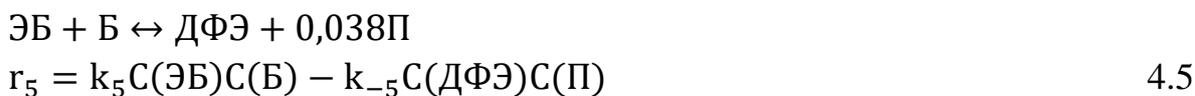
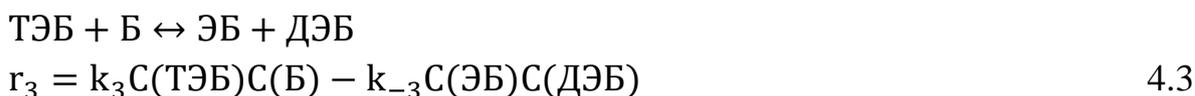
4.4) содержит 10 обратимых превращений, превращения 7 и 9 не рассматриваются.

На основании составленной формализованной схемы превращений далее разработана кинетическая схема и модель реактора.

4.3 Составление кинетической модели процесса трансалкилирования полиэтилбензолов

Аналогично реакциям алкилирования, зона протекания реакций ТА кинетическая ввиду размеров пор и каналов цеолита. Для описания превращений в процессе ТА также могут использоваться уравнения на основе механизма ЛХ [71]. Тем не менее, авторы изученных публикаций предпочитают использовать уравнения в допущении о псевдогомогенности [67,68, 70, 96].

Кинетическая схема содержит псевдокомпоненты по аналогии с главой 3. Перечень реакции и кинетические уравнения (4.1-4.14) представлены ниже.



$$\text{ББ} \leftrightarrow \text{Б} + 1,056\text{П}$$

$$r_{10} = k_{10}C(\text{ББ}) - k_{-10}C(\text{Б})C(\text{П}) \quad 4.11$$

$$\text{МЦГ} \leftrightarrow 1,849\text{П}$$

$$r_{11} = k_{11}C(\text{МЦГ}) - k_{-11}C(\text{П}) \quad 4.12$$

$$\text{ЦГ} \leftrightarrow 1,585\text{П}$$

$$r_{12} = k_{12}C(\text{ЦГ}) - k_{-12}C(\text{П}) \quad 4.13$$

В качестве гидродинамической модели реактора ТА выбрана модель реактора идеального вытеснения. Для обоснования выбора модели идеального вытеснения по аналогии с главой 3 рассчитан критерий Re . С учетом того, что высота реактора более чем в 1000-10000 превосходит эффективный диаметр частицы, то значения критерия Re_l по уравнению 3.23 близкое к единице свидетельствует о том, что продольное перемешивание пренебрежимо мало. Результаты расчета критерия Re для сырьевой и продуктовой смеси различного расхода 9-13 т/ч для различного эффективного диаметра частицы $d=0,1-2$ мм представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Расчет критерия Re для реактора ТА

Расход, т/ч	Эффективный диаметр частицы катализатора, мм			
	0,1	0,5	1	2
Сырьевая смесь, значения Re				
9	1,7	8,4	16,8	33,6
11	2,1	10,3	20,5	41,0
13	2,4	12,1	24,2	48,5
Продуктовая смесь, значения Re				
9	3,3	16,4	32,8	65,7
11	4,0	20,1	40,1	80,3
13	4,7	23,7	47,4	94,9

Таким образом, исходя из данных расчета и графика рисунок 3.5 можно сделать вывод, что в качестве гидродинамической модели реактора алкилирования может быть применена модель идеального вытеснения. Критерий Re по графику составляет от 0,8 до 1,2 и совпадает с таковым для реактора алкилирования.

Скорость образования и расходования отдельных компонентов формализованной схемы превращений выражается комбинацией скоростей отдельных реакций (уравнения 4.14-4.23).

$$r(\text{Б}) = -r_1 - r_3 - r_5 - r_{8a} + r_{10} \quad 4.14$$

$$r(\text{ЭБ}) = 2 \cdot r_1 + r_2 + r_3 - r_4 - r_5 + r_6 - r_{8б} \quad 4.15$$

$$r(\text{ДЭБ}) = -r_1 + 2 \cdot r_2 + r_3 - r_6 - r_{8в} \quad 4.16$$

$$r(\text{ТЭБ}) = r_2 - r_3 - r_{8г} \quad 4.17$$

$$r(\text{ДФЭ}) = r_5 \quad 4.18$$

$$r(\text{П}) = 0,538r_4 + 0,038r_5 + 0,538r_6 - r_{8a} - r_{8б} - r_{8в} - r_{8г} + 1,056r_{10} + 1,849r_{11} + 1,585r_{12} \quad 4.19$$

$$r(\text{Т}) = 0,689r_{8a} + 0,837r_{8б} + 0,984r_{8в} + 1,132r_{8г} \quad 4.20$$

$$r(\text{ЦГ}) = -r_{12} \quad 4.21$$

$$r(\text{МЦГ}) = -r_{11} \quad 4.22$$

$$r(\text{ББ}) = -r_{10} \quad 4.23$$

После составления кинетической схемы процесса была решена обратная кинетическая задача и определены значения констант скоростей химических реакций на основе имеющихся экспериментальных данных.

4.4 Решение обратной кинетической задачи

Результаты определения теплофизических свойств веществ представлены в главе 3. Конструкция реактора ТА не осложнена промежуточным охлаждением, в реакторе засыпан один слой катализатора. Блок-схема реактора представлена на рисунке 4.5. Реактор адиабатический с высотой катализатора 6,425 м.

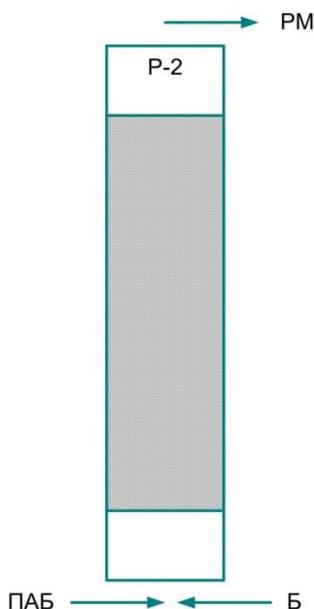


Рисунок 4.5 – Блок-схема реактора ТА

Поскольку в реакторе не наблюдается значительного изменения температуры по высоте, то для определения параметров кинетических уравнений использованы только данные о составе сырьевой смеси и продуктов реакции.

Для определения параметров кинетической модели (решение обратной кинетической задачи) использовался нелинейный метод наименьших квадратов. Код созданной программы приведен в Приложении И.

Результат определения параметров кинетических уравнений приведены в таблице 4.3 [113,116].

Таблица 4.3 – Параметры кинетической модели процесса ТА

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
8а	1248	57606	67249	47655
8б	1787	88954	98091	49075
8в	1787	88954	98091	49075
8г	1787	88954	98091	49075
10	92050	96084	0,006	122189
11	238246	12761	30097	69366
12	39477	13586	64303	25498

где А и Е предэкспоненциальный множитель и энергия активации соответственно

После определения параметров кинетической модели и разработки модели реактора необходимо проверить ее на адекватность.

4.5 Проверка математической модели реактора процесса трансалкилирования на адекватность

Проверка кинетической модели на адекватность осуществлялась визуально-графическим способом, а также вычислением среднеквадратичного отклонения расчетных концентраций основных веществ от наблюдаемых (экспериментальных). Для проверки модели на адекватность была дополнитель-

но составлена компьютерная модель реактора ТА в HYSYS v. 8.8. На рисунке 4.6 представлены результаты сравнения.

Расчитанное среднеквадратичное отклонение по веществам (ЭБ, ДЭБ, ТЭБ) от расчитанных значений составило 0,017, 0,009, 0,002, средний процент ошибки составляет 4,74%, 5,63%, 17,40% для ЭБ, ДЭБ, ТЭБ соответственно.

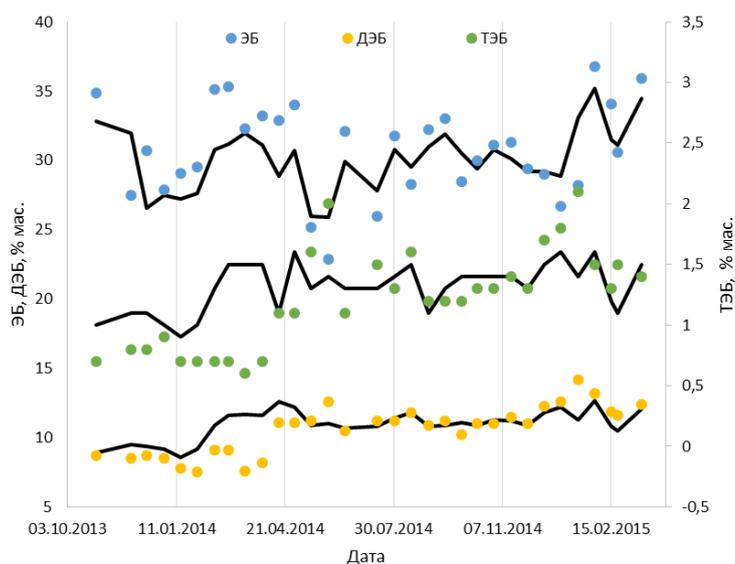


Рисунок 4.6 – Экспериментальные и расчитанные концентрации продуктов на выходе из реактора ТА

Выводы по Главе 4

1. Основными побочными превращениями в процессе ТА является образование фракции тяжелых углеводородов через алкилирования ТЭБ, ДЭБ, а также образованияДФЭ.
2. Превращения, протекающие в реакторе трансалкилирования, могут быть описаны формализованной схемой превращений, которая включает 10 реакций. Формализованная схема превращений учитывает, как основные реакции (трансалкилирование), так и побочные (образование фракции легких углеводородов, образования фракции тяжелых продуктов).
3. Для составления математической модели реактора ТА может быть применена модель реактора идеального вытеснения. Критерий Pe находится в диапазоне 0,8-1,2.

4. Энергия активации реакции трансалкилирования ДЭБ с бензолом в принятой форме уравнения скорости реакции равняется 78373 Дж/моль, предэкспоненциальный множитель $3 \cdot 10^8$ м³·ч/кмоль. Константа скорости прямой реакции при 210°C составляет 1 м³·ч/кмоль.
5. Энергия активации реакции трансалкилирования ТЭБ с бензолом в принятой форме уравнения скорости реакции равняется 82008 Дж/моль, предэкспоненциальный множитель $3 \cdot 10^8$ м³·ч/кмоль. Константа скорости прямой реакции при 210 °C составляет 0,4 м³·ч/кмоль.
6. Модель реактора ТА, в основе которой лежит разработанная формализованная схема превращений, с достаточной точностью описывает изменение концентрации основных продуктов ЭБ, ДЭБ, ТЭБ в интервале изменения температур 195-215 °C и соотношения Б/ПЭБ 1,6-2,6 мас.
7. Программно-реализованная математическая модель реактора ТА может быть использована для прогнозирования состава продуктов реактора трансалкилирования изучаемого процесса при изменении состава перерабатываемого сырья и температуры в реакторе.

Глава 5. Оптимизация технологии получения этилбензола

Под оптимизацией работы установки может подразумеваться:

- определение параметров, характеризующих режим работы производства, соответствующий достижению экстремума функции относительно выбранного критерия оптимизации (см. Главу 2)⁶;
- проведение обследований и анализа работы производства с целью выявления нарушений или недостатков работы ее элементов и их устранение;
- поиск, анализ и внедрение лучших мировых практик, достижений в области катализа, машиностроения и конструкции химических аппаратов.

Повсеместно, ключевыми критериями оптимизации являются экономические показатели производства, валовая прибыль, себестоимость продукции, добавленный доход от переработки и т.д. Обычно, результатом оптимизационных исследований является единственный набор параметров, характеризующий достижение экстремума. Однако для такой комплексной системы, как химико-технологическое производство – это справедливо не в полной мере.

Режимы работы действующей установки могут изменяться в границах, которые установлены проектом. Это вызвано как технологическими факторами в данный момент (например, понижение активности катализатора), так и графиком выпуска продукции. В связи с этим, нельзя определить единственный набор параметров оптимального технологического режима. Тем не менее, возможно сформировать подход и определить ряд факторов, которые влияют на показатели установки. Установив степень количественного влияния изменения данных факторов, возможно выработать подходы к достижению наиболее эффективных показателей производства.

Основными направлениями оптимизации действующей технологии получения ЭБ являются следующие:

1. Оптимальное распределение подачи этилена по высоте реактора алкилирования и оптимизация температуры на входе в слои катализатора. В

⁶ Данное направление – классическое понимание процесса оптимизации.

связи с тем, что в современных технологиях получения ЭБ в реакторе алкилирования чаще всего используются защитные слои катализатора, актуальной задачей исследования является установление влияния расхода этилена и температуры на выход ЭБ по высоте реактора.

2. Оптимизация технико-эксплуатационных показателей работы реактора трансалкилирования за счет регулирования температурного режима с использованием разработанных моделей. Одним из ограничений работы промышленных установок является стадия разделения ПАБ на рецикл ПЭБ и тяжелые продукты. Стабильность работы ректификационной колонны, зависит от количества поступающих тяжелых компонентов. В случае большого расхода тяжелых компонентов, колонна «захлебывается» из-за нехватки количества подводимого тепла в кипятильнике. Количество тяжелых компонентов в питании для данной колонны в основном зависит от эффективности работы реактора ТА, в котором ПЭБ превращается в целевой ЭБ. Как было показано в Главе 2, эффективность работы реактора ТА зависит от температуры.

3. Оптимизация соотношения Б/Э с целью улучшения технико-эксплуатационных показателей технологии получения ЭБ. Соотношение бензола к этилену – основной параметр, влияющий на выход ЭБ по этилену. В данной технологии предусмотрено поддержание мольного соотношения бензол/этилен на уровне 2,5-2,8 при расчетном 2,6. Тогда, как на практике наблюдается варьирования мольного соотношения от 2,3 до 4,2. Высокое или низкое соотношение – это компромисс между увеличением выхода и увеличением энергопотребления. Однако влияние увеличения себестоимости за счет увеличения энергопотребления и снижение производительности для различных регионов отличается ввиду изменения цен на энергоресурсы и исходное сырье.

В зависимости от рыночного спроса на конечные переделы ЭБ (полистирол) в различные промежутки времени требуется различная загрузка мощностей. В случае повышенного спроса и повышенной стоимости, может

потребуется увеличение производительности установки сверх проектной. Тогда, для получения большей прибыли иногда пренебрегают уменьшением выхода продукта при увеличении общей производительности.

В случае пониженного спроса и уменьшения стоимости из-за избыточного предложения, экономически целесообразно поддерживать высокий выход продукта при номинальной или сниженной производительности.

На реальном производстве загрузка установки получения ЭБ изменяется, что соответственно отражается на смене режима. В работе оптимизационные расчеты и результаты оптимизации представлены в сравнении с базовым случаем, если не указано иное. За базовый случай были взяты показатели работы установки, представленные в приложении К.

5.1 Оптимизация работы реактора алкилирования

Основополагающим фактором, отражающим эффективность процесса, является выход⁷ ЭБ по этилену при неизменной производительности.

В структуре себестоимости продукта в основном органическом синтезе вклад сырья может достигать 80%. Вторым по значимости параметром, вносящим значительный вклад в суммарную эффективность технологии получения этилбензола, является энергопотребление. При этом сокращение удельных энергозатрат может быть связано с сокращением расхода бензола, который подвергается регенерации и подается на рецикл. Однако, уменьшение избытка бензола снижает селективность процесса, что приводит как к безвозвратным потерям компонентов сырья, так и к образованию большего количества ПАБ, что, в свою очередь, увеличивает подачу бензола в реактор ТА и, соответственно, затраты на рецикл бензола. Анализ периодической и патентной литературы показал, что в технологиях алкилирования бензола этиленом (см. Главу 1) оптимальный диапазон мольного соотношения бензол/этилен составляет $2 \div 4$, но не менее 2.

⁷Поскольку конверсия этилена составляет 100%, то понятия селективности и выхода продукта в данном случае равнозначны.

Современные технологии при работе с чистым этиленом включают реактор алкилирования с дробной его подачей по высоте аппарата и промежуточным охлаждением. Использование такой организации процесса позволяет лучше контролировать температуру по высоте реактора и добиваться более высокого соотношения бензол/этилен. Соотношение бензол/этилен от слоя к слою изменяется, поскольку бензол в системе исчерпывается, количество подаваемого этилена на каждый слой определяется и контролируется по температуре на выходе из слоя.

Поиск профиля распределения расхода этилена по высоте реактора с целью повышения выхода при равной производительности для промышленного реактора алкилирования является одним из направлений повышения эффективности его работы.

5.1.1 Оптимизация профиля распределения расхода этилена по высоте реактора

Режим эксплуатации реактора алкилирования отличается от проектного решения (см. Главу 2). Профиль распределения расхода этилена на каждый последующий слой (за исключением 1-го) по средним за изучаемый период величинам представлен на рисунке 5.1. На графике также приведены значения максимально и минимально наблюдаемого расхода на каждый слой. Расход этилена (по графику) на 2, 3, 5 слои почти одинаковый и больший, чем на слои 4, 6. Расход на слои 4, 6 также приблизительно одинаковый. Большая подача этилена на слои 2,3,5 обусловлена технологией отведения тепла из реактора. Так, тепло отводится за счет генерации пара в выносном теплообменнике после 2 и 4 слоев.

Контролируемыми параметрами процесса помимо расхода этилена на каждый слой катализатора, также является температура подачи на 3 и 5 слои после охлаждения в выносном теплообменнике, путем байпасирования части потока, минуя теплообменник промежуточного охлаждения.

Исследование возможности повышения эффективности работы реактора алкилирования путем определения оптимальных вариантов подачи этиле-

на на каждый слой катализатора, а также уровня температуры РМ на входе в 3 и 5 слои являются важной задачей исследовательской работы.

Для проведения оптимизационных исследований необходимо задать граничные условия подачи этилена на каждый слой и температуры РМ на входе в 3 и 5 слои, которые будут определяться максимальным и минимальным наблюдаемыми значениями расхода на каждый слой (согласно данным промышленной установки, таблица 5.1 и 5.2). Дополнительно определены максимальные, минимальные и средние значения температуры на выходе из каждого слоя (таблица 5.3). Эти данные использованы в качестве дополнительного ограничения.

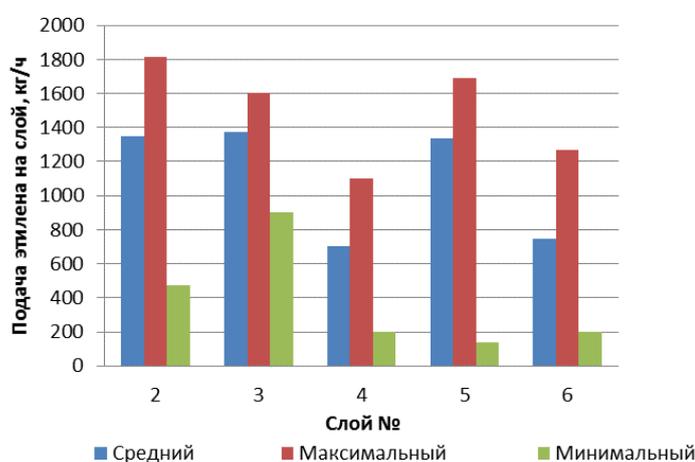


Рисунок 5.1 – Профиль распределения расхода этилена по слоям катализатора

Для расчетов режимов работы реактора алкилирование использована модель аппарата, реализованная в программе. В таблице 5.4 приведено сравнение наблюдаемых и расчетных данных по концентрации ключевых веществ. Выход ЭБ был рассчитан по формуле 5.1. Сходимость расчетных и наблюдаемых концентраций высокая.

$$Y_{ЭБ}^Э = \frac{F_{Вых} * W_{ЭБ}}{\sum F_{Вх}} * 100\% \quad 5.1$$

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

Таблица 5.1 – Минимальный, максимальный и средний расходы этилена по слоям катализатора

Слой	Расход этилена, кг/ч		
	минимальный	средний	максимальный
Общий на установку	2997	6033	7855
2	476	1347	1817
3	899	1372	1606
4	200	701	1101
5	138	1336	1693
6	200	744	1267

Таблица 5.2 – Минимальная, максимальная и средняя температуры на входе в слой катализатора

Слой	Температура перед слоем, °С		
	минимальный	средний	максимальный
3	190	204	210
5	190	205	210

Таблица 5.3 – Минимальная, максимальная и средняя температуры на выходе из слоя катализатора

Слой	Температура после слоя, °С		
	минимальный	средний	максимальный
2	221	242	254
3	196	239	248
4	242	258	265
5	230	240	249
6	239	260	269

Таблица 5.4 – Наблюдаемые и расчетные показатели процесса для базового случая

Вещество	Наблюдаемые, % мас	Расчетные, % мас
П	4,60	4,72
ЦГ	0,50	0,50
МЦГ	0,02	0,02
Б	50,40	51,23
ЭБ	38,10	38,21
ДЭБ	5,70	5,20
ТЭБ	0,40	0,23
Выход, ЭБ % мол	95,36	95,62

Оптимизационные исследования проводились с использованием модуля программы со специально разработанным для данного исследования алгоритмом. В качестве варьируемых параметров выбран расход этилена на каж-

дый слой катализатора и температура РМ на входе в 3 и 5 слои катализатора с граничными условиями, обозначенными выше.

Были выполнены расчеты поиска максимального и минимального выхода для:

- изменения распределения подачи этилена без изменения температуры РМ на входе в 3 и 5 слои катализатора;

- изменения температуры РМ на входе в 3 и 5 слои катализатора без изменения распределения подачи этилена;

- изменения распределения подачи этилена и температуры РМ на входе в 3 и 5 слои катализатора.

Расчеты выхода ЭБ в зависимости либо от изменения распределения этилена, либо от изменения температуры были выполнены для оценки влияния каждого параметра отдельно.

Варианты распределения этилена по слоям катализатора для двух граничных выходов максимального и минимального при фиксированной суммарной подаче этилена 6293 кг/ч приведены в таблице 5.5. В результате полученных данных, можно сделать вывод, что изменение профиля подачи этилена существенно не влияет на величину выхода ЭБ по этилену. Небольшое увеличение выхода (на 0,07%) наблюдается при смешении подачи этилена к концу реактора на слои 5 и 6 и уменьшении соответственно подачи на слои 2 и 3.

Таблица 5.5 – Величина выхода ЭБ в зависимости от вариантов распределения этилена по слоям катализатора

Параметр	Минимальный	Базовый	Максимальный
Выход ЭБ, % мол	95,62	95,62	95,71
Защитный слой, кг/ч	376	376	376
1 слой, кг/ч	154	154	154
2 слой, кг/ч	1475	1457	1341
3 слой, кг/ч	1481	1427	1389
4 слой, кг/ч	754	716	712
5 слой, кг/ч	1320	1432	1487
6 слой, кг/ч	731	731	833

Изменение температуры РМ на входе в 3 и 5 слои значительно влияет на величину выхода этилена (таблица 5.6). Так, для максимального случая прирост выхода этилена составил 0,15% за счет снижения температуры РМ на входе в 5 слой катализатора и ее увеличение на входе в 3 слой относительно базового случая.

Таблица 5.6 – Величина выхода этилена в зависимости от температуры РМ поступающей в 3 и 5 слои катализатора

Параметр	Минимальный	Базовый	Максимальный
Выход этилена, % мол	95,43	95,62	95,77
3 слой, °С	190	206,7	210
5 слой, °С	210	207,3	190

Совместный расчет при варьировании как температуры, так и распределения подачи этилена (таблица 5.7) в максимальном случае позволил достичь повышения выхода этилена относительно базового случая на 0,2% до 95,82%.

Таблица 5.7 – Величина выхода этилена в зависимости от вариантов распределения этилена по слоям катализатора и от температуры РМ поступающей в 3 и 5 слои катализатора

Параметр	Минимальный	Базовый	Максимальный
Выход этилена, % мол	95,40	95,62	95,82
Защитный слой, кг/ч	376	376	376
1 слой, кг/ч	154	154	154
2 слой, кг/ч	1474	1457	1342
3 слой, кг/ч	1477	1427	1393
4 слой, кг/ч	756	716	710
5 слой, кг/ч	1317	1432	1490
6 слой, кг/ч	737	731	826
3 слой, °С	190	206,7	210
5 слой, °С	210	207,3	190

В результате проведенных расчетов было установлено, что распределение этилена по слоям катализатора значительно не влияет на величину выхода этилена, что может быть обусловлено значительным локальным избытком бензола к этилену и, соответственно, большей величиной соотношения Б/Э относительно общего. Так, мольное соотношение Б/Э в РМ на 2 слое катализатора составляет 12. Анализ влияния увеличения общего соотноше-

ния Б/Э на величину выхода ЭБ по этилену будет рассмотрен в следующем разделе.

Было отмечено что поддержание температуры РМ на входе в 5 слой катализатора ниже температуры РМ на входе 3 слой катализатора приводит к увеличению выхода. Так, при разнице температур между 3 и 5 слоем в 20°C (210°C и 190°C соответственно) выход ЭБ увеличивается на 0,15%.

5.1.2 Оптимизация соотношения бензола к этилену

Основным параметром, определяющим величину выхода ЭБ процесса, является соотношение Б/Э. В рассматриваемый период работы установки наблюдались изменения соотношения от 2,3 до 4,2 моль. Следовательно, не установлено однозначного значения, которое поддерживается и соответствует оптимальному режиму работы установки. Для базового случая мольное соотношение Б/Э составляет 2,8.

Оценка изменения выхода ЭБ в зависимости от изменения соотношения Б/Э является целью данного раздела.

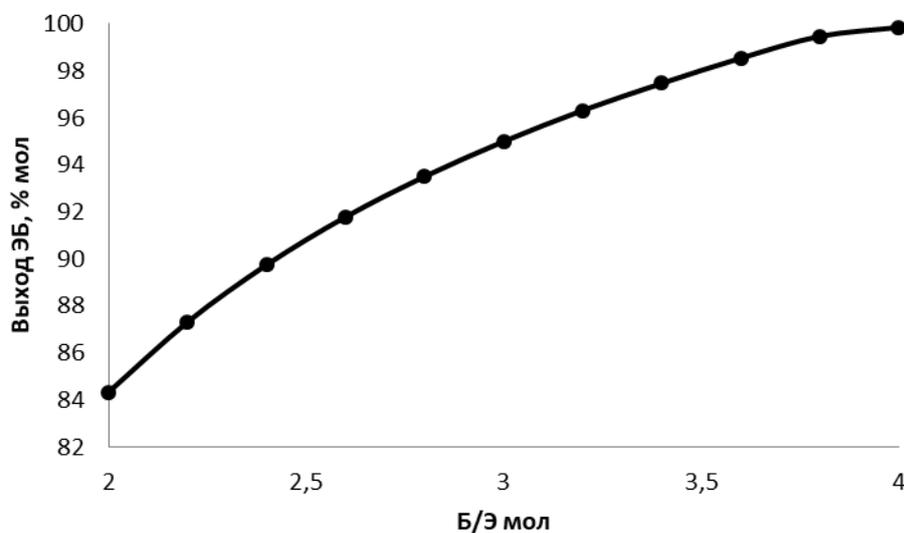


Рисунок 5.2 – Зависимость выхода ЭБ от соотношения Б/Э моль (расчет по модели)

Несмотря на то, что оптимизируемым параметром в данном случае является соотношение подаваемого бензола к суммарному расходу этилена, следует учитывать, что в зависимости от слоя фактическое соотношение из-

меняется. С целью определения оптимального соотношения Б/Э были выполнены численные исследования показателей процесса в диапазоне соотношения Б/Э от 2 до 4 (рисунок 5.2).

Результаты модельных расчетов, приведенные на рисунке 5.2, свидетельствуют о значительном влиянии соотношения бензол/этилен на выход ЭБ. При повышении соотношения 2 с до 4 выход ЭБ увеличился с 84,34% до 99,85%. Причем, рост выхода от роста соотношения замедляется при приближении к 4. Хотя показано, что с увеличением соотношения бензол/этилен возможно повысить выход ЭБ, в данном случае повышение соотношения, в отличие от распределения подачи этилена, также влияет на операционные затраты производства. С увеличением количества подаваемого избыточного бензола увеличивается потребление энергоресурсов для его регенерации. Помимо этого, работающее оборудование имеет свои конструктивные ограничения по производительности. Таким образом, для поиска целевого соотношения Б/Э необходимо рассматривать работу реактора алкилирования, реактора трансалкилирования и узла ректификации совместно.

5.2 Оптимизация работы реактора трансалкилирования

Основными параметрами, влияющими на эффективность работы реактора ТА, является соотношение Б/ДЭБ и температура подаваемой реакционной смеси. Соотношение Б/ДЭБ за рассматриваемый промежуток времени варьировалось в диапазоне 3–5 мол.

Для оптимизационных исследований реактора ТА использована модель, реализованная в программе. В таблице 5.8 приведено сравнение результатов расчета и наблюдаемых значений для базового случая. Как видно, экспериментальные данные с высокой точностью сходятся с рассчитанными значениями концентраций основных компонентов.

Таблица 5.8 – Наблюдаемые и расчетные показатели процесса

Компонент	Наблюдаемые, % мас	Расчетные, % мас
П	4,00	3,92
ЦГ	0,50	0,47
МЦГ	0,01	0,00

Б	51,40	51,06
ЭБ	28,70	28,65
ДЭБ	12,50	12,95
ТЭБ	1,70	1,69
Т	0,50	0,19

На первом этапе были выполнены расчеты для установления зависимости образования ЭБ от мольного соотношения Б/ДЭБ подаваемой в реактор сырьевой смеси. При этом температура процесса и расход ДЭБ поддерживали постоянными; изменялся расход Б на смешение с ДЭБ. Мольное соотношение Б/ДЭБ для базового случая составляет 3,5.

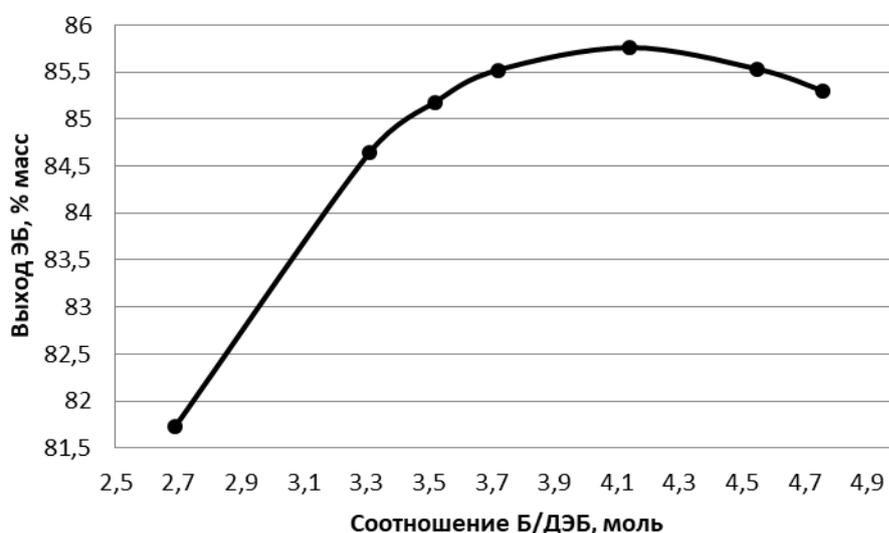


Рисунок 5.3 – Влияние соотношения Б/ДЭБ на выход ЭБ в процессе ТА

Выход ЭБ достигает максимума при мольном соотношении Б/ДЭБ близком к 4 (рисунок 5.3) и далее снижается. Таким образом организовывать избыток бензола по отношению к ДЭБ больше 4 нецелесообразно. Выход ЭБ был посчитан по формуле 5.2

$$Y_{\text{ЭБ}}^{\text{ПЭБ}} = \frac{F_{\text{ВЫХ}}^{\text{PM}} * W_{\text{ЭБ}}}{F_{\text{ВХ}}^{\text{ПЭБ}}} * 100\% \quad 5.2$$

где, Y_i – выход (% масс.) 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 PM

Увеличение мольного соотношения Б/ДЭБ с 3,5 до 4 позволяет увеличить выход ЭБ за проход в реакторе ТА на 0,50%.

С целью количественной оценки влияния температуры на показатели процесса трансалкилирования, было выполнено моделирование реактора ТА при постоянном соотношении Б/ДЭБ и расходе подаваемой сырьевой смеси, но разной температуре процесса.

За исследуемый период сырьевая смесь в реактор ТА имела температуру в достаточно широком диапазоне 195-215°C. В таблице 5.9 приведены результаты расчетов работы реактора ТА при диапазоне температур 195-220°C. Чем выше температура процесса, тем больше образуется ЭБ при прочих равных условиях. Соответственно нагрев сырьевой смеси подаваемой в реактор ТА до 215-220 °С является одним из критериев эффективной работы аппарата.

Таблица 5.9 – Влияние температуры на эффективность процесса ТА

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

Подогрев сырья в реактор ТА осуществляется за счет теплообмена с продуктом реактора алкилирования в рекуперационном кожухотрубчатом теплообменнике-рекуператоре. Температура нагрева зависит от ряда параметров: расхода сырьевой смеси в реактор ТА и ее температуры до нагрева, расхода и температуры выходящего продукта из реактора алкилирования, параметров теплообменника.

При обследовании узла со специалистами предприятия было отмечено, что при регламентных и проектных температуре и расходе продуктов реакто-

⁸Выход рассчитан по формуле 2.2

ра алкилирования и сырьевой смеси⁹ в реактор ТА не удается достичь разогрева смеси до 215-220 °С в связи с чем сделано предположение о неэффективной работе теплообменника-рекуператора¹⁰. На рисунке 5.4 – мнемосхеме производства показано свидетельство данного факта. Так при расходе продуктов из реактора алкилирования 67 т/ч (FIC1202-FIC1301+FXI1113), температуре 267°С (TXI1251) и расходе сырьевой смеси в реактор алкилирования 12,5 т/ч (FIC1301+FIC1613), температура нагрева в теплообменнике рекуператоре (Т-10) составляет 210°С (TIC1301).

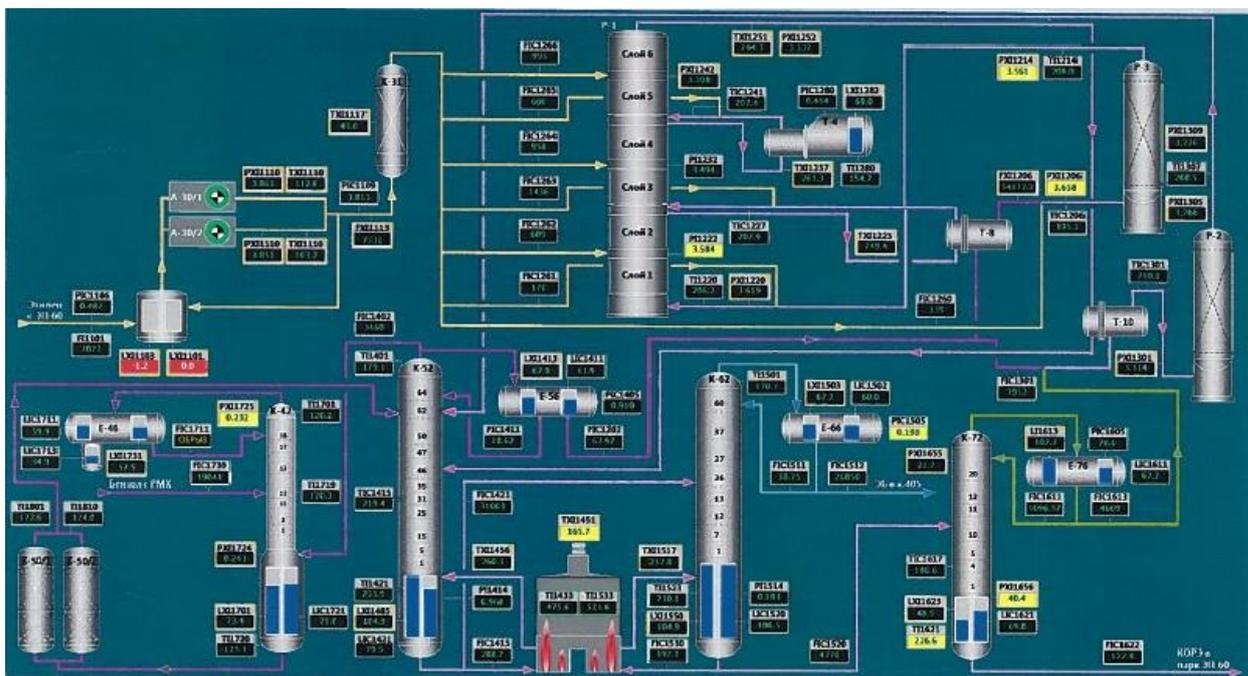


Рисунок 5.4 – Мнемосхема производства ЭБ

Для оценки эффективности установленного теплообменника проведено моделирование с учетом геометрических характеристик аппарата в программе HYSYS версии 8.8. При проведении расчетов принято допущение, что поверхность теплообмена не загрязнена отложениями, которые ухудшают теплопередачу. Потoki, входящие в теплообменник, не охлаждаются от аппарата к аппарату (нет потерь тепла при перемещении в трубопроводах).

⁹Проектные значения параметров: расход продуктов из реактора алкилирования составляет 61 т/ч, температура 247°С, расход сырьевой смеси в реактор ТА 14 т/ч, температура до подогрева 160°С. Температура сырьевой смеси в реактор ТА после теплообменника-рекуператора 220°С.

¹⁰Сделан ряд предположений, одно из которых неэффективная работа теплообменника рекуператора

Результаты расчета показали (приложение Л), что сырье в реактор ТА должно нагреваться до 220°C, что подтверждает достаточность конструкции установленного теплообменника.

Дальнейший анализ работы узла вывил, что проблема недостаточного нагрева сырья является следствием нарушения направления потоков. Так, продукты из реактора алкилирования частично, по не заглушенной байпасной линии миновали теплообменник-рекуператор. В работе выработаны рекомендации по изменению направления, что обеспечило решение проблемы неоптимального нагрева сырья в реактор ТА.

Используя модель теплообменника, были выполнены исследования величины нагрева сырья в реактор ТА в зависимости от температуры и расхода продуктов реактора алкилирования. В таблице 5.10 приведены результаты расчетов. Наибольшее влияние на подогрев оказывает уменьшение температуры потока. В меньшей степени на нагрев влияет уменьшение расхода алкилата (уменьшение коэффициента теплоотдачи со стороны рубашки теплообменника).

Таблица 5.10 – Зависимость температуры подогрева сырья в реактор ТА от температуры и расхода продуктов из реактора алкилирования

Температура алкилата (расход 55 т/ч), °С	240	245	250	255	260
Поток в реактор ТА, °С	209	213	216,5	220	225
Расход алкилата, т/ч (температура алкилата 260 °С)	35	40	45	50	55
Поток в реактор ТА, °С	220	221	223	224	225

В результате выполненных расчетов было подтверждено сделанное в Главе 2 заключение, что наибольшее влияние на эффективность работы реактора ТА оказывает температура. Для достижения наибольших выходов ЭБ температура процесса ТА необходимо поддерживать на уровне 215-220 °С.

Было установлено, что увеличение мольного соотношения Б/ДЭБ выше 4 не рационально, так как при больших соотношениях выход ЭБ не увеличивается, а уменьшается за счет снижения времени пребывания РМ в аппарате.

5.3 Оптимизация технологии получения этилбензола в системе реакторов алкилирования и трансалкилирования

В разделах 5.1 и 5.2 были установлены факторы, влияющие на эффективность работы отдельных узлов технологической схемы и проведена количественная оценка их влияния на технологические показатели реакторов алкилирования и трансалкилирования отдельно. Нефтехимическое производство – это комплексная система, которая должна рассматриваться целиком. Поиск оптимальных условий для конкретных блоков или аппаратов является базисом для поиска оптимальных режимов работы всей установки в целом.

Для проведения оптимизационных исследований была разработана модель технологического процесса в HYSYS версии 8.8 (рисунок 5.5). В модель включены блоки и аппараты: реактор алкилирования P-1, реактор ТА P-2, колонны: выделения бензола K-52, выделения ЭБ K-62, выделения ПАБ K-72. Для моделирования использовали термодинамическую модель SRK с правилом расчета энтальпии по Lee-Kesler [71]. Адекватность моделирования колонн проверялась сравнением рассчитанных и наблюдаемых температур по высоте колонны, дистиллята и кубового продукта, а также по качеству получаемых продуктов разделения.

Рассматриваемая установка – современное производство, с высоко интегрированной системой рекуперации тепла. Конденсация паров верха основных колонн происходит за счет подогрева потоков или промежуточных теплоносителей. Колонны обогреваются, в основном, за счет нагрева в печах (высокая температура куба) и за счет рекуперации с горячими внутренними потоками процесса.

Критериями оптимизации при сравнении различных вариантов были выбраны: удельная валовая прибыль на тонну ЭБ и годовая валовая прибыль, вычисленные по упрощенным формулам.

Валовая прибыль вычисляется по формуле:

$$V = (F(\text{ЭБ}) * C(\text{ЭБ}) - F(B) * C(B) - F(E) * C(E) - Q(\text{тепло}) * C(\text{тепло})) * 8000 \quad 5.1$$

Удельная валовая прибыль вычисляется по формуле:

$$S = \frac{F(\text{ЭБ}) \cdot C(\text{ЭБ}) - F(B) \cdot C(B) - F(E) \cdot C(E) - Q(\text{тепло}) \cdot C(\text{тепло})}{F(\text{EB})} \quad 5.2$$

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

Данные экономические критерии отображают, как общее увеличение дохода (валовая прибыль), так и эффективность переработки сырья (удельная валовая прибыль).

Для расчета экономических показателей использованы цены на сырье, продукты и ресурсы, приведенные в таблице 5.11.

Таблица 5.11 Стоимость сырья, продуктов и ресурсов

Компонент	Стоимость, руб/ед
Бензол, т	29837
Этилен, т	63254
Этилбензол, т	45275
Природный газ, м ³	4,6

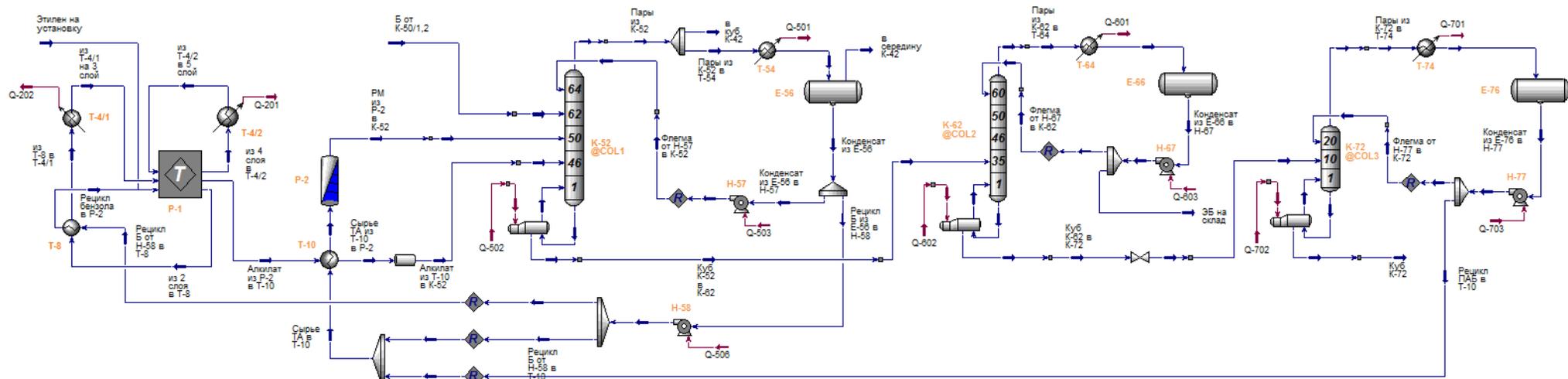


Рисунок 5.5 – Модель процесса получения ЭБ в HYSYS версия 8.8

T-8 – подогреватель бензола в реактор алкилирования за счет охлаждения РМ после 2-го слоя катализатора реактора алкилирования

T-4/1 – теплообменник финального охлаждения РМ после 2-го слоя катализатора реактора алкилирования

T-4/2 – теплообменник охлаждения РМ после 4-го слоя катализатора реактора алкилирования

P-1 – реактор алкилирования

T-10 – теплообменник-рекуператор подогреватель сырья в реактор ТА

P-2 – реактор ТА

K-52 – колонна выделения бензола рецикла

K-62 – колонна выделения ЭБ

K-72 – колонна выделения ДЭБ

Моделирование работы процесса получения ЭБ по составленной схеме в HYSYS для базового случая дало следующие результаты по потреблению сырья и тепловой энергии:

- количество потребляемого бензола: 20791 кг/ч;
- количество потребляемого этилена: 6293 кг/ч;
- количество получаемого ЭБ: 26630 кг/ч;
- количество затрачиваемой тепловой энергии¹¹: $4 \cdot 10^7$ кДж/ч.

Для оптимизационных вычислений учитывается тепловая энергия генерируемая или покупаемая. Обогрев оборудования или потоков за счет тепловой интеграции не учитывается.

Основной потребитель тепла – кубы ректификационных колонн. Ввиду высокой температуры в кубах (250-290°C) в качестве подогревателей используются печи, в которых сжигается природный газ. Теплотворная способность природного газа для оптимизационных расчетов принята равной 34,02 МДж/м³ [72]. КПД¹² печей приняты равным 75%. Таким образом, количество затрачиваемой тепловой энергии выраженной в потреблении природного газа составляет 1568,62 м³/ч при стандартных условиях. Стоимость подачи и подготовки воздуха не учитывается.

В результате расчета для базового случая валовая прибыль составила 1,385 млрд. руб./г, удельная валовая прибыль равняется 6557 руб./т (ЭБ).

Оптимизационные расчеты проведены для различных вариантов технологических режимов работы реакторов алкилирования и трансалкилирования и их сочетаний, описанных в разделах 5.1 и 5.2. Выработанные рекомендации по изменению распределения этилена по слоям катализатора реактора алкилирования не обеспечили значимого улучшения экономических показателей работы установки (сравнимы с базовым случаем), в силу небольшого увеличения выхода ЭБ.

¹¹В расчете потребляемой тепловой энергии учитываются кубы колонн К-52, К-62 и К-72 (схема рисунок 5.5).

¹²Реальный расчет КПД печей от специалистов предприятия получить не удалось. Ввиду того, что изучаемый процесс современный консервативно приняли КПД печей на уровне 75%.

На следующем этапе исследовано влияние соотношения Б/Э. В базовом случае мольное соотношение подаваемого на установку бензола к общему расходу этилена составляет 2,8. Было выполнено моделирование процесса при изменении мольного соотношения от 2,4 до 3,6. При этом пропорция распределения этилена по слоям катализатора в реакторе алкилирования оставалась аналогичной базовому случаю. Абсолютное же значение расхода этилена на каждый слой либо повышалось, либо понижалось в зависимости от величины общего соотношения Б/Э более или менее 2,8 моль. В результате основываясь на материальных и энергетических балансах каждого случая моделирования, рассчитали экономические критерии для данного диапазона изменения соотношения, которые представлены в таблице 5.11, в графической форме для S на рисунке 5.6.

Таблица 5.11 – Экономические показатели при варьировании соотношения Б/Э

Параметр	Соотношение Б/Э моль			
	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

Как следует из таблицы, с повышением мольного соотношения увеличивается количество получаемого ЭБ в результате, чего повышаются экономические показатели. Однако при достижении мольного соотношения 3,2 количество подаваемого бензола в реактор алкилирования превышает расход 60 т/ч (по потоку). Расход бензола более 60 т/ч превышает проектные значения¹³. Поэтому можно считать, что данная величина расхода является пределом для данной установки обусловленная конструкцией (размером) аппаратов. Тем не менее, как можно заметить по тренду, изображенному на рисунке 5.6, дальнейшее увеличение соотношения Б/Э хотя и увеличивает удельную валовую прибыль на тонну ЭБ, скорость увеличения замедляется, стремясь к пределу.

¹³Проектом установлен расход бензола 57 т/ч согласно материальному балансу.

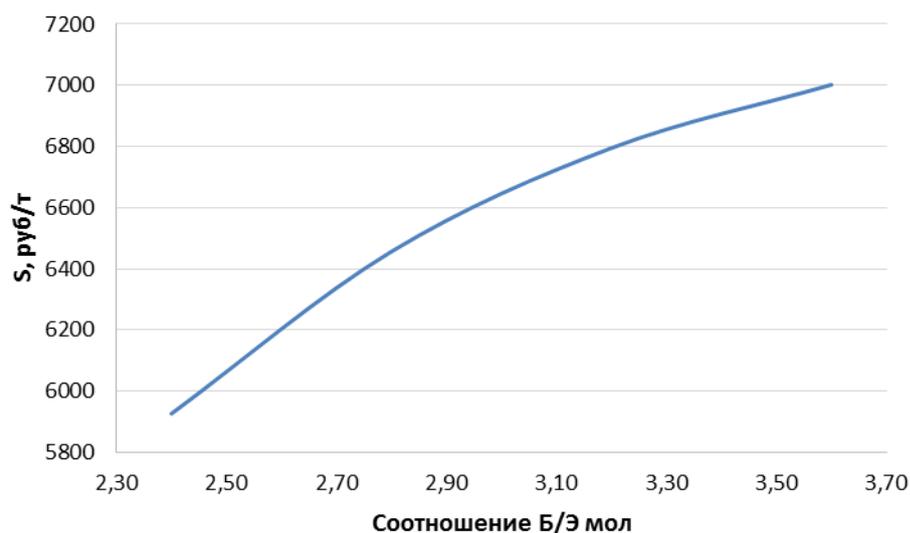


Рисунок 5.6 – Зависимость S от соотношения Б/Э мол.

Соотношение Б/Э влияет на количество избытка бензола по отношению к стехиометрическому бензолу, который вступает в реакции. Соответственно, этот избыток необходимо выделить из продуктов реакции и направить в рецикл. Энергия, потребляемая для обогрева ректификационной колонны выделения бензола, прямо пропорциональна избытку. Известно, что повышение мольного избытка бензола до какого-то значения увеличивает удельную валовую прибыль на тонну ЭБ. Дальнейшее увеличение избытка повышает затраты энергетических ресурсов, что понижает значение этого экономического критерия. Модельные расчеты показали, что область, когда затраты на энергию¹⁴ приводят к снижению S находятся вне установленного физическими объемами аппаратов ограничения по избытку бензола. Таким образом, для достижения высоких экономических результатов необходимо поддерживать соотношение Б/Э на максимальном возможном значении, которое определяется конструкцией аппаратов, производительностью насосов и прочее.

Далее проведены оптимизационные исследования работы установки синтеза ЭБ в зависимости от изменения параметров работы реактора ТА при сохранении параметров работы реактора алкилирования, которые соответствуют базовому случаю. Поскольку изменение соотношения Б/ДЭБ не так

¹⁴При текущих затратах на производство энергии согласно принятому расчету.

значительно влияет на показатели процесса (см. раздел 5.2 данной главы), а поддержание этого соотношения в четко установленных границах на действующем производстве технологически затруднено, поскольку требуется оперативный анализ состава смеси рецикла ПЭБ, моделирование работы установки и расчет критериев оптимизации в зависимости от изменения соотношения не проводился.

Таблица 5.12 – Значения критериев оптимизации при варьировании температуры

Параметр	Температура сырья на входе в реактор ТА, °С			
	196	210	215	220
S, руб/т	6557	7086	7332	7523
V млрд.руб/г	1,385	1,514	1,577	1,626

В то же время, увеличение температуры сырья на входе в реактор ТА оказывает более значительное воздействие и, как установлено, может легко регулироваться за счет открытия или закрытия линии байпаса. В таблице 5.12 показаны результаты расчетов экономических показателей при варьировании температуры сырьевой смеси после теплообменника-рекуператора, которые подтверждают ранее сделанные выводы. Рассчитанные критерии оптимизации доказывают экономическую состоятельность поддержания температуры сырьевой смеси непосредственно перед входом в реактор ТА, близкой или равной 220°С. Проведенные расчеты теплообменника с учетом его параметров, показывают, что существует ресурс для нагрева сырьевой смеси в реактор ТА за счет теплообмена с потоком из реактора алкилирования для базового случая до 220°С. В результате проведенных вычислений показано, как изменяются критерии оптимизации при изменении либо условий работы реактора алкилирования, либо условий работы реактора ТА. Исследуя влияние изменения соотношения Б/Э для реактора алкилирования, параметры реактора ТА оставались соответствующими базовому случаю, то есть температура на входе в реактор составляла 203 °С соотношение Б/ДЭБ равнялось 3,5 мол и наоборот, при исследовании влияния температуры сырьевой смеси, подаваемой в реактор ТА. На заключительном этапе оптимизационных исследова-

ний проведено моделирование установки при установленных наиболее эффективных параметрах работы каждого реактора. Для реактора алкилирования зафиксировано общее мольное соотношение Б/Э, равное 3,2 (что на 0,4 выше базового случая). При этом соотношении расход бензола не превышает проектных значений, как, например, в случае мольного соотношения 3,6. С использованием модели процесса в HYSYS (рисунок 5.5), учитывающей данные о конструкции теплообменника Т-10, получены рекомендации по поддержанию технологического режима его работы, обеспечивающего нагрев сырьевой смеси до 219°C. В результате проведенного моделирования процесса, сочетающего наилучшие результаты, установленные отдельно для каждого реактора на основании полученного материального и энергетического балансов аппаратов, рассчитаны критерии оптимизации, которые составили: удельная валовая прибыль равняется 7691 руб./т, валовая прибыль равняется 1,698 млрд. руб./год.

Таким образом, увеличение, выраженное в валовой прибыли за год для финального оптимизационного расчета в сравнении с базовым случаем, составило немногим более 300 млн. рублей (7728 т ЭБ в год), без изменения количества потребляемого этилена [114].

Разработанные рекомендации переданы для апробации на установку получения ЭБ АО «Сибур-Химпром».

Выводы по Главе 5

1. Распределение этилена по слоям катализатора не оказывает ощутимого воздействия на выход ЭБ по этилену из-за локально высокого соотношения Б/Э в каждом слое катализатора. Поддержание температуры реакционной массы, поступающей на 5 слой катализатора, ниже температуры реакционной массы, поступающей на 3 слой катализатора, способствует незначительному повышению выхода ЭБ. Совместный расчет при варьировании как температуры, так и распределения подачи этилена позволил достичь повышения выхода ЭБ на 0,2% до 95,82% по сравнению с базовым случаем.

2. Увеличение общего соотношения бензола к этилену в реакторе алкилирования до расхода бензола 60 т/ч увеличивает выход этилбензола. По результатам расчета, увеличение мольного отношения Б/Э на 0,4 с 2,8 до 3,2 увеличивает выход ЭБ на 2,8% мас. (с 93,51 % до 96,32% мас.) и введенный критерий валовой прибыли на 75 млн. рублей.
3. Увеличение энергопотребления за счет увеличения избытка бензола не приводит к снижению технико-экономических показателей работы установки в текущих ценах. Повышение избытка бензола на все рабочем интервале соотношений от 2,8 до 3,2 приводит к увеличению удельной валовой прибыли с 6557 руб/т до 7002 руб/т.
4. Оптимальное соотношение Б/ДЭБ в процессе трансалкилирования составляет 4. При данном соотношении выход ЭБ (% мас) по ДЭБ составляет 85,8%. Дальнейшее увеличение соотношения приводит к снижению выхода ЭБ.
5. Наибольшее влияние на величину выхода ЭБ оказывает температура процесса трансалкилирования. По результатам расчета, увеличение температуры сырьевой смеси, подаваемой в реактор трансалкилирования с 195°C до 220 °C увеличивает выход ЭБ (% масс) на 8,12% (с 28,19% до 36,31%). Увеличение валовой прибыли составило 241 млн. рублей.
6. По результатам расчета, общий эффект при проведении процесса с учетом найденных оптимальных технологических 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°C) выраженный в увеличении экономических критериев составляет валовой прибыли 313 млн. рублей в год и удельной валовой прибыли 1134 руб/т.
7. Разработанная модель установки получения ЭБ в HYSYS позволяет прогнозировать ее работу, проводить моделирование с целью совершенствования технологического процесса и может быть использована в качестве тренажера.

Основные выводы

1. В результате выполненных численных и экспериментальных исследований разработаны кинетические модели процессов алкилирования и трансалкилирования и впервые создано на их основе 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, образования 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÷4,2, температуры в 200-260°C, давления 3700 кПа. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель целевой реакции алкилирования бензола этиленом составили 70266 кДж/кмоль и $3 \cdot 10^8$ м³·ч/кмоль соответственно.

5. Разработанная математическая модель реактора трансалкилирования позволяет адекватно рассчитывать состав в пределах мольного соотношения 3,0÷5,0, температуры 195-220°C, давления 3300 кПа. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель целевой реакции трансалкилирования бензола с диэтилбензолом составили 78373 кДж/кмоль 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% мас. (с 93,51 % до 96,32 % мас.). 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/т.

7. Оптимальное соотношение Б/ДЭБ в процессе трансалкилирования составляет 4. При данном соотношении выход ЭБ (% мас) 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%).

9. 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°C), выраженный в увеличении экономических критериев, соответствует валовой прибыли 313 млн. рублей в год и удельной валовой прибыли 1134 руб/т. Увеличение

производительность установки по этилбензолу за счет увеличения выхода по расчету составляет до 7 тыс. т. Разработанные рекомендации переданы для внедрения в АО «СИБУР-ХИМПРОМ».

Список литературы

1. Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. – 2004. - Volume 2. – p.49.
2. Jennifer Carvajal-Diaz and David Byrne. Chemical Economics Handbook/ Jennifer Carvajal-Diaz and David Byrne. – 2015. – p. 38.
3. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. И доп. – М. Химия, 1988. – 592 с.
4. Мейерс Р. А. Справочник основные процессы нефтепереработки/ Под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб.: Профессия, 2001. – 940 с.
5. Carlo Perego, Patrizia Ingallina. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes/ Carlo Perego, Patrizia Ingallina// Catalysis Today. – 2002. - Volume 76. - Issues 1–2. – pp. 3-22.
6. Lummus/UOP Classic SMTM Process// UOP LLC. - U.S.A. – 2004.
7. Giuseppe Bellussi, Carlo Perego, Patrizia Ingallina. New catalysts and new processes in the industrial alkylation of aromatics/ Giuseppe Bellussi, Carlo Perego, Patrizia Ingallina// Conference paper. – 2001.
8. ПАТ EP0432814 A1 Италия. Process for alkylating aromatic compounds/ № 90202956.0. Заявлено 16.11.1989. Оpubл. 19.06.1991.
9. Robert A. Meyers. Handbook of petrochemicals production processes/ Robert A. Meyers// editor-in-chief.- New York: McGraw-Hill. - 2005. – p. 744.
10. Ethylbenzene Polymeri Europa/ Polimeri Europa SpA. Italy. – 2009.
11. ПАТ EP2 267 099 A2 Италия. Process for the preparation of alkylated aromatic hydrocarbons/ № 10182535.4. Заявлено 21.06.2005. Оpubл. 29.12.2010.
12. Stefan Ernst. Advances Nanoporous materials/ Stefan Ernst// Technische Universitat. Germany.: – 2009. – Volume 1. – p. 313.
13. Thomas F. Degnan Jr., C. Morris Smith, Chaya R. Venkat. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes/ Thomas F. Degnan Jr., C. Morris Smith, Chaya R. Venkat// Applied Catalysis A: General. – 2001. - Volume 221. - Issues 1–2. – pp. 283-294.

14. CDTECH EB Synthesis-General. (<https://ru.scribd.com/document/252049238/cdtecheb>)
15. J. Weitkamp, L. Puppe. Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications/ J. Weitkamp, L. Puppe. – 1999. – p. 582.
16. ЭТИЛБЕНЗОЛ по-русски. – (<http://tcj.ru/archive/etilbenzol-po-russki/>).
17. Ethylbenzene (EB) Production and Manufacturing Process. – (<https://www.icis.com/resources/news/2007/11/02/9075695/ethylbenzene-eb-production-and-manufacturing-process/>).
18. ПАТ US2003/028059 A1 США. Integrated process for producing an alkenyl-substituted aromatic compound/ Simon Hamper, William M. Castor, Richard A. Pierce. № PCT/US01/0267. Заявлено 24.01.2001. Опубл. 06.02.2003.
19. PERP Program-Styrene from Ethane and Benzene. – (http://database.thinking.nexant.com/reports/search/docs/toc/0506S3_toc.pdf).
20. Ethylbenzene Production (EBLC). – (www.sinopectech.com).
21. A Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld. Alkylation of Benzene with Short-Chain Olefins over MCM-22 Zeolite: Catalytic Behaviour and Kinetic Mechanism/ A Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld// Journal of Catalysis. – 2000. - Volume 192. - Issue 1. – pp. 163-173.
22. Santi Kulprathipanja. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis/ Santi Kulprathipanja// WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2010. – p. 593.
23. Andrew Streitwieser, JR. Lianer Eif. Mechanism of transalkylation of ethylbenzene/ Andrew Streitwieser, JR. Lianer Eif// Journal. – 1960. – Volume 82. - pp. 5003-5005.
24. Kgutso Mokoena. Alkyl-transfer. Transalkylation. / Kgutso Mokoena// A thesis submitted. – 2005. – p. 406.
25. Carlo Perego and Patrizia Ingallina. Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production/ Carlo Perego and Patrizia Ingallina // The Royal Society of Chemistry. – 2004. - Volume 279. - Issues 6. – pp. 274-279.

26. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов/ Учебное пособие для вузов. — М. : Академкнига, 2006. — 416 с.
27. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. — Киев.: Вища школа, 1973. — 280 с.
28. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов и основного органического и нефтехимического синтеза / Под ред. Н. Н. Лебедева. 2-е изд. Перераб. — М.: Химия, 1984. — 376 с.
29. Кафаров В. В., Глебов М. П. Математическое моделирование основных процессов химических производств. -М; Высшая школа, 1991г.
30. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов/ 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1982. — 288 с.
31. Hongjun You, Wenyu Long, Yi Pan. The mechanism and kinetics for the alkylation of benzene with ethylene/ Hongjun You, Wenyu Long, Yi Pan// Petroleum Science and Technology. — 2006. - Volume 24. - Issue 1. — pp. 1079-1088.
32. G. Bellussi, G. Pazzuconi, C. Perego, G. Girotti, G. Terzoni. Liquid-Phase Alkylation of Benzene with Light Olefins Catalyzed by β -Zeolites/ G. Bellussi, G. Pazzuconi, C. Perego, G. Girotti, G. Terzoni// Journal of Catalysis. — 1995. - Volume 157. - Issue 1. — pp. 227-234.
33. Howard F. Rase. Handbook of commercial catalyst/ Howard F. Rase// CRC Press LLC. — 2000. — p. 488.
34. Lucio Forni, Stefano Amarilli, Giuseppe Bellussi, Carlo Perego, Angela Carati. Ethylation of ethylbenzene over some aluminosilicates with molecular sieve structure/ Lucio Forni, Stefano Amarilli, Giuseppe Bellussi, Carlo Perego, Angela Carati// Applied Catalysis A: General. — 1993. - Volume 103. - Issue 1. — pp. 173-182.
35. J. Rigoreau, S.Laforge, N.S. Gнеп. Alkylation of toluene with propene over H-MCM-22 zeolite. Location of the main and secondary reactions // Journal of Catalysis. — 2005. — Volume 236. — Issue 1. — pp 45-54.
36. Регламент производства этилбензола ЗАО «Сибур-Химпром», год 2010

37. Ionel Craciun, Marie-Françoise Reyniers, Guy B. Marin. Liquid-phase alkylation of benzene with octenes over Y zeolites: Kinetic modeling including acidity descriptors/ Ionel Craciun, Marie-Françoise Reyniers, Guy B. Marin// *Journal of Catalysis*. – 2012. - Volume 294. - Issues 1. – pp. 136–150.
38. Ionel Craciun, Marie-Françoise Reyniers, Guy B. Marin. Effects of acid properties of Y zeolites on the liquid-phase alkylation of benzene with 1-octene: A reaction path analysis/ Ionel Craciun, Marie-Françoise Reyniers, Guy B. Marin// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. - Volume 277. - Issues 1. – pp. 14.
39. R. Quintana-Solórzano, J.W. Thybaut, G.B. Marin. Catalytic cracking and coking of (cyclo)alkane/1-octene mixtures on an equilibrium catalyst/ R. Quintana-Solórzano, J.W. Thybaut, G.B. Marin// *Applied Catalysis A: General*. – 2006. - Volume 314. – pp. 184–199.
40. Pedro Castaño, Joser M. Arandes, Martin Olazar, Javier Bilbao, Barbara Pawelec, Ulises Sedran. Effect of hydrogen on the cracking mechanisms of cycloalkanes over zeolites/ Pedro Castaño, Joser M. Arandes, Martin Olazar, Javier Bilbao, Barbara Pawelec, Ulises Sedran// *Catalysis Today*. – 2010. - Volume 150. – pp. 363–367.
41. Roda Bounaceur, Valérie Burklé-Vitzthum, Paul-Marie Marquaire, Luc Fusetti. Mechanistic modeling of the thermal cracking of methylcyclohexane near atmospheric pressure, from 523 to 1273 K: Identification of aromatization pathways/ Roda Bounaceur, Valérie Burklé-Vitzthum, Paul-Marie Marquaire, Luc Fusetti// *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. - Volume 103. – pp. 240–254.
42. Darwin A. Rakotoalimanana, Roda Bounaceur, Françoise Béharb, Valérie Burklé-Vitzthum, Paul-Marie Marquaire. Thermal cracking of n-butylcyclohexane at high pressure(100 bar)—Part 2: Mechanistic modeling/ Darwin A. Rakotoalimanana, Roda Bounaceur, Françoise Béharb, Valérie Burklé-Vitzthum, Paul-Marie Marquaire// *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. - Volume 120. - Issues 1. – pp. 174–185.

43. Ase Slagtern, Ivar M. Dahl, Klaus J. Jens, Trond Myrstad. Cracking of cyclohexane by high Si HZSM-5/ Ase Slagtern, Ivar M. Dahl, Klaus J. Jens, Trond Myrstad// Applied Catalysis A: Generalю – 2010. - Volume 375. – pp. 213 –221.
44. Gy. Onyestyák, G. Pál-Borbély, H.K. Beyer. Cyclohexane conversion over H-zeolite supported platinum/ Gy. Onyestyák, G. Pál-Borbély, H.K. Beyer// Applied Catalysis A: General. – 2002. - Volume 229. - Issues 1–2. – pp. 65–74.
45. Процесс алкилирования непредельных углеводородов через промежуточную стадию олигомеризации. – (nefteorghim@yandex.ru)
46. Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. - СПб.: Недра, 2006. - 868 с.
47. Stéphanie Toppi, Cyril Thomas, Céline Sayag, Dominique Brodzki , Katia Fajerwerg, Fabienne Le Peltier, Christine Travers, Gérald Djéga-Mariadassou. On the radical cracking of n-propylbenzene to ethylbenzene or toluene over Sn/Al₂O₃–Cl catalysts under reforming conditions/ Stéphanie Toppi, Cyril Thomas, Céline Sayag, Dominique Brodzki , Katia Fajerwerg, Fabienne Le Peltier, Christine Travers, Gérald Djéga-Mariadassou// Journal of Catalysisю – 2005. - Volume 230. – pp. 255-268.
48. Игнатов С.К. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности: учеб. пособ. / С.К.Игнатов – Нижний Новгород, 2006, Часть 2. – 82 с
49. Блатов В.А., А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии. Самара: изд. «Универ-групп», 2005 – 32.
50. KefengLiu, SujuanXie, ShenglinLiu, GuoliangXu, NingningGao, LongyaXu. Catalytic role of different pore systems in MCM-49 zeolite for liquid alkylation of benzene with ethylene/ Kefeng Liu, Sujuan Xie, Shenglin Liu, Guoliang Xu, Ningning Gao, Longya Xu// Journal of Catalysis. - 2011. - Volume 283. - Issue 1. – pp. 68-74.
51. Левеншиль О. Инженерное оформление химических процессов. - М.: Химия, 1969. – 624 с.

52. Ali Nejad Ebrahimi, Ashkan Zolfaghari Sharak, Seyyed Abbas Mousavi, Faeze Aghazadeh, Ahmad Soltani. Modification and optimization of benzene alkylation process for production of Ethylbenzene/ Ali Nejad Ebrahimi, Ashkan Zolfaghari Sharak, Seyyed Abbas Mousavi// Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.- 2011. – Volume 50. - Issue 1.-pp. 31-36.
53. А. В. Балаев, Н. М. Сафуанова. Разработка кинетической модели реакции алкилирования бензола этиленом на цеолитном катализаторе// Башкирский химический журнал. - 2010. - № 3. – С. – 63-66.
54. Hamid Ganji, Jafar S. Ahari, Amir Farshi, Majid Kakavand. Modelling and Simulation Of Benzene Alkylation Process Reactors For Production Of Ethylbenzene/ Hamid Ganji, Jafar S. Ahari, Amir Farshi, Majid Kakavand// Petroleum & Coal. – 204. - Volume 46. - Issue 1. – pp. 55-63.
55. T. Odedairo, S. Al-Khattaf. Ethylation of benzene: Effect of zeolite acidity and structure/ T. Odedairo, S. Al-Khattaf// Applied Catalysis A: General. – 2010. - Volume 385. - Issues 1–2. – pp. 31-45.
56. Subramanya V. Nayak, Palghat A. Ramachandran, Milorad P. Dudukovic. Modeling of key reaction pathways: Zeolite catalyzed alkylation processes/ Subramanya V. Nayak, Palghat A. Ramachandran, Milorad P. Dudukovic// Chemical Engineering Science. – 2010.- Volume 65. - Issue 1. – pp. 335-342.
57. N. Hamedi, D. Iranshahi, M.R. Rahimpour, S. Raeissi, H. Rajaei. Development of a detailed reaction network for industrial upgrading of heavy reformates to xylenes using differential evolution technique/ N. Hamedi, D. Iranshahi, M.R. Rahimpour, S. Raeissi, H. Rajaei// Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2015. - Volume 48. - pp. 56-72.
58. J.H. Harker, J.R. Backhurst and J.F. Richardson. Coulson And Richardson'S Chemical Engineering/ J.H. Harker, J.R. Backhurst and J.F. Richardson// Chemical Engineering. – 2006. - Volume 2. – pp. 1-235.
59. T. Odedairo, S. Al-Khattaf. Alkylation and transalkylation of alkylbenzenes in cymene production over zeolite catalysts/ T. Odedairo, S. Al-Khattaf// Chemical Engineering Journal. – 2011. - Volume 167. - Issue 1. – pp. 240-254.

60. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов / Под ред. чл.-корр. АН СССР П. Г. Романкова. - 10-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1987. - 576 с.
61. Турсунов Д.А., Семенов М.Е. Построение одношагового девятиточечного блочного метода для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений/ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, Р.: Наука, 2001.
62. gPROMS ModelBuilder Guide v 3.6 2012 стр. 201
63. Агаянц И. М. Азы статистики в мире химии. – М.: Изд-во МИТХТ, 2012. - 441 с.
64. Tseng-Chang Tsai, Shang-Bin Liu, Ikai Wang. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts/ Tseng-Chang Tsai, Shang-Bin Liu, Ikai Wang// Applied Catalysis A: General. – 1999. - Volume 181. - pp. 355-398.
65. Jiří Čejka & Blanka Wichterlová. Acid-catalyzed synthesis of mono-and dialkyl benzenes over zeolites: active sites, zeolite Topology and reaction mechanisms/ Jiří Čejka & Blanka Wichterlová // Catalysis reviews. – 2002. - Volume 44. – Issue 3. - pp. 375-421.
66. M.C. Al-Kinany, B.Y. Jibril, S.H. Al-Khowaiter, M.A. Al-Dosari, H.A. Al-Megren, S.M. Al-Zahrani, K.I. Al-Humaizi. Low temperature transalkylation of o-diethylbenzene with benzene to ethylbenzene using triflic acid as a catalyst/ M.C. Al-Kinany, B.Y. Jibril, S.H. Al-Khowaiter, M.A. Al-Dosari, H.A. Al-Megren, S.M. Al-Zahrani, K.I. Al-Humaizi// Chemical Engineering and Processing. – 2005. – Volume 44. – pp. 841–846.
67. M. Naseem Akhtar, Nasiru M. Tukur, Nabil Al-Yassir, Sulaiman Al-Khattaf, Jiří Čejka. Transalkylation of ethyl benzene with triethylbenzene over ZSM-5 zeolite catalyst/ M. Naseem Akhtar, Nasiru M. Tukur, Nabil Al-Yassir, Sulaiman Al-Khattaf, Jiří Čejka// Chemical Engineering Journal. – 2010. - Volume 163. - Issues 1–2. – pp. 98-107.

68. L. Forni, G. Cremona, F. Missineo, G. Bellussi, C. Perego, G. Pazzuconi. Transalkylation of *m*-diethylbenzene over large-pore zeolites/ L. Forni, G. Cremona, F. Missineo, G. Bellussi, C. Perego, G. Pazzuconi// Applied Catalysis A: General. – 1995. - Volume 121. - pp. 261-272.
69. F. Cavani, M. Corazzari, E. Bencini, G. Goffredi. Liquid-phase transalkylation of diethylbenzenes with benzene over β -zeolite: effect of operating parameters on the distribution of the products/ F. Cavani, M. Corazzari, E. Bencini, G. Goffredi// Applied Catalysis A: General. – 2002. - Volume 226. – pp. 31–40.
70. Mogahid Osman, Luqman Atanda, Mohammad M. Hossain, Sulaiman Al-Khattaf. Kinetics modeling of disproportionation and ethylation of ethylbenzene over HZSM-5: Effects of SiO₂/Al₂O₃ ratio/ Mogahid Osman, Luqman Atanda, Mohammad M. Hossain, Sulaiman Al-Khattaf// Chemical Engineering Journal. – 2013. - Volume 222. - pp. 498-511.
71. L.M. Tiako Ngandjui, D. Louhibi, F.C. Thyrión. Kinetic analysis of diethylbenzene-benzene transalkylation over faujasite Y/ L.M. Tiako Ngandjui, D. Louhibi, F.C. Thyrión// Chemical Engineering and Processing. – 1997. - Volume 36. - pp. 133-141.
72. Теплотворная способность природного газа. – (<http://tehtab.ru/guide/guidephysics/guidephysicsheatandtemperature/comnustioneenergy/fuelshighercaloricvalues/>).
73. A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld. Alkylation of Benzene with Short-Chain Olefins over MCM-22 Zeolite: Catalytic Behaviour and Kinetic Mechanism/ A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld// Journal of Catalysis. – 2000. - Volume 192. - Issue 1. – pp. 163-173.
74. Gianni Girotti, Franco Rivetti, Stefano Ramello, Lino Carnelli. Alkylation of benzene with isopropanol on β -zeolite: influence of physical state and water concentration on catalyst performances/ Gianni Girotti, Franco Rivetti, Stefano Ramello, Lino Carnelli// Journal of Molecular Catalysis A. Chemical. – 2003. - Volumes 204–205. - pp. 571-579.

75. C. Perego, S. Amarilli, A. Carati, C. Flego, G. Pazzuconi, C. Rizzo, G. Bellussi. Mesoporous silica-aluminas as catalysts for the alkylation of aromatic hydrocarbons with olefins/ C. Perego, S. Amarilli, A. Carati, C. Flego, G. Pazzuconi, C. Rizzo, G. Bellussi// *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1999. - Volume 27. - Issues 2–3. – pp. 345-354.
76. N. Sharanappa, S. Pai, V.V. Bokade. Selective alkylation and disproportionation of ethylbenzene in the presence of other aromatics/ N. Sharanappa, S. Pai, V.V. Bokade// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2004. - Volume 217. – pp. 185–191.
77. A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld. Alkylation of Benzene with Short-Chain Olefins over MCM-22 Zeolite: Catalytic Behaviour and Kinetic Mechanism/ A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld// *Journal of Catalysis*. – 2000. - Volume 192. - Issue 1. – pp. 163-173.
78. Y.S. Bhat, J. Das, A.B. Halgeri. Selective ethylation of ethylbenzene in the presence of other aromatics/ Y.S. Bhat, J. Das, A.B. Halgeri// *Applied Catalysis A: General*. – 1994. - Volume 115. - Issue 2. – pp. 257-267.
79. M. Teresa Portilla, Francisco J. Llopis, Cristina Martinez, Susana Valencia, Avelino Corma. Structure-reactivity relationship for aromatics transalkylation and isomerization process with TNU-9, MCM-22 and ZSM-5 zeolites, and their industrial implications/ M. Teresa Portilla, Francisco J. Llopis, Cristina Martinez, Susana Valencia, Avelino Corma// *Applied Catalysis A: General*. – 2011. - Volume 393. - Issues 1–2. – pp. 257-268.
80. Yongxin Li, Bing Xue, Yantao Yang. Synthesis of ethylbenzene by alkylation of benzene with diethyl oxalate over HZSM-5/ Yongxin Li, Bing Xue, Yantao Yang// *Fuel Processing Technology*. – 2009. - Volume 90. – pp. 1220–1225.
81. L. Forni, G. Cremona, F. Missineo, G. Bellussi, C. Perego, G. Pazzuconi. Transalkylation of m-diethylbenzene over large-pore zeolites/ L. Forni, G. Cremona, F. Missineo, G. Bellussi, C. Perego, G. Pazzuconi// *Applied Catalysis A: General*. – 1995. - Volume 121. - Issue 2. – pp. 261-272.

82. ПАТ WO 96/34843 США. Process of preparing ethylbenzene or substituted derivatives thereof/ Randall F., Juan M., Timothy M. № PCT/US95/05700. Заявлено 05.05.1995. Оpubл. 07.11.1996.
83. Brendan Coughlan, Mark A. Keane. Benzene ethylation and cumene dealkylation over nickel-loaded Y zeolites/ Brendan Coughlan, Mark A. Keane// Journal of Catalysis. – 1992. - Volume 138. - pp. 164-178.
84. Lawrie Lloyd. Handbook of Industrial Catalysts/Lawrie Lloyd//Fundamental and Applied Catalysis. – 2011. – p. 470.
85. Jiří Čejka, Avelino Corma, and Stacey Zones. Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications/ Jiří Čejka, Avelino Corma// WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2010. – p. 881.
86. Tseng-Chang Tsai, Shang-Bin Liu, Ikai Wang. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts/ Tseng-Chang Tsai, Shang-Bin Liu, Ikai Wang// Applied Catalysis A: General. – 1999. - Volume 181. - pp. 355-398.
87. Asem Nurmakanova, Anastasiya Salischeva, Alyona Chudinova, Elena Ivashkina, Anna Syskina. Comparison between Alkylation and Transalkylation Reactions using ab Initio Approach/ Asem Nurmakanova, Anastasiya Salischeva, Alyona Chudinova, Elena Ivashkina, Anna Syskina// Procedia Chemistry. – 2014. - Volume 10. – pp. 430-436.
88. Sigmund m. Csicsery. The cause of shape selectivity of transalkylation in mordenite/ Sigmund m. Csicsery// Journal of catalysis. – 1971. - Volume 23. - pp. 124-130.
89. Герзелиев И.М. Алкилирование бензола этиленом, трансалкилирование бензола диэтилбензолами и диспропорционирование этилбензола на цеолитных катализаторах, перспективных для промышленных процессов: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Москва: ФГБУ науки Ордена Трудового Красного Знамени ИНС им. А.В. Топчиева-РАН. – 2012. – 120 с.

90. Sulaiman Al-Khattaf. Catalytic Transformation of Ethylbenzene over Y-Zeolite-based Catalysts/ Sulaiman Al-Khattaf// Energy & Fuels. – 2008. - Volume 22. – pp. 3612–3619.
91. David Loffreda, Fran oise Delbecq, Fabienne Vign, and Philippe Sautet. Fast Prediction of Selectivity in Heterogeneous Catalysis from Extended Brønsted–Evans–Polanyi Relations: A Theoretical Insight/ David Loffreda, Fran oise Delbecq, Fabienne Vign, and Philippe Sautet// Angewandte Chemie International Edition. – 2009. - Volume 48. – pp. 8978 –8980.
92. Sunil K. Maity, CH. Seetaram, and Narayan C. Pradhan. Kinetics of Transalkylation of Diisopropylbenzenes with Benzene/ Sunil K. Maity, CH. Seetaram, and Narayan C. Pradhan// Department of Chemical Engineering, Institute of Technology, Kharagpur -721302, India. – 2006.
93. MG Evans, M Polanyi. Inertia and driving force of chemical reactions/MG Evans, M Polanyi// Journal Homepage. – 1937. – pp. 11-24.
94. Iftemie Ionel Craciun, Marie-Françoise Reyniers, Guy B. Marin. Liquid-phase alkylation of benzene with octenes over Y zeolites: Kinetic modeling including acidity descriptors/ Iftemie Ionel Craciun, Marie-Françoise Reyniers, Guy B. Marin// Journal of Catalysis. – 2012. - Volume 294. – Issue 1. - pp. 136-150.
95. S. Sundaresan, C.K. Hall. Mathematical modelling of diffusion and reaction in blocked zeolite catalysts/ S. Sundaresan, C.K. Hall// Chemical Engineering Science. – 1986. - Volume 41. - Issue 6. – pp. 1631-1645.
96. N Sharanappa, S Pai, V.V Bokade. Selective alkylation and disproportionation of ethylbenzene in the presence of other aromatics/ N Sharanappa, S Pai, V.V Bokade// Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. - Volume 217. - Issues 1–2. – pp. 185-191.
97. Zhou ZHANG, Hui LIU, Jiqin ZHU, Biaohua CHEN, Huiping TIAN, Zhenfu HE. Molecular Simulations of Adsorption and Diffusion Behaviors of Benzene Molecules in NaY Zeolite/ Zhou ZHANG, Hui LIU, Jiqin ZHU, Biaohua CHEN, Huiping TIAN, Zhenfu HE// Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2009. - Volume 17. - Issue 4. – pp. 618-624.

98. T. Odedairo, S. Al-Khattaf. Kinetic analysis of benzene ethylation over ZSM-5 based catalyst in a fluidized-bed reactor/ T. Odedairo, S. Al-Khattaf// *Chemical Engineering Journal*. – 2010. - Volume 157. - Issue 1. – pp. 204-215.
99. N. Hansen, R. Krishna, J.M. van Baten, A.T. Bell, F.J. Keil. Reactor simulation of benzene ethylation and ethane dehydrogenation catalyzed by ZSM-5: A multiscale approach/ N. Hansen, R. Krishna, J.M. van Baten, A.T. Bell, F.J. Keil// *Chemical Engineering Science*. – 2010. - Volume 65. - Issue 8.- pp. 2472-2480.
100. Xiaoming Chen, Shiping Huang, Dapeng Cao, Wenchuan Wang. Optimal feed ratio of benzene–propylene binary mixtures for alkylation in ZSM-5 by molecular simulation/ Xiaoming Chen, Shiping Huang, Dapeng Cao, Wenchuan Wang// *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. - Volume 260. - Issue 1. - pp. 146-152.
101. Li Min Chua, Tanya Vazhnova, Timothy J. Mays, Dmitry B. Lukyanov, Sean P. Rigby. Deactivation of PtH-MFI bifunctional catalysts by coke formation during benzene alkylation with ethane/ Li Min Chua, Tanya Vazhnova, Timothy J. Mays, Dmitry B. Lukyanov, Sean P. Rigby// *Journal of Catalysis*. - 2010. - Volume 271. - Issue 2. - pp. 401-412.
102. Longya Xu, Jinxiang Liu, Qingxia Wang, Shenglin Liu, Wenjie Xin, Yide Xu. Coking kinetics on the catalyst during alkylation of fcc off-gas with benzene to ethylbenzene *Applied Catalysis A: General*, Volume 258, Issue 1, 10 February 2004, Pages 47-53
103. Yi Song, Shenglin Liu, Qingxia Wang, Longya Xu, Yuchun Zhai Coke burning behavior of a catalyst of ZSM-5/ZSM-11 co-crystallized zeolite in the alkylation of benzene with FCC off-gas to ethylbenzene *Fuel Processing Technology*, Volume 87, Issue 4, April 2006, Pages 297-302
104. Georgina C. Laredo, Jesus Castillo, Jesus O. Marroquin, Fidencio Hernandez Benzene reduction in gasoline by alkylation with olefins: Effect of the feedstock on the catalyst deactivation *Applied Catalysis A: General*, Volume 363, Issues 1–2, 1 July 2009, Pages 11-18

105. Noni Lim. Production of ethylbenzene from benzene and ethylene by liquid-phase alkylation using zeolite catalysts/ Noni Lim// Aspen Model Documentation. – 1999. – p. 25.
106. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 145 с.
107. Грибов В.Д., Муштакова С.П. Квантовая химия: Учебник для студентов химических и биологических специальностей высших учебных заведений. – М.: Гардарики, 1999. – 387 с.
108. Блатов В.А., А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии. Самара: изд. «Универсгрупп», 2005 – 32 с.
109. Хлебникова Е.С. Исследование процесса смешения реагентов в технологии алкилирования бензола этиленом с использованием методов вычислительной гидродинамики / Ивашкина Е.Н., Хлебникова Е.С., Беккер А.В., Белинская Н.С., Ткачев В.В. // Химическая промышленность сегодня. - 2014. - № 8. - С. 46-56.
110. Хлебникова Е.С. Оптимизация процесса смешения реагентов в технологии получения этилбензола с использованием гидродинамической модели / Хлебникова Е.С., Ивашкина Е.Н., Паппел К.Х. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2016. - № 9. - С. 30-35.
111. Чудинова А.А. Влияние технологических параметров работы реактора алкилирования на концентрацию н-пропилбензола в продуктовой смеси / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н., Гавриков А.А. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – № 22. – С. 569-575.
112. Долганова, И.О. Анализ направлений оптимизации работы системы «реактор-регенератор» в технологии производства линейных алкилбензолов / И.О. Долганова, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, Е.В. Францина // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 73-77.

113. 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.
114. 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.
115. 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.
116. 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.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2017611005

**Расчет технологических показателей алкилирования
бензола этиленом на гетерогенном катализаторе**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Кошкин Станислав Александрович (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU), Долганова Ирэна Олеговна (RU)*

Заявка № 2016662739

Дата поступления 23 ноября 2016 г.

Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ 19 января 2017 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

Приложение Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2017611061

**Расчет технологических показателей трансалкилирования
полиалкилбензолов на гетерогенном катализаторе**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет» (RU)*

Авторы: *Кошкин Станислав Александрович (RU), Ивашкина Елена
Николаевна (RU), Долганова Ирэна Олеговна (RU)*

Заявка № 2016662876

Дата поступления 23 ноября 2016 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 19 января 2017 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

Приложение В

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
АО «СИБУР-ХИМПРОМ»
К.Н. Югов
«17» марта 2016 г.



АКТ АПРОБАЦИИ
компьютерной системы моделирования, обеспечивающей мониторинг и
прогнозирование показателей работы промышленных реакторов
алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования на
гетерогенном цеолитсодержащем катализаторе

Мы, нижеподписавшиеся представители АО «СИБУР-ХИМПРОМ» и Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ) составили настоящий Акт апробации компьютерной моделирующей системы, обеспечивающей мониторинг и прогнозирование показателей работы промышленной установки получения этилбензола.

Программно-реализованная математическая модель химико-технологической системы производства этилбензола позволяет проводить анализ работы реакторов алкилирования и трансалкилирования в области исследованных режимов и сроков эксплуатации катализаторов при составлении модели. В сочетании с пакетами моделирующих программ HYSYS позволяет проводить оптимизационные исследования для снижения затрат на производство продукции, понижая ее себестоимость и увеличивая рентабельность производства.

Результаты расчетов, выполненные с применением данной компьютерной моделирующей системы позволили инженерно-техническому персоналу АО «СИБУР-ХИМПРОМ» получить рекомендации по поддержанию оптимальных технологических режимов процесса в условиях сниженных объемных скоростей подачи сырья, дезактивации катализатора.

Программа используется для обучения и интеграции новых сотрудников из числа инженерно-технического персонала.

От АО «СИБУР-ХИМПРОМ»

Главный технолог Зернин К.А.



От ТПУ

Профессор д.т.н. Ивашкина Е.Н.



Аспирант Кошкин С.А.

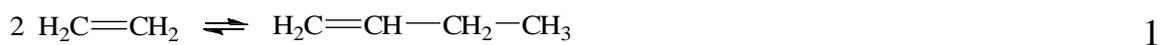


М.н.с. Долганова И.О.

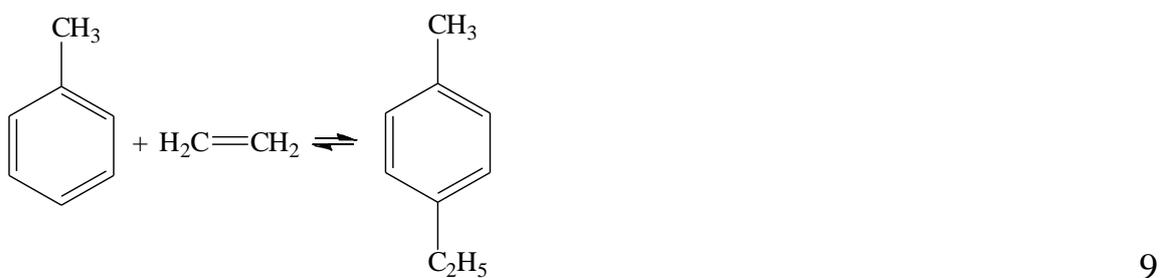
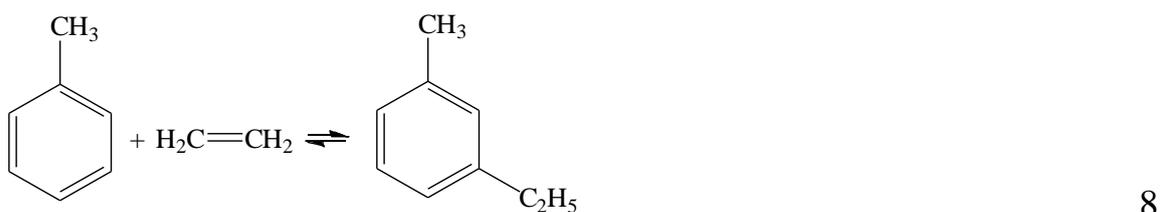
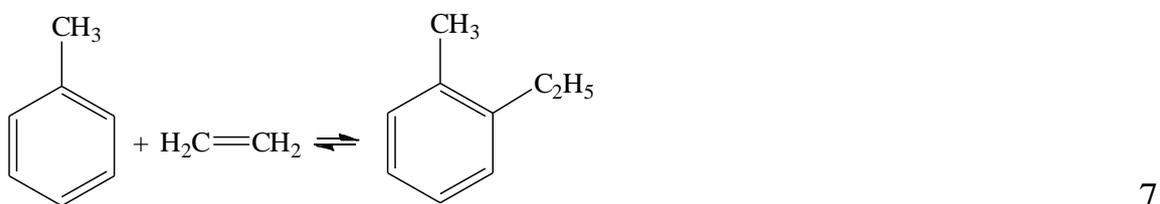
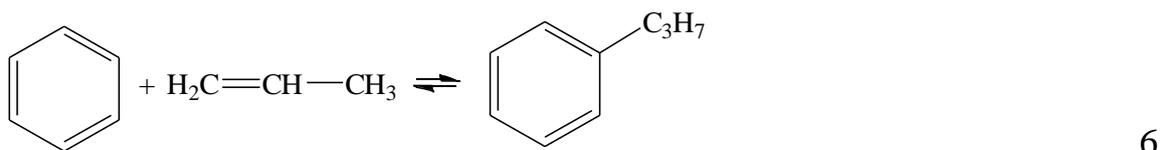
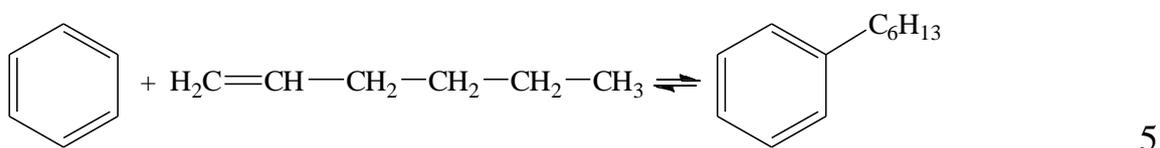
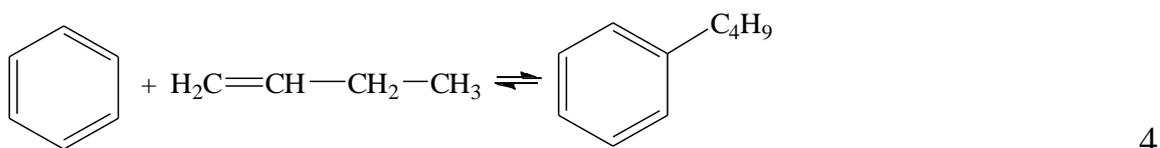
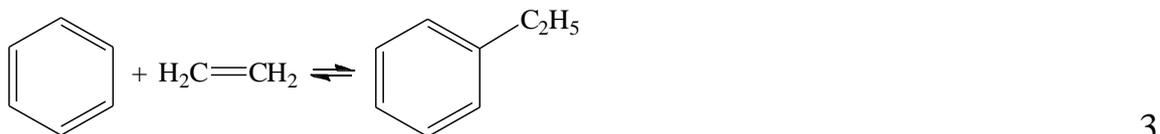


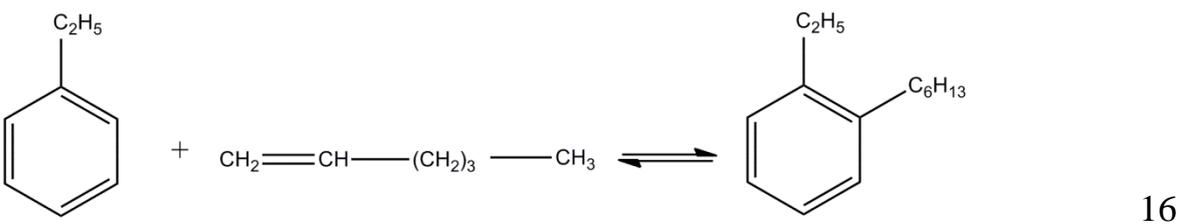
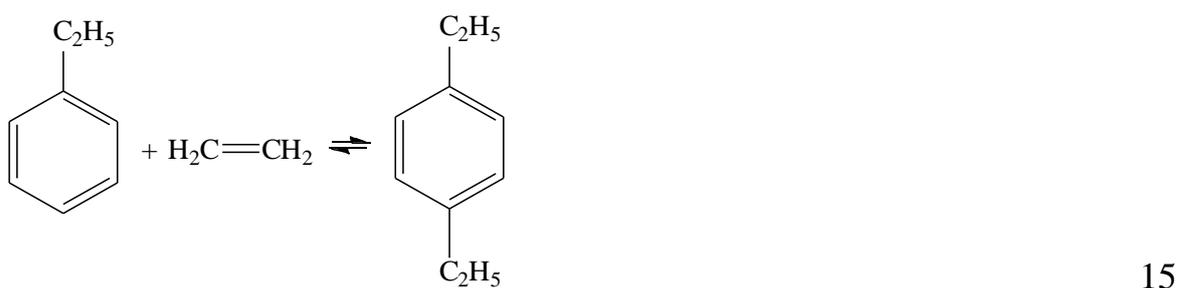
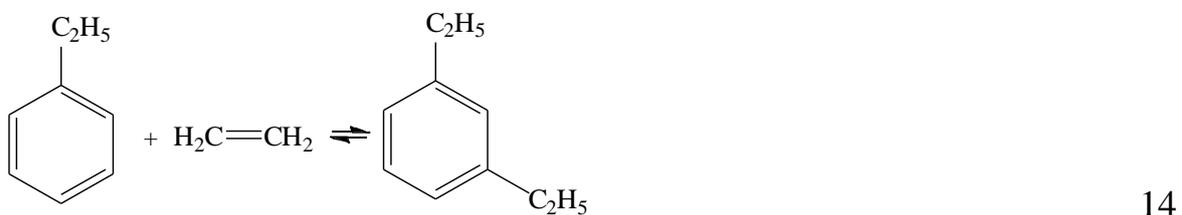
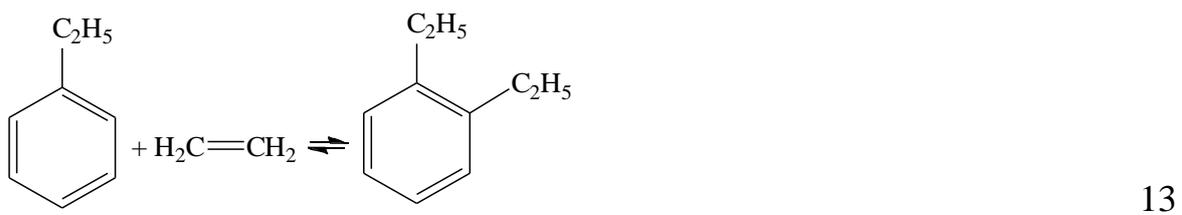
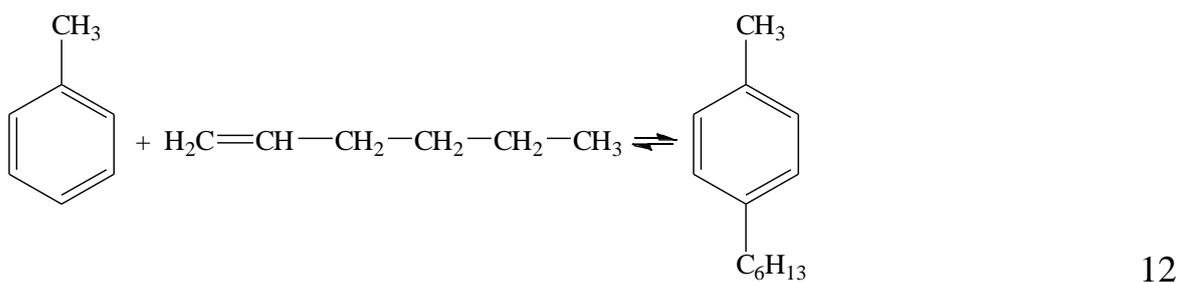
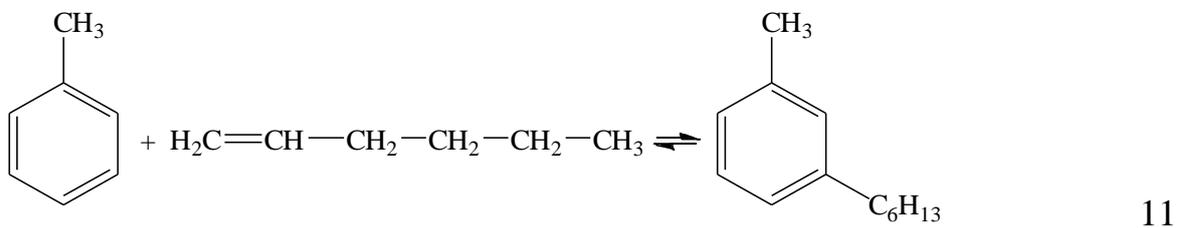
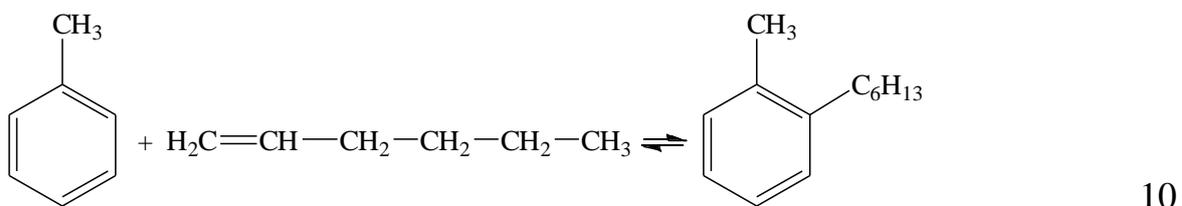
Приложение Г

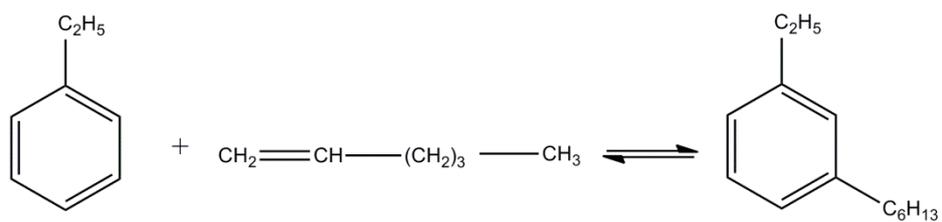
Олигомеризация:



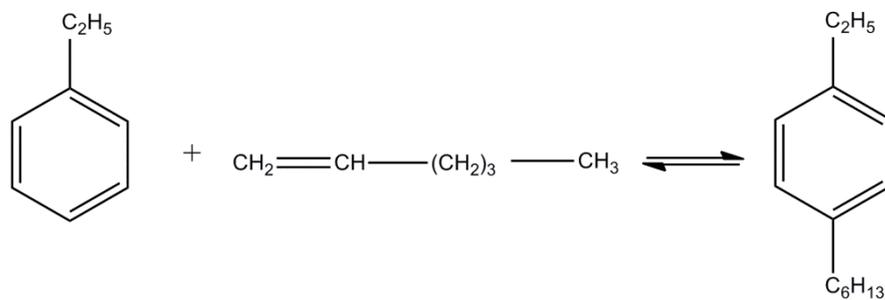
Алкилирование



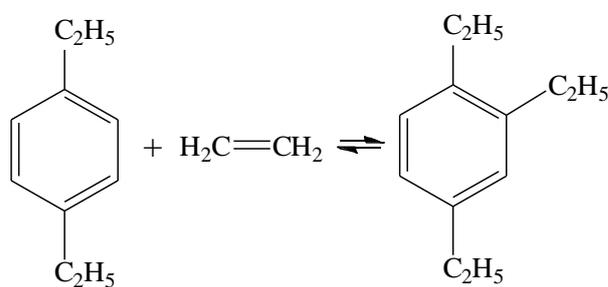




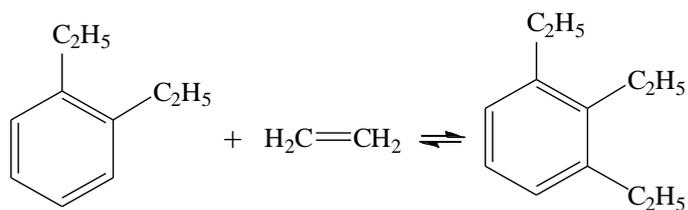
17



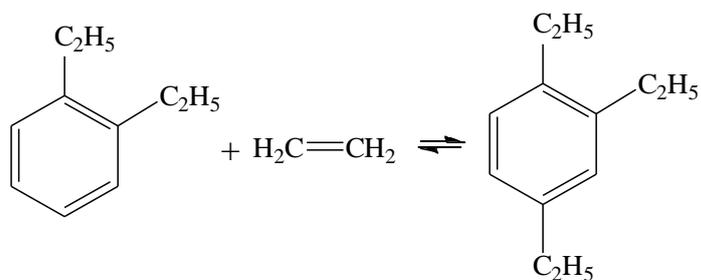
18



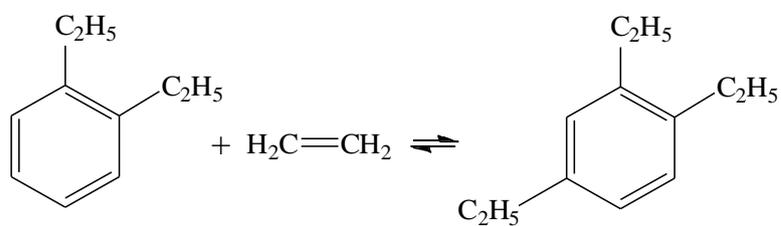
19



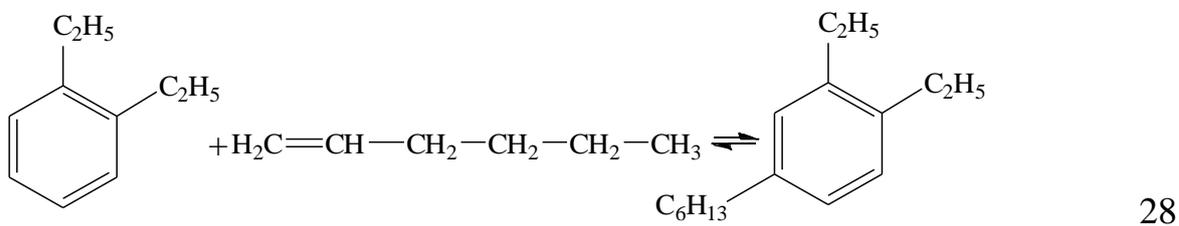
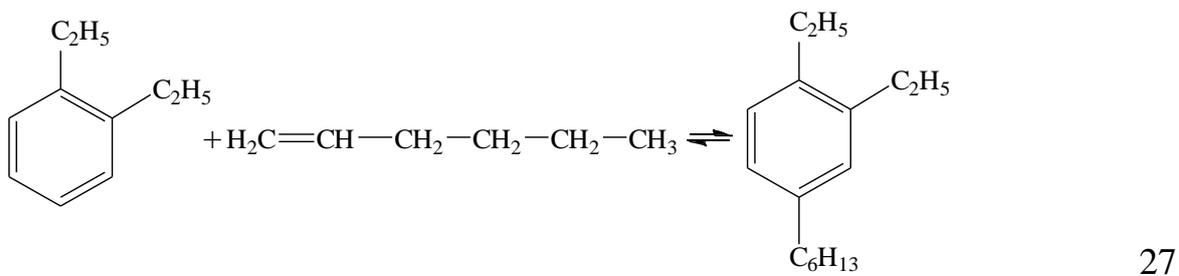
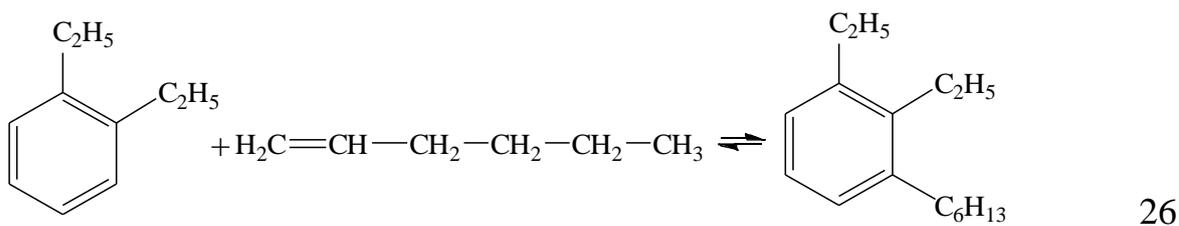
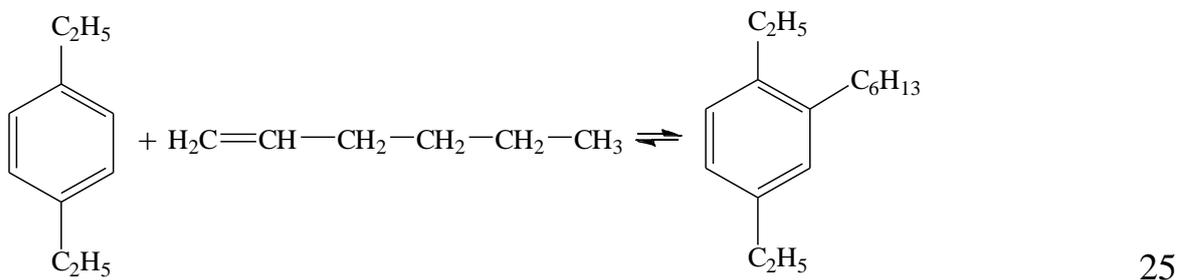
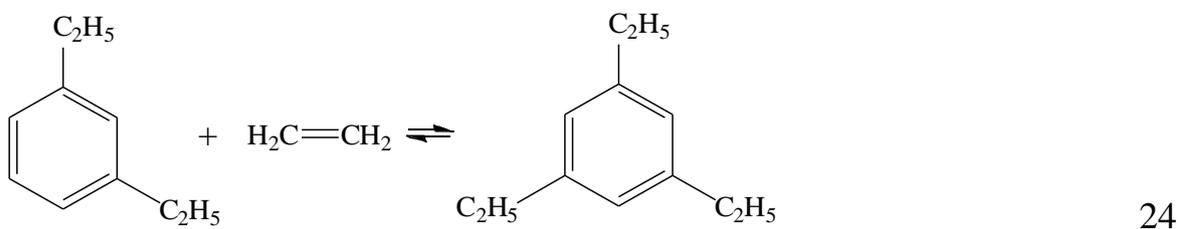
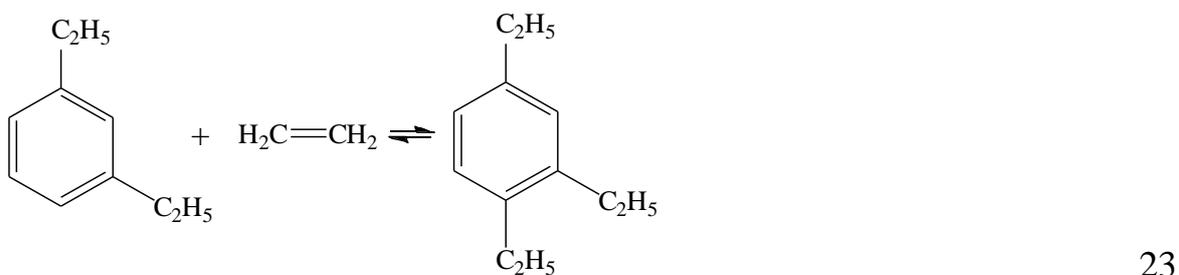
20

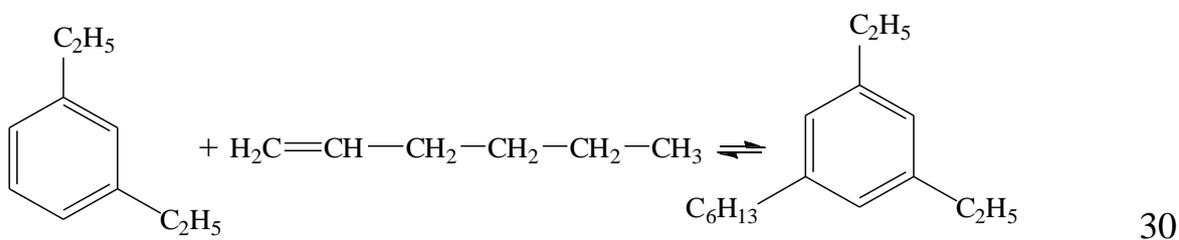
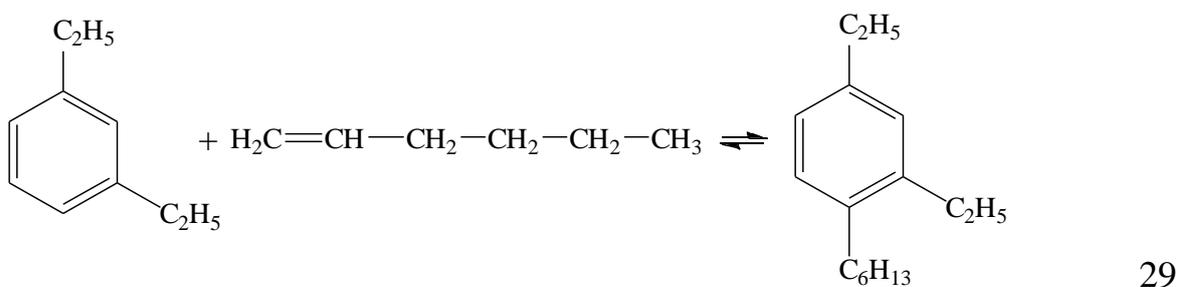


21

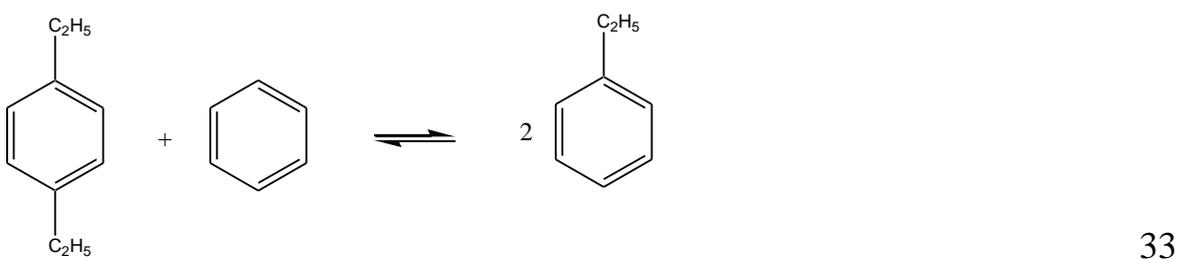
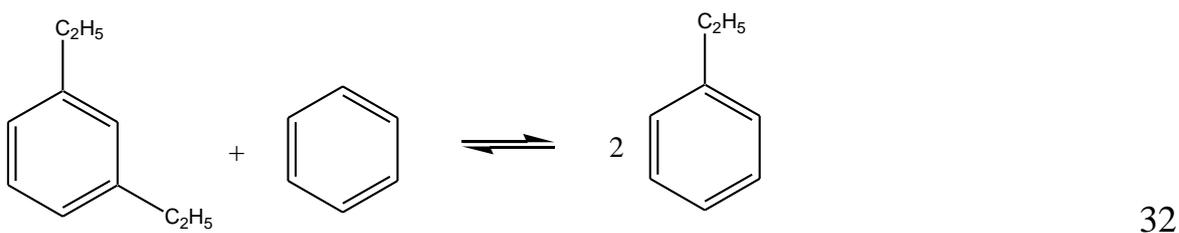
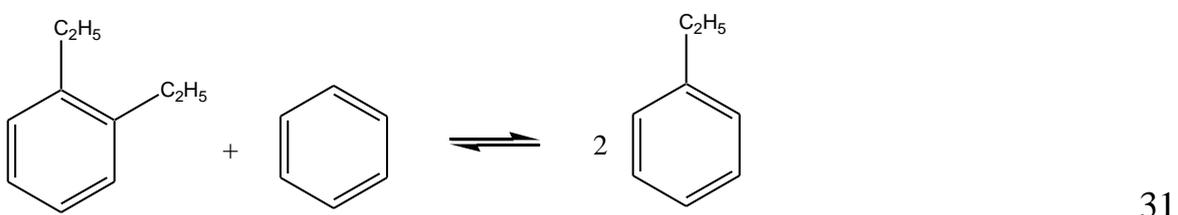


22

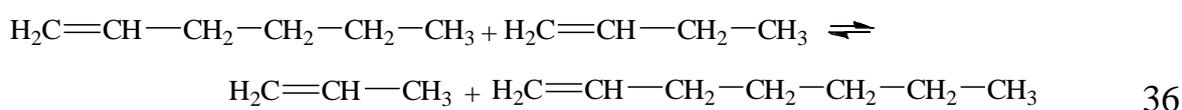
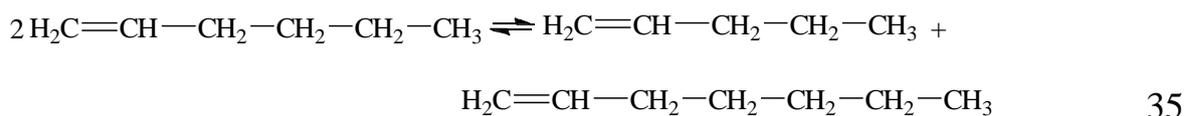




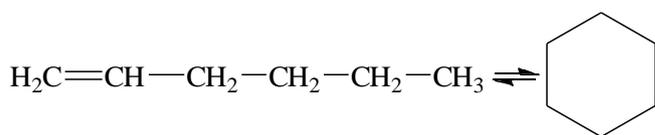
Трансалкилирование



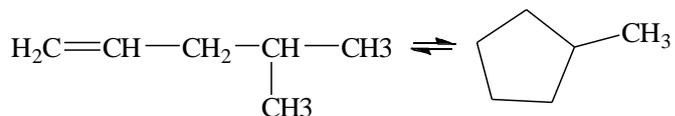
Крекинг алкенов



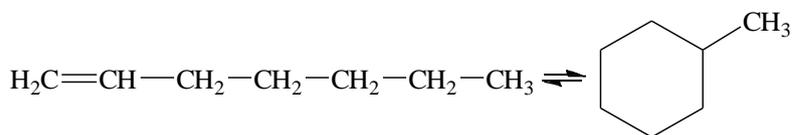
Циклизация алкенов



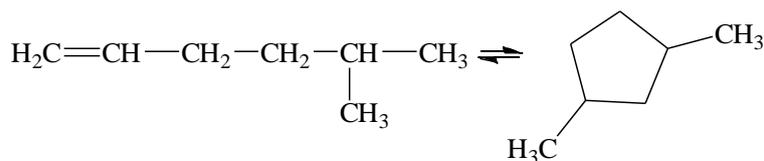
37



38

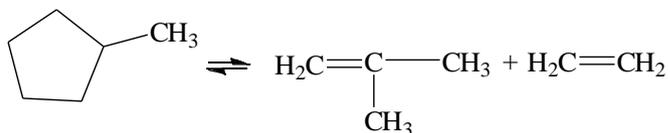


39

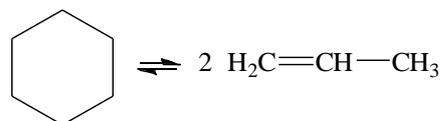


40

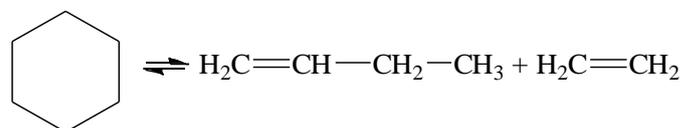
Крекинг циклопарафинов



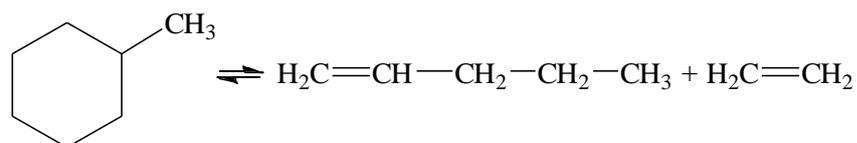
41



42

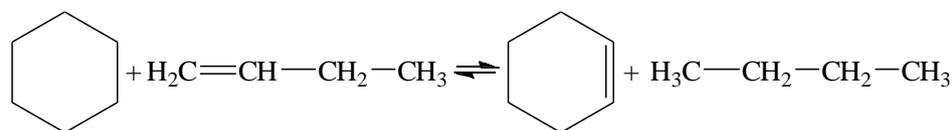


43

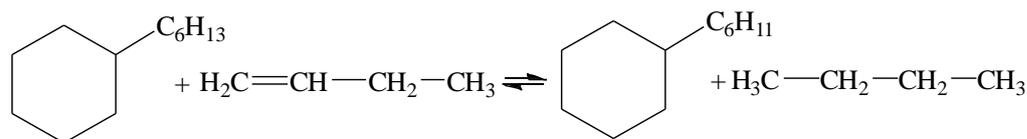


44

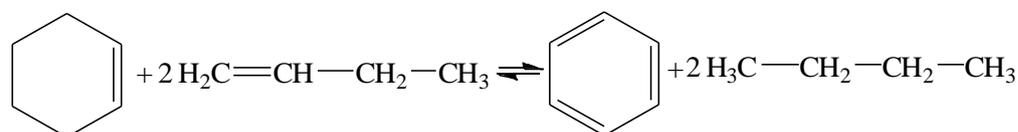
Сопряженное гидрирование



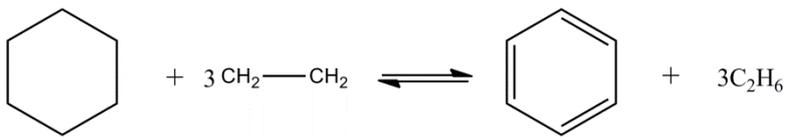
45



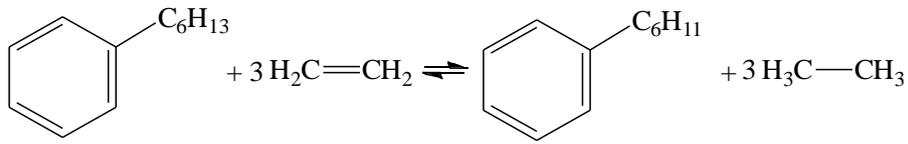
46



47

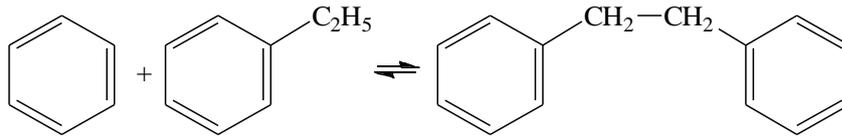


48

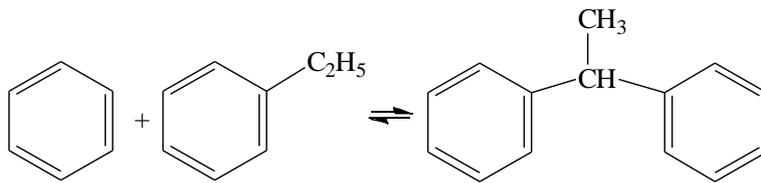


49

ОбразованиеДФЭ



50



51

Приложение Д

Результаты термодинамического анализа реакций в процессе алкилирования бензола этиленом (при $T=250^{\circ}\text{C}$, $P=3700\text{кПа}$)

Группа реакций	№ реакции Приложение Г	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	
Олигомеризация	1	-59,25	-87,16	
	2	-38,23	-95,65	
Алкилирование	3	-33,69	-115,72	
	4	7,91	-89,20	
	5	21,31	-94,76	
	6	-19,31	-100,57	
	7	93,15	-87,46	
	8	59,62	-115,17	
	9	49,15	223,02	
	10	137,37	-61,51	
	11	101,86	-88,88	
	12	105,49	-61,51	
	13	1,86	-87,35	
	14	-32,79	-115,63	
	15	-42,13	-112,24	
	16	46,61	-61,49	
	17	11,72	-89,38	
	18	12,66	-90,40	
	19	1,17	-87,32	
	20	16,31	-70,01	
	21	-42,82	-174,79	
	22	-31,62	-115,58	
	23	-8,16	-146,51	
	24	-31,92	-115,55	
	25	45,88	-61,49	
	26	62,67	-44,26	
	27	25,86	-94,70	
	28	26,52	-93,71	
	29	49,62	-61,45	
	30	14,89	-89,32	
	Трансалкилирование	31	-35,57	-28,36
		32	-0,91	-0,08
33		8,41	3,47	
Каталитический крекинг алкенов	34	38,23	95,65	
	35	10,68	5,05	
	36	19,18	15,59	
Циклизация алкенов	37	29,34	-12,17	

Группа реакций	№ реакции Приложение Г	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
	38	-72,49	-74,54
	39	22,04	20,12
	40	-191,23	-427,05
Крекинг циклопарафинов	41	79,57	157,06
	42	31,60	111,60
	43	38,23	107,82
	44	2,89	80,58
Сопряженное гидрирование	45	-59,80	-47,12
	46	-10,86	4,93
	47	-102,01	-78,76
	48	-237,86	149,42
	49	-36,29	-26,41
Образование ДФЭ	50	59,84	2,20
	51	25,99	-19,87

Приложение E

Alk_Sequences_New - created by OMNTE-user on 27/07/16

Page 1 of 1

MODEL AK (Alk_Sequences_New)

VARIABLE

```
#Молярный массы
Mr_B, Mr_E, Mr_EB, Mr_DEB, Mr_TEB, Mr_DFE, Mr_P, Mr_T, Mr_CG, Mr_MCG, Mr_BB as
Molar_mass

# Массовые расходы: общий, бензола и метил этилена соответственно
F, F_B, F_E0, F_E1, F_E2, F_E3, F_E4, F_E5, F_E6, F_ESum as Mass_Flowrate

#Теплофизика

#Теплоемкость
CP, CP_B, CP_E, CP_EB, CP_DEB, CP_TEB, CP_DFE, CP_P, CP_T, CP_CG, CP_MCG, CP_BB as
Specific_Heat_Capacity

#Плотность
den, den_B, den_E, den_EB, den_DEB, den_TEB, den_DFE, den_P, den_T, den_CG, den_MCG,
den_BB as Density

#Температура и тепловые эффекты
H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6, H_7, H_8a, H_8b, H_9, H_10, H_11, H_12, H_13 as
Enthalpy
HO_1, HO_2, HO_3, HO_4, HO_5, HO_6, HO_7, HO_8a, HO_8b, HO_9, HO_10, HO_11, HO_12,
HO_13 as Enthalpy
T as Temperature
# Температуры на слое катализатора 1-6
T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6 as Temperature

#Массовые доли
k, k_B, k_E, k_EB, k_DEB, k_TEB, k_DFE, k_P, k_T, k_CG, k_MCG, k_BB as Mass_Fraction

#Концентрации
C_B, C_E, C_EB, C_DEB, C_TEB, C_DFE, C_P, C_T, C_CG, C_MCG, C_BB as Concentration

#Скорости реакции
r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6, r_7, r_8a, r_8b, r_8v, r_8g, r_9, r_10, r_11, r_12,
r_13 as Rate

#Константы равновесия
k_1, k_r1, k_2, k_r2, k_3, k_r3, k_4, k_r4, k_5, k_r5, k_6, k_r6, k_7, k_8a, k_r8a,
k_8b, k_r8b, k_9, k_r9, k_10, k_r10, k_11, k_r11, k_12, k_13 as Rate_constant
E_1, E_r1, E_2, E_r2, E_3, E_r3, E_4, E_r4, E_5, E_r5, E_6, E_r6, E_7, E_8a, E_r8a,
E_8b, E_r8b, E_9, E_r9, E_10, E_r10, E_11, E_r11, E_12, E_r12, E_13 as Activation_Energy
FF_1, FF_r1, FF_2, FF_r2, FF_3, FF_r3, FF_4, FF_r4, FF_5, FF_r5, FF_6, FF_r6, FF_7,
FF_8a, FF_r8a, FF_8b, FF_r8b, FF_9, FF_r9, FF_10, FF_r10, FF_11, FF_r11, FF_12, FF_13 as
Frequency_Factor

#Другое
#Площадь поперечного сечения реактора
S as Area
#Прочие константы
R, Yield as Other_Constant

#Временная константа
TV as Time_integration

SELECTOR
Inlet_Flow as (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13) default A1
```

EQUATION

```

x=x_E+x_B+x_EB+x_DEB+x_TEB+x_DFE+x_P+x_T+x_CG+x_MCG+x_BB;
#Изменение теплоемкости и плотности
#Бензол
CP_B=(5.6501*(10^(-6)))*(T^3)-0.0037018067*(T^2)+0.8138999*T-57.60667;
den_B=-0.0189*(T^2)+6.5423*T+102.84;
#Этилбензол
CP_EB=0.0038*T+1.5958;
den_EB=-1.2478*T+950.67;
#ДЭБ
CP_DEB=0.0031*T+1.81;
den_DEB=-1.0742*T+917.08;
#ТЭБ
CP_TEB=0.0028*T+1.958;
den_TEB=-0.9971*T+947.85;
#ДФЕ
CP_DFE=0.0031*T+1.81;
den_DFE=-0.83511*T+987.98;
#Т
CP_T=0.0032*T+2.0579;
den_T=-0.7656*T+877.11;
#СГ
CP_CG=(6.1891*(10^(-6)))*(T^3)-0.0040600464*(T^2)+0.8946459016*T-63.3234668419;
den_CG=(-9.95022*(10^(-4)))*(T^3)+0.6579266322*(T^2)-146.3119812541*T+11498.7917906;
#МСГ
CP_MCG=0.0000460165*(T^2)+0.0141295330*T-3.7278722527;
den_MCG=-1.4942*T+901.41;
#ВВ
CP_BB=0.0031*T+1.81;
den_BB=-1.0179*T+915.95;

#Правила смешения
CP=CP_B*x_B+CP_E*x_E+CP_EB*x_EB+CP_DEB*x_DEB+CP_TEB*x_TEB+CP_DFE*x_DFE+CP_P*x_P+CP_T*x_T+
CP_CG*x_CG+CP_MCG*x_MCG+CP_BB*x_BB;
den= ((x_B/den_b)+(x_E/den_E)+(x_EB/den_EB)+(x_DEB/den_DEB)+(x_TEB/den_TEB)+
(x_DFE/den_DFE)+(x_P/den_P)+(x_T/den_T)+(x_CG/den_CG)+(x_MCG/den_MCG)+(x_BB/den_BB))^
(-1);

#Тепловой эффект реакции
H_1=H0_1+(CP_EB-CP_B-CP_E)*(T-25);
H_2=H0_2+(CP_DEB-CP_EB-CP_E)*(T-25);
H_3=H0_3+(CP_TEB-CP_DEB-CP_E)*(T-25);
H_4=H0_4+(2*CP_EB-CP_DEB-CP_B)*(T-25);
H_5=H0_5+(CP_DFE+0.038*CP_P-CP_EB-CP_B)*(T-25);
H_6=H0_6+(CP_T-CP_TEB-CP_E)*(T-25);
H_7=H0_7+(0.705*CP_T-CP_DEB)*(T-25);
H_8a=H0_8a+(0.689*CP_T-CP_P*CP_B)*(T-25);
H_8b=H0_8b+(0.837*CP_T-CP_P*CP_EB)*(T-25);
H_9=H0_9+(1.585*CP_P-CP_CG)*(T-25);
H_10=H0_10+(1.849*CP_P-CP_MCG)*(T-25);
H_11=H0_11+(1.056*CP_P+CP_B-CP_BB)*(T-25);
H_12=H0_12+(CP_E+CP_EB-CP_BB)*(T-25);
H_13=H0_13+(1.056*CP_P-2*CP_E)*(T-25);

#Концентрации

```

```

C_B=den*x_B/Mr_B;
C_E=den*x_E/Mr_E;
C_EB=den*x_EB/Mr_EB;
C_DEB=den*x_DEB/Mr_DEB;
C_TEB=den*x_TEB/Mr_TEB;
C_DFE=den*x_DFE/Mr_DFE;
C_P=den*x_P/Mr_P;
C_T=den*x_T/Mr_T;
C_CG=den*x_CG/Mr_CG;
C_MCG=den*x_MCG/Mr_MCG;
C_BB=den*x_BB/Mr_BB;

#Константы равновесия
k_1=FF_1*exp(-E_1/(R*(273+T)));
k_r1=FF_r1*exp(-E_r1/(R*(273+T)));

k_2=FF_2*exp(-E_2/(R*(273+T)));
k_r2=FF_r2*exp(-E_r2/(R*(273+T)));

k_3=FF_3*exp(-E_3/(R*(273+T)));
k_r3=FF_r3*exp(-E_r3/(R*(273+T)));

k_4=FF_4*exp(-E_4/(R*(273+T)));
k_r4=FF_r4*exp(-E_r4/(R*(273+T)));

k_5=FF_5*exp(-E_5/(R*(273+T)));
k_r5=FF_r5*exp(-E_r5/(R*(273+T)));

k_6=FF_6*exp(-E_6/(R*(273+T)));
k_r6=FF_r6*exp(-E_r6/(R*(273+T)));

k_7=FF_7*exp(-E_7/(R*(273+T)));

k_8a=FF_8a*exp(-E_8a/(R*(273+T)));
k_r8a=FF_r8a*exp(-E_r8a/(R*(273+T)));

k_8b=FF_8b*exp(-E_8b/(R*(273+T)));
k_r8b=FF_r8b*exp(-E_r8b/(R*(273+T)));

k_9=FF_9*exp(-E_9/(R*(273+T)));
k_r9=FF_r9*exp(-E_r9/(R*(273+T)));

k_10=FF_10*exp(-E_10/(R*(273+T)));
k_r10=FF_r10*exp(-E_r10/(R*(273+T)));

k_11=FF_11*exp(-E_11/(R*(273+T)));
k_r11=FF_r11*exp(-E_r11/(R*(273+T)));

k_12=FF_12*exp(-E_12/(R*(273+T)));

k_13=FF_13*exp(-E_13/(R*(273+T)));

#Индивидуальные скорости реакций
r_1=k_1*C_B*C_E-k_r1*C_EB;
r_2=k_2*C_EB*C_E-k_r2*C_DEB;
r_3=k_3*C_DEB*C_E-k_r3*C_TEB;
r_4=k_4*C_DEB*C_B-k_r4*C_EB*C_EB;
r_5=k_5*C_EB*C_B-k_r5*C_DFE*C_P;
r_6=k_6*C_TEB*C_E-k_r6*C_T;
r_7=k_7*C_DEB;
r_8a=k_8a*C_P*C_B-k_r8a*C_T;

```

```

r_8b=k_8b*C_P*C_EB-k_r8b*C_T;
r_8v=k_8b*C_P*C_DEB-k_r8b*C_T;
r_8g=k_8b*C_P*C_TEB-k_r8b*C_T;
r_9=k_9*C_CG-k_r9*C_P;
r_10=k_10*C_MCG-k_r10*C_P;
r_11=k_11*C_BB-k_r11*C_B*C_P;
r_12=k_12*C_BB;
r_13=k_13*((C_E)^2);

#Количественные показатели

Yield=(F*x_EB/Mr_EB)*100/((F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6)/Mr_E);

#ST=(r_1*H_1+r_2*H_2+r_3*H_3+r_4*H_4+r_5*H_5+r_6*H_6+r_7*H_7+r_8a*H_8a+
(r_8b+r_8v+r_8g)*H_8b+r_9*H_9+r_10*H_10+r_11*H_11+r_12*H_12)/(F*CP);

F_ESum=F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6;

#Константа времени
STV=1;

Case Inlet_Flow of

When A1:

F=F_B+ F_E0;

%k_E=(-r_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*r_13)*(Mr_E*S/F);
%k_B=(-r_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F);
%k_EB=(r_1-r_2+2*r_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F);
%k_DEB=(r_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F);

%k_TEB=(r_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F);
%k_DFE=(r_5)*(Mr_DFE*S/F);
%k_P=(0.038*r_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*r_9+1.849*r_10+1.056*r_11+1.056*r_13)*
(Mr_P*S/F);
%k_T=(r_6+0.705*r_7+0.689*r_8a+0.837*r_8b+0.984*r_8v+1.132*r_8g)*(Mr_T*S/F);
%k_CG=(-r_9)*(Mr_CG*S/F);
%k_MCG=(-r_10)*(Mr_MCG*S/F);
%k_BB=(-r_11-r_12)*(Mr_BB*S/F);

ST=(r_1*H_1+r_2*H_2+r_3*H_3+r_4*H_4+r_5*H_5+r_6*H_6+r_7*H_7+r_8a*H_8a+(r_8b+r_8v+r_8g)
*H_8b+r_9*H_9+r_10*H_10+r_11*H_11+r_12*H_12)/(F*CP);

SWITCH to A2 if TV>3.3;
WHEN A2:

F=F_B+ F_E0+ F_E1;

%k_E=(-r_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*r_13)*(Mr_E*S/F)+F_E1*100/F;
%k_B=(-r_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F)-(k_B*100-k_B*((F_B+ F_E0)*100/(F_B+ F_E0+
F_E1)));
%k_EB=(r_1-r_2+2*r_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F)-(k_EB*100-k_EB*((F_B+ F_E0)*100/(F_B+
F_E0+ F_E1)));
%k_DEB=(r_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F)-(k_DEB-k_DEB*((F_B+ F_E0)/(F_B+ F_E0+ F_E1)));

%k_TEB=(r_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F)-(k_TEB-k_TEB*(F_B+ F_E0)/(F_B+ F_E0+ F_E1))*100;

```

```

    $x_DFE=(x_5)*(Mr_DFE*S/F)-(x_DFE-x_DFE*((F_B+ F_E0)/(F_B+ F_E0+ F_E1)))*100;
    $x_P=(0.038*x_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*x_9+1.849*x_10+1.056*x_11+1.056*x_13)*
(Mr_P*S/F)-(x_P-x_P*((F_B+ F_E0)/(F_B+ F_E0+ F_E1)))*100;
    $x_T=(x_6+0.705*x_7+0.689*x_8a+0.837*x_8b+0.984*x_8v+1.132*x_8g)*(Mr_T*S/F)-(x_T-x_T*
((F_B+ F_E0)/(F_B+ F_E0+ F_E1)))*100;
    $x_CG=(-x_9)*(Mr_CG*S/F)-(x_CG-x_CG*((F_B+ F_E0)/(F_B+ F_E0+ F_E1)))*100;
    $x_MCG=(-x_10)*(Mr_MCG*S/F)-(x_MCG-x_MCG*((F_B+ F_E0)/(F_B+ F_E0+ F_E1)))*100;
    $x_BB=(-x_11-r_12)*(Mr_BB*S/F)-(x_BB-x_BB*((F_B+ F_E0)/(F_B+ F_E0+ F_E1)))*100;

```

T=T_1;

SWITCH to A3 if TV>3.31;
 WHEN A3:

F=F_B+ F_E0+ F_E1;

```

    $x_E=(-x_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*x_13)*(Mr_E*S/F);
    $x_B=(-x_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F);
    $x_EB=(x_1-r_2+2*x_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F);
    $x_DEB=(x_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F);

```

```

    $x_TEB=(x_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F);
    $x_DFE=(x_5)*(Mr_DFE*S/F);
    $x_P=(0.038*x_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*x_9+1.849*x_10+1.056*x_11+1.056*x_13)*
(Mr_P*S/F);
    $x_T=(x_6+0.705*x_7+0.689*x_8a+0.837*x_8b+0.984*x_8v+1.132*x_8g)*(Mr_T*S/F);
    $x_CG=(-x_9)*(Mr_CG*S/F);
    $x_MCG=(-x_10)*(Mr_MCG*S/F);
    $x_BB=(-x_11-r_12)*(Mr_BB*S/F);

```

\$T=(x_1*H_1+r_2*H_2+r_3*H_3+r_4*H_4+r_5*H_5+r_6*H_6+r_7*H_7+r_8a*H_8a+(r_8b+r_8v+r_8g)
 *H_8b+r_9*H_9+r_10*H_10+r_11*H_11+r_12*H_12)/(F*CP);

SWITCH to A4 if TV>5.47;
 WHEN A4:

F=F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2;

```

    $x_E=(-x_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*x_13)*(Mr_E*S/F)+F_E2*100/F;
    $x_B=(-x_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F)-(x_B-x_B*((F_B+ F_E0+ F_E1)/(F_B+ F_E0+
    F_E1+F_E2)))*100;
    $x_EB=(x_1-r_2+2*x_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F)-(x_EB-x_EB*((F_B+ F_E0+ F_E1)/(F_B+ F_E0+
    F_E1+F_E2)))*100;
    $x_DEB=(x_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F)-(x_DEB-x_DEB*((F_B+ F_E0+ F_E1)/(F_B+ F_E0+
    F_E1+F_E2)))*100;

```

```

    $x_TEB=(x_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F)-(x_TEB-x_TEB*((F_B+ F_E0+ F_E1)/(F_B+ F_E0+
    F_E1+F_E2)))*100;
    $x_DFE=(x_5)*(Mr_DFE*S/F)-(x_DFE-x_DFE*((F_B+ F_E0+ F_E1)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2))
    *100;
    $x_P=(0.038*x_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*x_9+1.849*x_10+1.056*x_11+1.056*x_13)*
(Mr_P*S/F)-(x_P-x_P*((F_B+ F_E0+ F_E1)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)))*100;
    $x_T=(x_6+0.705*x_7+0.689*x_8a+0.837*x_8b+0.984*x_8v+1.132*x_8g)*(Mr_T*S/F)-(x_T-x_T*
((F_B+ F_E0+ F_E1)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)))*100;
    $x_CG=(-x_9)*(Mr_CG*S/F)-(x_CG-x_CG*((F_B+ F_E0+ F_E1)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)))*100;
    $x_MCG=(-x_10)*(Mr_MCG*S/F)-(x_MCG-x_MCG*((F_B+ F_E0+ F_E1)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2))
    *100;
    $x_BB=(-x_11-r_12)*(Mr_BB*S/F)-(x_BB-x_BB*((F_B+ F_E0+ F_E1)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2))
    *100;

```

T=T_2;

```

SWITCH to A5 if TV>5.48;
WHEN A5:

F=F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2;

$X_E=(-r_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*r_13)*(Mr_E*S/F);
$X_B=(-r_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F);
$X_EB=(r_1-r_2+2*r_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F);
$X_DEB=(r_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F);

    $X_TEB=(r_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F);
    $X_DFE=(r_5)*(Mr_DFE*S/F);
    $X_P=(0.038*r_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*r_9+1.849*r_10+1.056*r_11+1.056*r_13)*
(Mr_P*S/F);
    $X_T=(r_6+0.705*r_7+0.689*r_8a+0.837*r_8b+0.984*r_8v+1.132*r_8g)*(Mr_T*S/F);
    $X_CG=(-r_9)*(Mr_CG*S/F);
    $X_MCG=(-r_10)*(Mr_MCG*S/F);
    $X_BB=(-r_11-r_12)*(Mr_BB*S/F);

ST=(r_1*H_1+r_2*H_2+r_3*H_3+r_4*H_4+r_5*H_5+r_6*H_6+r_7*H_7+r_8a*H_8a+(r_8b+r_8v+r_8g)
*H_8b+r_9*H_9+r_10*H_10+r_11*H_11+r_12*H_12)/(F*CP);

SWITCH to A6 if TV>7.72;
WHEN A6:

F=F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3;

$X_E=(-r_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*r_13)*(Mr_E*S/F)+F_E3*100/F;
$X_B=(-r_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F)-(x_B-x_B*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3)))*100;
$X_EB=(r_1-r_2+2*r_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F)-(x_EB-x_EB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)/(F_B+
F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)))*100;
$X_DEB=(r_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F)-(x_DEB-x_DEB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)/(F_B+
F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)))*100;

    $X_TEB=(r_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F)-(x_TEB-x_TEB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3)))*100;
    $X_DFE=(r_5)*(Mr_DFE*S/F)-(x_DFE-x_DFE*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3)))*100;
    $X_P=(0.038*r_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*r_9+1.849*r_10+1.056*r_11+1.056*r_13)*
(Mr_P*S/F)-(x_P-x_P*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)))*100;
    $X_T=(r_6+0.705*r_7+0.689*r_8a+0.837*r_8b+0.984*r_8v+1.132*r_8g)*(Mr_T*S/F)-(x_T-x_T*
((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)))*100;
    $X_CG=(-r_9)*(Mr_CG*S/F)-(x_CG-x_CG*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3)))*100;
    $X_MCG=(-r_10)*(Mr_MCG*S/F)-(x_MCG-x_MCG*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3)))*100;
    $X_BB=(-r_11-r_12)*(Mr_BB*S/F)*(x_BB-x_BB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3)))*100;

T=T_3;

SWITCH to A7 if TV>7.73;
WHEN A7:

F=F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3;

$X_E=(-r_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*r_13)*(Mr_E*S/F);

```

```

$X_B=(-r_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F);
$X_EB=(r_1-r_2+2*r_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F);
$X_DEB=(r_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F);

$X_TEB=(r_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F);
$X_DFE=(r_5)*(Mr_DFE*S/F);
$X_P=(0.038*r_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*r_9+1.849*r_10+1.056*r_11+1.056*r_13)*
(Mr_P*S/F);
$X_T=(r_6+0.705*r_7+0.689*r_8a+0.837*r_8b+0.984*r_8v+1.132*r_8g)*(Mr_T*S/F);
$X_CG=(-r_9)*(Mr_CG*S/F);
$X_MCG=(-r_10)*(Mr_MCG*S/F);
$X_BB=(-r_11-r_12)*(Mr_BB*S/F);

$T=(r_1*H_1+r_2*H_2+r_3*H_3+r_4*H_4+r_5*H_5+r_6*H_6+r_7*H_7+r_8a*H_8a+(r_8b+r_8v+r_8g)
*r_8b+r_9*H_9+r_10*H_10+r_11*H_11+r_12*H_12)/(F*CP);

SWITCH to A8 if TV>9.97;
WHEN A8:

F=F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4;

$X_E=(-r_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*r_13)*(Mr_E*S/F)+F_E4*100/F;
$X_B=(-r_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F)-(X_B-X_B*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)/(F_B+
F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)))*100;
$X_EB=(r_1-r_2+2*r_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F)-(X_EB-X_EB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)/
(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)))*100;
$X_DEB=(r_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F)-(X_DEB-X_DEB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)/
(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)))*100;

$X_TEB=(r_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F)-(X_TEB-X_TEB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)/(F_B+
F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)))*100;
$X_DFE=(r_5)*(Mr_DFE*S/F)-(X_DFE-X_DFE*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)))*100;
$X_P=(0.038*r_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*r_9+1.849*r_10+1.056*r_11+1.056*r_13)*
(Mr_P*S/F)-(X_P-X_P*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)))*100;
$X_T=(r_6+0.705*r_7+0.689*r_8a+0.837*r_8b+0.984*r_8v+1.132*r_8g)*(Mr_T*S/F)-(X_T-X_T*
((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)))*100;
$X_CG=(-r_9)*(Mr_CG*S/F)-(X_CG-X_CG*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)))*100;
$X_MCG=(-r_10)*(Mr_MCG*S/F)-(X_MCG-X_MCG*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)))*100;
$X_BB=(-r_11-r_12)*(Mr_BB*S/F)-(X_BB-X_BB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)))*100;

T=T_4;

SWITCH to A9 if TV>9.98;
WHEN A9:

F=F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4;

$X_E=(-r_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*r_13)*(Mr_E*S/F);
$X_B=(-r_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F);
$X_EB=(r_1-r_2+2*r_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F);
$X_DEB=(r_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F);

$X_TEB=(r_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F);
$X_DFE=(r_5)*(Mr_DFE*S/F);
$X_P=(0.038*r_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*r_9+1.849*r_10+1.056*r_11+1.056*r_13)*
(Mr_P*S/F);

```

```

$X_T=(r_6+0.705*r_7+0.689*r_8a+0.837*r_8b+0.984*r_8v+1.132*r_8g)*(Mr_T*S/F);
$X_CG=(-r_9)*(Mr_CG*S/F);
$X_MCG=(-r_10)*(Mr_MCG*S/F);
$X_BB=(-r_11-r_12)*(Mr_BB*S/F);

ST=(r_1*H_1+r_2*H_2+r_3*H_3+r_4*H_4+r_5*H_5+r_6*H_6+r_7*H_7+r_8a*H_8a+(r_8b+r_8v+r_8g)
*H_8b+r_9*H_9+r_10*H_10+r_11*H_11+r_12*H_12)/(F*CP);

SWITCH to A10 if TV>12.22;
WHEN A10:

F=F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5;

$X_E=(-r_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*r_13)*(Mr_E*S/F)+F_E5*100/F;
$X_B=(-r_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F)-(X_B-X_B*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)/(F_B+
F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)))*100;
$X_EB=(r_1-r_2+2*r_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F)-(X_EB-X_EB*((F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)))*100;
$X_DEB=(r_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F)-(X_DEB-X_DEB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)
/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)))*100;

$X_TEB=(r_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F)-(X_TEB-X_TEB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)/
(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)))*100;
$X_DFE=(r_5)*(Mr_DFE*S/F)-(X_DFE-X_DFE*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)))*100;
$X_P=(0.038*r_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*r_9+1.849*r_10+1.056*r_11+1.056*r_13)*
(Mr_P*S/F)-(X_P-X_P*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)))*100;
$X_T=(r_6+0.705*r_7+0.689*r_8a+0.837*r_8b+0.984*r_8v+1.132*r_8g)*(Mr_T*S/F)-(X_T-X_T*
((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)))*100;
$X_CG=(-r_9)*(Mr_CG*S/F)-(X_CG-X_CG*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)))*100;
$X_MCG=(-r_10)*(Mr_MCG*S/F)-(X_MCG-X_MCG*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)/(F_B+
F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)))*100;
$X_BB=(-r_11-r_12)*(Mr_BB*S/F)-(X_BB-X_BB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4)/(F_B+
F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)))*100;

T=T_5;

SWITCH to All if TV>12.23;
WHEN All:

F=F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5;

$X_E=(-r_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*r_13)*(Mr_E*S/F);
$X_B=(-r_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F);
$X_EB=(r_1-r_2+2*r_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F);
$X_DEB=(r_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F);

$X_TEB=(r_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F);
$X_DFE=(r_5)*(Mr_DFE*S/F);
$X_P=(0.038*r_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*r_9+1.849*r_10+1.056*r_11+1.056*r_13)*
(Mr_P*S/F);
$X_T=(r_6+0.705*r_7+0.689*r_8a+0.837*r_8b+0.984*r_8v+1.132*r_8g)*(Mr_T*S/F);
$X_CG=(-r_9)*(Mr_CG*S/F);
$X_MCG=(-r_10)*(Mr_MCG*S/F);
$X_BB=(-r_11-r_12)*(Mr_BB*S/F);

ST=(r_1*H_1+r_2*H_2+r_3*H_3+r_4*H_4+r_5*H_5+r_6*H_6+r_7*H_7+r_8a*H_8a+(r_8b+r_8v+r_8g)
*H_8b+r_9*H_9+r_10*H_10+r_11*H_11+r_12*H_12)/(F*CP);

```

```

SWITCH to A12 if TV>14.47;
WHEN A12:

F=F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6;

$X_E=(-r_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*r_13)*(Mr_E*S/F)+F_E6*100/F;
$X_B=(-r_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F)-(X_B-X_B*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)/
(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6)))*100;
$X_EB=(r_1-r_2+2*r_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F)-(X_EB-X_EB*((F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6)))*100;
$X_DEB=(r_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F)-(X_DEB-X_DEB*((F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6)))*100;

$X_TEB=(r_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F)-(X_TEB-X_TEB*((F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6)))*100;
$X_DFE=(r_5)*(Mr_DFE*S/F)-(X_DFE-X_DFE*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)/(F_B+
F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6)))*100;
$X_F=(0.038*r_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*r_9+1.849*r_10+1.056*r_11+1.056*r_13)*
(Mr_F*S/F)-(X_F-X_F*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)/(F_B+ F_E0+
F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6)))*100;
$X_T=(r_6+0.705*r_7+0.689*r_8a+0.837*r_8b+0.984*r_8v+1.132*r_8g)*(Mr_T*S/F)-(X_T-X_T*
((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)/(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6)))*100;
$X_CG=(-r_9)*(Mr_CG*S/F)-(X_CG-X_CG*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)/(F_B+
F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6)))*100;
$X_MCG=(-r_10)*(Mr_MCG*S/F)-(X_MCG-X_MCG*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)/(F_B+
F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6)))*100;
$X_BB=(-r_11-r_12)*(Mr_BB*S/F)-(X_BB-X_BB*((F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5)/
(F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6)))*100;

T=T_6;

SWITCH to A13 if TV>14.48;
WHEN A13:

F=F_B+ F_E0+ F_E1+F_E2+F_E3+F_E4+F_E5+F_E6;

$X_E=(-r_1-r_2-r_3-r_6+r_12-2*r_13)*(Mr_E*S/F);
$X_B=(-r_1-r_4-r_5-r_8a+r_11)*(Mr_B*S/F);
$X_EB=(r_1-r_2+2*r_4-r_5-r_8b+r_12)*(Mr_EB*S/F);
$X_DEB=(r_2-r_3-r_4-r_7-r_8v)*(Mr_DEB*S/F);

$X_TEB=(r_3-r_6-r_8g)*(Mr_TEB*S/F);
$X_DFE=(r_5)*(Mr_DFE*S/F);
$X_F=(0.038*r_5-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+1.585*r_9+1.849*r_10+1.056*r_11+1.056*r_13)*
(Mr_F*S/F);
$X_T=(r_6+0.705*r_7+0.689*r_8a+0.837*r_8b+0.984*r_8v+1.132*r_8g)*(Mr_T*S/F);
$X_CG=(-r_9)*(Mr_CG*S/F);
$X_MCG=(-r_10)*(Mr_MCG*S/F);
$X_BB=(-r_11-r_12)*(Mr_BB*S/F);

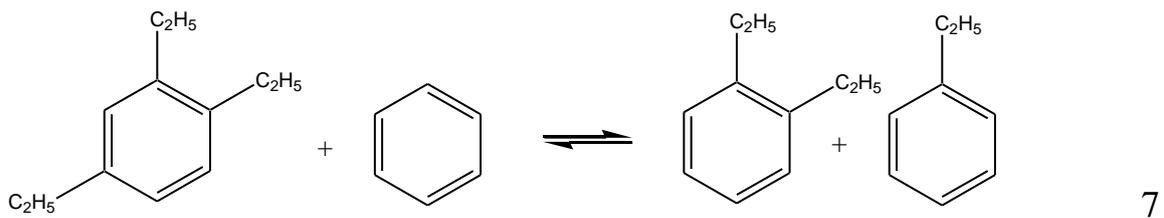
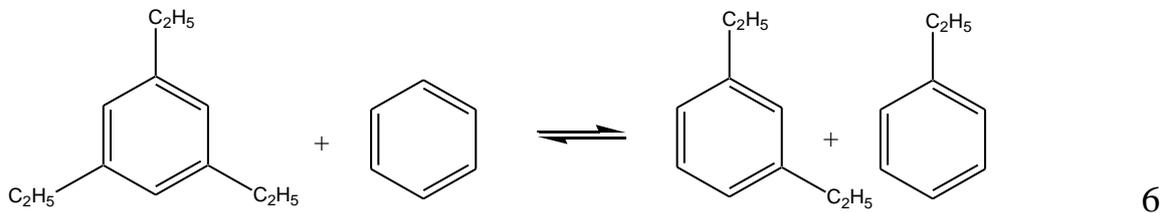
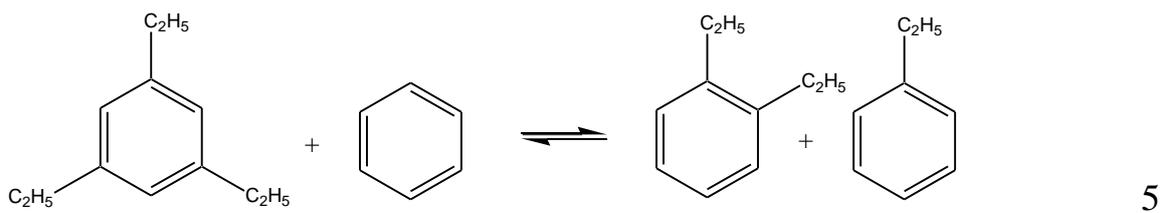
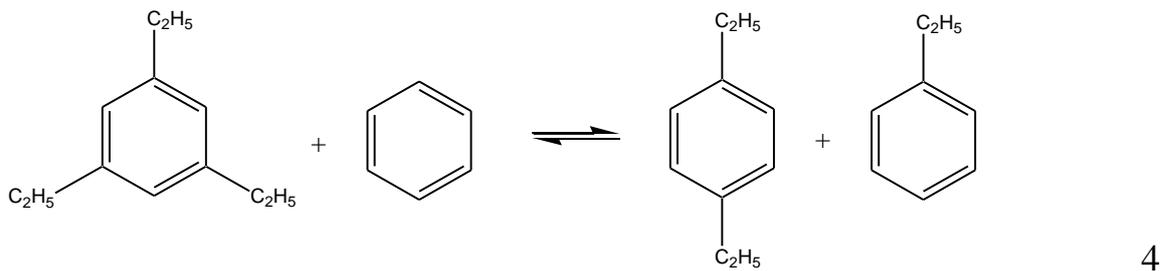
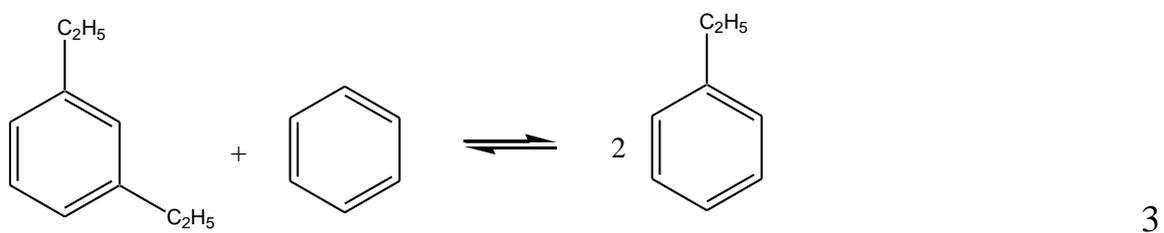
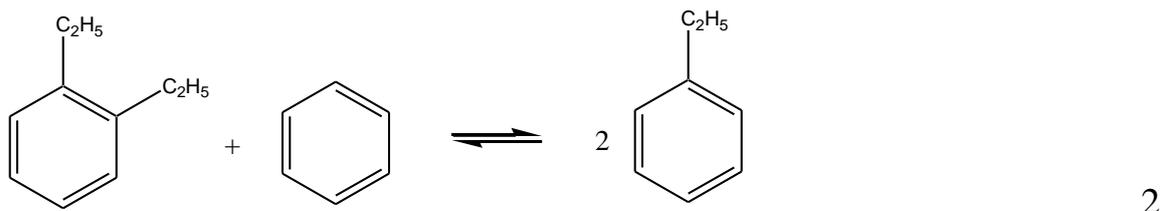
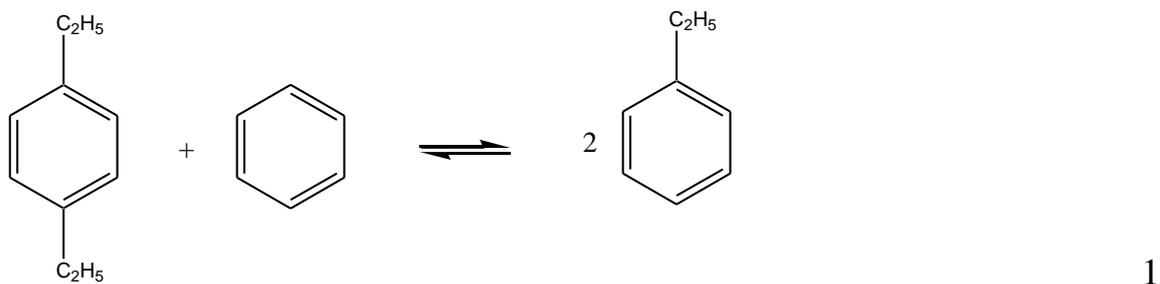
$T=(r_1*H_1+r_2*H_2+r_3*H_3+r_4*H_4+r_5*H_5+r_6*H_6+r_7*H_7+r_8a*H_8a+(r_8b+r_8v+r_8g)
*H_8b+r_9*H_9+r_10*H_10+r_11*H_11+r_12*H_12)/(F*CP);

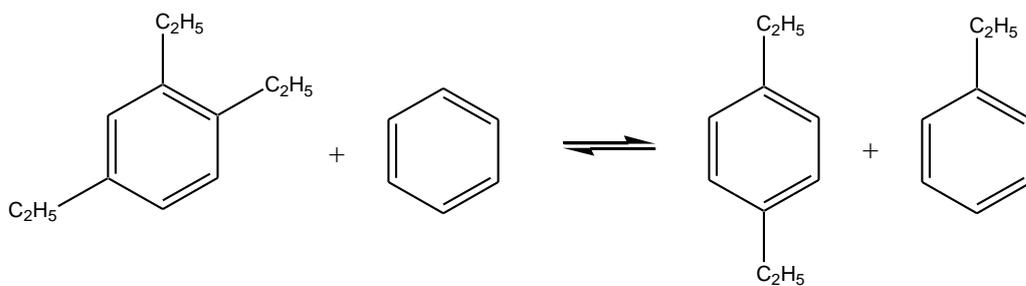
END

```

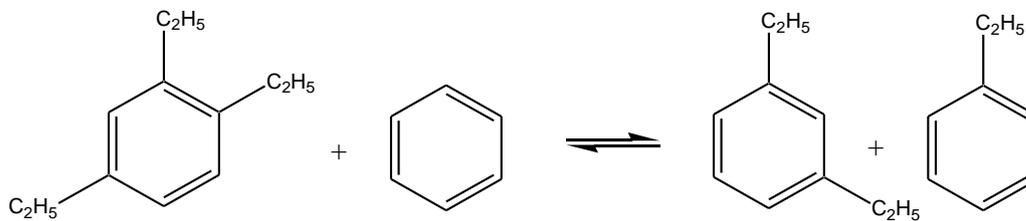
Приложение Ж

Трансalkилирование/Диспропорционирование:

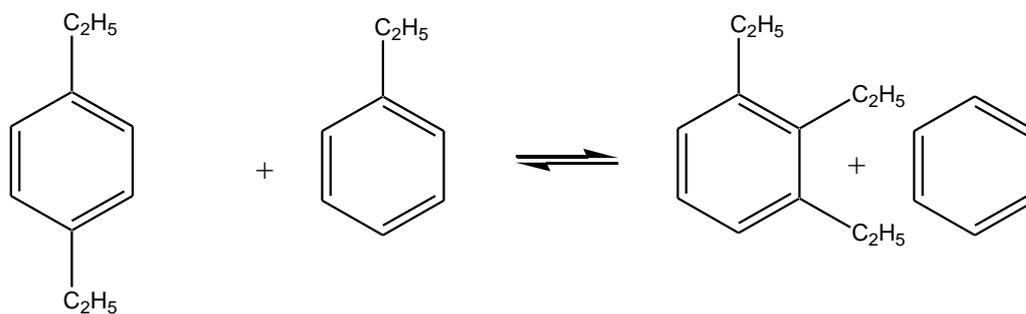




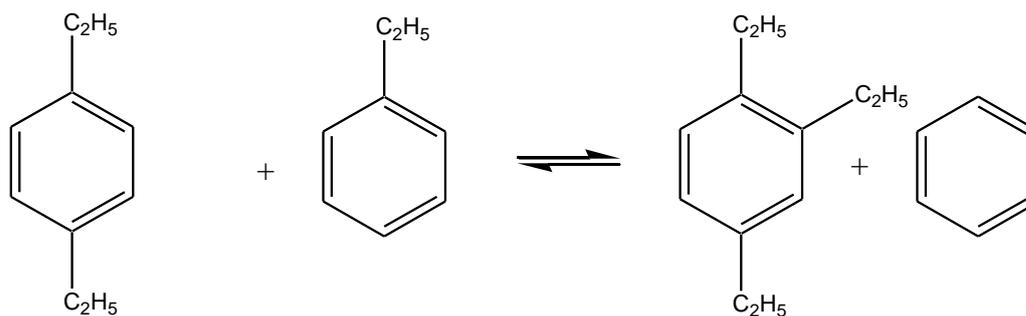
8



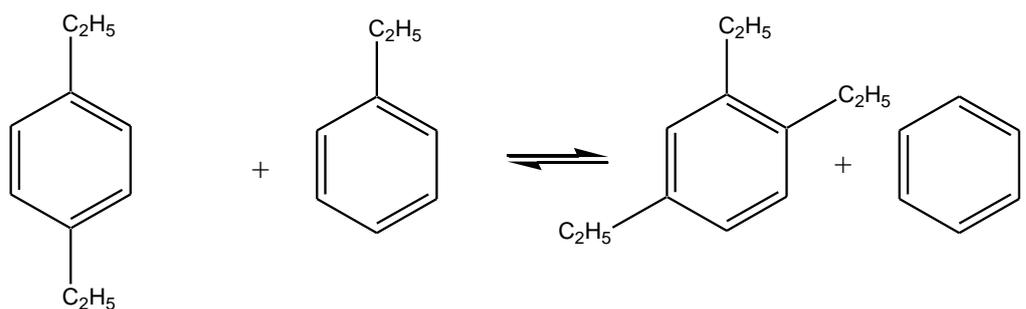
9



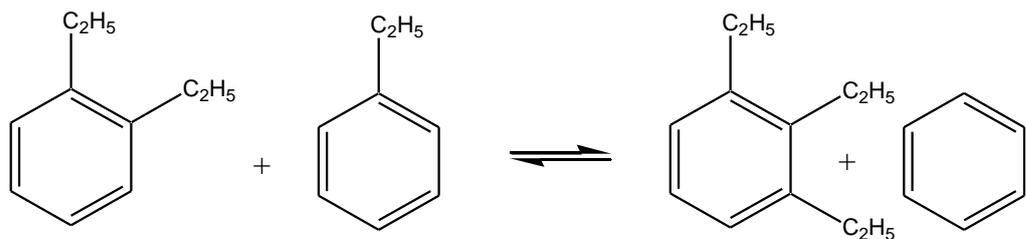
10



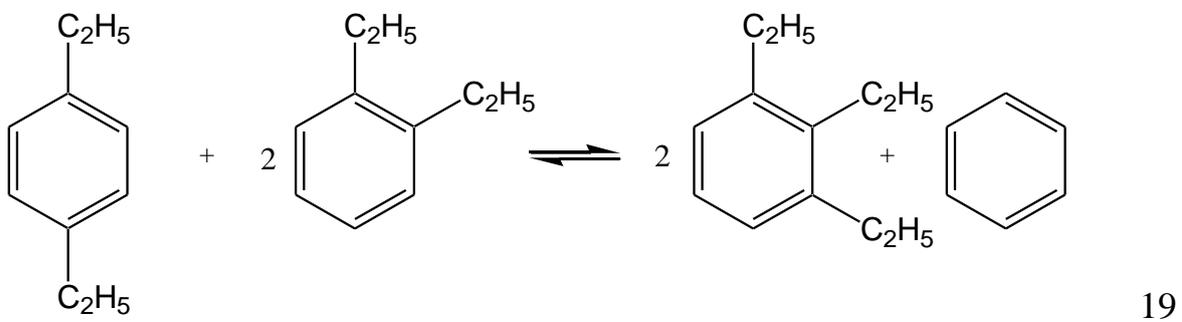
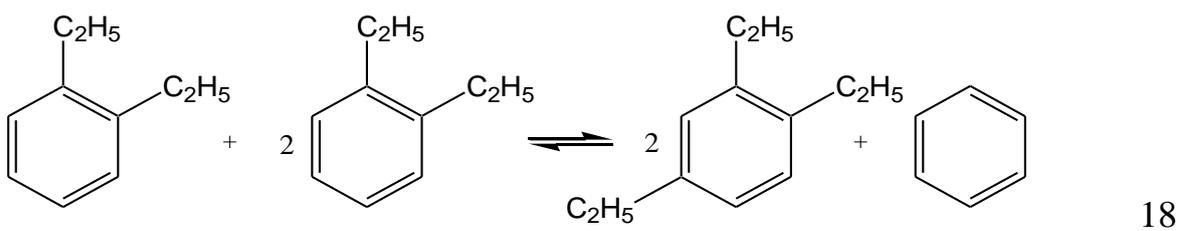
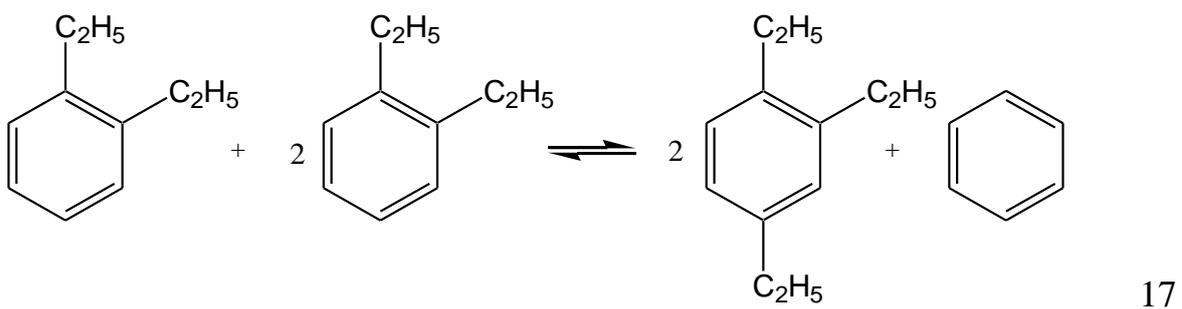
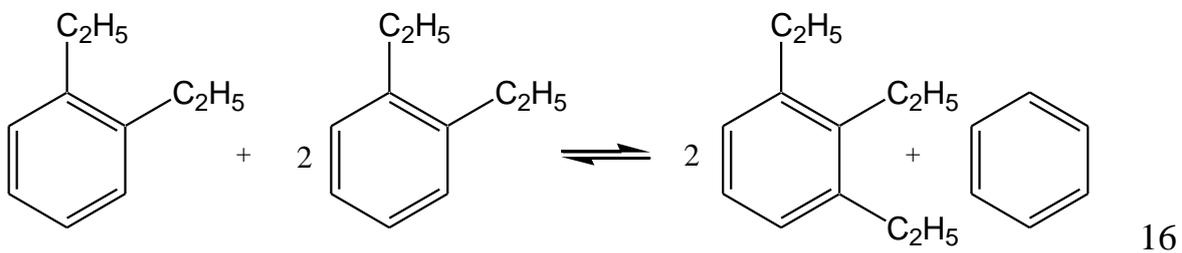
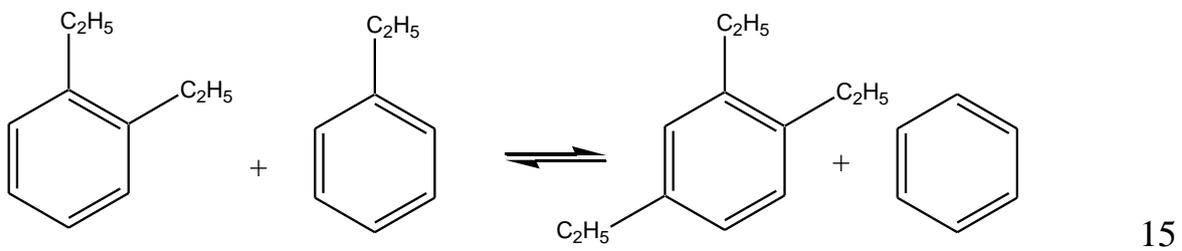
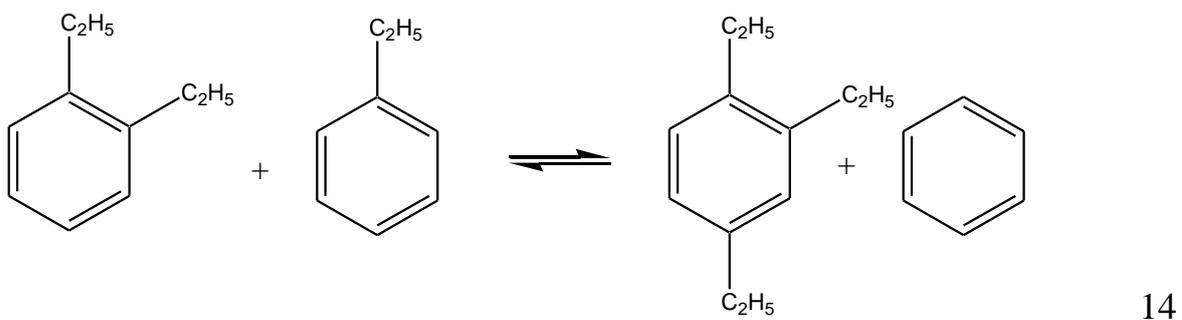
4.11

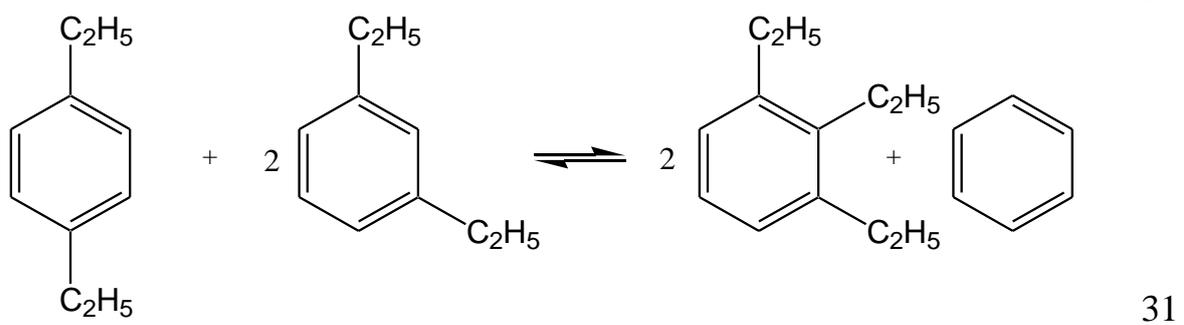
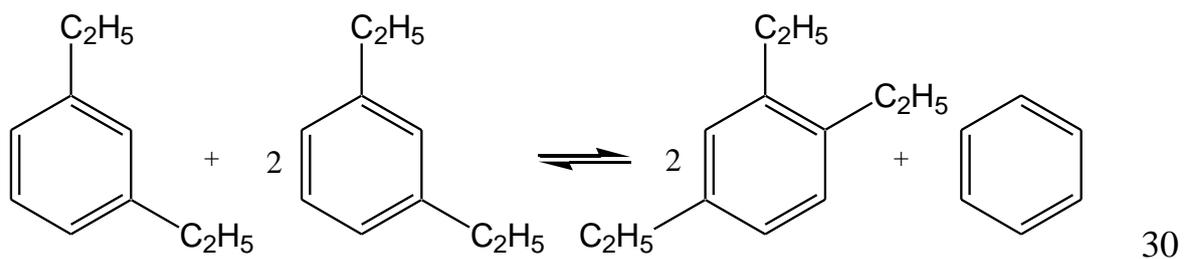
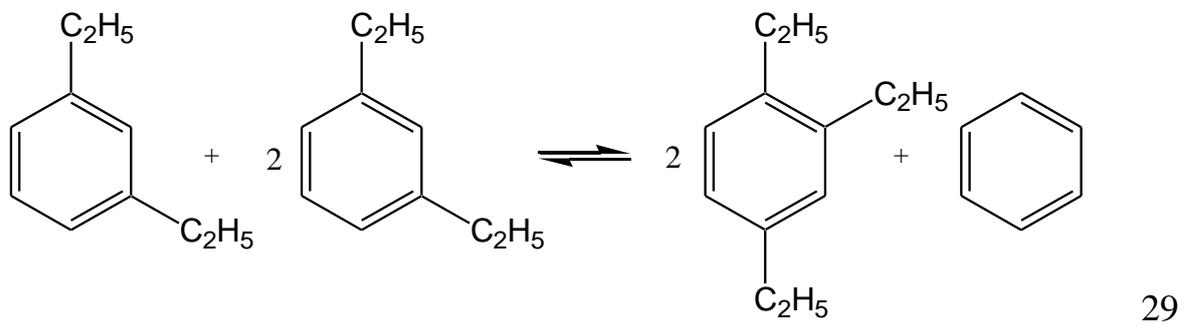
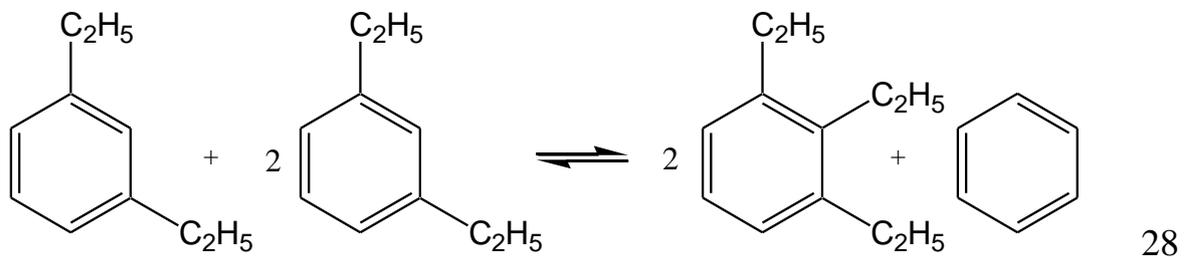
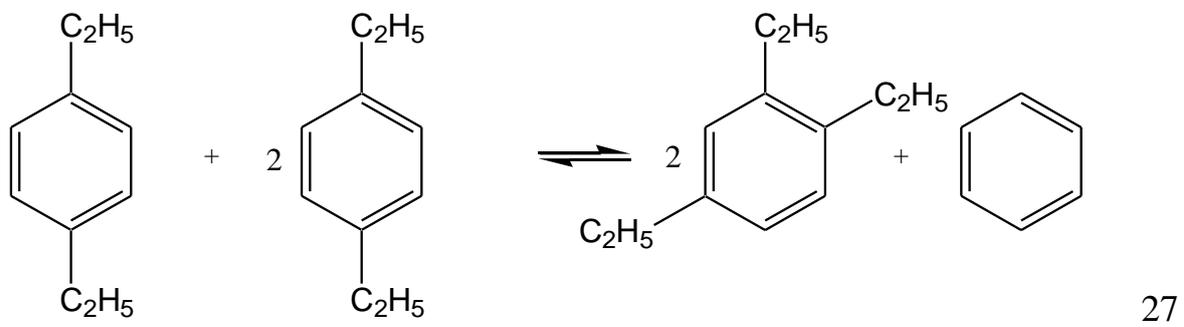
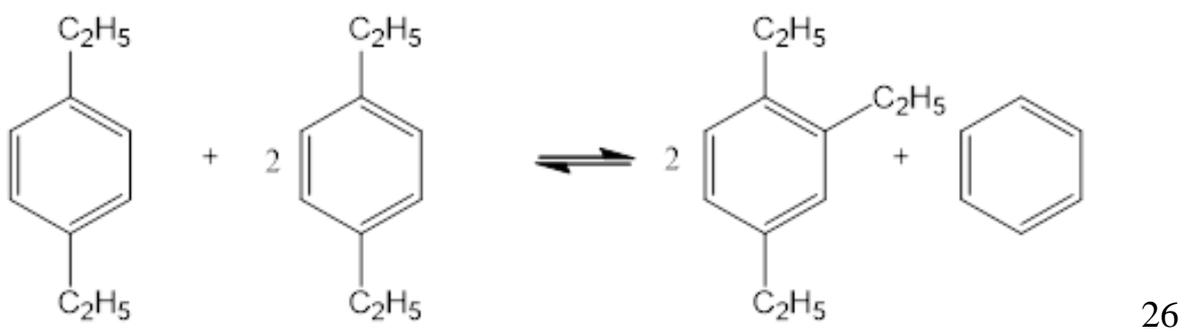


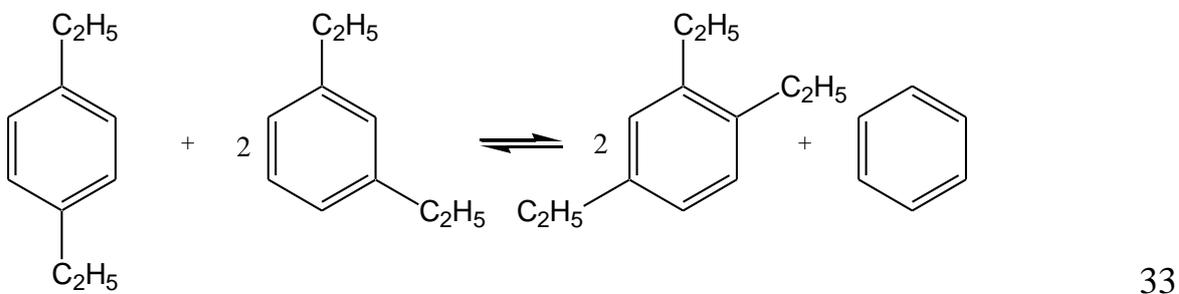
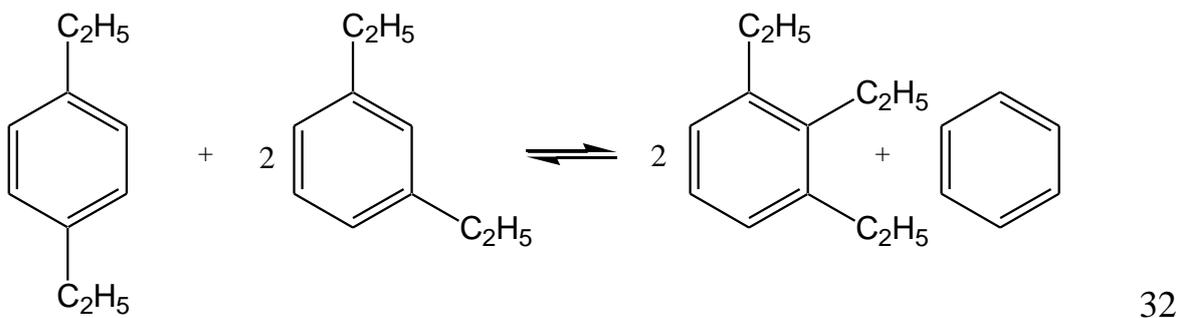
12



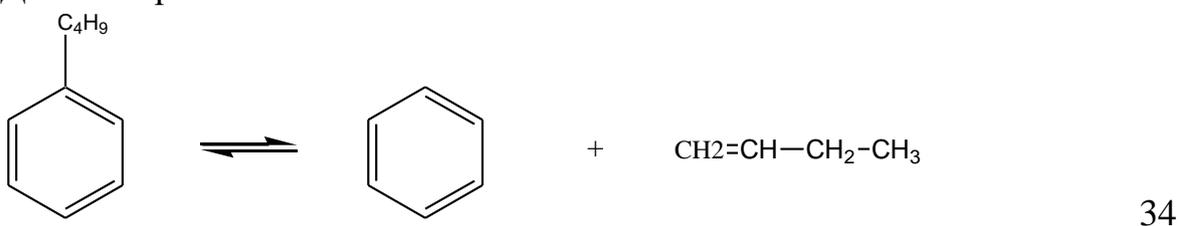
13



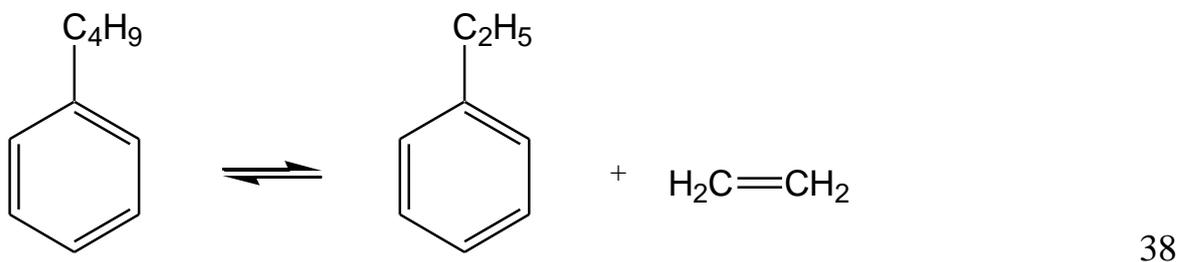
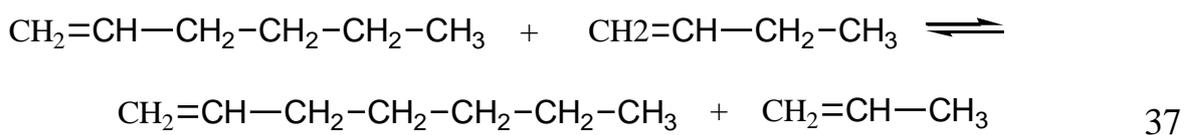
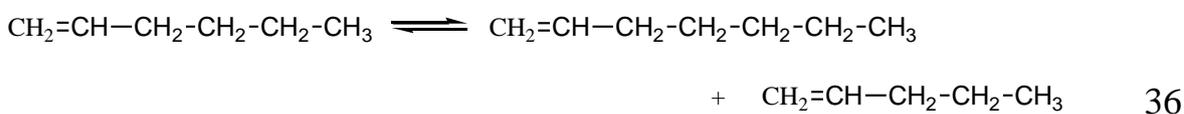




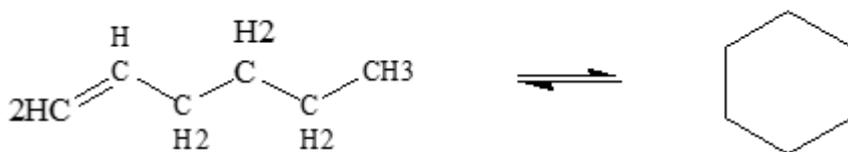
Деалкилирование:



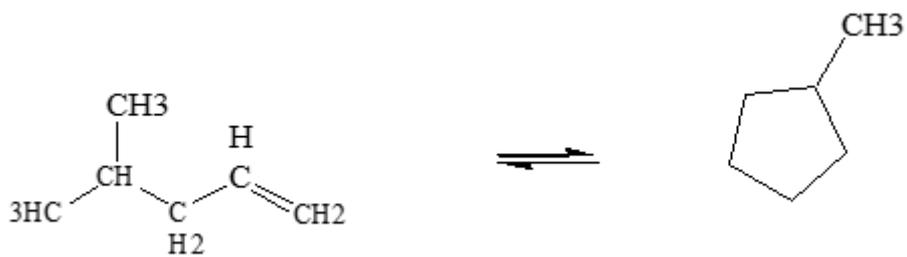
Каталитический крекинг:



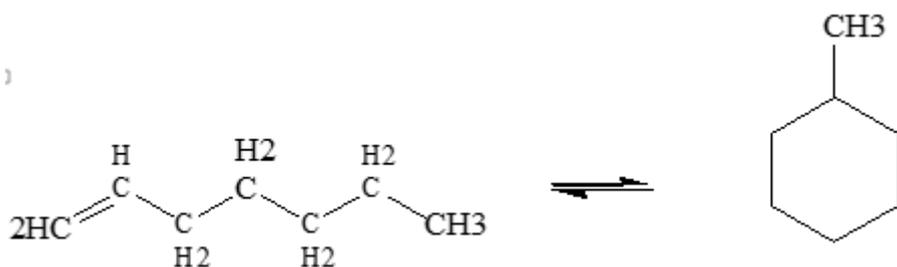
Циклизация алкенов



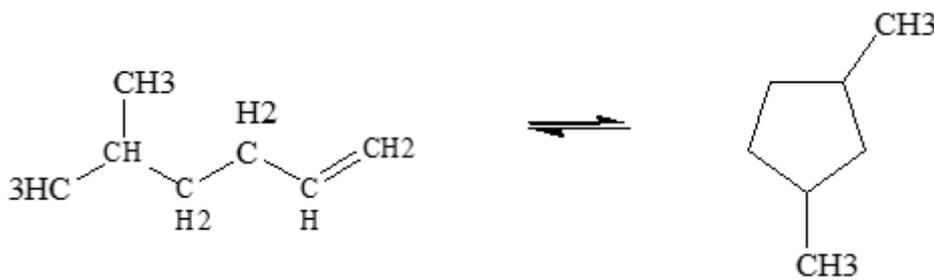
39



40

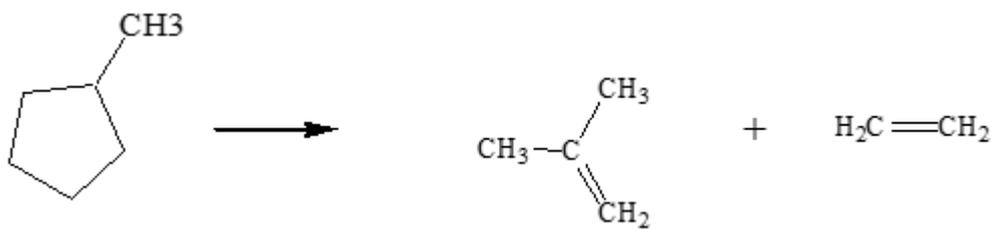


41

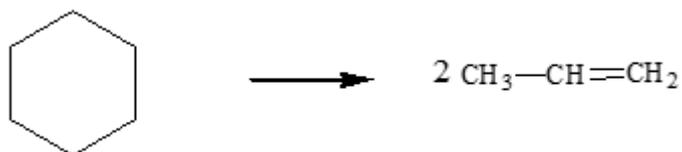


4.42

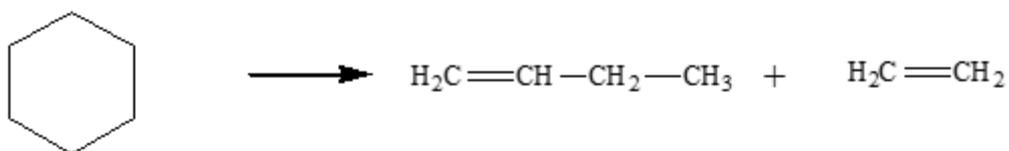
Крекинг циклопарафинов:



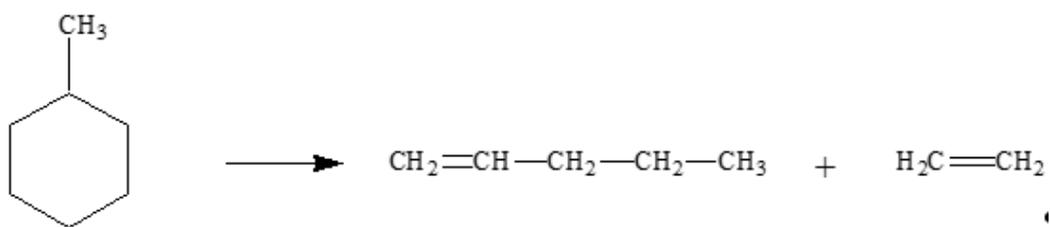
43



44

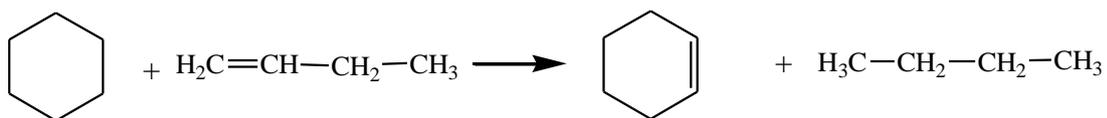


45

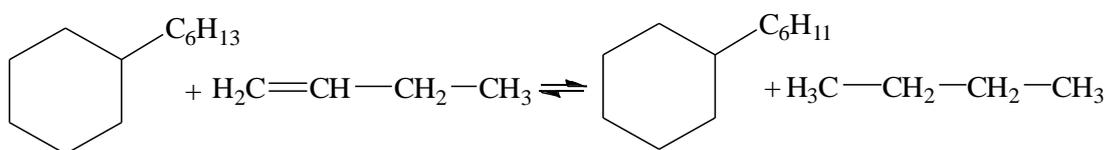


46

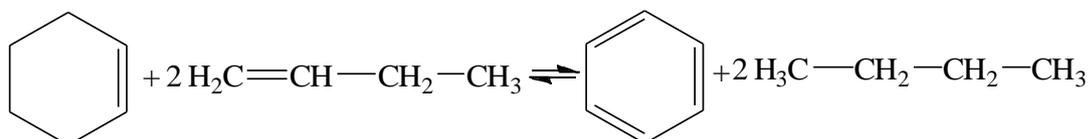
Сопряженное гидрирование:



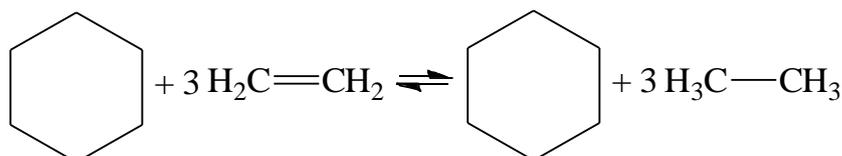
47



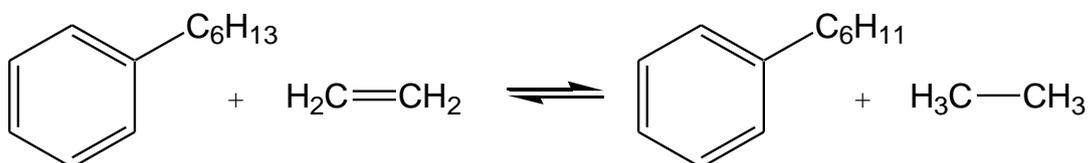
48



49

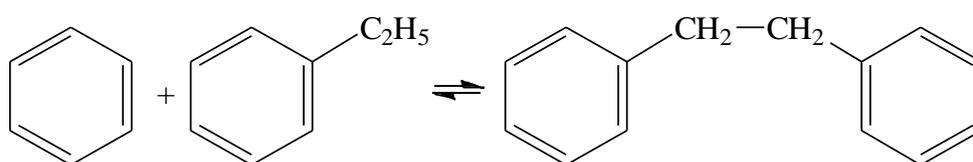


50

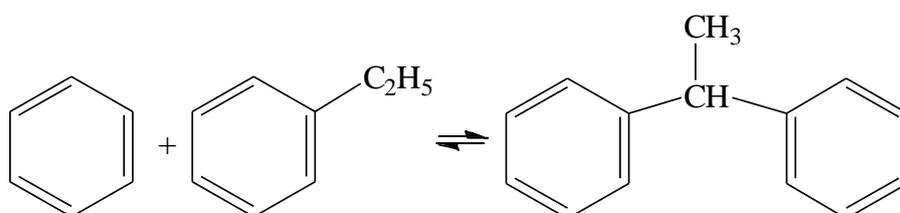


4.51

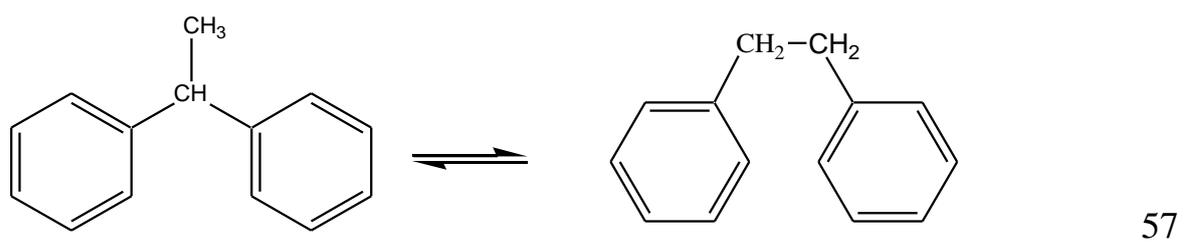
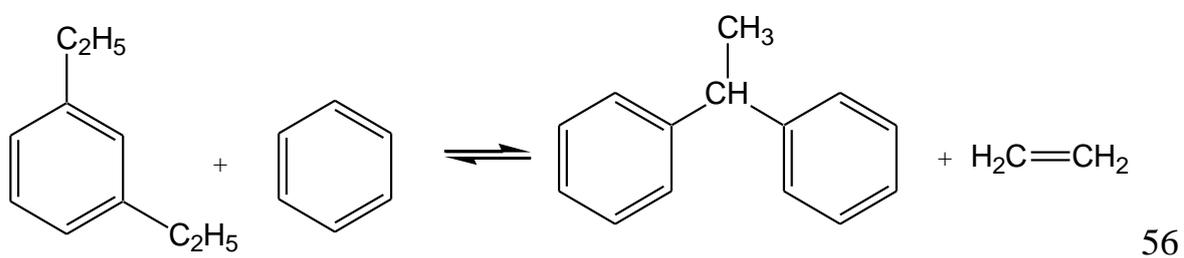
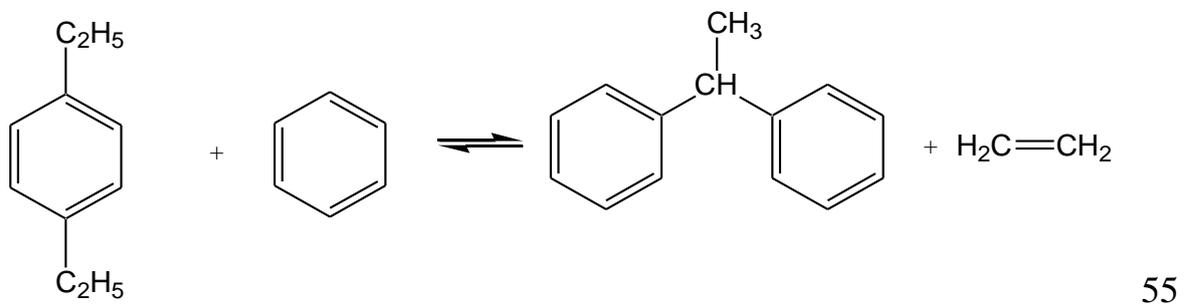
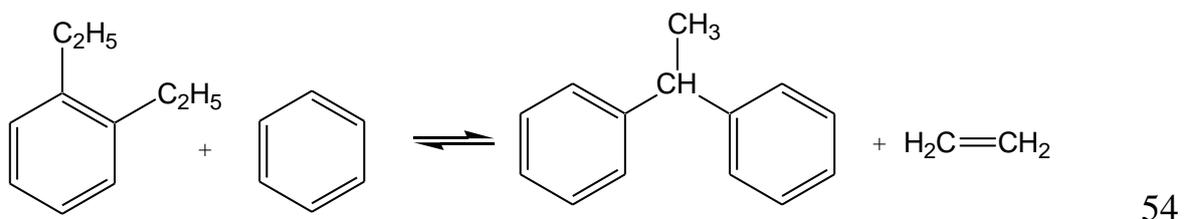
Образование ДФЭ:



52



53



Приложение 3

Результаты термодинамического анализа реакций в процессе трансалкилирования бензола этиленом (при T=200°C, P =3300 кПа)

Группа реакций	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Трансалкилирование/Диспропорционирование	1	-1,22	-1,19
	2	-12,52	-6,69
	3	0,52	0,35
	4	2,52	2,17
	5	13,82	7,67
	6	0,78	0,64
	7	-11,94	-6,30
	8	-0,64	-0,79
	9	-13,67	-7,83
	10	190,41	144,48
	11	11,97	6,30
	12	-11,94	-6,30
	13	179,11	138,98
	14	0,67	0,80
	15	0,64	0,79
	16	345,71	271,27
	17	-11,18	-5,10
	18	-11,24	-5,11
	19	379,61	287,78
	20	22,72	11,41
	21	22,65	11,40
	22	384,81	292,39
	23	27,92	16,02
	24	29,86	16,01
	25	371,78	285,35
	26	14,89	8,98
	27	14,82	8,97
	28	368,31	282,28
	29	11,42	5,91
	30	11,36	5,90
	31	381,35	289,31
	32	24,45	12,95
	33	24,39	12,94
Деалкилирование	34	25,52	92,59
Каталитический крекинг	35	94,53	34,53
	36	2,70	5,21

Группа реакций	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
	37	-0,80	1,26
	38	80,90	127,96
Циклизация алкенов	39	28,15	-21,27
	40	-49,51	-66,87
	41	29,64	-26,73
	42	-55,20	-75,76
Крекинг циклопарафинов	43	51,95	139,37
	44	-23,72	91,56
	45	6,38	115,81
	46	6,30	119,01
Сопряженное гидрирование	47	-57,83	-51,95
	48	-0,91	-1,73
	49	-134,57	-126,31
	50	-249,28	-233,93
	51	-19,87	-20,29
Образование ДФЭ	52	-79,01	-99,04
	53	-72,70	-93,94
	54	65,98	91,91
	55	99,54	79,77
	56	101,27	81,31
	57	-6,32	-5,10

Приложение И

MODEL AK (TA_Sequences_New)

VARIABLE

```
#Молярные массы
Mr_B, Mr_EB, Mr_DEB, Mr_TEB, Mr_DFE, Mr_P, Mr_T, Mr_CG, Mr_MCG, Mr_BB as Molar_mass

# Массовые расходы: общий, бензола и этилена соответственно
F, F_PEB, F_B, F_EB as Mass_Flowrate

#Теплофизика

#Теплоемкость
CP, CP_B, CP_EB, CP_DEB, CP_TEB, CP_DFE, CP_P, CP_T, CP_CG, CP_MCG, CP_BB as
Specific_Heat_Capacity

#Плотность
den, den_B, den_EB, den_DEB, den_TEB, den_DFE, den_P, den_T, den_CG, den_MCG, den_BB
as Density

#Температура и тепловые эффекты
H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6, H_7, H_8a, H_8b, H_9, H_10, H_11, H_12, H_13 as
Enthalpy
HO_1, HO_2, HO_3, HO_4, HO_5, HO_6, HO_7, HO_8a, HO_8b, HO_9, HO_10, HO_11, HO_12,
HO_13 as Enthalpy
T as Temperature
# Температуры на слое катализатора 1-6

#Массовые доли
m, m_B, m_EB, m_DEB, m_TEB, m_DFE, m_P, m_T, m_CG, m_MCG, m_BB as Mass_Fraction

#Концентрации
C_B, C_EB, C_DEB, C_TEB, C_DFE, C_P, C_T, C_CG, C_MCG, C_BB as Concentration

#Скорости реакций
r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6, r_7, r_8a, r_8b, r_8v, r_8g, r_9, r_10, r_11, r_12,
r_13 as Rate

#Константы равновесия
k_1, k_r1, k_2, k_r2, k_3, k_r3, k_4, k_r4, k_5, k_r5, k_6, k_r6, k_7, k_8a, k_r8a,
k_8b, k_r8b, k_9, k_10, k_r10, k_11, k_r11, k_12, k_r12, k_13 as Rate_constant
E_1, E_r1, E_2, E_r2, E_3, E_r3, E_4, E_r4, E_5, E_r5, E_6, E_r6, E_7, E_8a, E_r8a,
E_8b, E_r8b, E_9, E_10, E_r10, E_11, E_r11, E_12, E_r12, E_13 as Activation_Energy
FF_1, FF_r1, FF_2, FF_r2, FF_3, FF_r3, FF_4, FF_r4, FF_5, FF_r5, FF_6, FF_r6, FF_7,
FF_8a, FF_r8a, FF_8b, FF_r8b, FF_9, FF_10, FF_r10, FF_11, FF_r11, FF_12, FF_r12, FF_13
AS Frequency_Factor

#Другое
#Площадь поперечного сечения реактора
S as Area
#Прочие константы
R, Sel as Other_Constant

#Временная константа
TV as Time_integration

SELECTOR
Inlet_Flow as (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13) default A1
```

EQUATION

```

x=x_B+x_EB+x_DEB+x_TEB+x_DFE+x_P+x_T+x_CG+x_MCG+x_BB;
#Изменяемые теплоемкости и плотности:
#Бензол
CP_B=(5.6501*(10^(-6)))*(T^3)-0.0037018067*(T^2)+0.8138999*T-57.60667;
den_B=-0.0189*(T^2)+6.5423*T+102.84;
#Этилбензол
CP_EB=0.0038*T+1.5958;
den_EB=-1.2478*T+950.67;
#ДФЕ
CP_DEB=0.0031*T+1.81;
den_DEB=-1.0742*T+917.08;
#ТЭБ
CP_TEB=0.0028*T+1.958;
den_TEB=-0.9971*T+947.85;
#ДФЕ
CP_DFE=0.0031*T+1.81;
den_DFE=-0.83511*T+987.98;
#Т
CP_T=0.0032*T+2.0579;
den_T=-0.7656*T+877.11;
#CG
CP_CG=(6.1891*(10^(-6)))*(T^3)-0.0040600464*(T^2)+0.8946459016*T-63.3234668419;
den_CG=(-9.95022*(10^(-4)))*(T^3)+0.6579266322*(T^2)-146.3119812541*T+11498.7917906;
#MCG
CP_MCG=0.0000460165*(T^2)+0.0141295330*T-3.7278722527;
den_MCG=-1.4942*T+901.41;
#BB
CP_BB=0.0031*T+1.81;
den_BB=-1.0179*T+915.95;

#Правила смешения
CP=CP_B*x_B+CP_EB*x_EB+CP_DEB*x_DEB+CP_TEB*x_TEB+CP_DFE*x_DFE+CP_P*x_P+CP_T*x_T+CP_CG*x_C
G+CP_MCG*x_MCG+CP_BB*x_BB;
den= ((x_B/den_B)+(x_EB/den_EB)+(x_DEB/den_DEB)+(x_TEB/den_TEB)+(x_DFE/den_DFE)+
(x_P/den_P)+(x_T/den_T)+(x_CG/den_CG)+(x_MCG/den_MCG)+(x_BB/den_BB))^(-1);

#Тепловой эффект реакции
H_1=H0_1+(CP_EB-CP_B)*(T-25);
H_2=H0_2+(CP_DEB-CP_EB)*(T-25);
H_3=H0_3+(CP_TEB-CP_DEB)*(T-25);
H_4=H0_4+(2*CP_EB-CP_DEB-CP_B)*(T-25);
H_5=H0_5+(CP_DFE+0.038*CP_P-CP_EB-CP_B)*(T-25);
H_6=H0_6+(CP_T-CP_TEB)*(T-25);
H_7=H0_7+(0.705*CP_T-CP_DEB)*(T-25);
H_8a=H0_8a+(0.689*CP_T-CP_P*CP_B)*(T-25);
H_8b=H0_8b+(0.837*CP_T-CP_P*CP_EB)*(T-25);
H_9=H0_9+(1.585*CP_P-CP_CG)*(T-25);
H_10=H0_10+(1.849*CP_P-CP_MCG)*(T-25);
H_11=H0_11+(1.056*CP_P+CP_B-CP_BB)*(T-25);
H_12=H0_12+(CP_EB-CP_BB)*(T-25);
H_13=H0_13+(1.056*CP_P)*(T-25);

#Концентрации:
C_B=den*x_B/Mr_B;
C_EB=den*x_EB/Mr_EB;

```

```

C_DEB=den*x_DEB/Mr_DEB;
C_TEB=den*x_TEB/Mr_TEB;
C_DFE=den*x_DFE/Mr_DFE;
C_P=den*x_P/Mr_P;
C_T=den*x_T/Mr_T;
C_CG=den*x_CG/Mr_CG;
C_MCG=den*x_MCG/Mr_MCG;
C_BB=den*x_BB/Mr_BB;

#Константы равновесия
k_1=FF_1*exp(-E_1/(R*(273+T)));
k_r1=FF_r1*exp(-E_r1/(R*(273+T)));

k_2=FF_2*exp(-E_2/(R*(273+T)));
k_r2=FF_r2*exp(-E_r2/(R*(273+T)));

k_3=FF_3*exp(-E_3/(R*(273+T)));
k_r3=FF_r3*exp(-E_r3/(R*(273+T)));

k_4=FF_4*exp(-E_4/(R*(273+T)));
k_r4=FF_r4*exp(-E_r4/(R*(273+T)));

k_5=FF_5*exp(-E_5/(R*(273+T)));
k_r5=FF_r5*exp(-E_r5/(R*(273+T)));

k_6=FF_6*exp(-E_6/(R*(273+T)));
k_r6=FF_r6*exp(-E_r6/(R*(273+T)));

k_7=FF_7*exp(-E_7/(R*(273+T)));

k_8a=FF_8a*exp(-E_8a/(R*(273+T)));
k_r8a=FF_r8a*exp(-E_r8a/(R*(273+T)));

k_8b=FF_8b*exp(-E_8b/(R*(273+T)));
k_r8b=FF_r8b*exp(-E_r8b/(R*(273+T)));

k_9=FF_9*exp(-E_9/(R*(273+T)));

k_10=FF_10*exp(-E_10/(R*(273+T)));
k_r10=FF_r10*exp(-E_r10/(R*(273+T)));

k_11=FF_11*exp(-E_11/(R*(273+T)));
k_r11=FF_r11*exp(-E_r11/(R*(273+T)));

k_12=FF_12*exp(-E_12/(R*(273+T)));
k_r12=FF_r12*exp(-E_r12/(R*(273+T)));

k_13=FF_13*exp(-E_13/(R*(273+T)));

#Индивидуальные скорости реакций
r_1=k_1*C_DEB*C_B-k_r1*(C_EB)^2;

r_2=k_2*(C_DEB)^2-k_r2*C_EB*C_TEB;

r_3=k_3*C_TEB*C_B-k_r3*C_EB*C_DEB;

r_4=k_4*C_EB-k_r4*C_B*C_P;

r_5=k_5*C_EB*C_B-k_r5*C_DFE*C_P;

r_6=k_6*C_DEB-k_r6*C_EB*C_P;

```

```

r_7=k_7^C_DEB;

r_8a=k_8a^C_P^C_B-k_r8a^C_T;
r_8b=k_8b^C_P^C_EB-k_r8b^C_T;
r_8v=k_8b^C_P^C_DEB-k_r8b^C_T;
r_8g=k_8b^C_P^C_TEB-k_r8b^C_T;

r_9=k_9^C_BB;

r_10=k_10^C_BB-k_r10^C_B^C_P;

r_11=k_11^C_MCG-k_r11^C_P;

r_12=k_12^C_CG-k_r12^C_P;

r_13=k_13*((C_DEB)^2);

#Общие скорости реакции:
F=F_B+ F_EB;

Sx_B=(-r_1-r_3-r_5-r_8a+r_10)*(Mr_B*S/F);

Sx_EB=(2*r_1+r_2+r_3-r_4-r_5+r_6-r_8b+r_9)*(Mr_EB*S/F);

Sx_DEB=(-r_1-2*r_2+r_3-r_6-r_7-r_8v-2*r_13)*(Mr_DEB*S/F);

Sx_TEB=(r_2-r_3-r_8g)*(Mr_TEB*S/F);

Sx_DFE=(r_5+r_13)*(Mr_DFE*S/F);

Sx_F=(0.538*r_4+0.038*r_5+0.538*r_6-r_8a-r_8b-r_8v-r_8g+0.538*r_9+1.056*r_10+1.
849*r_11+1.585*r_12+1.622*r_13)*(Mr_F*S/F);

Sx_T=(0.705*r_7+0.689*r_8a+0.837*r_8b+0.984*r_8v+1.132*r_8g)*(Mr_T*S/F);

Sx_CG=(-r_12)*(Mr_CG*S/F);

Sx_MCG=(-r_11)*(Mr_MCG*S/F);

Sx_BB=(-r_9-r_10)*(Mr_BB*S/F);

$T=-0.01*(r_1^H_1+r_2^H_2+r_3^H_3+r_4^H_4+r_5^H_5+r_6^H_6+r_7^H_7+r_8a^H_8a+
(r_8b+r_8v+r_8g)^H_8b+r_9^H_9+r_10^H_10+r_11^H_11+r_12^H_12)/(F*CP);

Sel=(x_B^F/Mr_B)/(x_DEB^F/Mr_DEB);
F_EB=F*x_EB;

#$T=(r_1^H_1+r_2^H_2+r_3^H_3+r_4^H_4+r_5^H_5+r_6^H_6+r_7^H_7+r_8a^H_8a+
(r_8b+r_8v+r_8g)^H_8b+r_9^H_9+r_10^H_10+r_11^H_11+r_12^H_12)/(F*CP);

#Константа времени:
$TU=1;

```

Приложение К

Показатели работы производства ЭБ (реакторы алкилирования и трансалкилирования) базовый случай.

Реактор Алкилирования												
Расход Б, кг/ч	Расход этилена, кг/ч							Температура, °С				
	Р-3	1 слой	2 слой	3 слой	4 слой	5 слой	6 слой	в Р-3	из Р-3	в 1 слой	из 1 слоя	во 2-й слой
53327	369	154	1457	1427	716	1432	731	194,6	210,4	209	213	210,2
Температура, °С								Давление, Мпа-изб				
из 2-слоя	в 3 слой	из 3 слоя	в 4 слой	из 4 слоя	в 5 слой	из 5 слоя	в 6 слой	из 6 слоя	в Р-3	из Р-3	в 1 слой	из 6 слоя
246,5	206,7	243,2	241,1	259,2	207,3	241,9	240,4	259,3	3,665	3,571	3,627	3,397
Состав бензола, % мас.						Состав продукта, % мас.						
Э	П	ЦГ	МЦГ	Б	ЭБ	Э	П	ЦГ	МЦГ	Б	ЭБ	ДЭБ
0,70	3,80	2,60	0,20	92,50	0,20	0,00	4,60	0,50	0,02	50,40	38,10	5,70
Состав продукта, % мас.												
ББ	ТЭБ	ДФЭ	Т									
0,01	0,40	0,00	0,00									
Реактор ТА												
Расход Б, кг/ч	Расход ПАБ, кг/ч	Температура, °С		Давление, Мпа-изб		Состав сырьевой смеси, % мас.						
		в Р-2	из Р-2	в Р-2	из Р-2	П	ЦГ	МЦГ	Б	ЭБ	ДЭБ	ББ
8496	4311	196	196	3,323	3,24	2,50	1,70	0,20	61,80	0,00	30,10	0,60
Состав сырьевой смеси, % мас.				Состав продукта, % мас.								
ТЭБ	ДФЭ	Т	П	ЦГ	МЦГ	Б	ЭБ	ДЭБ	ББ	ТЭБ	ДФЭ	Т
2,50	0,00	0,02	4,00	0,50	0,01	51,40	28,70	12,50	0,50	1,70	0,10	0,50

Приложение Л

Расчет теплообменника Т-10

Aspen Exchanger Design and Rating Shell & Tube V9

File:

Printed: 11.03.2017 at 21:02:29

Overall Summary

1	Size	333,46	X	2800	mm	Type	BEU	Hor	Connected in	1 parallel	1 series	
2	Surf/Unit (gross/eff/finned)	18,1	/	17,8	/				m ² Shells/unit	1		
3	Surf/Shell (gross/eff/finned)	18,1	/	17,8	/				m ²			
4	Simulation PERFORMANCE OF ONE UNIT											
5	Shell Side				Tube Side				Heat Transfer Parameters			
6	Process Data		In	Out	In	Out			Total heat load	kW	634,3	
7	Total flow	kg/h	59620		12807				Eff. MTD/ 1 pass MTD	°C	60,19	/ 62,38
8	Vapor	kg/h	2937	0	0	0			Actual/Reqd area ratio - fouled/clean	1	/	1
9	Liquid	kg/h	56683	59620	12807	12807						
10	Noncondensable	kg/h	0		0				Coef./Resist.	W/(m ² ·K)	m ² ·KW	%
11	Cond./Evap.	kg/h	2937		0				Overall fouled	593	0,00169	
12	Temperature	°C	259,3	248,66	147,69	223,92			Overall clean	593	0,00169	
13	Dew / Bubble point	°C	289,07	255,04	300,93	264,39			Tube side film	614,2	0,00123	72,84
14	Quality		0,05	0	0	0			Tube side fouling		0	0
15	Pressure (abs)	kPa	3397	3362,983	3323	3318,09			Tube wall	20286,8	5E-05	2,92
16	DeltaP allow/cal	kPa	43,97	34,017	50	4,91			Outside fouling		0	0
17	Velocity	m/s	1,07	0,84	0,5	0,59			Outside film	2446,6	0,00041	24,24
18	Liquid Properties				Shell Side Pressure Drop				kPa %			
19	Density	kg/m ³	533,22	552,03	724,44	616,35			Inlet nozzle	0,349	1,02	
20	Viscosity	cp	0,0691	0,0764	0,207	0,1184			InletspaceXflow	2,778	8,12	
21	Specific heat	kJ/(kg·K)	2,853	2,756	2,199	2,503			Baffle Xflow	19,575	57,25	
22	Therm. cond.	W/(m·K)	0,0529	0,0564	0,0925	0,0696			Baffle window	9,018	26,37	
23	Surface tension	dynes/cm	3,2						Outlet space Xflow	1,843	5,39	
24	Molecular weight		87,83	87,34	89,99	89,99			Outlet nozzle	0,628	1,84	
25	Vapor Properties				Intermediate nozzles							
26	Density	kg/m ³	91,94						Tube Side Pressure Drop	kPa	%	
27	Viscosity	cp	0,0155						Inlet nozzle	2,558	52,43	
28	Specific heat	kJ/(kg·K)	3,044						Entering tubes	0,065	1,33	
29	Therm. cond.	W/(m·K)	0,0379						Inside tubes	0,793	16,26	
30	Molecular weight		78,76						Exiting tubes	0,101	2,07	
31	Two-Phase Properties				Outlet nozzle				1,362 27,91			
32	Latent heat	kJ/kg	170,3	176,4					Intermediate nozzles			
33	Heat Transfer Parameters				Velocity / Rho*V2				m/s kg/(m·s ²)			
34	Reynolds No. vapor		29251,37						Shell nozzle inlet	1,19	611	
35	Reynolds No. liquid		126951,8	120708,8	27725,31	48489,22			Shell bundle Xflow	1,07	0,84	
36	Prandtl No. vapor		1,25						Shell baffle window	2,23	1,74	
37	Prandtl No. liquid		3,73	3,73	4,92	4,25			Shell nozzle outlet	1,61	1430	
38	Heat Load		kW		kW				Shell nozzle interm			
39	Vapor only		0		0					m/s	kg/(m·s ²)	
40	2-Phase vapor		-5,8		0				Tube nozzle inlet	2,58	4814	
41	Latent heat		-141		0				Tubes	0,5	0,59	
42	2-Phase liquid		-223,2		0				Tube nozzle outlet	3,03	5657	
43	Liquid only		-264,3		634,3				Tube nozzle interm			
44	Tubes				Baffles				Nozzles: (No./OD)			
45	Type			Plain	Type	Single segmental			Shell Side		Tube Side	
46	ID/OD	mm	15,78 /	20	Number	12	Inlet	mm	1 /	219,08	1 /	60,32
47	Length act/eff	m	2,8 /	2,7425	Cut(%d)	30,52	Outlet	1 /	168,28	1 /	60,32	
48	Tube passes		2		Cut orientation	V	Intermediate	/	/	/	/	
49	Tube No.		100		Spacing: o/c	mm	206	Impingement protection	None			
50	Tube pattern		30		Spacing at inlet	mm	127					
51	Tube pitch	mm	25		Spacing at outlet	mm	349,48					
52	Insert			None								
53	Vibration problem (HTFS / TEMA)	Yes	/				RhoV2 violation			No		