На правах рукописи

Чудинова Алена Анатольевна

ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ РЕАКТОРА И БЛОКА РЕКТИФИКАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА И УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

05.17.08 — Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск — 2016

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: Ивашкина Елена Николаевна
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: Бальчугов Алексей Валерьевич
доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ангарский государственный технический университет» (г. Ангарск), проректор по научной работе

Романовский Ростислав Владимирович
кандидат технических наук, Новосибирский Технологический Центр Шлюмберже (г. Новосибирск), инженер-химик

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск)

Защита диссертации состоится «28» июня 2016 г. в часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте http://portal.tpu.ru/council/915/worklist.

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета Д 212.269.08
профессор, д.ф.-м.н. Ильин А.П.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Процесс получения кумола или изопропилбензола (ИПБ) является одним из самых крупнотоннажных производств мира. Прирост спроса на ИПБ увеличился с 2011 по 2014 г. на 12 %. При этом к качеству ИПБ, используемого для производства таких важных продуктов нефтехимии, как фенол, ацетон, α-метилстирол и α-метилстирольные каучуки, предъявляются высокие требования. Поэтому перед производителями ИПБ остро стоит проблема не только увеличения производительности промышленных установок алкилирования бензола пропиленом, но и повышения качества товарного продукта, соответствующего требованиям, предъявляемым к ИПБ высшего сорта.

К настоящему времени накоплен значительный опыт по совершенствованию процессов алкилирования бензола низшими олефинами. Большое число исследований в данном направлении связано с разработкой новых каталитических систем на основе цеолитов, модернизацией реакторного узла процесса алкилирования и применением совмещенных реакционно-ректификационных технологий, а также оптимизацией режимов работы каталитического реактора и аппаратов блока разделения продуктов алкилирования. На территории Российской Федерации, как правило, используются жидкие каталитические системы, которые теряют свою активность вследствие их загрязнения высокомолекулярными продуктами алкилирования и вызывают быстрый износ оборудования вследствие коррозии и образование значительного количества экологически опасных, трудно утилизируемых стоков. Но перевод существующих промышленных установок на современные твердые катализаторы и проведение коренной реконструкции требуют значительных капитальных вложений и характеризуется длительным простоем производства.

Проблема оптимизации работы действующих химико-технологических систем успешно решается с применением метода математического моделирования. До настоящего времени не было предложено научно-обоснованного подхода к детализации схемы превращений углеводородов в многокомпонентных и многомаршрутных процессах алкилирования бензола низшими олефинами, использующие токсичный и коррозионно-активный катализатор. Таким образом, работа в области моделирования процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом является актуальной.

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: аппаратурное оформление технологической схемы жидкофазного алкилирования бензола пропиленом.

Предмет исследования: процессы жидкофазного алкилирования бензола пропиленом, протекающие в промышленном реакторе.

Степень разработанности темы

Исследования процесса алкилирования ведутся научными коллективами Национального исследовательского Томского политехнического университета (Э.Д. Иванчина, И.О. Долганова, В.А. Фетисова); Университета Цинхуа, Университета нефти, КНР (M. Han, Y. Li, S. Lin); Политехнического Университета Бухареста, Румыния (I. Iliuta,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 на твердых катализаторах. Несмотря на широкое распространение процесса жидкофазного алкилирования бензола олефинами остаются недостаточно изученными термодинамические и кинетические закономерности реакций, протекающих в промышленном реакторе. Исследование данных закономерностей позволяет осуществить моделирование данного процесса с целью увеличения выхода товарного продукта и повышения его качества. Разработанные к настоящему времени математические модели, в основном, описывают лишь кинетику превращений углеводородов в 3–4 реакциях без описания гидродинамики реактора алкилирования и учета побочных реакций образования бутилбензолов, этилбензола, н-пропилбензола, к содержанию которых предъявляются особые требования, т.к. именно эти компоненты определяют качество товарного ИПБ.

Цель работы заключается в увеличении выхода и повышении качества изопропилбензола путем оптимизации режимов работы реактора и блока ректификационного разделения продуктов процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом с применением математической модели.

Для достижения поставленной цели решены следующие ***задачи***:

1. Исследование промышленного процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом и установление закономерностей изменения показателей выхода и качества от состава сырья (мольного соотношения бензол : пропилен) и технологических условий (температуры и объемной скорости подачи сырья).
2. Проведение термодинамического анализа реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом. Расчет термодинамических параметров переходного состояния веществ, участвующих в реакциях образования изопропилбензола.
3. Составление схемы превращений процесса алкилирования бензола пропиленом и ее формализация.
4. Разработка, программная реализация и проверка на адекватность математической модели процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом, включающей кинетическую и гидродинамическую составляющие.
5. Оптимизация технологических режимов работы реактора алкилирования, обеспечивающих получение изопропилбензола, соответствующего требованиям высшего сорта по качеству.

6. Разработка оптимальной схемы направления технологических потоков блока ректификации продуктов процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом, обеспечивающей увеличение производительности промышленной установки получения изопропилбензола.

Научная новизна

1. Установлено, что максимально возможная концентрация изопропилбензола в промышленном процессе жидкофазного алкилирования бензола пропиленом зависит не только от четкости ректификационного разделения, но и от состава сырья и технологических условий в реакторе, что требует высокого уровня детализации схемы превращений углеводородов при моделировании.
2. Установлено, что уровень детализации схемы превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола пропиленом, включающей 19 реакций, наряду с реакциями образования изопропилбензола и полиалкилбензолов, реакции трансалкилирования, димеризации, образования побочных алкилароматических соединений, обеспечивает универсальность и адекватность кинетического описания промышленного реактора в широком интервале изменения технологических условий (температуры от 112 до 140 °С, объемной скорости подачи сырья 2,5 до 4 $ч^{-1}$) и состава сырья (мольного соотношения бензол : пропилен от 2,5 : 1,0 до 7,0 : 1,0).
3. Установлено, что максимально допустимое значение концентрации н-пропилбензола в продуктовой смеси процесса алкилирования (0,05 % мас.) не достигается на стадии разделения продуктов за счет близких температур кипения изо - и н-пропилбензола, но обеспечивается поддержанием в реакторе температуры на уровне 114–115 °С, объемной скорости подачи сырья 4 $ч^{-1}$ и мольном соотношении бензол : пропилен равном 2,5:1,0.

Теоретическая значимость работы заключается получении новых научных знаний о термодинамических и кинетических закономерностях протекания процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, обосновании уровня детализации схемы химических превращений и расширении теоретические представлений о жидкофазных каталитических технологиях алкилирования.

Практическая значимость работы

1. Предложена схема направления технологических потоков и оптимальные режимы реактора и блока ректификации процесса получения изопропилбензола, обеспечивающая увеличение производительности установки по изопропилбензолу до 11 т/ч с концентрацией до 99,94 % мас.
2. Разработана моделирующая система процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, дополненная функцией оптимизации (свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014661320, 2016612694), обеспечивающей строгое соблюдение значений концентраций побочных компонентов в реакционной массе алкилирования.

Разработанная моделирующая система апробирована на ПАО «Омский каучук» (г. Омск). Акт о внедрении технологической системы моделирования процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом

катализаторе на установку производства изопропилбензола ПАО «Омский каучук» прилагается.

Методология работы

Исследования базировались на стратегии системного анализа. В ходе исследований химико-технологическая система производства изопропилбензола декомпозирована на иерархические ступени. Определены связи между ступенями: молекулярный уровень (механизм каталитических реакций), физико-химические процессы в аппаратах, взаимосвязь процессов и аппаратов химико-технологической системы.

Методы диссертационного исследования

В качестве основного метода в работе применялся метод математического моделирования, а также методы квантовой химии для расчета термодинамических характеристик переходных состояний веществ (теория функционала плотности). В работе использованы методы математической статистики для оценки погрешности расчетов на модели.

Положения, выносимые на защиту

1. Положение об уровне детализации схемы превращений углеводородов, включающей 19 реакций, наряду с реакциями образования изопропилбензола и полиалкилбензолов, реакции трансалкилирования, димеризации, образования побочных алкилароматических соединений, обеспечивающем достижение максимально возможной концентрации изопропилбензола в промышленном процессе алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе путем оптимизации работы реактора.
2. Положение о кинетической модели и кинетических параметрах реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, значения которых подтверждают наибольший вклад вторичных реакций трансалкилирования ди- и триизопропилбензолов в суммарный выход изопропилбензола.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, полученных в рамках диссертационной работы, подтверждена апробацией модели с использованием большого массива экспериментальных данных с промышленной установки получения изопропилбензола на ПАО «Омский каучук» в широких интервалах изменения технологических параметров и составов сырьевых и продуктовых потоков; проверкой модели на адекватность, показывающей, что абсолютная погрешность расчетов сопоставима с погрешностью экспериментального определения содержания углеводородов и не превышает 7 %; 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 процесса получения изопропилбензола на хлоралюминиевом катализаторе; построении формализованной схемы химических превращений; создании математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе и на ее основе моделирующей

системы для оптимизации промышленного процесса; разработке компьютерной модели технологической схемы установки получения изопропилбензола на хлоралюминиевом катализаторе в среде HYSYS; проведении прогнозных и оптимизационных расчетов. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Чудиновой А.А., или при ее непосредственном участии.

Апробация работы

Результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференция и симпозиумах всероссийского и международного уровней: XX юбилейная международная научная конференция студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2014 г.); IV всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии (г. Омск, 2014 г.); IV международная научно-техническая конференция аспирантов, студентов, творческой молодежи профильных предприятий и организаций «Техника и технология современного нефтехимического и нефтегазового производства» 29-30 апреля, (г. Омск, 2014 г.); XV всероссийская научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2014 г.); IX международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев-2015» (г. Санкт-Петербург, 2015 г.); XXV Менделеевская конференция молодых ученых (г. Томск, 2015 г.); XVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященная 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 2015 г.); VI научно-техническая конференция молодых специалистов «От проектного инжиниринга к строительному» (г. Омск, 2015 г.); VIII международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2015» (г. Уфа, 2015 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 5 статей в журналах из списка ВАК, 3 из которых индексируемые базами Scopus и Web of Science; 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 141 странице машинописного текста, содержит 32 рисунка, 20 таблиц, 2 приложения, библиография включает 127 наименований.

Содержание работы

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

В первой главе содержится аналитический обзор современного состояния процессов алкилирования бензола олефинами; приведен анализ литературных данных с описанием современных технологий и катализаторов промышленных процессов алкилирования бензола олефинами; обзор публикаций, касающихся опыта математического описания процессов алкилирования бензола олефинами на разных каталитических системах. На основе проведенного анализа литера-

турных данных сформулирована цель и задачи работы.

Вторая глава посвящена характеристике объекта, описанию методов и методологии исследования, описанию технологической установки алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе и влияния основных технологических параметров на эффективность процесса.

Технологическая схема установки получения ИПБ на ПАО «Омский каучук» состоит из 6 технологических блоков: приготовление катализаторного комплекса; реакторный; разложения и отмывки катализаторного комплекса; улавливания бензола из газов абсорбции и их нейтрализация; азеотропной осушки бензола; ректификационного разделения продуктов.

Технологический режим проведения процесса характеризуется: температурой верха и низа реактора от 100 до 130 °С, давлением в реакторе от 0,11 до 0,19 Мпа; расходами сырьевых компонентов и катализатора (мольное соотношение бензол : пропилен 2,5:1 ÷ 4:1; объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 1–5 $ч^{-1}$).

В реактор алкилирования подаются две фракции: пропан-пропиленовая (ППФ), имеющая следующий состав, % мас.: пропан 2,03 – 11,00, пропилен 89,00 - 97,97; осушенная бензолсодержащая фракция (ОБФ), составом % мас.: бензол 60,29 – 87,41, ИПБ 1,11 – 9,43, гексен 1,67 – 3,98, толуол 0,02 – 2,13, этилбензол (ЭБ) 0,1 – 1,56, ксилол 0,01 – 1,13, н-пропилбензол (НПБ) 0,01 – 0,13, 3-бутилбензол (3-ББ) 0,05 – 0,65, 2-бутилбензол (2-ББ) 0,13 – 1,06, цимол 0,08 – 1,36, н-бутилбензол (НББ) 0,08 – 0,47, полиалкилбензолы (ПАБ) 6,54 – 24,19. Реакционная масса реактора алкилирования (РМА) имеет следующий состав, % мас.: гексан 0,84 – 3,15, бензол 40,94 – 57,81, ИПБ 26,27 – 39, толуол 0,38 – 3,8, ЭБ 0,08 – 1,32, ксилол 0,01 – 1,13, НПБ 0,05 – 0,15, 3-ББ 0,05 – 0,44, 2-ББ 0,1 - 0,65, цимол 0,15 – 0,75, н-бутилбензол 0,08 – 0,32, ПАБ 6,84 – 18,07, ксилол 0,01 – 0,05, остаток 2,0.

На основе экспериментальных данных, полученных из данных мониторинга реакторного блока цеха получения изопропилбензола в присутствии хлорида алюминия на ПАО «Омский каучук», были выявлены закономерности изменения основных параметров технологического режима и исследовано их влияние на выход основных компонентов.

Для описания сложного нефтехимического процесса алкилирования бензола пропиленом выбрана стратегия системного анализа, как современный метод изучения сложных химико-технологических систем.

Метод математического моделирования широко применяется для исследования процессов нефтепереработки и нефтехимии, так как позволяет описывать, прогнозировать и оптимизировать сложные многокомпонентные и многофакторные процессы. Сложность моделирования процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе определяется многокомпонентностью системы и многомаршрутностью протекания химических реакций.

В третьей главе описывается поэтапное построение математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе.

На первом этапе составлен список возможных реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлоралюминиевого катализатора на основе литературных данных, а также данных о компонентном составе входного и выходного потоков алкилатора, полученных по результатам мониторинга реакторного блока цеха получения изопропилбензола на ПАО «Омский каучук».

Для оценки термодинамической возможности протекания реакций использовались методы квантовой химии, которые базируются на расчетах электронной структуры молекул и позволяют предсказать многие их свойства в основном и возбужденном состоянии: энергию и структуру молекул, переходное состояние, термохимические свойства, энергетические характеристики реакций и т. д.

Выполнены расчеты частот колебаний молекул, а также энтальпии, энергии Гиббса и энтропии основных реакций процесса алкилирования бензола пропиленом при условиях проведения его в промышленности. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1.Рассчитанные термодинамические характеристики основных реакций процесса алкилирования бензола пропиленом (Т=122 °С и Р=0,16 МПа)

№	Реакция	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль·К)	ΔG, кДж/моль
1	$C_6H_6 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$	-71,00	-167,17	-4,97
2	$C_6H_5CH(CH_3)_2 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2$	-70,39	-166,27	-4,71
3	$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_6 \leftrightarrow 2\ C_6H_5CH(CH_3)_2$	-0,62	-0,89	-0,26
4	$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3$	-8,21	-305,27	112,37
5	$C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_5CH(CH_3)_2$	-62,79	138,10	-117,34
6	$C_6H_6 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_5C_3H_7$	-73,12	-162,59	-8,90
7	$C_6H_5CH_3 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_4CH_3CH(CH_3)_2$	-70,35	-163,61	-5,73
8	$2\ C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_{12}$	-77,33	-166,38	-11,61
9	$2\ C_2H_4 \leftrightarrow CH_2{=}CH\text{-}C_2H_5$	-93,54	-136,91	-39,46
10	$C_6H_6 + CH_2{=}CH\text{-}C_2H_5 \leftrightarrow C_6H_5CHCH_3C_2H_5$	-67,98	-167,10	-1,98
11	$C_6H_6 + CH_2{=}C(CH_3)_2 \leftrightarrow C_6H_5C(CH_3)_3$	-48,13	-173,30	20,33
12	$C_6H_6 + CH_2{=}CH\text{-}C_2H_5 \leftrightarrow C_6H_5C_4H_9$	-74,28	-155,80	-12,74
13	$C_6H_6 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_5C_2H_5$	-87,76	-148,48	-29,11
14	$C_6H_5C_2H_5 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$	-87,10	-147,93	-28,66
15	$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3$	-75,16	-153,25	-14,63
16	$C_6H_6 + C_6H_3(C_2H_5)_3 \leftrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5C_2H_5$	-12,59	4,77	-14,48
17	$2\ C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5CH_3 + C_6H_4(CH_3)_2$	-93,63	203,51	-174,02
18	$2\ C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow 2\ C_6H_5CH_3$	-99,68	185,17	-172,82
19	$C_6H_6 + C_6H_4(C_2H_5)_2 \leftrightarrow 2\ C_6H_5C_2H_5$	-0,66	-0,55	-0,44

Результаты расчетов показали, что все реакции обратимые ($|\Delta G| < 100$ кДж/моль), кроме реакций образования триизопропилбензола (ΔG = 112,37 кДж/моль), переалкилирования триизопропилбензола в изопропилбензол и диизопропилбензол (ΔG= - 117,34 кДж/моль), получения толуола и ксилола (ΔG = - 174,02 кДж/моль), а также алкилирования бензола этиленом с образованием двух молекул толуола (ΔG= - 172,82 кДж/моль).

Исходя из термодинамической вероятности реакций, протекающих в процессе алкилирования, составлена формализованная схема превращений веществ, в которой углеводороды объединены в группы (Рисунок 1). В кине-

тической модели учтены все приведенные реакции, а для упрощения математического описания сложного многокомпонентного процесса такие компоненты как диизопропилбензол, триизопропилбензол, диэтилбензол, триэтилбензол объединены в одну группу с высокими значениями молекулярной массы ПАБ. Объединение в одну группу бутилбензолов (ББ) обосновано общностью химического строения (принцип изомерии), а также незначительным содержанием отдельных компонентов группы в выходном потоке реактора.

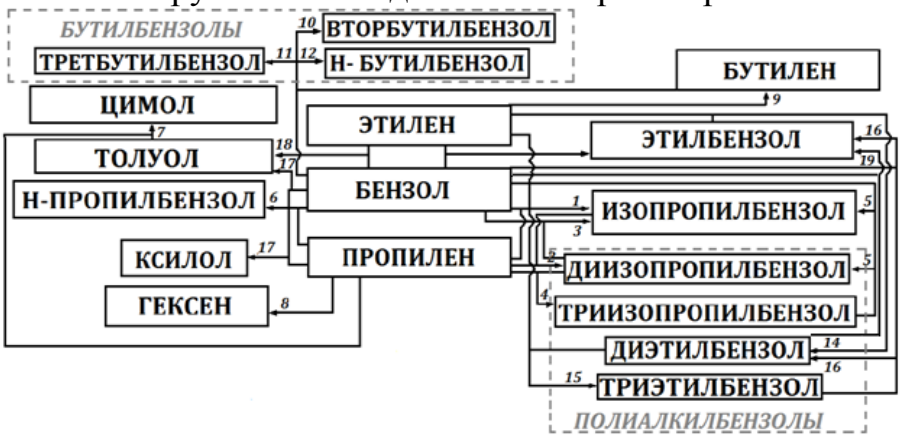

Рисунок 1. Формализованная схема превращений веществ

Согласно закону действующих масс, выражения для скоростей, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом запишутся в следующем виде: 1) для реакции алкилирования: $w_1 = k_1 \cdot C_{\text{бензол}} \cdot \text{C}_{\text{пропилен}}$; $w_3 = k_3 \cdot C_{\text{бензол}} \cdot \text{C}_{\text{ДИИПБ}}$; 2) для реакции трансалкилирования: $w_5 = k_5 \cdot C_{\text{бензол}} \cdot \text{C}_{\text{ТРИИПБ}}$; $w_{16} = k_{16} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot \text{C}_{\text{ТРИЭБ}}$. Аналогично были составлены выражения для скоростей протекания для побочных реакций процесса алкилирования.

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, константы скоростей реакций k_j являются эффективными, то есть представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий. Определение кинетических параметров осуществлялось решением обратной кинетической задачи. При начальных условиях: $\tau=0$, $C_i=C_{0i}$, где i – соответствующий углеводород. C_i – концентрация i-го вещества, моль/м^3 кинетическая модель имеет вид (1).

$$
\begin{cases}
\frac{dC_{бензол}}{d\tau} = -W_1 + W_{-1} - W_3 + W_{-3} - W_5 + W_{-5} - W_6 + W_{-6} - W_{10} + W_{-10} - W_{11} + W_{-11} - W_{12} + W_{-12} - \\
- W_{13} + W_{-13} - W_{16} + W_{-16} - 2W_{17} + 2W_{-17} - 2W_{18} + 2W_{-18} - W_{19} + W_{-19}; \\
\frac{dC_{пропилен}}{d\tau} = -W_1 + W_{-1} - W_2 + W_{-2} - W_4 + W_{-4} - W_6 + W_{-6} - W_7 + W_{-7} - 2W_8 + 2W_{-8} - W_{17} + W_{-17}; \\
\frac{dC_{ИПБ}}{d\tau} = W_1 - W_{-1} - W_2 + W_{-2} + 2W_3 - 2W_{-3} + W_5 - W_{-5}; \\
\frac{dC_{н-пропилбензол}}{d\tau} = W_6 - W_{-6}; \\
\frac{dC_{толуол}}{d\tau} = -W_7 + W_{-7} + W_{17} - W_{-17} + 2W_{18} - 2W_{-18}; \\
\frac{dC_{цимол}}{d\tau} = W_7 - W_{-7}; \\
\frac{dC_{гексен}}{d\tau} = W_8 - W_{-8}; \\
\frac{dC_{этилен}}{d\tau} = -2W_9 + 2W_{-9} - W_{13} + W_{-13} - W_{14} + W_{-14} - W_{15} + W_{-15} - W_{18} + W_{-18}; \\
\frac{dC_{бутилен}}{d\tau} = W_9 - W_{-9} - W_{10} + W_{-10} - W_{11} + W_{-11} - W_{12} + W_{-12}; \\
\frac{dC_{этилбензол}}{d\tau} = W_{13} - W_{-13} - W_{14} + W_{-14} + W_{16} - W_{-16} + 2W_{19} - 2W_{-19}; \\
\frac{dC_{ксилол}}{d\tau} = W_{17} - W_{-17}; \\
\frac{dC_{ПАБ}}{d\tau} = W_2 - W_{-2} - W_3 + W_{-3} + W_{14} - W_{-14} - W_{19} + W_{-19}; \\
\frac{dC_{ББ}}{d\tau} = W_{10} - W_{-10} + W_{11} - W_{-11} + W_{12} - W_{-12};
\end{cases}
\quad (1)
$$

С применением методов квантовой химии проведены исследования механизма протекающих реакций определены их кинетические параметры как функции от термодинамических согласно теории абсолютных химических реакций. В результате проведенных численных исследований были получены начальные приближения

(Таблица 2) для решения обратной кинетической задачи и определения кинетических параметров целевых и побочных реакций процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия. В дальнейшем они были уточнены при сопоставлении с данными полученными с промышленной установки. Итоговые значения кинетических параметров основных реакций процесса приведены в таблице 3.

Таблица 2. Кинетические параметры реакций процесса алкилирования бензола пропиленом при температуре 122 °С и давлении 0,16 МПа

№	Реакция	Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса A_0, $м^3/(моль·с)$	Энергия активации E_a, кДж/моль
1	$C_6H_6 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$	$1{,}58\cdot10^5$	150,94
2	$C_6H_5CH(CH_3)_2 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2$	$2{,}26\cdot10^5$	128,81
3	$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_6 \leftrightarrow 2\ C_6H_5CH(CH_3)_2$	$5{,}34\cdot10^4$	156,13
4	$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3$	$1{,}80\cdot10^4$	140,64
5	$C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_5CH(CH_3)_2$	$1{,}01\cdot10^4$	154,71
6	$C_6H_6 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_5C_3H_7$	$1{,}28\cdot10^5$	130,41
7	$C_6H_5CH_3 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_4CH_3CH(CH_3)_2$	$1{,}36\cdot10^5$	143,83
8	$2\ C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_{12}$	$1{,}97\cdot10^5$	116,20
9	$2\ C_2H_4 \leftrightarrow CH_2{=}CH{-}C_2H_5$	$1{,}65\cdot10^6$	166,98
10	$C_6H_6 + CH_2{=}C(CH_3)_2 \leftrightarrow C_6H_5C(CH_3)_3$	$5{,}65\cdot10^5$	158,23
11	$C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}C_2H_5 \leftrightarrow C_6H_5C_4H_9$	$1{,}42\cdot10^6$	147,95
12	$C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}C_2H_5 \leftrightarrow C_6H_5CHCH_3C_2H_5$	$5{,}45\cdot10^6$	159,90
13	$C_6H_6 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_5C_2H_5$	$7{,}16\cdot10^5$	137,48
14	$C_6H_5C_2H_5 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$	$2{,}90\cdot10^4$	129,58
15	$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3$	$3{,}51\cdot10^5$	177,98
16	$C_6H_6 + C_6H_3(C_2H_5)_3 \leftrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5C_2H_5$	$4{,}20\cdot10^4$	165,09
17	$2\ C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5CH_3 + C_6H_4(CH_3)_2$	$1{,}42\cdot10^6$	216,11
18	$2\ C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow 2\ C_6H_5CH_3$	$1{,}42\cdot10^6$	216,11
19	$C_6H_6 + C_6H_4(C_2H_5)_2 \leftrightarrow 2\ C_6H_5C_2H_5$	$3{,}23\cdot10^4$	238,27

Определенные с использованием методов квантовой химии термодинамические и кинетические параметры основных реакций, протекающих в процессе получения ИПБ, позволили установить, что реакция алкилирования обладает меньшей энергией активации (150,94 кДж/моль, при значении предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса $1{,}58\cdot10^5$ $м^3/(моль·с)$), чем реакции трансалкилирования (156,13 кДж/моль и $5{,}34\cdot10^4$ $м^3/(моль·с)$, соответственно). Реакция трансалкилирования протекает значительно медленнее и существенно ускоряется при повышении температуры, так как имеет энергию активации ≈ 156 кДж/моль. Показано, что наибольший вклад в суммарный выход целевого продукта – изопропилбензола – вносят вторичные реакции трансалки-

лирования образовавшихся на предыдущих стадиях ДиИПБ и триизопропилбензолов.

Таблица 3. Значения кинетических параметров реакций алкилирования, определенные решением обратной кинетической задачи при T=122 °C и P=0,16 МПа

№	Реакция	k, $м^3/(моль·с)$
1	$C_6H_6 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$	$3{,}05\cdot10^{-4}$
2	$C_6H_5CH(CH_3)_2 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2$	$1{,}09\cdot10^{-4}$
3	$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_6 \leftrightarrow 2\ C_6H_5CH(CH_3)_2$	$3{,}94\cdot10^{-4}$
4	$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3$	$2{,}11\cdot10^{-4}$
5	$C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_5CH(CH_3)_2$	$1{,}11\cdot10^{-4}$
6	$C_6H_6 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_5C_3H_7$	$2{,}09\cdot10^{-6}$
7	$C_6H_5CH_3 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_4CH_3CH(CH_3)_2$	$1{,}86\cdot10^{-5}$
8	$2\ C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_{12}$	$9{,}54\cdot10^{-9}$
9	$2\ C_2H_4 \leftrightarrow CH_2{=}CH\text{-}C_2H_5$	$8{,}10\cdot10^{-9}$
10	$C_6H_6 + CH_2{=}CH\text{-}C_2H_5 \leftrightarrow C_6H_5CHCH_3C_2H_5$	$5{,}48\cdot10^{-10}$
11	$C_6H_6 + CH_2{=}C(CH_3)_2 \leftrightarrow C_6H_5C(CH_3)_3$	$7{,}69\cdot10^{-6}$
12	$C_6H_6 + CH_2{=}CH\text{-}C_2H_5 \leftrightarrow C_6H_5C_4H_9$	$5{,}58\cdot10^{-6}$
13	$C_6H_6 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_5C_2H_5$	$3{,}39\cdot10^{-7}$
14	$C_6H_5C_2H_5 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$	$7{,}48\cdot10^{-9}$
15	$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3$	$6{,}52\cdot10^{-10}$
16	$C_6H_6 + C_6H_3(C_2H_5)_3 \leftrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5C_2H_5$	$9{,}65\cdot10^{-8}$
17	$2\ C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5CH_3 + C_6H_4(CH_3)_2$	$1{,}65\cdot10^{-10}$
18	$2\ C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow 2\ C_6H_5CH_3$	$6{,}72\cdot10^{-9}$
19	$C_6H_6 + C_6H_4(C_2H_5)_2 \leftrightarrow 2\ C_6H_5C_2H_5$	$1{,}60\cdot10^{-4}$

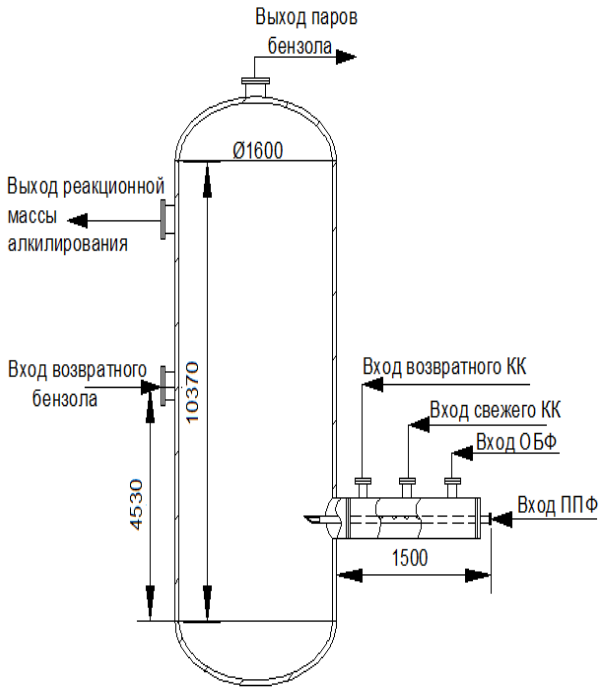

Рисунок 2. Схема реактора алкилирования бензола пропиленом на хлоралюминиевом катализаторе, где КК – катализаторный комплекс, ППФ –
- пропан-пропиленовая фракция;
ОБФ – осушенная бензолсодержащая фракция.

Показано, что значения констант скоростей целевых реакций (образования ИПБ, ПАБ, реакции трансалкилирования ПАБ), лежащие в пределах $1{,}09 – 3{,}94\cdot10^{-4}$ $м^3/(моль·с)$, на несколько порядков выше констант скоростей побочных реакций, характеризующихся значениями от $2{,}09\cdot10^{-6}$ $м^3/(моль·с)$ до $1{,}65\cdot10^{-10}$ $м^3/(моль·с)$. Полученные значения кинетических параметров послужили основой для создания математической модели процесса. Математическое описание процесса в реакторе включает как кинетическую, так и гидродинамическую составляющие. Допущение о применимости модели идеального вытеснения, учитывая конструктивные особенности действующего реактора (Рисунок 2), было обосновано путем расчета диффузионного критерия Пекле. Значение теп-

лового критерия Пекле (Pe_T) составляет 8693,4, а значение критерия Рейнольдса (Re) - 7936,1. Согласно литературным данным отношение между диффузионным (Pe_D) и тепловым критериями Пекле составляет 1,05-1,5. Следовательно, Pe_D варьируется от 9128,0 до 13040,0. Так как $Pe_D \geq 200$, а $Pe_T \geq 1$ гипотеза о том, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим, близкий к идеальному вытеснению, подтверждена. Следовательно, для i-го вещества уравнение материального баланса будет иметь вид:

$$\frac{dC_i}{dt} = -u\frac{dC_i}{dl} \pm W_i \qquad (2)$$

где u — линейная скорость потока, W_i – скорость реакции по i-му компоненту, C_i – концентрация i-го компонента, t – время, l – длина реактора.

Математическая модель в стационарном состоянии имеет вид:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_i \qquad (3)$$

где τ – время пребывания реагентов в реакционной зоне, равное времени контакта.

Общий материальный баланс реактора алкилирования:

$$G_{ОБФ} + G_{ППФ} + G_{СКК} + G_{ВКК} + G_{ВБ} = G_{РМА} + G_{абгазы} \qquad (4)$$

где ОБФ – осушенная бензолсодержащая фракция, ППФ – пропан-пропиленовая фракция, СКК – «свежий» катализаторный комплекс, ВКК – возвратный катализаторный комплекс, ВБ – возвратный бензол, РМА – реакционная масса алкилирования.

Уравнение теплового баланса для адиабатического реактора запишется следующим образом:

$$\rho^{CM} C_p^{CM} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \pm \sum_{j=1}^{N} (-\Delta H_j) W_j. \qquad (5)$$

где W_j – скорость химической реакции, ΔH_j – тепловой эффект j-й химической реакции, кДж/моль; C_p^{CM} – мольная теплоемкость реакционной смеси, ρ^{CM} - плотность реакционной смеси, кг/м^3, Т – температура, К.

Разработанная математическая модель дополнена математической функцией оптимизации, обеспечивающей строгое соблюдение значений побочных компонентов: НПБ, ЭБ и ББ (не более 0,05; 0,02 и 0,05 % мас. соответственно). Погрешность расчетов математической модели по основным компонентам (Таблица 4), таким как ИПБ, НПБ и ПАБ, не превышает 7 %, что сопоставимо с погрешностью метода газовой хроматографии. Поэтому разработанную модель можно считать адекватной и пригодности ее для проведения различных технологических расчетов.

Таблица 4. Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Дата	Концентрация ПАБ % мас.		Δ, %	Концентрация ИПБ % мас.		Δ, %	Концентрация НПБ % мас.		Δ, %
	эксп.	расч.,		эксп.	расч.,		эксп.	расч.,	
июн.13	15,69	15,77	0,51	30,12	30,45	1,10	0,050	0,047	6,00
июл.13	11,42	11,13	2,54	32,22	30,77	4,50	0,055	0,053	3,64
авг.13	14,94	14,22	4,82	31,67	33,50	5,78	0,045	0,047	4,44
сен.13	12,19	12,60	3,36	32,14	32,88	2,30	0,035	0,033	5,71

Продолжение таблицы 4

окт.13	8,76	8,66	1,14	28,87	28,23	2,22	0,055	0,056	1,82
ноя.13	9,91	9,77	1,41	27,05	28,90	6,84	0,065	0,062	4,62
дек.13	6,84	6,99	2,19	29,43	29,76	1,12	0,077	0,072	6,49
янв.14	10,79	10,44	3,24	33,6	34,60	2,98	0,059	0,057	3,39
фев.14	9,99	10,50	5,11	31,88	32,00	0,38	0,038	0,036	5,26
мар.14	10,90	10,57	3,03	28,62	27,60	3,56	0,034	0,032	5,88
апр.14	11,53	11,23	2,60	30,78	30,30	1,56	0,077	0,074	3,90
май.14	8,55	8,87	3,74	30,00	29,56	1,47	0,086	0,080	6,98
июн.14	10,92	10,77	1,37	31,67	32,50	2,62	0,100	0,095	5,00
июл.14	11,30	11,50	1,77	29,36	27,90	4,97	0,056	0,059	5,36
авг.14	7,91	7,61	3,79	27,04	27,63	2,18	0,057	0,054	5,26
сен.14	13,00	12,40	4,60	31,50	33,00	4,76	0,058	0,055	5,17
окт.14	10,90	10,56	3,12	27,38	27,96	2,12	0,059	0,057	3,39
ноя.14	12,44	12,03	3,30	31,38	31,82	1,40	0,057	0,055	3,51

Примечание: Δ – погрешность расчета, %.

В четвертой главе описаны результаты численных исследований по количественной оценке влияния технологических параметров на показатели процесс алкилирования бензола пропиленом с применением разработанной математической модели. Приведены результаты разработки технических решений, направленных на повышение эффективности работы реактора алкилирования бензола пропиленом, сопряженного с блоком ректификации, с применением метода математического моделирования.

Выполнены исследования по оценке влияния мольного соотношения бензол : пропилен (Б : П), ОСПС и температуры на количественный и качественный состав продуктового потока процесса алкилирования (Рисунки 3,4).

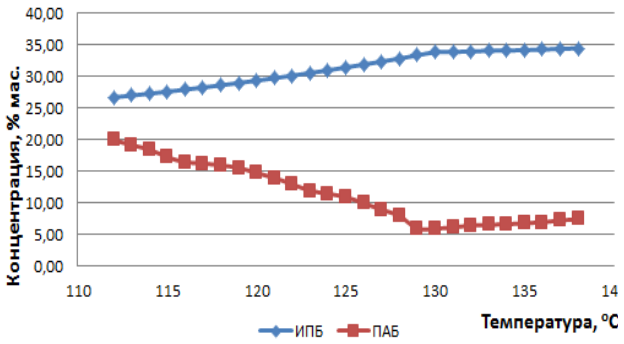

Рисунок 3. Зависимость концентрации ИПБ и ПАБ от температуры процесса

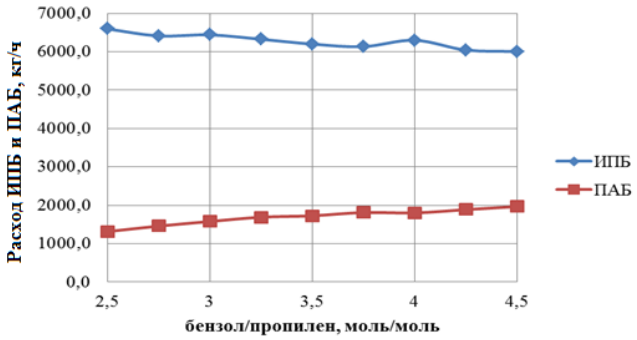

Рисунок 4. Зависимость расхода ИПБ и ПАБ от мольного соотношения Б :П

На рисунке 3 показано, что повышение входной температуры от 112 до 140 °С приводит к уменьшению концентрации ПАБ с 20 до 7,5 % мас. и увеличению концентрации ИПБ с 26,8 до 34,5 % мас. в продуктовом потоке, то есть к увеличению селективности процесса по целевому продукту. Вместе с тем, при повышении температуры до 128 °С снижается содержание ПАБ, так как при достижении высоких значений температуры протекают реакции трансалкилирования, но при дальнейшем повышении температуры содержание ПАБ начинает увеличиваться за счет реакций образования полициклических соединений. При увеличении мольного соотношения Б : П происходит ускорение реакций, в

которых принимает участие бензол, в основном это реакции трансалкилирования, приводящие к образованию ПАБ (Рисунок 4). Одновременно происходит снижение концентрации олефинов за счет разбавления смеси бензолом, а это сказывается на протекании побочных реакций. Таким образом, увеличение соотношения Б : П приводит к снижению выхода ИПБ и увеличению выхода ПАБ. Установлено, что оптимальные значения производительности и расхода катализатора при получении изопропилбензола достигаются при такой средней температуре (≈ 120–130 °С).

Показано, что оптимальным будет такой расход катализатора, который обеспечит, не только высокую скорость целевой реакции алкилирования бензола пропиленом, но и скорость реакции трансалкилирования ПАБ, которая вносит значительный вклад в образование ИПБ. Оптимизацией технологических параметров удалость добиться снижения расхода катализаторного комплекса на 10-15 % (1500 - 2000 кг/ч) (Рисунок 5), что привело к снижению количества побочных компонентов реакции алкилирования – ПАБ. Доказано, для определения условий проведения процесса алкилирования, обеспечивающих поддержание требуемых значений концентраций целевых и побочных компонентов применены методы многомерной оптимизации, учитывающие одновременно влияние всех технологических параметров на работу реактора алкилирования.

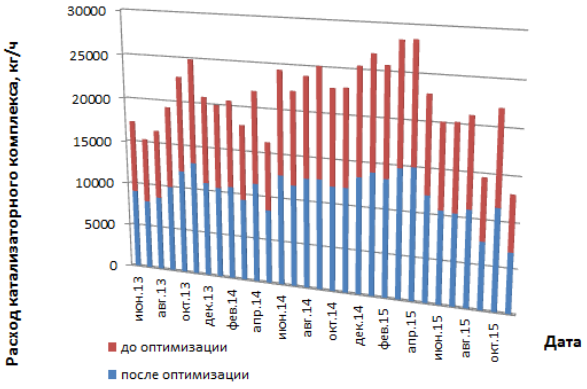

Рисунок 5. Зависимость расхода катализаторного комплекса до и после оптимизации.

В ходе расчетов различных вариантов технологического режима был установлен такой, который обеспечивает выполнение следующих критериев оптимальности: максимальный выход ИПБ, не менее 30 % мас.; минимальный выход НПБ, не более 0,05 % мас.; минимальный выход ЭБ, не более 0,02 % мас.; минимальный выход ББ, не более 0,05 % мас. (Таблица 5).

Таблица 5. Сравнение показателей процесса алкилирования при оптимальных и текущих технологических параметрах для ИПБ

До оптимизации (текущие)				После оптимизации (оптимальные)				
Т, °С	Б:П	ОСПС, $ч^{-1}$	ИПБ % мас.	Т, °С	Б:П	ОСПС, $ч^{-1}$	ИПБ % мас.	Δ ИПБ, %
127	4,0	3,7	29,97	122	2,9	4,0	30,00	0,06
136	5,0	5,0	28,07	122	5,4	4,0	34,90	24,3
127	3,9	3,0	29,41	124	2,9	3,3	32,50	9,5
128	4,2	3,0	30,97	122	2,9	3,7	31,38	3,5
128	4,0	3,0	30,98	124	2,9	4,2	32,36	4,2
128	4,2	3,6	31,86	122	2,3	3,5	37,80	18,6
125	4,8	3,2	28,69	124	3,2	3,5	35,07	22
128	4,6	2,8	27,25	125	1,9	4,7	34,50	25,3

Примечание: Δ – погрешность расчета, %, Б : П – мольное соотношение бензол : пропилен.

При проведении оптимизационных расчетов было выявлено, что увеличение концентрация ИПБ в продуктовой смеси может достигать 7,0–8,0 % мас. Значение концентрации ИПБ в продуктовой смеси 34,5 % мас. достигается при снижении температуры, мольного соотношения бензол : пропилен и увеличением объемной скорости подачи сырья. Концентрация ПАБ при оптимальных технологических параметрах может быть снижена на 2,9 % мас. и составлять 8,7 % мас. Снижение концентрации ПАБ влечет за собой не только увеличении концентрации целевого компонента – ИПБ, но и уменьшение скорости дезактивации хлоралюминиевого катализатора. С целью повышения выхода товарного ИПБ на ПАО «Омский каучук» были рассмотрены различные варианты изменения технологической схемы блока ректификации. С использованием промышленных данных в среде HYSYS была разработана компьютерная модель технологической схемы блока ректификационного разделения продуктов реактора, погрешность расчетов концентраций основных компонентов на которой не превышает 10 (Таблица 6).

Таблица 6. Сравнение расчетных параметров и данных мониторинга по выходу товарного ИПБ (2015 г.)

Наименование компонента	Содержание компонентов, % мас.		**Δ, %**
	Расчетные	Экспериментальные	
ИПБ	99,83	99,84	0,01
ЭБ	0,033	0,030	10,0
НПБ	0,084	0,080	4,00
ББ	0,053	0,050	6,00
ПАБ	-	-	-

Примечание: Δ – погрешность расчета, %

Разработанная модель была использована для расчета показателей процесса при изменении последовательности колонн в блоке ректификации производства ИПБ. Предложенной схемой предусматривается подача куба бензольной колонны (К-12) последовательно через две колонны технического ИПБ, далее в качестве питания колонны получения товарного ИПБ (К-42). При этом дистиллят колонн товарного и технического ИПБ смешиваются и подаются в качестве питания этилбензольной колонны (К-62). Таким образом, благодаря изменению подачи дистиллята колонны технического ИПБ уменьшаются общая нагрузка на колонну товарного ИПБ и нагрузка по количеству легких углеводородов (этилбензола) (Рисунок 6).

В результате проведения расчетов получены значения технологических параметров работы аппаратов, обеспечивающие более эффективное разделение продуктов в блоке ректификации производства ИПБ, при соблюдении которых удалось добиться качества товарного ИПБ, отвечающего высшему сорту по ТУ 38.402-62-140-92 и требованиям потребителей, в количестве 8 т/ч.

Достижение высокого качества товарного продукта невозможно при большом содержании нежелательных компонентов в реакционной массе реактора алкилирования, таких как НПБ. В силу близости температур кипения ИПБ и НПБ, трудно разделить их на стадии ректификации, поэтому необходимо провести оптимизацию режима работы реактора алкилирования, обеспечивающего минимальный выход побочных компонентов. Следующим этапом работы стало внедрение математической модели реактора алкилирования бензола про-

пиленом на хлоралюминиевом катализаторе в компьютерную модель установки производства ИПБ HYSYS. Комбинированная математическая модель процесса получения ИПБ, интегрированная с модулем HYSYS, обеспечила расчет показателей работы реактора алкилирования совместно с измененным блоком разделения продуктов. Также интегрированная модель позволяет определять такие режимы работы аппаратов, которые обеспечат наименьший выход побочных компонентов.

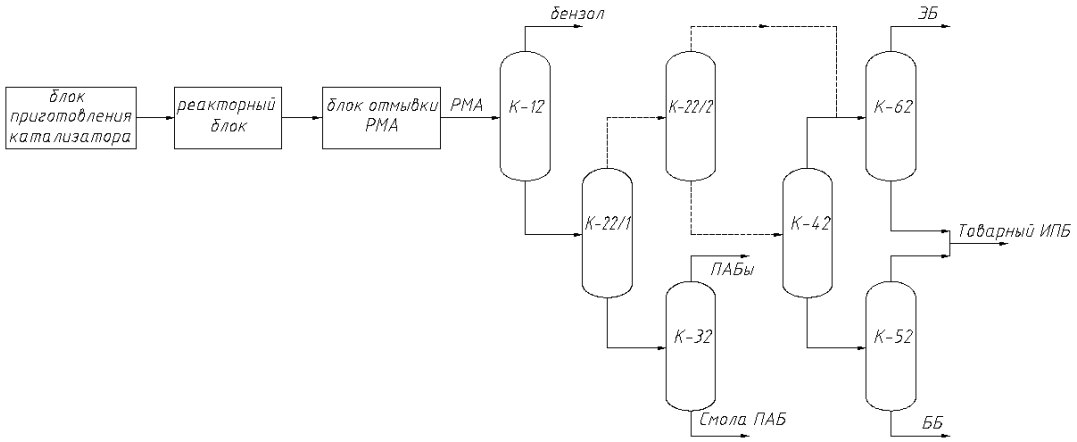

Рисунок 6 –Упрощенная технологическая схема производства ИПБ на хлоралюминиевом катализаторе: РМА – реакционная масса алкилирования, ЭБ – этилбензол, ПАБы – полиалкилбензолы, ББ – бутилбензолы, товарный ИПБ – товарный изопропилбензол; - - - - – внесенные изменения направления потоков

Показано, что возможной причиной образования ухудшения качества продуктов, получаемых на основе ИПБ, является НПБ, который поступает на производство а-МС вместе с сырьем, его содержание колеблется в пределах от 0,1 до 0,2% мас. при допустимых пределах, не превышающих 0,05% мас. Проведение численного эксперимента с применением математической модели при варьировании температуры и соотношения Б : П (Рисунок 7), позволило добиться минимального значения содержания НПБ в продуктовой смеси (0,08 % мас.). При постоянном значении соотношения Б : П, равном 2,5:1,0, были проведены исследования по влиянию температуры и объемной скорости подачи сырья на концентрацию НПБ в продуктовой смеси реактора алкилирования (Рисунок 8).

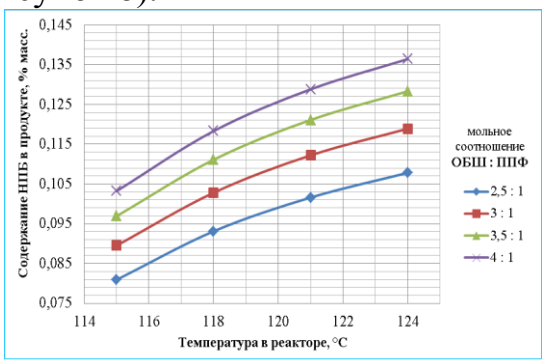

Рисунок 7 – Зависимость содержания НПБ от температуры и мольного соотношения Б : П

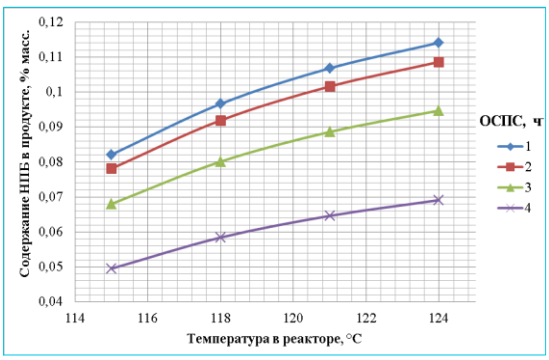

Рисунок 8 – Зависимость содержания НПБ от температуры и ОСПС

Таблица 7. Составы потоков процесса получения товарного ИПБ

Наименование компонента,.	Концентрация в РМА , % мас	Концентрация в товарном ИПБ, % мас
гексан	-	-
бензол	40,27	-
ИПБ	34,74	99,94
толуол	0,01	-
этилбензол	1,63	0,03
НПБ	0,05	0,02
ББ	0,02	0,02
ПАБ	23,32	-
пропан	0,01	-

Установлено, что в реакторе алкилирования оптимальными являются температура, равная 114 $^{\circ}$C и мольном соотношении Б : П - 2,5 : 1,0. Проведенные расрасчеты показали, что на установке получения ИПБ при соблюдении достигнутых значений параметров технологического режима работы реактора и ректификационных колонн можно получать товарный ИПБ с содержанием целевого компонента 99,94 % мас. в количестве 11 т/ч, при этом количество примесей не будет превышать значений требуемых по высшему сорту продукта (Таблица 7).

Основные выводы:

1. Предложенный уровень детализации схемы превращений углеводородов, включающей 19 реакций, наряду с реакциями образования изопропилбензола и полиалкилбензолов, реакции трансалкилирования, димеризации, образования побочных алкилароматических соединений, обеспечивает универсальность и адекватность кинетического описания протекающих реакций и позволяет сохранить чувствительность математической модели процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлоралюминиевого катализатора относительно состава углеводородного сырья и информативность относительно продуктов.
2. Результаты термодинамического анализа подтверждают, что все реакции, протекающие в реакторе алкилирования бензола пропиленом, обратимые, исключением являются реакции образования триизопропилбензола (ΔG=112,37 кДж/моль), переалкилирования триизопропилбензола в изопропилбензол и диизопропилбензол (ΔG= -117,34 кДж/моль), образования толуола и ксилола (ΔG= -174,02 кДж/моль), а также алкилирования бензола этиленом с образованием двух молекул толуола (ΔG= -172,82 кДж/моль).
3. Разработанная математическая модель процесса алкилирования бензола пропиленом в промышленном реакторе процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом позволяет количественно оценить скорости превращения углеводородов в широком интервале изменения температуры в реакторе от 110 до 137 $^{\circ}$C, объемной скорости подачи сырья от 2,0 до 4,0 $ч^{-1}$, а также состава сырья (мольного соотношения бензол : пропилен от 2,5 : 1,0 до 7,0 : 1,0). Константы скоростей реакций образования изопропилбензола и полиалкилбензолов, а также трансалкилирования полиалкилбензолов, лежат в пределах 1,09 – $3{,}54 \cdot 10^{-4}$ моль/($м^3$·с) из чего следует, что скорости целевых реакций данного процесса на несколько порядков выше скоростей побочных реакций, характеризующихся значениями констант скоростей от $2{,}09 \cdot 10^{-6}$ моль/$м^3$·с до $1{,}65 \cdot 10^{-10}$ моль/$м^3$·с.

4. Концентрация изопропилбензола в продуктовой смеси достигает 34,5 % мас. вместо 27,0-30,0 % мас. при снижении температуры со 128–132 °С до 114-115 °С, мольного соотношения бензол : пропилен с 7,0 : 1,0 до 2,5 : 1,0 и увеличении объемной скорости подачи сырья с 2,5 – 3,0 $ч^{-1}$ до 4,0 $ч^{-1}$. При таком рекомендуемом режиме достигается минимальная концентрация полиалкилбензолов (8,7% мас.).

5. Предложенный вариант изменения последовательности разделения в блоке ректификации продуктов процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом, заключающийся в отделении изопропилбензола с высоким содержанием целевого компонента и низким содержанием примесей в колонне получения технического ИПБ и доочистке от примесей в колонне получения товарного ИПБ, обеспечивает увеличение концентрации изопропилбензола в товарном продукте до 99,94 % мас. за счет перераспределения расхода легких и тяжелых углеводородов в колонны ректификации: при уменьшении расхода этилбензола с 600 до 100 кг/ч и уменьшении расхода н-бутилбензола с 4,00 до 0,02 кг/ч.

6. Внедрение рекомендаций по изменению параметров технологического режима работы аппаратов и направления потоков в блоке ректификационного разделения позволяет увеличить производительность установки получения ИПБ до 11 т/ч с сохранением качества товарного продукта, соответствующего требованиям, предъявляемым к ИПБ высшего сорта.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. 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.

2. Чудинова А.А. Термодинамический анализ процесса алкилирования бензола пропиленом / Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н. // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 7. – С. 121-129.

3. Chudinova A.A. Comparison between alkylation and transalkylation reactions using ab Initio approach / Nurmakanova A.E., Salishcheva A.A., Chudinova A.A., Ivashkina E.N. // Procedia Chemistry. – № 10. - 2014. – P. 430-436.

4. Chudinova A.A. Estimation of sulfocationites application expediency as catalysts of benzene alkylation process with propylene / Chudinova A.A., Salishcheva A.A., Ivashkina E.N., Reutova O.A., Gulyaev K.S., Demin A.M. // Procedia Chemistry. – № 10. - 2014. – P. 284-288.

5. Chudinova A.A. Application of cumene technology mathematical model / Chudinova A.A., Salishcheva A.A., Ivashkina E.N., Moizes O., Gavrikov A,A. // Procedia Chemistry. – №15. – 2015. – P.326-334.

Другие публикации

1. Chudinova A.A. Development of kinetic model of benzene alkylation with propylene process using quantum chemical approach / Nurmakanova A.E. , Salishcheva A.A., Chudinova A.A. // Проблемы геологии и освоения недр: Труды

XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 115-летию со дня рождения академика Академии наук СССР, профессора К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения члена-корреспондента Академии наук СССР, профессора Ф.Н. Шахова, Томск, 7-11 апреля 2014. - Томск: Изд-во ТПУ, 2014. - Т. 2. – С. 777-779.

2. Чудинова А.А. Оценка целесообразности применения сульфокатионитов в качестве катализаторов процесса алкилирования бензола пропиленом для повышения экологической безопасности ОАО «Омский каучук» / Салищева А.А., Чудинова А.А. // Современные техника и технологии: сборник докладов XX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т., Томск, 14-18 апреля 2014. - Томск: Изд-во ТПУ, 2014 - Т. 3. - С. 103-104.

3. Чудинова А.А. AB INITIO исследование реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия / Чудинова А.А , Нурмаканова А.Е., Салищева А. А. // Техника и технология современного нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 4-й международной научно-технической конференции аспирантов, магистрантов, студентов, творческой молодежи профильных предприятий и организаций, учащихся старших классов, Омск, 29-30 апреля 2014. - Омск: ОмГТУ, 2014. - Т. 1. - С. 22-27.

4. Чудинова А.А. Определение кинетических параметров реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом с использованием методов квантовой химии / Салищева А.А., Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е. Ивашкина Н.Н. // Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии: тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной школы-конференции, Омск, 12-18 мая 2014. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014. – С. 196-198.

5. Чудинова А.А. Моделирование промышленного процесса алкилирования бензола пропиленом / Салищева А.А., Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Международной научно- практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 26-29 Мая 2014. - Томск: ТПУ, 2014. - Т. 2. - С. 84-87.

6. Чудинова А.А. Alkylation of benzene with propylene optimization at the OJSC Omsky Kauchuk using a mathematical model / Салищева А.А., Чудинова А.А., Гавриков А.А., Нурмаканова А.Е., Ивашкина Е.Н // Менделеев-2015: материалы IX международной конференции молодых ученых по химии, Санкт-Петербург, 2015. - С. 353-354.

7. Чудинова А.А. Решение технологических задач в технологии получения изопропилбензола на ОАО «Омский каучук» с применением метода математического моделирования / Салищева А.А., Чудинова А.А., Ивашкина Е.Н. // Сборник тезисов XXV Менделеевской конференции молодых ученых, Томск, 19-25 апреля 2015. – М.: Издательство «Национальное образование», 2015. - С. 80.

8. Чудинова А.А. Моделирование работы промышленной установки получения кумола / Паппел К. Х., Салищева А. А., Чудинова А. А. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015. - Т. 2. - С. 71-72.
9. Чудинова А.А. Оптимизация расхода токсичного и коррозионно-активного катализатора в технологии получения кумола / Чудинова А.А., Салищева А. А., Гавриков А. А., Нурмаканова А.Е. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015. - Т. 2. - С. 77-79.
10. Чудинова А.А. Моделирование работы действующего объекта нефтехимии на примере производства изопропилбензола / Чудинова А.А, Салищева А.А., Гавриков А.А., Нурмаканова А.Е., Ивашкина Е.Н // От проектного инжиниринга к строительному: Сборник материалов VI научно-технической конференции молодых специалистов, Омск, 31 октября 2015. Омск: ООО «Омскбланкиздат», 2015. - С. 50-52.
11. Чудинова А.А. Повышение экологической безопасности производства изопропилбензола с применение метода математического моделирования / Чудинова А.А, Салищева А.А., Гавриков А.А., Нурмаканова А.Е., Ивашкина Е.Н // Актуальные проблемы науки и техники: Материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых, Уфа, 16-18 ноября 2015. - Т. 2. - С. 231-233.