

УДК 665.6/7

## Влияние технологических параметров работы реактора алкилирования на концентрацию *n*-пропилбензола в продуктовой смеси

А. А. ЧУДИНОВА<sup>1,2</sup>, А. Е. НУРМАКАНОВА<sup>2</sup>, А. А. САЛИЩЕВА<sup>2</sup>, Е. Н. ИВАШКИНА<sup>2</sup>, А. А. ГАВРИКОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>ОАО “Омский каучук”,  
проспект Губкина, 30, Омск 644035 (Россия)<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)

E-mail: SalischevaAA@yandex.ru

### Аннотация

Исследована проблема высокого содержания *n*-пропилбензола как нежелательного компонента продуктовой смеси, образующейся в процессе жидкофазного алкилирования бензола пропиленом. Проведен мониторинг установки алкилирования (ОАО “Омский каучук”) и выявлены технологические параметры, влияющие на содержание *n*-пропилбензола. Разработана математическая модель процесса алкилирования. На ее основе создана компьютерная моделирующая система Alkylation в среде Borland Delphi 7, которая позволяет рассчитывать состав продуктового потока при изменении важнейших технологических параметров работы реактора (температуры, молярного соотношения бензол/пропилен, объемной скорости подачи сырья).

**Ключевые слова:** алкилирование, *n*-пропилбензол, математическая модель, бензол, пропилен

### ВВЕДЕНИЕ

Сегодня в России действуют шесть установок по получению изопробилбензола (ИПБ) путем алкилирования бензола пропиленом [1]. В качестве катализатора в них используют хлористый алюминий. Наряду с недостатками (высококоррозионная среда, токсичность стоков) хлористый алюминий отличается высокой селективностью по основному продукту и “мягкими” условиями проведения процесса [2–4].

В настоящее время ведущие научные институты разрабатывают и предлагают к внедрению в промышленность различные модификации цеолитсодержащих катализаторов для осуществления газофазного процесса алкилирования бензола пропиленом [5–13]. Цеолиты отличаются высокой селективностью, и их использование в отечественной нефте-

химической промышленности позволит устранить проблемы вредных выбросов и коррозии оборудования. Однако они требуют высоких температур процесса (порядка 250–350 °С) и введения стадии регенерации, что сопряжено с большими энергозатратами. Кроме того, переход на цеолитсодержащие катализаторы предполагает реконструкцию реакторных блоков, рассчитанных на жидкофазное алкилирование [14], а это займет определенное время.

В этой связи необходимо решить проблему повышения эффективности производства ИПБ на хлористом алюминии, в том числе, с применением современного метода математического моделирования [15–19].

Так, на ОАО “Омский каучук” ИПБ служит сырьем для производства не только фенола и ацетона, но и  $\alpha$ -метилстирола ( $\alpha$ -МС), который используется при получении  $\alpha$ -метилстирольного каучука. В начале 2000-х го-

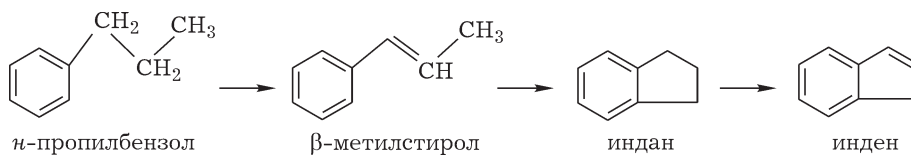


Схема 1.

дов в цехе производства α-МС в товарном продукте был обнаружен так называемый X-компонент, который не отделялся на стадии ректификации и ухудшал качество α-МС.

В лаборатории ОАО «Омский каучук» более 10 лет исследовались состав X-компонента и причины его образования. В 2014 г. методом масс-спектрометрии установлено, что в составе продуктовой смеси реактора алкилирования содержатся индан и инден, которые предположительно и есть X-компоненты. Их образование, по-видимому, связано с протеканием реакции дегидрирования *n*-пропилбензола (НПБ) через стадию образования неустойчивого соединения – β-метилстирола (схема 1).

Таким образом, образование X-компонента обусловлено наличием НПБ, который поступает на производство α-МС вместе с сырьем (ИПБ). Его содержание варьирует от 0.1 до 0.2 мас. % при допустимых пределах не более 0.05 мас. %.

Добиться уменьшения содержания НПБ можно только путем изменения технологического режима работы реакторного блока алкилирования.

Цель данного исследования – определение технологических параметров работы реактора алкилирования, обеспечивающих уменьшение концентрации НПБ в продуктовой смеси, с использованием метода математического моделирования.

#### АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

На первом этапе выполнен анализ экспериментальных данных с промышленной установки получения ИПБ в присутствии хлорида алюминия на ОАО «Омский каучук» в период ее работы в январе – июле 2013 г.

Реактор алкилирования представляет собой аппарат колонного типа, куда через смесительную камеру подаются реагенты: пропан-

пропиленовая фракция (ППФ), осушенная бензольная шихта (ОБШ), – и катализаторный комплекс (возвратный, ВКК, и регенерированный, РКК). Технологический режим проведения процесса характеризуется температурой верха и куба реактора, давлением и расходами сырьевых компонентов и катализатора [20]. Входной поток в реактор алкилирования (алкилятор) имеет следующий состав, мас. %: ППФ (пропан 2.03–11.00, пропилен 89.00–97.97); ОБШ (бензол 60.29–87.41), ИПБ 1.11–9.43, гексен 1.67–3.98, толуол 0.02–2.13, этилбензол 0.1–1.56, ксилол 0.01–1.13, НПБ 0.01–0.13, 3-бутилбензол 0.05–0.65, 2-бутилбензол 0.13–1.06, цимол 0.08–1.36, *n*-бутилбензол 0.08–0.47; полиалкилбензолы (ПАБ) 6.54–24.19.

Продуктовая смесь имеет следующий состав, мас. %: гексан 0.84–3.15, бензол 40.94–57.81, толуол 0.38–3.8, этилбензол 0.08–1.32, ИПБ 26.27–39.00, НПБ 0.05–0.15, 3-бутилбензол 0.05–0.44, 2-бутилбензол 0.10–0.65, цимол 0.15–0.75, *n*-бутилбензол 0.08–0.32, ПАБ 6.84–18.07, ксилол 0.01–0.05, остаток ~2.00.

Температура верха реактора в рассматриваемый период изменялась от 115 до 124 °С и варьировала в зависимости от температуры куба для поддержания изотермического режима. Таким образом, перепад температуры по реактору не превышал 1.0–1.5 °С, давление в системе поддерживалось на уровне 0.11–0.19 МПа. С понижением температуры в реакторе незначительно уменьшалось содержание НПБ (рис. 1). Скорее всего, это связано со снижением константы скорости реакции образования НПБ из бензола и пропилена.

В настоящий момент в реакторе алкилирования поддерживаются низкие значения давления и температуры (115–118 °С; 0.11 МПа), что позволяет достигать максимально низкой концентрации НПБ.

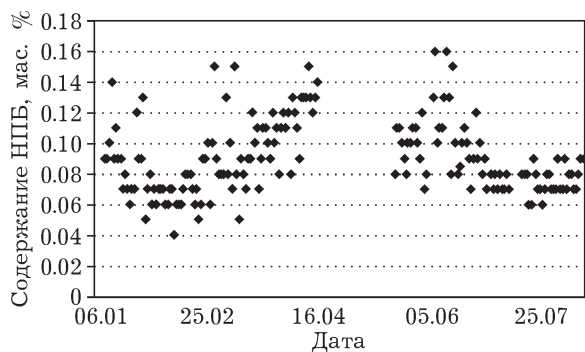


Рис. 1. Изменение содержания НПБ в продукте в период работы установки в январе – июле 2013 г.

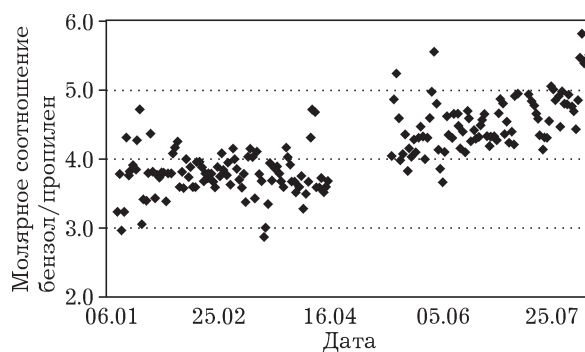


Рис. 2. Изменение молярного соотношения бензол/пропилен во времени.

Наряду с температурой проведения процесса на состав выходного потока существенно влияет объемная скорость подачи сырья (ОСПС), которая определяет время контакта жидких реагентов и на промышленной установке алкилирования изменяется в пределах  $1.28\text{--}3.12\text{ ч}^{-1}$ .

Анализ экспериментальных данных показал, что содержание НПБ уменьшается со снижением молярного соотношения бензол/пропилен и величины ОСПС. Минимальная концентрация НПБ (0.04 мас. %) достигается при соотношении бензол/пропилен = 4 : 1 (рис. 2) и ОСПС, равной  $1.97\text{ ч}^{-1}$ .

Выполненный мониторинг работы промышленной установки алкилирования поз-

волил извлечь информацию о тех параметрах, которые влияют на выход НПБ. Как показал анализ экспериментальных данных, добиться уменьшения содержания НПБ можно путем понижения температуры и давления в реакторе, снижением молярного соотношения сырьевых потоков (ОБШ/ППФ), а также снижением объемной скорости подачи сырья. Во избежание значительных материальных и временных затрат при поиске оптимальных значений данных параметров нами была разработана математическая модель процесса, требующая лишь вычислительного эксперимента на ЭВМ.

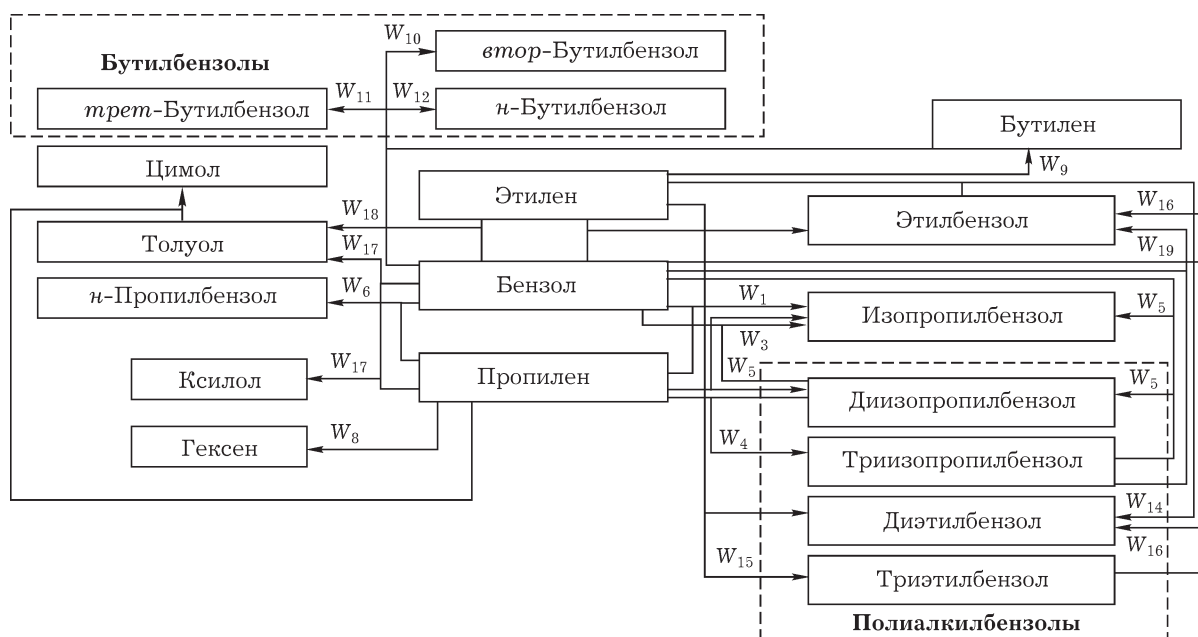


Рис. 3. Формализованная схема превращений углеводородов.  $W_i$  – скорость  $i$ -й реакции согласно кинетической модели.

## РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

На основе анализа состава входного потока в реактор составлена схема превращений углеводородов (рис. 3). Проведен расчет и анализ термодинамических функций основных компонентов, таких как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса для всех реакций процесса алкилирования [21]. В данной работе использован неэмпирический квантово-химический метод DFT [23]. Расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ Gaussian 09W. Результаты расчета термодинамических параметров для основных реакций процесса алкилирования приведены в табл. 1. Аналогичным образом определены параметры реакций димеризации этилена (Э) и пропилена (П) с образованием бутилена (БТ), алкилирования бензола (Б) с образованием этилбензола (ЭБ), бутилбензолов (ББ), цимола (Ц), ксилола (К) и толуола (Т).

Рассчитанные значения энергии Гиббса позволили сделать вывод о том, что все реакции обратимы и протекают при данных условиях.

При построении кинетической модели учтены все реакции, входящие в схему превращений, а диизопропилбензол (диИПБ), триизопропилбензол, диэтилбензол, триэтилбензол объединены в одну группу псевдокомпонентов с высокими молекулярными массами. Кроме того, в исследуемых экспериментальных данных нет информации о содержании этих индивидуальных компонентов, поэтому они представлены как полиалкилбензолы (ПАБ). Бутилбензолы также объединены в одну группу, так как содержание отдельного компонента группы в выходном потоке незначительно. Объединение компонентов в группы позволило упростить математическое описание сложного многокомпонентного процесса [22]. Формализованная схема превращения углеводородов в процессе алкилирования приведена на рис. 3.

Разработанная кинетическая модель процесса алкилирования бензола пропиленом в соответствии с формализованной схемой превращений имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_B}{d\tau} = -W_1 + W_{-1} - W_3 + W_{-3} - W_5 + W_{-5} - W_6 + W_{-6} - W_{10} + W_{-10} - W_{11} + W_{-11} - W_{12} + W_{-12} \\ \quad - W_{13} + W_{-13} - W_{16} + W_{-16} - 2W_{-17} + 2W_{17} - 2W_{18} + 2W_{-18} - W_{19} + W_{-19}; \\ \frac{dC_{II}}{d\tau} = -W_1 + W_{-1} - W_2 + W_{-2} - W_4 + W_{-4} - W_6 + W_{-6} - W_7 + W_{-7} - 2W_8 + 2W_{-8} - W_{17} + W_{-17}; \\ \frac{dC_{III}}{d\tau} = W_1 - W_{-1} - W_2 + W_{-2} + 2W_3 - 2W_{-3} + W_5 - W_{-5}; \\ \frac{dC_{IIIB}}{d\tau} = W_6 - W_{-6}; \\ \frac{dC_T}{d\tau} = -W_7 + W_{-7} + W_{17} - W_{-17} + 2W_{18} - 2W_{-18}; \\ \frac{dC_{II}}{d\tau} = W_7 - W_{-7}; \\ \frac{dC_{II}}{d\tau} = W_8 - W_{-8}; \\ \frac{dC_{II}}{d\tau} = -2W_9 + 2W_{-9} - W_{13} + W_{-13} - W_{14} + W_{-14} - W_{15} + W_{-15} - W_{18} + W_{-18}; \\ \frac{dC_{BT}}{d\tau} = W_9 - W_{-9} - W_{10} + W_{-10} - W_{11} + W_{-11} - W_{12} + W_{-12}; \\ \frac{dC_{EB}}{d\tau} = W_{13} + W_{-13} - W_{14} + W_{-14} + W_{16} - W_{-16} + 2W_{19} - 2W_{-19}; \\ \frac{dC_K}{d\tau} = W_{17} - W_{-17}; \\ \frac{dC_{IIAB}}{d\tau} = W_2 - W_{-2} - W_3 + W_{-3} + W_{14} - W_{-14} - W_{19} + W_{-19}; \\ \frac{dC_{BB}}{d\tau} = W_{10} + W_{-10} + W_{11} - W_{-11} + W_{12} - W_{-12}; \end{array} \right.$$

ТАБЛИЦА 1

Термодинамические и кинетические характеристики основных реакций процесса алкилирования ( $T = 395 \text{ K}$ ,  $P = 0.16 \text{ МПа}$ )

| Реакции   | $\Delta H$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S$ ,<br>кДж/(моль · К) | $\Delta G$ ,<br>кДж/моль | $A_0$ ,<br>м <sup>3</sup> /(моль · с) | $E_a$ ,<br>кДж/моль | $k_{пр}$ ,<br>м <sup>3</sup> /(моль · с) |
|---|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|---------------------|--|
| $C_6H_6 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$  | -71.00                   | -167.17                        | -4.97                    | $1.58 \cdot 10^5$                     | 150.94              | $3.94 \cdot 10^{-4}$                     |
| $C_6H_5CH(CH_3)_2 + C_3H_6$<br>$\leftrightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2$                             | -70.39                   | -166.27                        | -4.71                    | $2.26 \cdot 10^5$                     | 128.81              | $1.09 \cdot 10^{-4}$                     |
| $C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_6$<br>$\leftrightarrow 2 C_6H_5CH(CH_3)_2$                           | -0.62                    | -0.89                          | -0.26                    | $5.34 \cdot 10^4$                     | 156.13              | $3.05 \cdot 10^{-2}$                     |
| $C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3 + C_6H_6$<br>$\leftrightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2$<br>$+ C_6H_5CH(CH_3)_2$ | -62.79                   | 138.10                         | -117.34                  | $1.01 \cdot 10^4$                     | 154.71              | $1.11 \cdot 10^{-2}$                     |
| $C_6H_6 + C_3H_6 \leftrightarrow C_6H_5C_3H_7$  | -73.12                   | -162.59                        | -8.90                    | $1.28 \cdot 10^5$                     | 130.41              | $2.09 \cdot 10^{-5}$                     |

Примечание.  $A_0$ ,  $E_a$  – кинетические параметры, определенные методом DFT;  $k_{пр}$  – константы скоростей прямых химических реакций, определенные при решении ОКЗ.

при этом  $\tau = 0$ ,  $C_i(0) = C_{i,0}$ , где  $i$  – соответствующий углеводород;  $W_i$  и  $W_{-i}$  – скорости прямой и обратной реакций соответственно, моль/(м<sup>3</sup> · с).

Так, уравнения скоростей реакций для образования ИПБ и НПБ составлены согласно закону действующих масс:

$$W_{ИПБ} = k_{0(1)}e^{-E_a(1)/RT}C_B C_{II} + k_{0(1)}e^{-E_a(1)/RT}C_B C_{длИПБ} + k_{0(1)}e^{-E_a(1)/RT}C_{длИПБ}$$

$$W_{НПБ} = k_{0(4)}e^{-E_a(4)/RT}C_B C_{II}$$

где  $k_i$  – константа скорости  $i$ -й реакции;  $E_a(i)$  – энергия активации  $i$ -й реакции, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – температура, К;  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, моль/м<sup>3</sup>. Выражения для скоростей реакций с участием остальных компонентов составлены аналогично методике, описанной в [23].

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной. Кинетические параметры определяли решением обратной кинетической задачи (ОКЗ) на основе экспериментальных данных, полученных с промышленной установки алкилирования. При этом начальное приближение выбрано исходя из результатов квантово-химического моделирования реакций и определения термодинамических параметров переходного состояния промежуточных стадий [22]. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса определены исходя из теории абсолютных скоростей химических реакций (теории переходного состояния) [23, 24]. В табл. 1 приведены кинетические параметры основных реакций процес-

са алкилирования, определенные при решении ОКЗ, и значения предэкспоненциального множителя и энергии активации, выбранные в качестве начальных приближений.

Расчетные значения концентраций компонентов продуктовой смеси реактора алкилирования сопоставлены с экспериментальными данными, полученными с промышленной установки в период ее стабильной работы (январь – июль 2013 г.); погрешность расчетов не превышает 7.5 % (рис. 4). Разработанная модель реализована на языке программирования Borland Delphi 7.

С использованием разработанной программы проведены расчеты по влиянию температуры, молярного соотношения бензол/пропилен и ОСПС на содержание НПБ. Расчет проводился для сырьевой смеси реактора алкилирования, которая на 2 июля 2014 г. имела

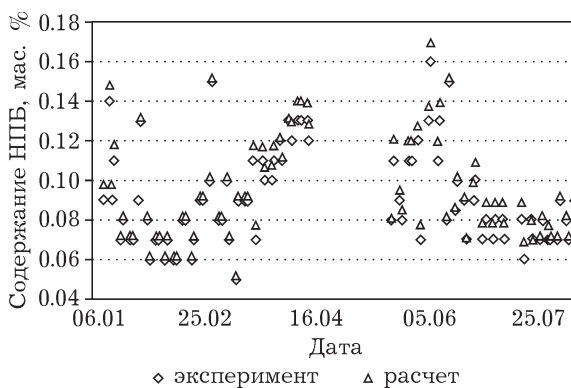


Рис. 4. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по содержанию НПБ в продуктовой смеси.

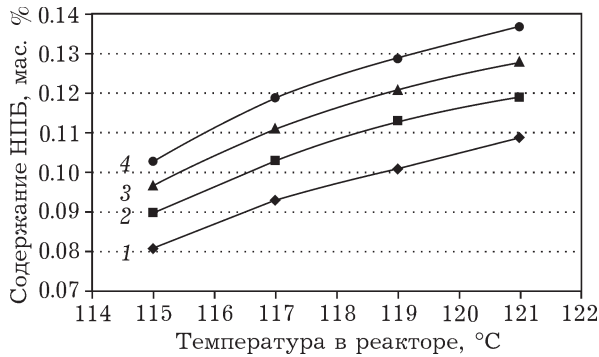


Рис. 5. Зависимость содержания НПБ от температуры и молярного соотношения реагентов.

следующий состав, мас. %: бензол 81.01, гексан 3.79, толуол 0.97, этилбензол 1.04, ИПБ 6.75, НПБ 0.02, бутилбензолы 0.25, цимол 0.08, полиалкилбензолы (ПАБ) 6.09, остаток 2. Концентрация НПБ в продуктовой смеси составила 0.13 мас. %. Расход потоков, т/ч: ППФ 2.1, ОБШ 20, катализаторный комплекс 11.36.

Численный эксперимент на модели при варьировании температуры и соотношения бензол/пропилен (рис. 5) позволил добиться минимального значения содержания НПБ (0.08 мас. %) при минимальном соотношении бензол/пропилен, равном 2.5 : 1, и температуре в реакторе 115 °C.

Далее при этом соотношении бензол/пропилен исследовано влияние температуры и ОСПС на концентрацию НПБ в продуктовой смеси реактора алкилирования (рис. 6).

Минимальное содержание НПБ (0.05 мас. %) для выбранного состава сырья достигается при небольшом значении ОСПС ( $1 \text{ ч}^{-1}$ ), низкой тем-

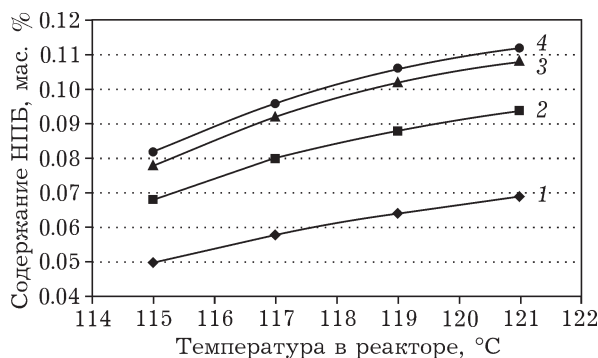


Рис. 6. Зависимость содержания *n*-пропилбензола от температуры и объемной скорости подачи сырья в реактор.

пературе (114–115 °C) и минимальном молярном соотношении бензол/пропилен, равном 2.5 : 1. Условия проведения процесса алкилирования, обеспечивающие требуемую концентрацию НПБ (менее 0.05 мас. %), а также максимальная концентрация ИПБ при переработке сырья различного состава будут определены далее с применением методов многомерной оптимизации, которые одновременно учитывают влияние всех технологических параметров на работу реактора алкилирования.

## ВЫВОДЫ

1. Проведен мониторинг работы установки алкилирования бензола пропиленом на предприятии ОАО “Омский каучук” и выявлены технологические параметры, влияющие на содержание НПБ как основного нежелательного компонента сырья производства  $\alpha$ -метилстирола.

2. Разработана математическая модель процесса алкилирования и на ее основе компьютерная моделирующая система “Alkylation” в среде Borland Delphi 7, позволяющая рассчитывать состав продуктового потока при изменении важнейших технологических параметров работы реактора (температура, молярное соотношение бензол/пропилен, объемная скорость подачи сырья).

3. С использованием разработанной модели определены условия, обеспечивающие минимально возможное значение концентрации НПБ в продуктовой смеси реактора алкилирования при переработке данного типа сырья.

4. Разработанная модель, дополненная оптимизационной функцией, в дальнейшем будет использована для проведения численного эксперимента по определению технологических параметров работы реактора алкилирования, обеспечивающих поддержание требуемой концентрации НПБ (0.05 мас. %), а также максимального значения концентрации ИПБ при переработке сырья различного состава.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ОАО “Омский каучук” Е. Н. Мулькееву, Н. И. Буцацкой, А. В. Хухрику, Е. В. Гаврилову, Н. А. Карнаузову, О. В. Ещенко, В. В. Подгорному за помощь в подготовке экспериментальных материалов.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ананьева Е. А., Егорова Е. В., Ларин Л. В. // Вестн. МИТХТ. 2007. Т. 2, № 2. С. 27–43.
- 2 Долганова И. О., Белинская Н. С., Ивашкина Е. Н., Мартемьянова Е. В., Ткачев В. В. // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 595–600.
- 3 Jonia J., Schmitta D. // J. Catal. 2008. Vol. 258, Issue 2. P. 401–409.
- 4 Zhigang L., Chengyue L., Jianwei L. // Separation and Purification Technology. 2004. Vol. 34, Issues 1. P. 265–271.
- 5 Пат. 2447051 РФ, 2012.
- 6 US Pat. No. 6814943, 2004; пат. 247717 РФ, 2011.
- 7 US Pat. No. 6977319 B2, 2005.
- 8 Niels H., Alexis T. Bell, Frerich J. // Chem. Eng. Technol. 2008. Vol. 112, No. 39. P. 15402–15411.
- 9 Fu J. // Catal. Commun. 2005. No. 6. P. 770–776.
- 10 Huixia C., Fengmei Z., Liqun Y. // Petroleum Proc. Petrochem. 2012. Vol. 43, Issue 1. P. 41–44.
- 11 Chengna D., Zhigang L. // Chem. Eng. Sci. 2013. Vol. 100. P. 342–351.
- 12 Odedairo T., Al-Khattaf S. // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 167, Issue 1. P. 240–254.
- 13 Mohammed C., Hamid A., Eyad A., Peter P. Edwards, Ahmad S., Saud A. // Appl. Petrochem. Res. 2012. Vol. 2, Issue 3–4. P. 73–83.
- 14 Ивашкина Е. Н., Хлебникова Е. С., Беккер А. В., Белинская Н. С. // Хим. пром-сть сегодня. 2014. № 8. С. 46–56.
- 15 Chsherbakova Y., Dolganova I., Belinskaya N. // 7th Int. Forum on Strategic Technology, IFOST 2012. Tomsk, September 18–21, 2012.
- 16 Ganji H., Ahari S., Farshi A., Kakav M. // Petroleum & Coal. 2004. Vol. 46 (1). P. 55–63.
- 17 Долганова И. О., Ивашкина Е. Н., Иванчина Э. Д. // Изв. ТПУ. 2011. Т. 319, № 3. С. 109–112.
- 18 Долганова И. О., Ивашкина Е. Н., Долганов И. М., Иванчина Э. Д., Францина Е. В. // Изв. ТПУ. 2013. Т. 322, № 3. С. 73–77.
- 19 Ingham J., Dunn I. J., Heinzle E., Přenosil J. E., Snape J. B. Chemical Engineering Dynamics: An Introduction to Modelling and Computer Simulation, 3rd Ed., 2007. 640 p.
- 20 ТР 2-035–2006: Постоянный технологический регламент на производство изопропилбензола методом алкилирования бензола пропиленом ОАО “Омский каучук”. Омск, 2011. 259 с.
- 21 Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 806 с.
- 22 Нурмаканова А. Е., Салищева А. А., Чудинова А. А. // Техника и технология современного нефтехимического и нефтегазового производства: Материалы IV Междунар. науч.-техн. конф. аспирантов, студентов, творческой молодежи профильных предприятий и организаций. Омск, 29–30 апреля 2014 г. Омск: ОмГТУ, 2014. Т. 1. С. 22–27.
- 23 Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
- 24 Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. 448 с.