

УДК 66.023.23

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КУМОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ БЕНЗОЛА В РАВНОВЕСНОМ РЕАКТОРЕ

© 2018 г. С. А. Заруцкий<sup>1</sup>, \*, К. Г. Кичатов<sup>1</sup>, А. П. Никитина<sup>1</sup>,  
Т. Р. Просочкина<sup>1</sup>, Н. А. Самойлов<sup>1</sup>, \*\*

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Башкирия, Россия

\*E-mail: agidel@ufanet.ru

\*\*E-mail: naum.samoilow@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.09.2017 г.

Рассмотрены недостатки расчета реактора получения кумола на основе кинетических параметров реакций, полученных квантово-химическими методами. Выполнено моделирование процесса получения кумола в реакторе, представленном как комплекс равновесного реактора и сепаратора, необходимого для учета процесса испарения бензола. Предложена базовая модель равновесных реакций, протекающих при алкилировании бензола пропиленовой фракцией. Проведено сопоставление результатов моделирования расчетного состава продуктового потока с фактическими данными, полученными на промышленной установке ПАО “Уфаоргсинтез”. Доказана адекватность разработанной модели и возможность ее применения для расчетов выхода кумола в алкиляторе.

**Ключевые слова:** моделирование, процесс алкилирования бензола, кумол, хлорид алюминия, энергия активации, равновесный реактор, адекватность модели.

**DOI:** 10.1134/S0028242118040214

Алкилароматические соединения находят применение в химической и нефтехимической промышленности как исходное сырье для промышленного получения кетонов, альдегидов, кислот, полимерных материалов, синтетических поверхностно-активных веществ, добавок к топливу и т.п. [1]. Наибольшее практическое значение имеют этилбензол и изопропилбензол (кумол), которые являются сырьем для получения стирола, а также фенола и ацетона кумольным методом.

В Российской Федерации кумол получают алкилированием бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия  $AlCl_3$ . Однако в мировой практике наибольшее распространение получил процесс получения кумола на цеолитных катализаторах. Основными лицензиарами современного процесса алкилирования являются компании Badger LLC, UOP, Lummus [2].

В настоящее время большое значение приобретает математическое моделирование многокомпонентных каталитических процессов, применяющихся в нефтехимической промышленности, поскольку процесс оптимизации реальной установки требует проведения большого количества экспериментальных лабораторных исследований и опытно-промышленных пробегов. Моделирование химико-технологических процессов

с использованием термодинамических и кинетических параметров дает информацию об энергетике процесса и составе продуктов реакции, позволяет качественно и количественно оценить возможность протекания реакций, определить оптимальные параметры процесса, обеспечивающие максимальный выход целевого продукта при минимальных затратах производства [3].

Процесс получения товарного изопропилбензола с необходимым качеством получаемого продукта и максимальным выходом требует учета различных факторов: мольного соотношения бензол/пропилен, температуры и давления в реакторе алкилирования, температуры верха/низа и расхода флегмы в колоннах. В связи с этим экспериментальное установление оптимальных параметров проведения процесса с целью получения максимального выхода изопропилбензола (ИПБ) представляется затруднительным. Во-первых, на действующей промышленной установке подбор параметров процесса сопряжен с дополнительными трудностями, связанными с возможностью нарушения норм технологических режимов, приводящих к выпуску некондиционной продукции и аварийным ситуациям. Во-вторых, возможно получение достоверных данных, поскольку достижение стационарного режима во всех аппаратах технологической цепочки требует длительного времени. Проведение компьютерного модели-

рования позволяет избежать вышеуказанных проблем, достаточно быстро и с высокой точностью предсказать результат технологического процесса при различных режимных параметрах.

Для получения результатов моделирования, соответствующих опытным данным, в большинстве случаев необходимо рассчитать или определить опытным путем кинетические параметры входящих в модель реакций – предэкспоненциальный множитель  $k_0$  и энергию активации  $E_a$ , что для процесса алкилирования бензола пропиленом на  $AlCl_3$  представляется затруднительным из-за отсутствия в литературе необходимого набора данных. Для того чтобы решить эту проблему предложен ряд подходов для моделирования:

- определение констант скоростей реакции методом сканирования на базе данных по работе промышленной установки [4];
- расчет кинетических характеристик методами квантовой химии [3, 5–7];
- дополнительные лабораторно-экспериментальные исследования.

Следует отметить, что большая часть вышеуказанных исследований посвящена моделированию процесса алкилирования бензола этиленом с получением этилбензола, реакционный механизм которого аналогичен механизму реакций процесса получения кумола.

Производство кумола алкилированием бензола пропиленом на  $AlCl_3$  включает нескольких основных узлов, соответствующих стадиям химико-технологического процесса ПАО “Уфаоргсинтез” (рис. 1):

- приготовление каталитического комплекса Густавсона;
- алкилирование бензола пропиленовой фракцией;
- разложение каталитического комплекса с выделением гидроксохлорида алюминия путем отмывки и нейтрализации реакционной массы алкилирования (смеси непрореагировавшего бензола, образовавшегося кумола, этилбензола и полиалкилбензолов);
- очистка непрореагировавшей пропановой фракции от бензола и кумола;
- ректификация реакционной массы с выделением возвратного бензола, этилбензолной, бутилбензолной, полиалкилбензолной и добензолной фракций (содержащей гексан, циклогексан, углеводороды  $C_4-C_5$ ), товарного ИПБ и смолы алкилирования;
- очистка сточных вод.

Процесс приготовления каталитического комплекса осуществляется в аппаратах периодического действия, представляющих собой емкости с рамной мешалкой 1 (рис. 1). После приготовления

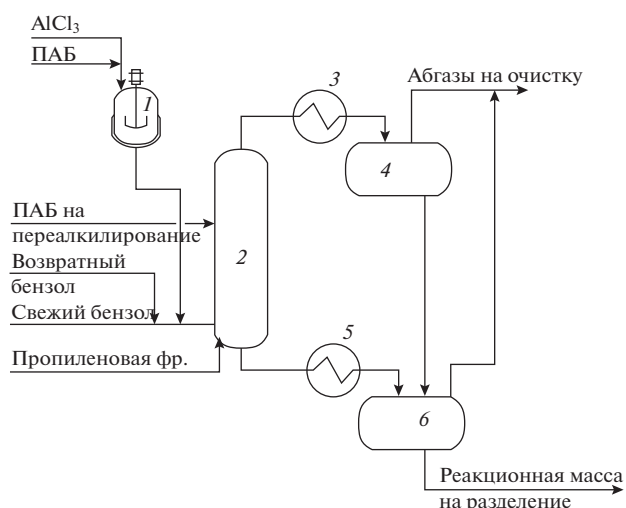


Рис. 1. Принципиальная схема реакционного узла производства изопропилбензола алкилированием бензола пропиленовой фракцией: 1 – смеситель, 2 – алкилятор, 3 – конденсатор, 4, 6 – сепараторы, 5 – теплообменник.

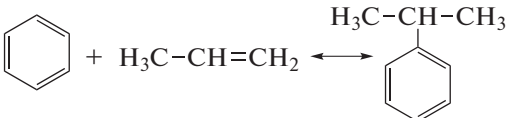
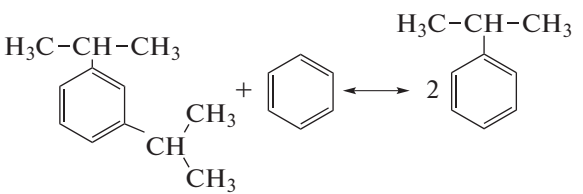
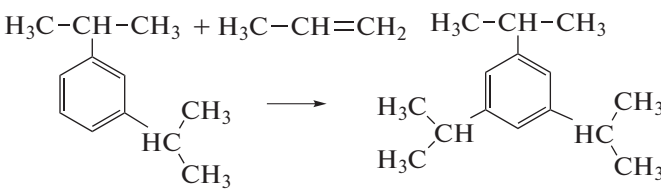
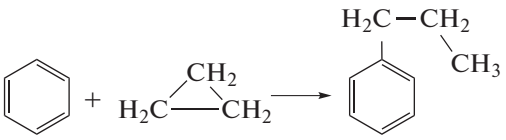
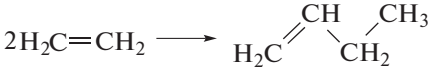
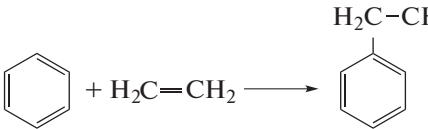
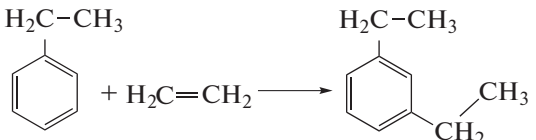
каталитический комплекс направляется в алкилятор 2. Поскольку реакция алкилирования является экзотермической, тепло реакции снимается за счет испарения избытка бензола в алкиляторе. Температурный режим обеспечивается поддержанием давления паров в верхней части алкилятора.

Для разработки достаточно полной и адекватной модели стадий алкилирования бензола пропиленовой фракцией, позволяющей рассчитать зависимость выхода изопропилбензола от состава сырья и параметров химико-технологического процесса, необходимо выбрать приемлемую гидродинамическую модель реактора, воспроизводящую структуру потоков реакционного аппарата.

Моделирование реакционного узла процесса алкилирования выполнено с использованием программного комплекса HYSYS [8] компании AspenTech.

Промышленный реактор алкилирования представляет собой пустотелый аппарат с барботированием газа. Для моделирования в качестве первого приближения нами был выбран реактор идеального смешения; аналогичный подход применен в [3]. Для формирования достаточно детальной кинетической части модели реактора алкилирования были использованы данные [3] по кинетике алкилирования бензола пропиленом, учитывающие кроме основной реакции дополнительно 15 побочных реакций, связанных как с возможностью переалкилирования бензола с образованием полиалкилбензолов, так и с наличием в промышленной пропиленовой фракции примесей иных компонентов (пропана, этилена, циклопропана). Однако приведенные для этих реакций

**Таблица 1.** Сравнение величин  $E_a$  и  $E'_a$  основной и ряда побочных реакций процесса алкилирования бензола пропиленом полученных разными авторами

№ реакции	$E_a$ , кДж/моль [3]	$E'_a$ , кДж/моль	$E_a/E'_a$
	150.9	75.1 [5]	2.0
	156.1	63.0 [14]	2.5
	140.6	63.0 [14]	2.2
	130.4	71.7 [5]	1.8
	166.9	63.1 [5]	2.6
	137.4	63.4 [5] 63.4 [4]	2.2
	129.6	47.0 [5] 47.0 [4]	2.8

на основе квантово-химических расчетов в [3] величины  $k_0$  и  $E_a$  16 реакций не позволили осуществить моделирование реактора алкилирования: если в промышленных условиях реактор работает при температурах 100–130°C, то по модели появление кумола даже в микроколичествах в продуктивном потоке по этой модели оказывается возможным при температуре процесса выше 150°C.

Мы предполагаем, что некорректность модели обусловлена завышенными значениями  $E_a$ , в частности, не учитывается влияние:

– воды и полиалкилбензолов при образовании каталитического комплекса;

– среды в рамках дискретной модели учета растворителя (супермолекулярный подход).

В [9–13] показано, что проведение квантово-химических расчетов реакций без явного учета растворителя или с применением континуального подхода к учету растворителя, как правило, приводит к завышению рассчитанных величин  $E_a$  реакций. Действительно, уточненные величины  $E_a$ , обозначенные далее как  $E'_a$ , полученные авторами [4–7], ниже величин  $E_a$ , определенных в [3] в 1.8–2.8 раза; в табл. 1 приведено сравнение энергий активации для ряда характерных реакций, протекающих в реакторе алкилирования и полученных при различных подходах к квантово-химическим расчетам.

Квантово-химический подход не позволяет учесть тот факт, что реакция алкилирования в присутствии комплекса Густавсона, образован-

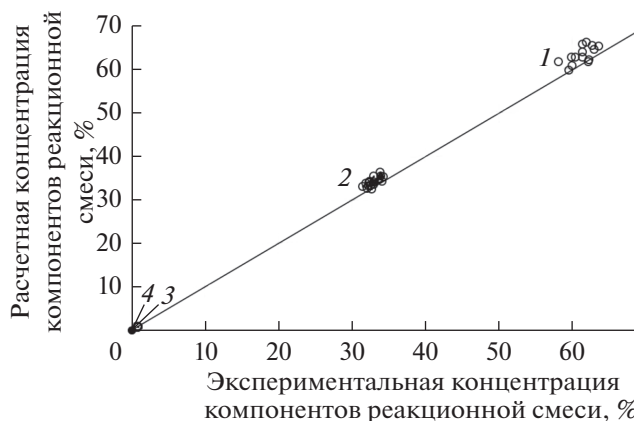


Рис. 2. Корреляционный график расчетных и экспериментальных составов реакционной смеси: 1 – бензол, 2 – кумол, 3 – этилбензол, 4 – *n*-пропилбензол.

ного  $\text{AlCl}_3$ , протекает в гетерогенной системе: газофазная пропиленовая фракция, углеводороды (дисперсионная среда) и комплекс Густавсона (дисперсная фаза). Кроме того, поскольку расчет проводится при температуре кипения бензола (для съема тепла реакции), стандартная гидродинамическая модель идеального смешения в HYSYS воспринимает поток как газофазный, что не соответствует действительности.

Реакции алкилирования по Фриделю–Крафтсу могут контролироваться как кинетикой, так и термодинамикой. В первом случае реакцию ведут при низкой температуре и малом времени, после чего катализатор разрушают, добавляя в реакционную массу воду. Для осуществления термодинамического контроля процесс ведут при нагревании, увеличении времени реакции, добавляют катализаторы, способствующие установлению равновесия, в котором преобладают более стабильные продукты [15]. В промышленности алкилирование протекает при температуре процесса  $100\text{--}130^\circ\text{C}$ , непрерывной подаче новых порций комплекса Густавсона, в течение  $40\text{--}60$  мин (при объеме реактора  $60\text{--}80$  м<sup>3</sup>). Можно предположить, что промышленный процесс проводится в условиях термодинамического контроля. В связи с этим была разработана оригинальная модель: реактор алкилирования был рассмотрен как комплекс равновесного реактора [16] и сепаратора для учета процесса испарения бензола, что позволило более корректно рассчитывать состав жидкой реакционной смеси, покидающей реактор.

Для решения задачи моделирования были приняты следующие допущения:

1. Все реакции рассматриваются как равновесные. В реальных аппаратах равновесие не достигается, но реакционная система достаточно близка к равновесию. Благодаря допущению равнове-

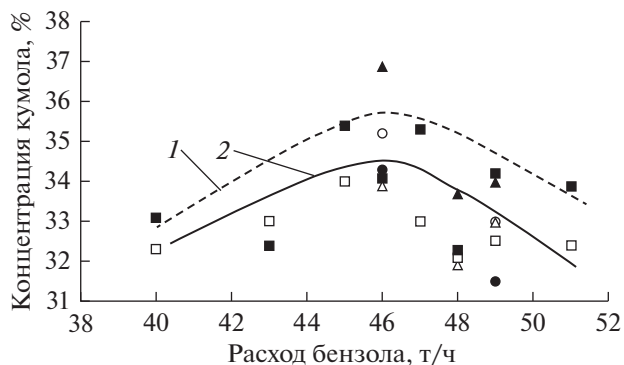


Рис. 3. Зависимость концентрации кумола в реакционной смеси в реакторе алкилирования от расхода бензола: 1 – опытные промышленные данные; 2 – результаты расчета по модели в сходственных точках промышленного эксперимента.

сия реакции можно гидродинамику реактора в условиях интенсивного барботажного перемешивания рассматривать как 0-фактор, т.е. принять, что гидродинамика не оказывает влияния на ход химического процесса, что позволяет исключить из модели гидродинамическую составляющую.

2. Для равновесных процессов параметры реакций – константы равновесия – определяются однозначно по энергиям Гиббса.

3. Базовая совокупность реакций, учтенных при моделировании процесса алкилирования бензола, приведена в табл. 2

4. Модель сепаратора описывается уравнением:

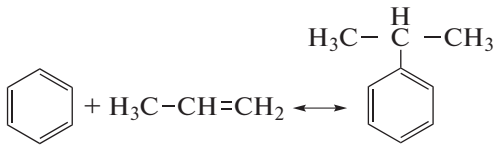
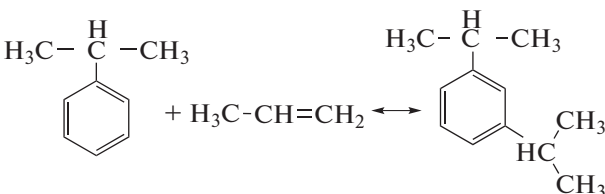
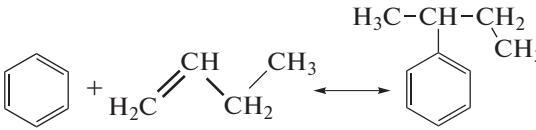
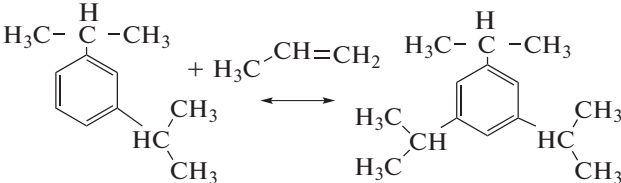
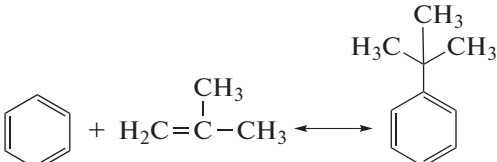
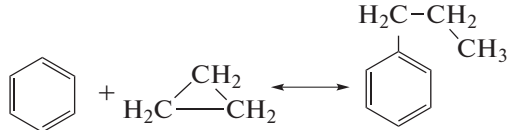
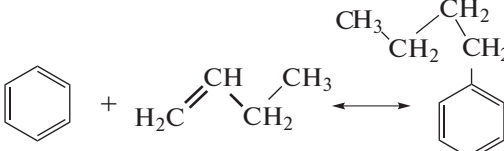
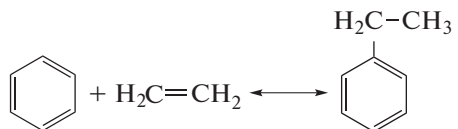
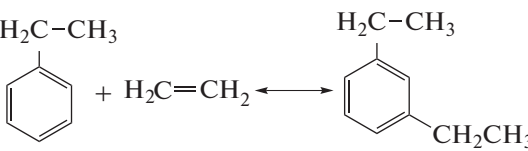
$$\sum x_i K_i = 1,$$

где  $x_i$  – концентрация  $i$ -го компонента в жидкой фазе;  $K_i$  – константа фазового равновесия  $i$ -го компонента, при этом давления насыщенных паров компонентов рассчитывались по модели Пенга–Робинсона [17].

Модель равновесного реактора, с использованием рассчитанных величин констант равновесия для всех реакций, позволяет при заданных температуре и давлении рассчитать концентрации каждого компонента на выходе из реактора. Тепловой эффект реакции рассчитывался как разница энтальпий образования продуктов реакции и реагентов.

Результаты моделирования расходов потоков и составов продуктов сопоставлены с фактическими данными, полученными на промышленной установке получения кумола ПАО “Уфаоргсинтез”, в диапазоне температур  $116\text{--}122^\circ\text{C}$ , избыточном давлении в алкиляторе  $0.15\text{--}0.16$  МПа, расходе бензола и пропиленовой фракции соответственно  $40\text{--}51$  и  $5.5\text{--}6.6$  т/ч при концентрации пропиленовая фракция  $89.2\text{--}92$  об. %, и приведены на корреляционном графике (рис. 2).

Таблица 2. Набор реакций для равновесного реактора

№	Реакция	№	Реакция
1		8	$2 \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$
2		9	
3		10	
4		11	
5	$2\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}}{\text{C}}=\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3$	12	
6	$2\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	13	
7	$2\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}}{\text{C}}=\overset{\text{CH}}{\text{C}}-\text{H}$		

Результаты расчетов по предложенной модели при незначительных расхождениях с опытными данными (не более 3 отн. %) дают хорошее качественное совпадение с результатами обследования промышленного реактора производства кумола (при различных расходах бензола технологические параметры процесса в опытном пробеге отличались, что учитывалось при его моделировании), то есть модель достаточно корректно описывает процесс алкилирования бензола пропиленом (рис. 3), при этом расчетные значения концентрации кумола в реакционной смеси были ниже экспериментальных.

В связи с существенными колебаниями режима работы реактора алкилирования бензола и отсутствием из-за этого достаточного количества параллельных результатов адекватность разработанной математической модели была исследована по критерию Фишера  $F$  в форме [18]:

$$F = \frac{\sigma_y^2}{\sigma_{\text{ост}}^2},$$

где  $\sigma_y^2$  — дисперсия опытных данных относительно их средней величины,  $\sigma_{\text{ост}}^2$  — дисперсия расчетных данных по математической модели относительно опытных данных.

Значение критерия Фишера при уровне значимости ошибочности рассматриваемой гипотезы 0.05 равно 13.2, что существенно выше табличного значения  $F_{\text{табл}} = 2.48$ , следовательно, разработанная модель позволяет с достаточной точностью рассчитать выход кумола в алкилаторе и подобрать оптимальные параметры технологического режима в зависимости от требуемой производительности, используя, например многопараметрический симплексный метод [18] для минимизации затрат на реализацию процесса.

Авторы выражают благодарность д.т.н. Э.Г. Теляшеву (ГУП ИНХП РБ) за предоставленную возможность проведения моделирования в программном комплексе HYSYS в рамках базовой кафедры «Газонефтехимия» ФГБОУ ВО «УГНТУ».

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын В.Н. Химия и технология ароматических соединений. ДеЛи плюс. 2014. С. 392.
2. Coker A. Phenol, Acetone, Cumene. Report Abstract. PERP 09/10-4. Chemsystems PERP Program. Nexant Inc. 2012. p. 9 [http://database.thinking.nexant.com/reports/search/docs/abstracts/0910\\_4\\_abs.pdf](http://database.thinking.nexant.com/reports/search/docs/abstracts/0910_4_abs.pdf).
3. Чудинова А.А., Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326. №7. С. 121.
4. Ganji Hamid, Ahari Jafar S., Farshi Amir, Kakavand Majid. // Petroleum & Coal. 2004. V. 46. № 1. P. 55.
5. Долганова И.О., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. // Вестник науки Сибири. 2012. Т. 1. № 2. С.35.
6. Кошкин С.А., Ивашкина Е.Н., Долганова И.О. // VI Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Научные доклады химической технологии – 2015» // Тезисы докладов. М.: Издательство МИТХТ. 2015. С. 16.
7. Khlebnikova E., Bekker A., Ivashkina E., Dolganova I., Yurev E. // ProcediaChemistry. 2015. V. 15. P. 42.
8. Aspen HYSYS ver. 8.8. Aspen Technology. Inc. 2015.
9. Silva E.F., Svendsen H.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. № 13. P. 3413.
10. Артемьева Е.Л., Просочкина Т.Р., Кантор Е.А. // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 2. С. 35.
11. Просочкина Т.Р., Артемьева Е.Л., Кантор Е.А. // Журнал общей химии. 2013. Т. 83. № 1. С. 13.
12. Ismael M. et all // International J. Greenhouse Gas Control. 2009. V. 3. P. 612.
13. Jamroz M.H., Dobrowolowski J.C., Borowiak M.A. // J. Mol. Struct. 1997. V. 404. P. 105.
14. Дьячкова Т.П., Орехов В.С., Брянкин К.В., Субочева М.Ю. Химическая технология органических веществ. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. 2008. Ч. 2. с. 100.
15. Грандберг И.И. Органическая химия. М.: Высшая школа. 1980. 463 с.
16. MacDonald Jeffrey, Roda Richard, Beresford Michael. Liquid Phase Alkylation of benzene with propylene. Dalhousie University. Department of Chemical Engineering. CHEE 4842 Plant Design Date Submitted: April 22th. 2005. P. 105.
17. Рид Ш., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
18. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. Изд. второе, перераб. М.: Химия, 1971, 496 с.