

УДК 66.01;544.4

РАЗВИТИЕ ПОДХОДА К МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛАИ.О. Долганова, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина,
Э.Д. ИванчинаТомский политехнический университет
E-mail: dolganovaio@sibmail.com

На примере процесса синтеза этилбензола предложен подход к формализации схемы превращений углеводородов, заключающийся в группировании компонентов по их реакционной способности в отношении определенной реакции. Рассчитаны значения степеней компенсации реакций как показателя реакционной способности компонентов. Разработаны кинетические модели процессов алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования полиалкилатов.

Ключевые слова:

Алкилирование, этилбензол, схема превращений, степень компенсации, кинетическая модель.

Алкилирование бензола этиленом – основное направление потребления бензола (50 % от общего количества). Получаемый этилбензол – промежуточное звено при органическом синтезе, особенно в производстве стирола и синтетического каучука. Он используется как растворитель или разбавитель, компонент автомобильного и авиационного топлива, а также при производстве ацетата целлюлозы.

Одним из путей получения этилбензола является цеолитная технология, которая заключается в последовательно протекающих стадиях алкилирования бензола этиленом с целью получения этилбензола и трансалкилирования полиалкилатов до моноэтилбензола. Оба процесса проводятся на цеолитных катализаторах.

Масштабы производства этилбензола и возможность его повсеместного использования ставит необходимость повышения ресурсоэффективности производства. Достижение такого результата возможно путем интеграции заводского и вычислительного эксперимента, то есть путем внедрения на предприятия компьютерных моделирующих систем, построенных с учетом физико-химической сущности протекающих в контактных аппаратах процессов.

Показательность и прогнозирующая способность математической модели во многом зависит от заложенной в ее основу схемы превращений углеводородов, которая должна быть достаточно простой, но в то же время достаточно детализированной. Целью данной работы являлась разработка подхода к формализации схемы превращений углеводородов на примере процесса алкилиро-

Долганова Ирэна Олеговна, аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: dolganovaio@sibmail.com

Область научных интересов: промышленный катализ, моделирование процессов переработки углеводородного сырья, объектно-ориентированное программирование в среде Delphi.

Долганов Игорь Михайлович, аспирант кафедры химической технологии топлива химико-технологического факультета ТПУ.

E-mail: dolganovim@tpu.ru
Область научных интересов: объектно-ориентированное программирование в среде Delphi, создание баз данных.

Ивашкина Елена Николаевна, канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: ivashkinaen@tpu.ru
Область научных интересов: системный анализ и математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Иванчина Эмилия Дмитриевна, д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: ied@zmail.ru
Область научных интересов: системный анализ и математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии.

вания бензола этиленом.

Согласно материальному балансу, реакционный поток, поступающий в реакторы алкилирования, состоит из множества компонентов.

Анализируя состав потока и имеющиеся представления о химизме процесса алкилирования бензола этиленом [1], был составлен полный список реакций, протекающих в реакторах алкилирования (табл. 1). Термодинамическая возможность их протекания была подтверждена расчетами изобарно-изотермического показателя – изменения энергии Гиббса ΔG . Расчет проводился с использованием программы Gaussian-98.

Таблица 1. Значения ΔG для реакций, протекающих в процессе алкилирования ($T = 510 \text{ K}$, $P = 3,4 \text{ МПа}$)

Реакция	ΔG , кДж/моль
Бензол + Этилен = Этилбензол	-43,4
Этилбензол + Этилен = Диэтилбензол	-46,3
Диэтилбензол + Этилен = Триэтилбензол	-40,3
Триэтилбензол + Этилен = Тетраризэтилбензол	-38,3
Тетраризэтилбензол + Этилен = Пентаэтилбензол	-38,6
Пентаэтилбензол + Этилен = Гексаэтилбензол	-17,4
2Бензол + Этилен = Дифенилэтан + Водород	-147,6
Этилен + Этилен = Бутилен	-64,7
Бензол + Бутилен = Бутилбензол	-12,8
Бензол + Пропилен = н-Пропилбензол	-23,6
Бензол + Пропилен = Кумол	-25,7
Бензол + Этилен = о-Ксилол	-61,2
Бензол + Этилен = м-Ксилол	-61,8
Бензол + Этилен = п-Ксилол	-62,0
Кумол + Этилен = Этилкумол	-27,2
Этилбензол + Пропилен = Этилкумол	-9,5
Бутилбензол + Этилен = Этилбутилбензол	-32,1
Этилбензол + Бутилен = Этилбутилбензол	-1,5
Толуол + Этилен = Этилтолуол	-9,0
6Бензол = Коронен + Водород	-1375,4
Бутилен = ц-Бутан	0,2
ц-Бутан + ц-Бутан = Дицикл + Водород	-177,5

Исходя из данного списка реакций, детализированная схема превращений углеводородов будет выглядеть следующим образом (рис. 1).

В виду того, что концентрации некоторых компонентов в продуктовом потоке малы, а выделение всех веществ в индивидуальные компоненты (например, ксилолы), нецелесообразно с точки зрения показательности математической модели, схему превращений необходимо формализовать, то есть объединить индивидуальные вещества в псевдокомпоненты с близкой реакционной способностью в отношении определенной реакции.

Существенную помощь в решении задач предвидения каталитического действия оказывает определение степени компенсации, которая характеризует частичную компенсацию энергии, затрачиваемой на разрыв старых связей энергией образования новых связей при движении по пути реакции [2].

Основной проблемой при расчете степени компенсации является определение энергии активации реакций.

В качестве первого приближения энергия активации была вычислена по выражению Поляни-Семенова для экзотермических реакций [2].

$$E_a = 11,5 + 0,25 \times \Delta H$$

Здесь E_a – энергия активация реакции, ккал/моль; ΔH – тепловой эффект реакции, кДж/моль.

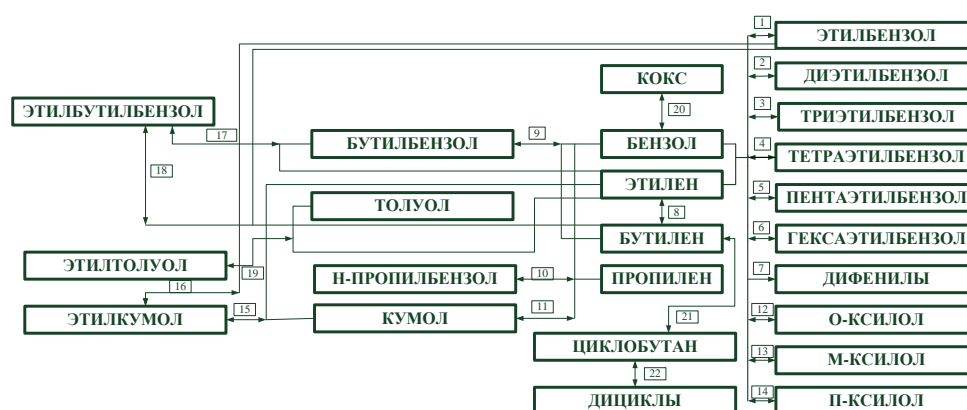


Рис. 1. Детализированная схема превращения углеводородов в процессе алкилирования бензола этиленом

Тепловые эффекты реакций были рассчитаны с использованием квантово-химических методов расчета термодинамических функций. Расчетные значения тепловых эффектов и энергий активации реакций представлены в табл. 2.

Таблица 2. Значения ΔH и E_a для реакций, протекающих в процессе алкилирования ($T = 510$ К, $P = 3,4$ МПа)

Реакция	ΔH , кДж/моль	E_a , кДж/моль (по Поляни-Семенову)
Бензол + Этилен = Этилбензол	-117,9	18,7
Этилбензол + Этилен = Диэтилбензол	-110,6	20,5
Диэтилбензол + Этилен = Триэтилбензол	-106,3	21,6
Триэтилбензол + Этилен = Тетраэтилбензол	-112,3	20,1
Тетраэтилбензол + Этилен = Пентаэтилбензол	-111,9	20,2
Пентаэтилбензол + Этилен = Гексаэтилбензол	-103,8	22,2
2Бензол + Этилен = Дифенилэтан + Водород	-282,3	22,4
Этилен + Этилен = Бутилен	-118,7	18,5
Бензол + Бутилен = Бутилбензол	-91,8	25,2
Бензол + Пропилен = н-Пропилбензол	-98,2	23,6
Бензол + Пропилен = Кумол	-90,1	25,7
Бензол + Этилен = о-Ксилол	-132,1	15,2
Бензол + Этилен = м-Ксилол	-140,3	13,1
Бензол + Этилен = п-Ксилол	-140,4	13,1
Кумол + Этилен = Этилкумол	-102,7	22,5
Этилбензол + Пропилен = Этилкумол	-75,0	29,4
Бутилбензол + Этилен = Этилбутилбензол	-104,2	22,1
Этилбензол + Бутилен = Этилбутилбензол	-78,1	28,7
Толуол + Этилен = Этилтолуол	-89,7	25,8
6Бензол = Коронен + Водород	-1316,3	280,9
Бутилен = ц-Бутан	-18,3	43,6
ц-Бутан + ц-Бутан = Дицикл + Водород	-351,0	39,6

Найденные значения тепловых эффектов реакций хорошо сходятся с литературными данными [3].

Значения энергии активации определены без учета действия цеолитного катализатора алкилирования. В источнике [4] приведены значения кинетических параметров для процесса алкилирования на цеолитном катализаторе при аналогичных технологических условиях. Согласно данному источнику, энергия активации целевой реакции для алкилирования бензола

этиленом до этилбензола составляет 63,4 кДж/моль, а для реакции образования диэтилбензола – 47,03 кДж/моль.

Для установления связи между литературными и вычисленными по выражению Поляни–Семенова значениями энергии активации было определено линейное уравнение корреляции, описывающего зависимость значений энергии активации по литературным данным от значений энергии активации, вычисленных по уравнению Поляни–Семенова, рис. 2.

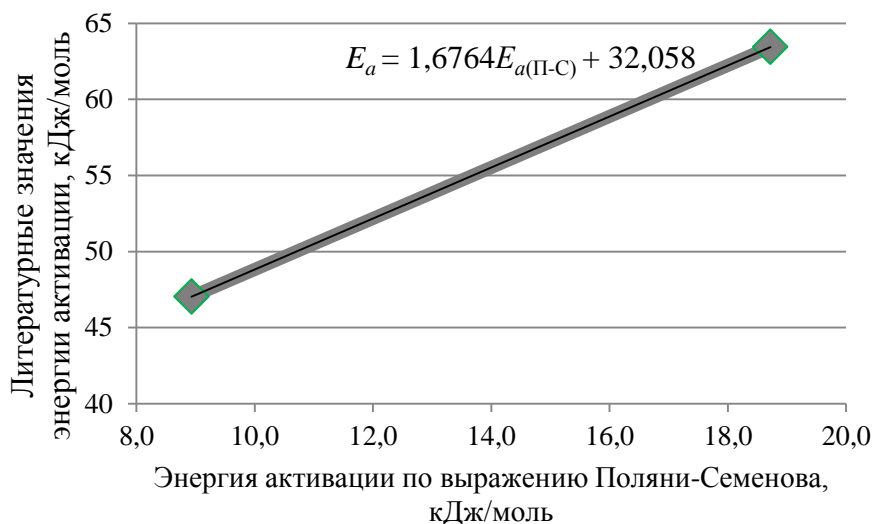


Рис. 2. Связь между литературными и вычисленными по выражению Поляни–Семенова значениями энергии активации

E_a – литературные значения энергии активации; $E_{a(П-С)}$ – значения энергии активации, вычисленные по выражению Поляни–Семенова.

С использованием полученной зависимости были определены значения энергии активации для остальных реакций.

Следующим этапом определения степени компенсации реакции является расчет энергии разрываемых связей. Рассмотрим методику расчета на примере целевой реакции.

Для образования этилбензола необходим разрыв двух связей: связи С–Н в молекуле бензола и связи С–Н в молекуле этилена. Энергии этих связей были рассчитаны на программе Gaussian.

Энергия первой связи составила 433,8 кДж/моль, второй – 215,5 кДж/моль. Энергия разрываемых связей равна 649,3 кДж/моль. Аналогичным образом были рассчитаны энергии разрываемых связей для остальных реакций, а затем по формуле (1) – степени компенсации. Результаты представлены в табл. 3. Также в таблице приведены литературные значения энергий разрыва связей [5, 6] и их сравнение с рассчитанными значениями.

Таблица 3. Результаты расчета степени компенсации реакций

Реакция	E_a , кДж/моль	$\sum D_i$, кДж/моль	$\sum D_i$, кДж/моль (литература)	$\Delta \sum D_i$, %	H , %
Бензол + Этилен = Этилбензол	63,4	649,3	715,0	9,2	90,2
Этилбензол + Этилен = Ди- этилбензол	47,0	1298,7	1370,0	5,2	96,4
Диэтилбензол + Этилен = Три- этилбензол	91,6	1948,0	2055,0	5,2	95,3
Триэтилбензол + Этилен = Тет- раризэтилбензол	138,6	2597,3	2740,0	5,2	94,7
Тетраризэтилбензол + Этилен = Пентаэтилбензол	185,5	3246,6	3425,0	5,2	94,3
Пентаэтилбензол + Этилен = Гексаэтилбензол	229,1	3896,0	4110,0	5,2	94,1
2Бензол + Этилен = Дифенил- этан + Водород	69,6	1083,2	1100,0	1,5	93,6
Этилен + Этилен = Бутилен	63,1	882,2	955,0	7,6	92,8
Бензол + Бутилен = Бутилбен- зол	74,3	762,9	685,0	11,4	90,3
Бензол + Пропилен = н- Пропилбензол	71,7	788,2	685,0	15,1	90,9
Бензол + Пропилен = Кумол	75,1	788,2	685,0	15,1	90,5
Бензол + Этилен = о-Ксилол	57,5	1298,7	1428,0	9,1	95,6
Бензол + Этилен = м-Ксилол	54,1	1298,7	1428,0	9,1	95,8
Бензол + Этилен = п-Ксилол	54,0	1298,7	1428,0	9,1	95,8
Кумол + Этилен = Этилкумол	69,8	633,0	715,0	11,5	89,0
Этилбензол + Пропилен = Этилкумол	81,4	772,3	715,0	8,0	89,5
Бутилбензол + Этилен = Этилбутилбензол	69,2	635,4	715,0	11,1	89,1
Этилбензол + Бутилен = Этилбутилбензол	80,1	747,1	715,0	4,5	89,3
Толуол + Этилен = Этилтолуол	75,2	747,6	715,0	4,6	89,9
6Бензол = Коронен + Водород	503,0	5206,0	4980,0	4,5	90,3
Бутилен = ц-Бутан	105,2	952,5	1014,0	6,1	89,0
ц-Бутан + ц-Бутан = Дицикл + Водород	98,4	809,6	830,0	2,5	87,8

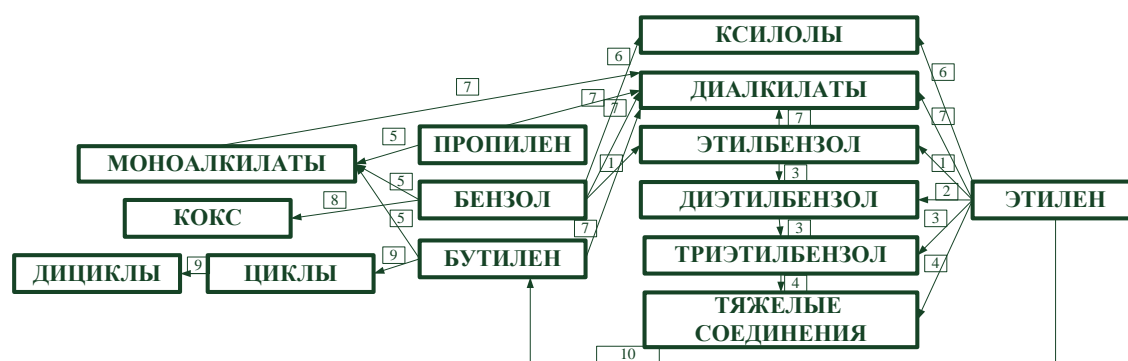
Табл. 3 показывает хорошую сопоставимость рассчитанных значений энергий разрыва связей с литературными данными.

Для формализации схемы превращений реакции были объединены в группы с близкими значениями степени компенсации (табл. 4). Степень компенсации реакций, входящих в одну группу, отличается примерно на 1 %.

Таким образом, можно выделить ряд псевдокомпонентов: тяжелые соединения, которые состоят из таких индивидуальных компонентов как тетра-, пента, гексаэтилбензол и дифенилэтан; моноалкилаты (бутилбензол, н-пропилбензол, кумол); диалкилаты (этилкумол, этилбутилбензол); ксилолы (о-, м-, п-ксилол); циклические и дициклические углеводороды. Построенная на основе вышесказанного формализованная схема превращений углеводородов представлена на рис. 3.

Таблица 4. Группирование реакций, протекающих в процессе алкилирования, по значению степени компенсации

№	Образование	Средняя <i>H</i> , % для группы реакций
1	Этилбензола Бензол + этилен = этилбензол	90,2
2	Диэтилбензола Этилбензол + этилен = диэтилбензол	97,7
3	Триэтилбензола Диэтилбензол + этилен = триэтилбензол	95,3
4	Тяжелых соединений Триэтилбензол + этилен = полиэтилбензол 2бензол + этилен = дифенилэтан + водород	94,2
5	Других моноалкилатов Бензол + бутилен = моноалкилат Бензол + пропилен = моноалкилат	90,6
6	Ксилолов Бензол + этилен = ксилол	95,7
7	Других диалкилатов Этилбензол + пропилен = диалкилат Этилбензол + бутилен = диалкилат Моноалкилаты + этилен = диалкилат Толуол + этилен = диалкилат	89,4
8	Коксогенных структур 6бензол = кокс + водород	90,3
9	Циклов и дициклов Бутилен = ц-бутан Ц-бутан + ц-бутан = дицикл + водород	88,4
10	Бутилена Этилен + этилен = бутилен	92,8

**Рис. 3.** Формализованная схема превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола этиленом

Аналогичная работа была проведена для процесса трансалкилирования.

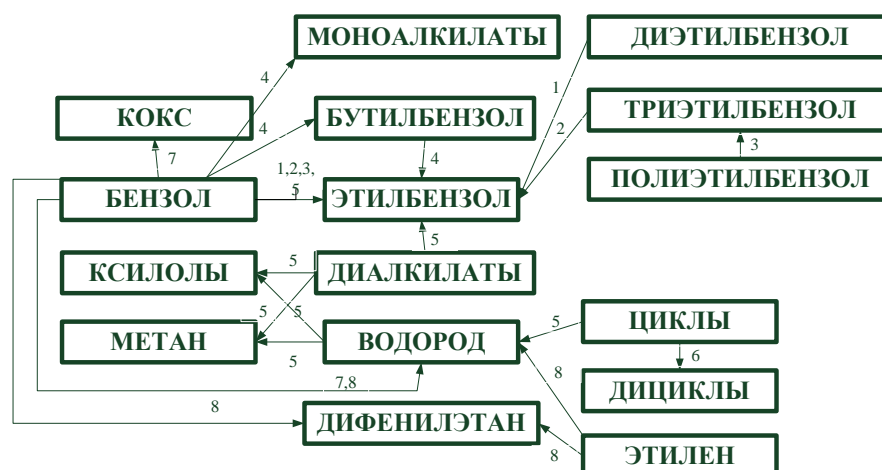
В табл. 5 приведены результаты группирования реакций по значениям степеней компенсации.

Таблица 5. Группирование реакций, протекающих в процессе трансалкилирования, по значению степени компенсации

№	Группа реакции	Средняя <i>H</i> , % для группы реакций
1	Трансалкилирование диэтилбензола Бензол + Диэтилбензол = 2Этилбензол	95,2
2	Трансалкилирование триэтилбензола Бензол + Триэтилбензол = Диэтилбензол + Этилбензол	98,2
3	Трансалкилирование других полиэтилбензолов Бензол + Полиэтилбензол = Триэтилбензол + Этилбензол	96,5
4	Трансалкилирование бутилбензола Бензол + Бутилбензол = 2Этилбензол Бензол + Бутилбензол = 2Моноалкилат	94,3
5	Разложение других диалкилатов Бензол + Диалкилат = Этилбензол + Моноалкилат Диалкилат + Водород = Ксилол + Метан	95,7
6	Образование дициклов ц-Бутан + ц-Бутан = Дицикл + Водород	92,2
7	Образование КГС 6Бензол = Кокс + Водород	96,6
8	Образование дифенилов 2Бензол + Этилен = Дифенилэтан + Водород	93,4

Здесь можно выделить следующие псевдокомпоненты: полиэтилбензол (тетра-, пента- и гексаэтилбензол), моноалкилаты (н-пропилбензол, кумол, толуол), диалкилаты (этилтолуол, этилбутилбензол, этилкумуля), ксилолы (о-, м-, п-ксилол).

Построенная на основе вышесказанного формализованная схема превращений углеводородов представлена на рис. 4.

**Рис. 4.** Формализованная схема превращений углеводородов в процессе трансалкилирования

Согласно закону действующих масс [7], выражения для скоростей химических реакций, протекающих в процессах алкилирования и трансалкилирования, следует записать в следующем виде (табл. 6).

Таблица 6. Выражения для скоростей химических реакций, протекающих в процессах алкилирования и трансалкилирования

Процесс алкилирования		
№	Образование	Выражение для скорости реакции
1	Этилбензола	$W_1 = k_{0(1)} \cdot e^{-Ea(1)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{этилен}}$
2	Диэтилбензола	$W_2 = k_{0(2)} \cdot e^{-Ea(2)/RT} \cdot C_{\text{этилбензол}} \cdot C_{\text{этилен}}$
3	Триэтилбензола	$W_3 = k_{0(3)} \cdot e^{-Ea(3)/RT} \cdot C_{\text{диэтилбензол}} \cdot C_{\text{этилен}}$
4	Тяжелых соединений	$W_{4,1} = k_{0(4)} \cdot e^{-Ea(4,1)/RT} \cdot C_{\text{триэтилбензол}} \cdot C_{\text{этилен}}$
		$W_{4,2} = k_{0(4)} \cdot e^{-Ea(4,2)/RT} \cdot C_{\text{бензол}}^2 \cdot C_{\text{этилен}}$
5	Других моноалкилатов	$W_{5,1} = k_{0(5)} \cdot e^{-Ea(5,1)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{бутилен}}$
		$W_{5,2} = k_{0(5)} \cdot e^{-Ea(5,1)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{пропилен}}$
6	Ксилолов	$W_6 = k_{0(6)} \cdot e^{-Ea(6)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{этилен}}$
7	Других диалкилатов	$W_{7,1} = k_{0(7)} \cdot e^{-Ea(7,1)/RT} \cdot C_{\text{этилбензол}} \cdot C_{\text{пропилен}}$
		$W_{7,2} = k_{0(7)} \cdot e^{-Ea(7,2)/RT} \cdot C_{\text{этилбензол}} \cdot C_{\text{бутилен}}$
		$W_{7,3} = k_{0(7)} \cdot e^{-Ea(7,3)/RT} \cdot C_{\text{моноалкилаты}} \cdot C_{\text{этилен}}$
		$W_{7,4} = k_{0(7)} \cdot e^{-Ea(7,4)/RT} \cdot C_{\text{толуол}} \cdot C_{\text{этилен}}$
8	Коксогенных структур	$W_8 = k_{0(8)} \cdot e^{-Ea(8)/RT} \cdot C_{\text{бензол}}^6$
9	Циклов и дициклов	$W_{9,1} = k_{0(9)} \cdot e^{-Ea(9,1)/RT} \cdot C_{\text{бутилен}}$
		$W_{9,2} = k_{0(9)} \cdot e^{-Ea(9,2)/RT} \cdot C_{\text{ц-бутан}}^2$
10	Бутилена	$W_{10} = k_{0(10)} \cdot e^{-Ea(10)/RT} \cdot C_{\text{этилен}}$
Процесс трансалкилирования		
1	Трансалкилирование диэтилбензола	$W_1 = k_{0(1)} \cdot e^{-Ea(1)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{диэтилбензол}}$
2	Трансалкилирование триэтилбензола	$W_2 = k_{0(2)} \cdot e^{-Ea(2)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{триэтилбензол}}$
3	Трансалкилирование других полиэтилбензолов	$W_3 = k_{0(3)} \cdot e^{-Ea(3)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{полиэтилбензол}}$
4	Трансалкилирование бутилбензола	$W_{4,1} = k_{0(4)} \cdot e^{-Ea(4,1)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{бутилбензол}}$
		$W_{4,2} = k_{0(4)} \cdot e^{-Ea(4,1)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{бутилбензол}}$
5	Разложение других диалкилатов	$W_{5,1} = k_{0(5)} \cdot e^{-Ea(5,1)/RT} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot C_{\text{диалкилат}}$
		$W_{5,2} = k_{0(5)} \cdot e^{-Ea(5,2)/RT} \cdot C_{\text{этилтолуол}} \cdot C_{\text{водород}}$
6	Образование дициклов	$W_6 = k_{0(6)} \cdot e^{-Ea(6)/RT} \cdot C_{\text{ц-бутан}}^2$
7	Образование КГС	$W_7 = k_{0(7)} \cdot e^{-Ea(7)/RT} \cdot C_{\text{бензол}}^6$
8	Образование дифенилов	$W_8 = k_{0(8)} \cdot e^{-Ea(8)/RT} \cdot C_{\text{бензол}}^2 \cdot C_{\text{этилен}}$

Здесь W_{10} – скорость i -й химической реакции; $k_{0(i)}$ – предэкспоненциальный множитель для i -ой группы реакций; $Ea_{(i,j)}$ – энергия активации j -ой подгруппы i -ой группы реакций.

Кинетические модели процессов алкилирования и трансалкилирования представлены в табл. 7.

Таблица 7. Кинетические модели процессов алкилирования и трансалкилирования

Кинетическая модель процесса алкилирования	Кинетическая модель процесса трансалкилирования
$\frac{dC_{\text{бензол}}}{dt} = -W_1 - 2W_{4,2} - W_{5,1} - W_{5,2} - W_6 - 6W_8$ $\frac{dC_{\text{этилен}}}{dt} = -W_1 - W_2 - W_3 - W_{4,1} - W_{4,2} - W_6 - W_{7,3} - W_{7,4} - 2W_{10}$ $\frac{dC_{\text{бутилен}}}{dt} = -W_{5,1} - W_{7,2} - W_{9,1} + W_{10}$ $\frac{dC_{\text{пропилен}}}{dt} = -W_{5,2} - W_{7,1}$ $\frac{dC_{\text{ц-бутан}}}{dt} = W_{9,1} - 2W_{9,2}$ $\frac{dC_{\text{дициклы}}}{dt} = W_{9,2}$ $\frac{dC_{\text{водород}}}{dt} = W_8 + W_{4,2} + W_{9,2}$ $\frac{dC_{\text{этилбензол}}}{dt} = W_1 - W_2 - W_{7,1} - W_{7,2}$ $\frac{dC_{\text{диэтилбензол}}}{dt} = W_2 - W_3$ $\frac{dC_{\text{триэтилбензол}}}{dt} = W_3 - W_4$ $\frac{dC_{\text{ТС}}}{dt} = W_{4,1} + W_{4,2}$ $\frac{dC_{\text{моноалкилаты}}}{dt} = W_{5,1} + W_{5,2} - W_{7,3}$ $\frac{dC_{\text{диалкилаты}}}{dt} = W_{7,1} + W_{7,2} + W_{7,3} + W_{7,4}$ $\frac{dC_{\text{ксилолы}}}{dt} = W_6$ $\frac{dC_{\text{толуол}}}{dt} = -W_{7,4}$ $\frac{dC_{\text{кокс}}}{dt} = W_8$	$\frac{dC_{\text{бензол}}}{dt} = -W_1 - W_2 - W_3 - W_{4,1} - W_{4,2} - W_{5,1} - 6W_7 - 2W_8$ $\frac{dC_{\text{этилен}}}{dt} = W_8$ $\frac{dC_{\text{диэтилбензол}}}{dt} = -W_1 + W_2$ $\frac{dC_{\text{триэтилбензол}}}{dt} = -W_2 + W_3$ $\frac{dC_{\text{полиэтилбензол}}}{dt} = -W_3$ $\frac{dC_{\text{этилбензол}}}{dt} = 2W_1 + W_2 + W_3 + 2W_{4,1} + W_{5,1}$ $\frac{dC_{\text{бутилбензол}}}{dt} = -W_{4,1} - W_{4,2}$ $\frac{dC_{\text{моноалкилаты}}}{dt} = 2W_{4,2} + W_{5,1}$ $\frac{dC_{\text{диалкилаты}}}{dt} = -W_{5,1} - W_{5,2}$ $\frac{dC_{\text{водород}}}{dt} = -W_{5,2} + W_6 + W_7 + W_8$ $\frac{dC_{\text{ксилолы}}}{dt} = W_{5,2}$ $\frac{dC_{\text{метан}}}{dt} = W_{5,2}$ $\frac{dC_{\text{ц-бутан}}}{dt} = -2W_6$ $\frac{dC_{\text{дициклы}}}{dt} = W_6$ $\frac{dC_{\text{дифенилэтан}}}{dt} = W_8$ $\frac{dC_{\text{кокс}}}{dt} = W_7$

Начальные условия: $t = 0$, $C_i = C_{0i}$, где i – соответствующий углеводород.

Представленные кинетические модели будут являться основой при разработке компьютерной моделирующей системы процесса производства этилбензола.

Выводы

1. С использованием квантово-химических методов расчета термодинамических функций проведен термодинамический анализ возможности протекания реакций в реакторах алкилирования и трансалкилирования.
2. Разработана методика формализации схемы превращений углеводородов, заключающаяся в группировании компонентов по реакционной способности на основе значения степени

компенсации соответствующих реакций. Корректность расчета энергий разрыва связей в молекулах реагентов подтверждена сравнением с литературными данными.

3. На основе формализованных схем превращений разработаны кинетические модели процессов алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования полиалкилбензолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса / под ред. Л.Ф. Олбрайта и А.Р. Голдсби. / Пер. с англ. под ред. В.Г. Липовича. – М.: Химия, 1982. – 336 с.
2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
3. Сталл Д., Вестрам Э., Зинге Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 808 с.
4. Ganji H., Ahari J.S., Farshi A., Kakavand M. Modelling and Simulation Of Benzene Alkylation Process Reactors For Production Of Ethylbenzene // Petroleum & Coal. – 2004. – № 46 (1). – С. 55–63.
5. Дудоров В.В., Мельчакова Т.А., Мишанов А.Р. Алгоритм оценки по термодинамическим данным верхнего предельного значения энтальпии разрыва химической связи в газовой фазе // Математика. Компьютер. Образование. – 2002. – Вып. 9. – С. 654–662
6. Гурвич Л.В. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для хим.-технол. спец. вузов / под ред. А.Г. Стромберга. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.

Поступила 13.01.2012 г.