

в присутствии изучаемой многокомпонентной композиции углеродистая сталь марки СтЗсп является стойкой к коррозионно-активной среде ДМФА – стойкость по десятибалльной шкале в соответствии с ГОСТ 5272-68 составила 4 балла (табл.).

Таким образом, нами показана возможность защиты металлических трубопроводов процесса окислительной десульфуризации за счет образующихся в процессе окисленных серосодержащих соединений без дополнительного использования ингибиторов.

Проведенный анализ ингибирующей способности многокомпонентной композиции, содержащей продукты окислительной десульфуризации ТМС в коррозионно-активном ДМФА, показал перспективность дальнейшего её исследования в качестве ингибитора коррозии, который относится к классу ингибиторов поверхностно-активного типа, поскольку тормозят процесс коррозии за счет адсорбции.

Разработка ингибитора коррозии из отхода процесса десульфуризации позволит не только решить экологические задачи, но и устранить потребность использования дорогостоящих импортных реагентов.

Литература

1. Алиев И.А., Опарина Л.А., Трофимов Б.А. Ароматические тиолы и их производные. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2018 – 295 с.
2. О прогнозе рисков и выбор технологий борьбы с коррозионным разрушением нефтепромыслового оборудования при добыче нефти / Р. Жолдасбоев, С. Очилов, А. А. Умирзоков, А. Н. Караманов // Scientific progress. – 2021. – № 2. – С. 234–241.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 5. – С. 7–17.
4. Петров, С. С. Коррозионное разрушение металла нефтегазопроводных труб в процессе эксплуатации и при лабораторных испытаниях / С. С. Петров, Р. А. Васин, Ж. В. Князева, Д. И. Андриянов, Е. С. Сургаева // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т. 18. – № 4. – С. 102–112.
5. Ушаков, И. А. Исследование эффективности ингибиторов коррозии на основе производных изотиурониевых солей / И. А. Ушаков, В. С. Никонова, И. В. Польшинский, Л. Г. Князева, М. М. Польшинская, Е. А. Анциферов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2021. – Т. 11. – № 2. – С.326–332.
6. Fareghi-Alamdari, R. Green oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with H₂O₂ catalyzed by ionic liquid compounds based on Kepleratepolyoxometalates / R. Fareghi-Alamdari, N. Zekri, A. J. Moghadam, M. R. Farsani // Catalysis Communications – 2017. – V. 98. – P. 71–75.
7. Özcan, M. Organic sulphurcontaining compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure / M. Özcan, I. Dehri, M. Erbil // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 236. – Issue 1-4. – P. 155–164.
8. Raja, P. B. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A Review / P. B. Raja, M. G. Sethuraman // Materials Letters. – 2008. – V. 62(1). – P. 113–116.
9. Rayati, S. Mn-Schiff base complex supported on magnetic nanoparticles: Synthesis, crystal structure, electrochemical properties and catalytic activities for oxidation of olefins and sulfides / S. Rayati, E. Khodaei, M. Jafarian, A. Wojtczak // Polyhedron. – 2017. – V. 133. – P. 327–335.
10. Shahabia S., Norouzi P., Ganjali M.R. Electrochemical and theoretical study of the inhibition effect of two synthesized thiosemicarbazide derivatives on carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – Issue 27. – P. 20838 – 20847.
11. Sharma S., Kumar A. Recent advances in metallic corrosion inhibition: A review // Journal of Molecular Liquids. - 2021. – Vol. 322. – P. 114862.

РАЗРАБОТКА НЕСТАЦИОНАРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ С УЧЕТОМ НАКОПЛЕНИЯ КОКСА

Бунаев А.А., Долганова И.О., Долганов И.М.

Научный руководитель научный сотрудник И.О. Долганова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Полимерные материалы на сегодняшний день имеют самое широкое применение как в воспроизводстве средств производства, так и производстве конечных товаров народного потребления. При этом, сырьем для производства данных материалов являются алкены, наличие двойной связи в которых обуславливает возможность вступления в реакции полимеризации. Основным способом производства алкенов, в свою очередь, на данном этапе научно-технического прогресса является пиролиз различного углеводородного сырья. Тем не менее, проведение данного процесса осложняется образованием отложений кокса на внутренних стенках змеевиков печей пиролиза в результате вторичных реакций.

Актуальность данной работы обусловлена растущим спросом на алкены. Так, в 2026 году оборот на мировом рынке этилена достигнет значения 136,37 миллиардов долларов США, тогда как мировое же потребление пропилена вырастет с 90 до 130 миллионов тонн уже в 2023 году по сравнению с прошлым, 2021 годом [1, 2]. Образование отложений кокса приводит к уменьшению выхода целевой продукции вследствие роста перепада давления между входом в змеевик и выходом из него. При этом, по достижении слоев кокса определенной толщины, необходимо проводить его выжиг из змеевика, для чего останавливается производство мономеров на отдельном аппарате. Таким образом, оборудование вынуждено простаивать.

В настоящее время существуют по крайней мере два основных направления в повышении эффективности ведения промышленного процесса пиролиза углеводородного сырья. Первым является усовершенствование

аппаратного исполнения, например, разработка и внедрение более совершенных горелок или поиск более эффективной геометрической конфигурации змеевиков печей. Другим методом является разработка различных математических моделей и реализация их в виде программного обеспечения в рамках цифровизации нефтеперерабатывающего сектора. Это могут быть как стохастические модели на основе технологий больших данных и машинного обучения, так и классические детерминированные модели. Последние представляют больший интерес в силу того, что в отдельных случаях позволяют проводить более глубокий и всесторонний анализ, благодаря чему становится возможно сформировать более полную стратегию оптимизации процесса [3].

Таким образом, целью настоящей работы является разработка математической нестационарной модели пиролиза углеводородного сырья в радиантном змеевике, которая будет учитывать побочный процесс образования кокса и его отложения.

В основе разрабатываемой модели лежит формализованная схема реакций, протекающих в процессе пиролиза с компонентами, входящими в бензиновую фракцию, представленной на рисунке 1.



Рис.1. Формализованная схема превращений

Поскольку процесс пиролиза проводится в условиях высоких температур, то преобладают реакции разложения и дегидрирования более крупных и тяжелых молекул углеводородов, в первую очередь - насыщенных, тогда как обратные реакции насыщения и дециклизации имеют намного меньшую скорость. То есть, для любого K_i , для которого существует K_{-i} , $K_i \gg K_{-i}$.

Поскольку основной задачей модели является расчет изменений концентраций компонентов при прохождении реакционной смеси углеводородов по змеевику пиролиза с течением астрономического времени, то можно представить расчеты, проводимые моделью, как расчеты концентраций в некоторой точке координатной плоскости, одна из осей которых является расстоянием от входа в змеевик, тогда как другая – временем, прошедшим с момента начала наблюдения за симулируемым процессом. В настоящей работе в качестве единицы шкалы первой оси были выбраны миллиметры, поскольку применение большей размерности скажется негативно на адекватности расчетов, тогда как расчеты с меньшим шагом потребуют значительных вычислительных мощностей. По тем же причинам в качестве размерности для оси астрономического времени была выбрана секунда.

Таким образом, при расчете концентраций компонентов в некоторой точке координатной плоскости, описанной выше, первым шагом является расчет констант скоростей реакций:

$$K_{j,t,l} = K_{0j} \cdot \frac{P_{0,t,l}}{T_{t,l}^2} \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{RT_{t,l}}\right), j \in \{1 \dots 172\}, \quad (1)$$

где $K_{j,t,l}$ – константа скорости реакции j на расстоянии l от входа в змеевик в момент времени t , моль/(л · с), $K_{0,j}$ – предэкспоненциальный множитель, моль · К²/(Па · л · с), P_0 – давление в данной точке, Па, $T_{t,l}$ – температура в данной точке, К, E_j – энергия активации, Дж/моль, R – газовая постоянная, Дж/(моль · К).

С помощью полученных констант рассчитываются изменения концентраций компонентов как суммы соответствующих скоростей реакций в заданной точке:

$$\frac{dc}{dt} + \frac{dc}{dt} \cdot u = \sum W, \quad (2)$$

где $\sum W$ – суммы соответствующих скоростей реакций, моль/л. Она выражается как:

$$\sum W = \sum a_{i,j} \cdot K_{j,t,l} \cdot \prod C_{k,t,l}^{\beta_{k,j}}, \quad (3)$$

где u – линейная скорость потока, м/с, $\alpha_{i,j}$ – стехиометрический коэффициент компонента i в реакции j , $C_{k,t,l}$ – концентрация компонента k в заданной точке, моль/л, $\beta_{i,j}$ – стехиометрический коэффициент компонента k в реакции j .

Методом конечных разностей явно выражается концентрация компонента в точке:

$$C_{i,j} = \left(\frac{\Delta l}{u}\right) \cdot \left(\sum W - \frac{1}{\Delta t} \cdot C_{i-1,j+1} + \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{u}{\Delta l}\right) \cdot C_{i-1,j}\right) \quad (4)$$

Для коксогенных компонентов формула расчета изменения концентраций (1) имеет иной вид [3]:

$$\frac{dC}{dt} + \frac{dC}{dl} \cdot u = \sum W - R_s, \quad (5)$$

где R_s – скорость осаждения коксогенов к пристеночной области из реакционного потока, моль/л. Она рассчитывается как:

$$R_s = \frac{0.023}{(0.25 \cdot \pi)^{0.8}} \cdot \left(\frac{G^{0.8} \cdot \mu^{0.2} \cdot \omega_{\text{масс.}}}{D^{1.8} \cdot Sc^{\frac{2}{3}} \cdot M_{\text{см}}}\right), \quad (6)$$

где G – массовый расход, кг/с, $\omega_{\text{масс.}}$ – массовая доля коксогенов в реакционном потоке, D – диаметр змеевика, мм, Sc – критерий Шмидта, $M_{\text{см}}$ – молярная масса смеси, г/моль, μ – коэффициент внутреннего трения газа, Па · с.

Таким образом, была получена динамика целевых продуктов, этилена и пропилена, представленная на рисунке 2.

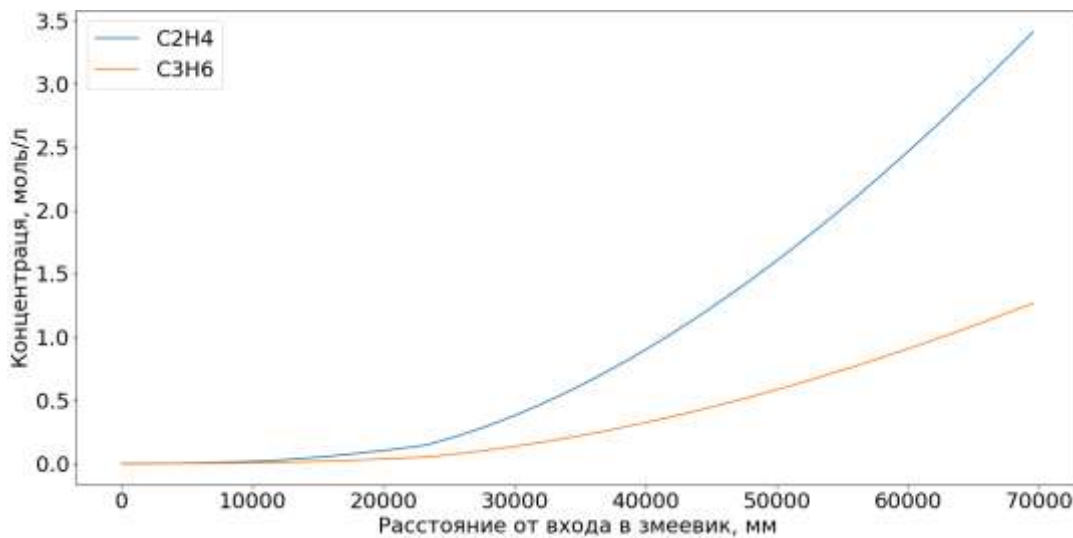


Рис.2. Динамика целевых продуктов

При дальнейшем развитии модели будут добавлены термодинамические расчёты, в которых в том числе будет учтено влияние слоя отложившегося кокса на процесс теплопередачи от сгорающего газового топлива печи к протекающей по змеевику реакционной смеси. Также будет расширена гидродинамическая модель для учета местных сопротивлений, которые встречает в змеевике углеводородный поток.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00233.

Литература

1. Wu, W. Low-temperature ethylene production for indirect electrification in chemical production / W. Wu, H. Hu, D. Ding // Cell Reports Physical Science. – 2021. – P. 1–7.
2. Xia, W. Ethylene and propylene production from ethanol over Sr/ZSM-5 catalysts: A combined experimental and computational study / W. Xia, J. Wang, L. Wang, Ch. Qian, Ch. Ma, Y. Huang, Y. Fan, M. Hou, K. Chen // Applied Catalysis B: Environmental. – 2021. – P. 1–16.
3. Самедов Ф. А. и др. Математическое моделирование нестационарного процесса пиролиза углеводородов // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – №. 2. – С. 143-151.
4. Fernandez-Baujain, J.M. New reactor design offers benefits / J. M. Fernandez-Baujain, S. M. Solomon // Oil Gas J. – 1976. – V. 74. – P. 94–95.