

Разработаны эффективные гетерогенно-каталитические способы синтеза базовых пиридинов, основанные на использовании цеолитов с иерархической микро-, мезо- и макропористой структурой (H-Y_h). Реакцией этанола с растворами аммиака и формальдегида на цеолите H-Y_h синтезированы пиридин, β-пиколин, 3,5-лутидин с суммарной селективностью 92 % при конверсии спирта 80 %. Впервые реакцией этанола с водным раствором аммиака и ацетоном на цеолите H-Y_h получен 2,4,6-коллин с высокой селективностью (67 %).

Стабильность указанных катализаторов в синтезе пиридинов существенно выше, чем в присутствии микропористых цеолитных катализаторов, которые дезактивируются в течение 2-4 ч работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания темы: FMRS-2022-0080 и FMRS-2022-0081.

Литература

1. Filatov A. A., Boiko V. N., Yagupolskii Y. L. Interaction of 2, 4, 6-tris (fluorosulfonyl) chlorobenzene with O-, N-, S-, C-nucleophiles and F-anion //Journal of Fluorine Chemistry. – 2012. – Т. 143. – С.123-129.
2. Higasio Y. S., Shoji T. Heterocyclic compounds such as pyrroles, pyridines, pyrrolidins, piperdines, indoles, imidazol and pyrazins //Applied Catalysis A: General. – 2001. – Т. 221. – №. 1-2. – С. 197-207.
3. Krishna Mohan, V. V. Synthesis of N-heterocyclic compounds over zeolite molecular sieve catalysts: an approach towards green chemistry / V. V. Krishna Mohan, N. Narender // Catalysis Science & Technology. – 2012. – 2, - p. 471-487.
4. Shiri L., Ghorbani-Choghmarani A. 2, 4, 6-trimethylpyridinium chlorochromate (TMPCC) as an efficient and novel oxidizing agent for the chemoselective oxidation of alcohols to the corresponding carbonyl compounds //Journal of the Chilean Chemical Society. – 2009. – Т. 54. – №. 2. – С. 191-193.
5. Sirlibaev, T. S. Synthesis and study of corrosion inhibitors from acetylene compounds / T. S. Sirlibaev // O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasining Ma'ruzalari. – 2007. – 5. – P. 49–52.
6. Zhu H. L. et al. Synthesis, crystal structures and properties of two supramolecular polymers constructed by lanthanide with pyridine-2, 4, 6-tricarboxylic acid //Synthetic metals. – 2012. – Т. 162. – №. 13-14. – С. 1327-1334.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА И БУТАНА В ТЕХНОЛОГИИ FCC НА ОСНОВЕ УЧЕТА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Форутан С.К.

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Ценные продукты нефтехимии являются строительными блоками химической промышленности. Наиболее востребованными продуктами нефтехимии являются низшие олефины и парафины, такие как бутилен, пропилен и бутан. Ежегодно 400 млн. т олефинов производятся различными способами, такими как каталитический крекинг, паровой крекинг и дегидрирование. Согласно [3] около 60 % мирового нефтяного сырья используется в процессе каталитического крекинга, с применением этой технологии производится 59 % всех олефинов [1-3].

Для увеличения выхода низших олефинов и парафинов необходим глубокий анализ процесса и реакций каталитического крекинга. Установление термодинамических закономерностей является первым этапом анализа процесса. Квантово-термодинамический анализ основан на оценке влияния функциональной группы в структуре молекулы на такие свойства компонента, как энтальпия. В классической истории науки разные ученые предлагали уравнения для расчета свойств молекул, такие как K.S. Pitzer 1940 г., J.L. Franklin 1949 г., S.W. Benson 1958 г., K.G. Joback 1987 г., L. Constantinou-R. Gani 1994 г. и L. Coniglio 1997 г. [4-9]. В данной работе представлены результаты расчетов термодинамических параметров реакций каталитического крекинга, таких как энтальпия, с помощью классических математических функций в постоянном температурном диапазоне.

Каталитический крекинг характеризуется разными реакциями [10-12]. Получение продуктов изобутилена и бутана осуществляется с помощью нескольких реакций (таблица 1). В данном исследовании классический метод Constantinou-Gani использовался для расчета таких термодинамических параметров, как стандартная энтальпия образования газа, теплоемкость, энтальпия. Суть этих указанных методов заключается в том, что термодинамические параметры рассчитывают на основе влияния каждой функциональной группы в молекулярной структуре соединения. Функциональные группы, входящие в метод Constantinou-Gani: C (4), CH, CH₂, CH₃, CH₂=CH, CH₂=C, CH=CH, CH=C, C=C. На первом этапе исследования для каждого углеводородного компонента и изомеров рассчитывались термодинамические параметры: стандартная энтальпия образования газа, теплоемкость и энтальпия при различной температуре каталитического крекинга: 490 °C (788,15K), 550 °C (845,15K) и 605 °C (903,15K). На втором этапе исследования для каждой реакции рассчитывался термодинамический параметр: энтальпия реакции при различной температуре процесса каталитического крекинга: 490 °C (788,15K) и 605°C (903,15K). Уравнения 1 позволяет определить энтальпию при любых температурах. В уравнении 1 ΔH_i – энтальпия фазового перехода, если она существует в температурном диапазоне расчетов.

Таблица 1

Реакции получения изобутилена и бутана

Номер	Реакции
1	Крекинг низших n-парафинов (C ₅₋₁₁₊) в парафины и олефины n-C ₇ H ₁₆ → C ₃ H ₆ + C ₄ H ₁₀
2	Крекинг изопарафинов (C ₅₋₁₁₊) в парафины и изоолефины i-C ₇ H ₁₆ → i-C ₄ H ₈ + C ₃ H ₈

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f^0(298,15K) + \int_{298,15K}^T \Delta C_p^0(T)dT + \Delta H_t \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

Рисунок показывает результаты математических расчетов энтальпии для каждого компонентов и изомеров при трех температурах. Анализ результатов показывает, что этот метод позволяет точно определить термодинамические параметры даже для нелинейных и длинноцепочечных углеводородов. Можно сделать вывод, что в методе Constantinou-Gani на основе функциональных групп возможно рассматривать влияние изомеров на значение термодинамических параметров. Результаты анализа каждого компонента также показали, что при увеличении температуры стабильность молекул уменьшается. Таким образом, видно увеличение энтальпии. В таблице 3 показаны результаты математических расчетов энтальпии для реакций. Анализ реакций 1 и 2 показывает (таблица 2), что изомеры парафина (i-C₇H₁₆) реагируют легче, чем изомеры n-парафина (n-C₇H₁₆), которые потребляют меньше энергии на основе меньшей энтальпии в результатах математических расчетов.

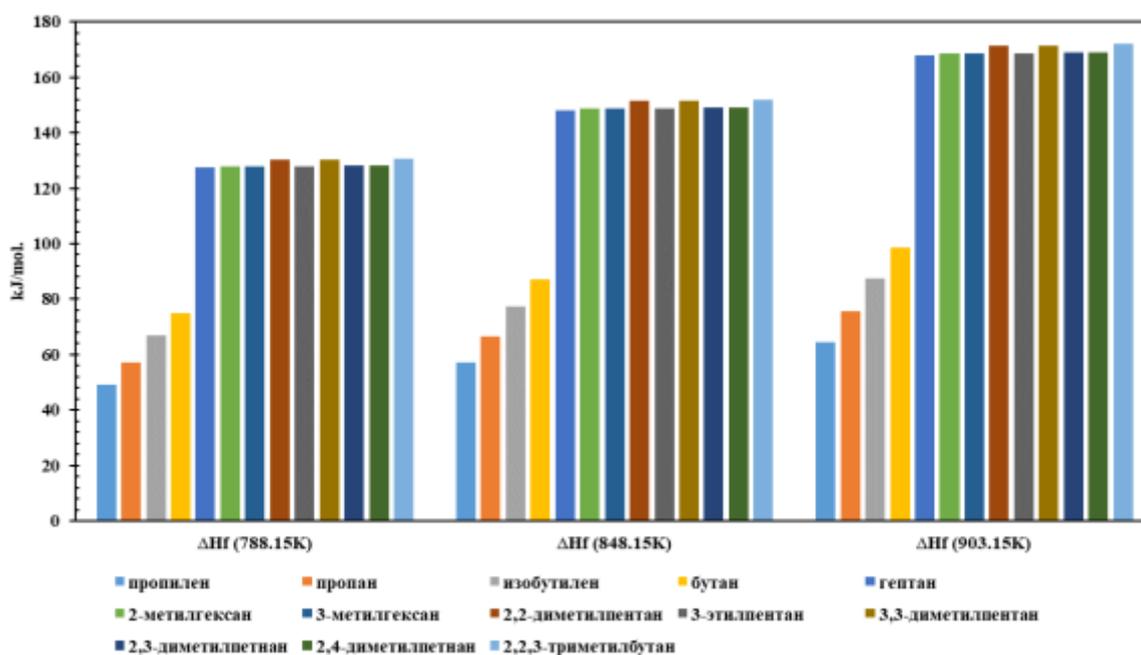


Рис. Энтальпия при трех температурах для углеводородных компонентов и изомеров

Таблица 2
Результаты математических расчетов для получения энтальпии 2 целевых реакций при двух температурах

Номер реакций	Продукты		Реагенты	ΔH _f	ΔH _f
				(788.15K)	(903.15K)
				(Kj/mol)	(Kj/mol)
Реакция 1	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	n-C ₇ H ₁₆	77.361	76.072
	Пропилен	Бутан	n-гептан		
Реакция 2	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₈	i-C ₇ H ₁₆		
	Пропан	2-метилпропен	2-метилгексан	70.492	69.023
			3-метилгексан	70.492	69.023
			2,2-диметилпентан	72.257	70.311
			3-этилпентан	70.492	69.023
			3,3-диметилпентан	72.257	70.311
			2,3-диметилпентан	78.321	76.717
			2,4-диметилпентан	78.321	76.717
2,2,3-триметилбутан	80.086	78.005			

Среди изомеров $i-C_7H_{16}$, 2-метилгексан, 3-метилгексан и 3-этилпентан показывают наименьшую энтальпию, значение которой одинаково. По этой причине рекомендуется крекинг этих изомеров для получения бутилена и бутана. Газообразные продукты: бутилен и бутан получают во вторичном крекинге, таким образом, селективность катализатора в первом крекинге имеет большое значение.

Литература

1. Corma, A. Crude oil to chemicals: light olefins from crude oil / A. Corma, E. Corresa, Y. Mathieu, L. Sauvanaud, S. Al-Bogami, M. S. Al-Ghrami, A. Bourane // *Catalysis Science and Technology*. – 2017. – V. 7. – P. 12–46.
2. Gholami, Z. A review on production of light olefins via fluid catalytic cracking / Z. Gholami, F. Gholami, Z. Tisler, M. Tomas, M. Vakili // *Energies*. – 2021. – V. 14. – P. 1089–1125.
3. Zacharopoulou, V. Olefins from biomass intermediates: A review / V. Zacharopoulou, A. A. Lemonidou // *Catalysts*. – 2017. – V. 8. – P. 2–21.
4. Pitzer K. S. The vibration frequencies and thermodynamic functions of long chain hydrocarbons / K. S. Pitzer // *Journal of Chemical Physics*. – 1940. – V. 8. – P. 711–720.
5. Franklin, J. L. Prediction of heat and free energies of organic compounds / J. L. Franklin // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1949. – V. 41. – P. 1070–1079.
6. Benson, S. W. Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties / S. W. Benson, J. H. Buss // *Journal of Chemical Physics*. – 1958. – V. 29. – P. 546–572.
7. Joback, K. G. Estimation of pure-component properties from group-contributions / K. G. Joback, R. C. Reid // *Chemical Engineering Communications*. – 1987. – V. 57. – P. 233–243.
8. Constantinou, L. New group contribution for estimating properties of pure compounds / L. Constantinou, R. Gani. // *AIChE Journal*. – 1994. – V. 40. – P. 1697–1710.
9. Coniglio, L. A group contribution method for estimating ideal gas heat capacities of hydrocarbons / L. Coniglio, J. L. Daridon // *Fluid Phase Equilibria*. – 1997. – V. 139. – P. 15–35.
10. Sadeghbeigi, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook: Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities*, 2nd Edition, Gulf Publishing Co., Houston, (2000).
11. Ivanchina, E. Mathematical modeling of catalytic cracking riser reactor / E. Ivanchina, E. Ivashkina, G. Nazarova // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 329. – P. 262–274.
12. Pitault, I. Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil / I. Pitault, D. Nevicato, M. Forissier, J. R. Bernard // *Chemical Engineering Science*. – 1994. – V. 49. – P. 4249–4262.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Солопова А.А., Долганова И.О., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н.

Научный руководитель научный сотрудник И.О. Долганова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Алкилбензолы являются наиболее распространенным органическим сырьем при производстве алкилбензолсульфонокислот (АБСК) и состоят из бензольного ядра, с которым связана алкильная цепь. Длина алкильной цепи зависит от исходного сырья, а точка присоединения к бензольному кольцу в значительной степени определяется процессом производства. Степень разветвленности алкильной цепи позволяет различать два класса алкилбензолов: «жесткие» и «мягкие». Соединения с линейной алкильной цепью образуются в результате каталитического синтеза бензола и смеси чистого олефина, либо олефинов и парафинов в присутствии фторида водорода (HF), либо из реакции между хлорпарафинами и бензолом в присутствии хлорида алюминия ($AlCl_3$). Линейные алкилбензолы являются более биоразлагаемыми и называются биологически «мягкими». Соединения с разветвленной алкильной цепью, образованные в результате каталитической реакции в присутствии $AlCl_3$ между пропиленом, конденсированным до тетрамера и бензола, являются менее биоразлагаемыми и называются биологически «жесткими». Линейные алкилбензолы в значительной степени вытеснили разветвленные алкилбензолы из-за их улучшенной биоразлагаемости [1].

Процесс сульфирования характеризуется большим тепловыделением, при высокой температуре протекают побочные реакции, ухудшающие качество продуктов. При этом температура процесса зависит от состава и расхода перерабатываемого сырья, что определяет конструкционные особенности оборудования.

Применение математической модели процесса сульфирования позволяет выработать рекомендации по поддержанию оптимальных технологических параметров проведения процесса, при которых минимизируется риск негативных последствий.

В настоящей работе объектом анализа является многотрубный пленочный реактор сульфирования линейных алкилбензолов с длиной боковой цепи 10-13 атомов углерода серным ангидридом. Реактор представляет собой 120 трубок диаметром 25 мм и длиной 6 м, по внутренним стенкам которых стекает тонкая пленка ЛАБ. Сульфорирующий агент подается сверху реактора. Средний массовый расход ЛАБ, подаваемого в реактор, 3500 кг/ч, в соотношении ЛАБ/ SO_3 не более 1:1,08. При этом подаваемая в реактор газозоодушная смесь содержит не более 5,5 % об. серного ангидрида.

Допуская, что исследуемый процесс соответствует режиму идеального вытеснения и отсутствует массоперенос веществ из жидкой фазы в газовую, была разработана математическая модель, которая позволяет количественно оценить влияние исходных параметров в системе на скорость превращения ЛАБ и перенос SO_3 в жидкую фазу. Данная математическая модель описывается следующим образом: