

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. Sauvanand, 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. Сульфирующий 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:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial C_{SO_3}^{жид}}{\partial t} &= -k_0 a_0 C_{ЛАБ} C_{SO_3} - k_2 a_2 C_{АБСК} C_{SO_3}^2 - 2k_3 a_3 C_{ЛАБ} C_{SO_3}^2 - 2k_6 a_6 C_{непредЛАБ} C_{SO_3} + \frac{\beta F \Delta C}{V_{жид}} \\ \frac{\partial C_{ЛАБ}}{\partial t} &= -k_0 a_0 C_{ЛАБ} C_{SO_3} - k_1 a_1 C_{ЛАБ} C_{АБСК} - k_2 a_2 C_{АБСК} C_{SO_3}^2 \\ &\quad - k_3 a_3 C_{ЛАБ} C_{SO_3}^2 - k_4 a_4 C_{ЛАБ} C_{ПСК} + k_7 a_7 C_{неСульф} C_{H_2O} \\ \frac{\partial C_{АБСК}}{\partial t} &= k_0 a_0 C_{ЛАБ} C_{SO_3} - k_1 a_1 C_{ЛАБ} C_{АБСК} - 2k_2 a_2 C_{АБСК} C_{SO_3}^2 + \\ &\quad + k_5 a_5 C_{ангАБСК} C_{H_2O} + k_7 a_7 C_{неСульф} C_{H_2O} \\ \frac{\partial C_{ПСК}}{\partial t} &= k_3 a_3 C_{ЛАБ} C_{SO_3}^2 - k_4 a_4 C_{ЛАБ} C_{ПСК} \\ \frac{\partial C_{ангАБСК}}{\partial t} &= k_2 a_2 C_{АБСК} C_{SO_3}^2 - k_5 a_5 C_{ангАБСК} C_{H_2O} \\ \frac{\partial C_{неСульф}}{\partial t} &= k_1 a_1 C_{ЛАБ} C_{АБСК} + k_6 a_6 C_{непредЛАБ} C_{SO_3} - k_7 a_7 C_{неСульф} C_{H_2O} \\ \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} &= k_2 a_2 C_{АБСК} C_{SO_3}^2 - k_5 a_5 C_{ангАБСК} C_{H_2O} - k_7 a_7 C_{неСульф} C_{H_2O} \\ \frac{\partial C_{H_2SO_4}}{\partial t} &= k_2 a_2 C_{АБСК} C_{SO_3}^2 \\ \frac{\partial C_{непредЛАБ}}{\partial t} &= -k_6 a_6 C_{непредЛАБ} C_{SO_3} \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{C_p} (Q_0 k_0 a_0 C_{ЛАБ} C_{SO_3} + Q_1 k_1 a_1 C_{ЛАБ} C_{АБСК} + Q_2 k_2 a_2 C_{АБСК} C_{SO_3}^2 \\ &\quad + Q_3 k_3 a_3 C_{ЛАБ} C_{SO_3}^2 + Q_4 k_4 a_4 C_{ЛАБ} C_{ПСК} + Q_5 k_5 a_5 C_{ангАБСК} C_{H_2O} + \\ &\quad + Q_6 k_6 a_6 C_{непредЛАБ} C_{SO_3} + Q_7 k_7 a_7 C_{неСульф} C_{H_2O}) \end{aligned} \right.$$

Здесь:

- ЛАБ – линейный алкилбензол с углеводородным радикалом C₁₀ – C₁₃
 - АБСК – алкилбензолсульфокислота с углеводородным радикалом C₁₀ – C₁₃
 - ПСК – пиросульфокислота
 - Ангидрид АБСК – ангидрид сульфоновой кислоты
 - ЛАБнепр – остаточный линейный алкилбензол с углеводородным радикалом C₁₀ – C₁₃
 - Несульфированные соединения – сульфоны и тетралины
- Активность реакционной среды находится как:

$$a_j = e^{-\alpha C_{v.c.}}$$

При $Z = 0, C_{v.c.} = 0, \alpha = 1, a_j = 1$.

Здесь: a_j – активность реакционной среды в протекании j -ой реакции, относительные единицы; C_i – концентрация i -го компонента (моль·м⁻³); C_i^0 – начальная концентрация i -го компонента (моль·м⁻³); $C_{v.c.}$ – концентрация высоковязкого компонента (моль·м⁻³); T – температура (К); T_0 – начальная температура (К); α – параметр, влияющий на изменение скорости j -ой реакции вследствие накопления высоковязкого компонента.

На основании разработанной математической модели был произведен расчет на основании данных с действующей установки сульфирования ЛАБ на одном из нефтеперерабатывающих заводах России. Результаты расчета представлены на рисунке 1.

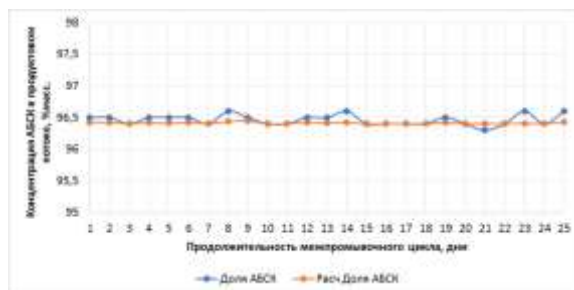


Рис.1. Динамика изменения концентрации АБСК в продуктивном потоке в течение одного межпромывочного цикла

С применением математической модели были произведены расчеты при изменении мольного соотношения сульфорирующего агента к ЛАБ. Регламентные значения для проведения процесса – мольное соотношение SO₃/ЛАБ не должно превышать 1,08, при увеличении соотношения происходит резкое увеличение скорости образования побочных продуктов – сульфонов, которые в АБСК входят в несульфированную часть. Кроме того, высокая концентрация

сульфирующего агента приводит к dealкированию алкилбензола с образованием олефинов, которые, полимеризуясь образуют смолистые соединения, что приводит к ухудшению цвета сульфоновой кислоты.

Серный ангидрид обладает высокой химической активностью. При взаимодействии с водой он образует серную кислоту, при растворении в серной кислоте образует олеум. Серный ангидрид и серная кислота могут вызывать коррозию металлов.

С целью снижения концентрации данных продуктов в выходном потоке были произведены расчёты при изменении мольного соотношения реагентов. На рисунке 2 представлена зависимость концентраций серной кислоты и серного ангидрида в газовой фазе на выходе из реактора от мольного соотношения реагентов.

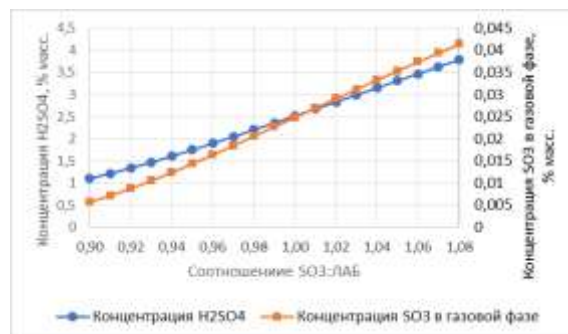


Рис.2. Зависимость концентраций серной кислоты и серного ангидрида на выходе из реактора от мольного соотношения реагентов

При уменьшении мольного соотношения происходит снижение концентраций серной кислоты и серного ангидрида в выходном потоке, так как большая часть SO3 взаимодействует с ЛАБ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МД-4011.2021.4.

Литература

1. Landeck L. Detergents, in: Kanerva's Occupational Dermatology. / L. Landeck, L. A. Baden, S. M. John. – 2019. – P. 1131–1143. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68617-2_75.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Чернышов М.Н., Белинская Н.С.

Научный руководитель научный сотрудник Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Повышение глубины переработки нефти и улучшение качественных показателей нефтепродуктов таких, как: массовая доля общей серы и меркаптановой серы, октановое и цетановое число, содержание бензола и многое другое, является принципиально важной целью нефтеперерабатывающей отрасли в настоящее время [1,2]. Гидрокрекинг позволяет перерабатывать практически любой тип нефтяного и нефтепродуктового сырья с получением широкого ассортимента продуктов высокого качества, включая сжиженные газы ряда C₃ – C₄, бензиновую, керосиновую и дизельную фракцию, а также компоненты масел [3].

Стоит также отметить преимущество процесса гидрокрекинга в его гибкости проведения процесса, что позволяет получать продукты как для дальнейшего нефтехимического производства, так и уже товарные продукты [4].

В настоящий момент развитие цифровизации и моделирования является основой интенсификации любого нефтехимического процесса. Так большая наукоемкость процесса гидрокрекинга подчеркивает актуальность данной тематики.

Целью данной научной работы является разработка математической модели процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

Для реализации программы, основанной на математической модели процесса гидрокрекинга, использовалась следующая схема реакций, представленная на рисунке 1.



Рис.1. Схема превращения