

паундирования товарных бензинов, позволяющая проводить оценку октановых чисел товарного бензина на выходе после узла смешения. Поскольку полученные расчетные кинетические коэффициенты индивидуальны для каждого углеводорода, программа не требует постоянного их пересчета и остается чувствительной к изменениям состава сырья. Использование программы позволяет опти-

мизировать компаундируемые потоки и выбирать необходимое количество присадок и добавок для получения товарного бензина заданной марки. Погрешность расчетов компьютерной системы не превышает одного пункта, что соответствует требованиям ГОСТ 511-82 о воспроизводимости результатов определения октанового числа по моторному методу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын Н.В., Гошкин В.П., Поздяев В.В., Кузичкин Н.В. Методология построения системы оптимального компаундирования товарных нефтепродуктов // Химическая промышленность. – 2003. – № 8. – С. 15–20.
2. Поздяев В.В., Сомов В.Е., Лисицын Н.В., Кузичкин Н.В. Оптимальное компаундирование бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 10. – С. 53–57.
3. Киселев Б.Д., Горелова Н.Л. Расчет октановых чисел прямогонных бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1982. – № 3. – С. 10–12.
4. Жоров Ю.М., Гуреев А.А., Смилович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1981. – 219 с.
5. Левин И.А., Попов А.А., Энглин Б.А. Определение октановых чисел бензинов прямой перегонки по их физико-химическим показателям // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 5. – С. 10–12.
6. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. – Томск: STT, 2000. – 192 с.

Поступила 27.11.2008 г.

УДК 66.011

ФОРМАЛИЗАЦИЯ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ АЛКАНОВ C₉-C₁₄ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Е.В. Францина, Ю.И. Афанасьева, А.А. Функ, Е.Н. Ивашкина, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет
E-mail: evf86@sibmail.com

На основе квантово-химических расчетов показана термодинамическая вероятность протекания химических реакций в процессе дегидрирования высших алканов C₉-C₁₄ и предложен уровень формализации механизма превращений на платиновом катализаторе. Составленная схема превращений стала основой кинетической модели процесса дегидрирования высших алканов C₉-C₁₄ на платиновом катализаторе, позволяющей учесть влияние химического состава сырья на эффективность его работы.

Ключевые слова:

Дегидрирование, углеводороды, квантово-химические расчеты, термодинамика, моделирование, линейный алкилбензол.

Начиная с 60-х гг. XX в. в мире резко возросли потребности в различных моющих веществах, которые используются для бытовых нужд и в промышленности. В связи с этим увеличилось производство основного компонента синтетических моющих средств. В настоящее время таковыми являются линейные алкилбензолы и линейные алкилбензолсульфонаты [1]. Для их производства используют до 75 % от общего потребления алканов [2].

Основным методом производства линейных алкилбензолов, используемым в промышленности, является дегидрирование n-алканов в алкены в присутствии нанесенных платиновых катализаторов с последующим алкилированием ими бензола. Полученные этим способом алкилбензолы и алкилбензолсульфонаты обладают удовлетворительной скоростью биохимического разложения в

сточных водах, вследствие чего не загрязняются водоемы и не нарушается работа очистных сооружений.

Для повышения эффективности процесса получения n-алкенов разрабатываются новые катализаторы дегидрирования n-алканов, увеличивающие длительность рабочего цикла, а также проводится поиск оптимальных технологических параметров проведения процесса (температура, давление, мольное соотношение водород/сырье и т. д.). Перечисленные выше приемы относятся к типу экспериментальных и требуют крупных экономических вложений и длительного времени. В настоящее время для решения подобных задач используют методы математического моделирования и разработанные на их основе технологические моделирующие системы [3]. Успех применения этих методов

определяется, в первую очередь, правильностью и глубиной знаний о механизме протекания реакций на поверхности катализаторов, условиями термодинамического равновесия и количественными кинетическими закономерностями с оценкой макрокинетических осложнений. Ранее была разработана математическая модель процесса дегидрирования высших алканов на платиновом катализаторе. Предложенная авторами [3] формализованная схема учитывала превращение алканов на платиновом катализаторе до алкенов и алкадиенов, а также их изомеризацию, дегидроциклизацию и крекинг. В то же время в схеме была учтена побочная реакция коксообразования.

Вместе с тем, выбранный уровень формализации не позволил учесть образование алкенов и алкадиенов с двойной связью в различных положениях. Кроме того сделано предположение о термодинамической вероятности протекания реакции изомеризации алканов и не учтено их присутствие в качестве сырьевых компонентов. Это внесло погрешность в расчеты, проведенные с использованием разработанной на основе выбранной схемы математической модели. В связи с этим, целью данной работы стало уточнение схемы превращений веществ в процессе дегидрирования, а также механизма протекающих реакций для увеличения чувствительности математической модели к составу перерабатываемого сырья и повышения ее адекватности. Первым этапом исследований стала оценка термодинамических параметров реакций, протекающих в ходе рассматриваемого процесса.

Для предсказания молекулярных свойств химических систем широко используют методы молекулярно-механического и квантово-химического (полуэмпирического и неэмпирического) моделирования. Они не имеют жесткой привязки к узким классам органических соединений и способны учесть множество эффектов, таких как колебательные и вращательные движения атомов, конфигурацию электронных орбиталей, эффекты сопряжения двойных связей и др. [4]. Данные методы позволяют на основе расчетов электронной структуры молекул предсказать различные молекулярные свойства химических систем: энергию, структуру, спектральные характеристики, термодинамические параметры и др. [5].

Оценка термодинамических характеристик реакций и составление формализованной схемы превращений в процессе дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} на платиновых катализаторах проводилась с использованием программного пакета Gaussian, содержащего процедуру PM3 (полуэмпирический метод расчета) метода NDDO [6]. Отличительной особенностью используемого метода является то, что он с высокой точностью воспроизводит строение и энергетику гипервалентных соединений и обеспечивает достаточную точность для качественного воспроизведения многих физико-

химических свойств молекул.

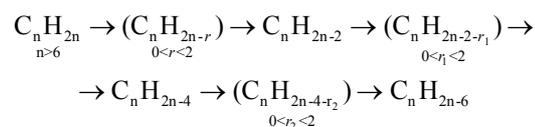
Анализ литературных данных [7] показал, что существующие до настоящего времени представления о механизме каталитической дегидроциклизации алканов можно разделить на две группы: первая рассматривает ароматизацию алканов как консекutiveную реакцию с образованием алкенов в качестве промежуточного продукта, а вторая считает образование алкенов и аренов параллельными процессами. По мнению некоторых авторов, ароматизация на оксидных катализаторах протекает через алкены, в то время как на металлах образование алкенов и аренов происходит параллельно [8].

По мере накопления экспериментального материала по дегидроциклизации индивидуальных n -алканов был установлен ряд общих закономерностей в образовании алкенов и аренов, анализ которых свидетельствует о протекании ароматизации алканов через образование алкенов как на оксидных, так и на металлических катализаторах.

Реакции дегидрирования, сопровождающиеся удалением четырех и более атомов водорода, являются ступенчатыми. Промежуточный продукт, как правило, выделяется в объеме прежде, чем претерпевает дальнейшее превращение. В некоторых случаях (например, дегидрирование циклогексана в бензол) преобладающим может стать и другое направление реакции – непосредственное превращение в конечный продукт. Таким образом, дегидроциклизация протекает через последовательные стадии десорбции продуктов дегидрирования и адсорбции этих же продуктов в другой форме [8].

Ароматизация n -алканов C_{6+} происходит через образование алкенов, алкадиенов и (в меньшей степени) триолефинов. Циклизация происходит на более поздних стадиях реакции. Такое направление реакции является основным как на оксидных, так и на металлических катализаторах. Образование промежуточных пяти- или шестичленных алканов составляет значительную долю ароматического продукта, по-видимому, лишь при дегидрировании некоторых разветвленных углеводородов.

Если природу объемных промежуточных продуктов дегидрирования можно считать в большинстве случаев установленной, то для суждения о поверхностных промежуточных соединениях имеется еще мало данных. Схема дегидрирования может быть представлена как последовательность объемных и поверхностных промежуточных соединений. Например, для ароматизации алкана или алкана:



(в скобках – поверхностные соединения). Каждая из стадий приведенной схемы может в свою оче-

редь состоять из двух или большего числа ступеней. И наоборот, не все указанные стадии являются обязательными: при определенных условиях, возможно одновременное отщепление более двух атомов водорода от дегидрируемой молекулы, или превращение на некоторых стадиях может протекать ступенчато, но без выделения в газовую фазу промежуточных соединений.

Вместе с тем при составлении математической модели промышленного процесса невозможно учесть все стадии поверхностного механизма. Для сокращения списка параметров модели необходима формализация механизма. Однако построенная на основе выбранной формализованной схемы превращений математическая модель должна оставаться чувствительной к составу перерабатываемого сырья. Лишь в этом случае она будет обладать прогнозирующей способностью.

На основе имеющихся представлений о механизме дегидрирования была составлена предположительная схема превращений веществ в данном процессе. Используя имеющуюся в Gaussian процедуру РМЗ, были рассчитаны электронные структуры молекул и основные термодинамические параметры этих процессов, таблица.

Таблица. Средние значения термодинамических характеристик реакций (ΔG_r – изменение энергии Гиббса; ΔH_r – изменение энтальпии; ΔS – изменение энтропии) в процессе дегидрирования (при 753 K, $P=0,20$ МПа)

Реакция	ΔG_r , кДж/моль	ΔH_r , кДж/моль	ΔS , кДж/(моль·К)
1. Алкан \rightleftharpoons алкен-1+H ₂	-33,52	49,89	0,11
2. Алкан \rightleftharpoons алкен+H ₂	-55,92	33,04	0,12
3. Алкен \rightleftharpoons алкадиен-1,2-2,3+H ₂	8,98	90,37	0,11
4. Алкен \rightleftharpoons алкадиен-2,4-2,(n-2)+H ₂	-54,84	32,49	0,12
5. Алкен \rightleftharpoons алкадиен-2,(n-1)+H ₂	-33,27	49,89	0,11
6. Изоалкан \rightleftharpoons изоалкен+H ₂	-66,72	24,50	0,12
7. Изоалкен \rightleftharpoons изоалкадиен+H ₂	-53,49	33,38	0,12
8. Алкен \rightleftharpoons изоалкен	12,15	0,94	-0,02
9. Алкан \rightleftharpoons изоалкан	17,48	2,51	-0,02
10. Алкан \rightleftharpoons циклоалкан+H ₂	-49,79	-33,12	0,02
11. Алкан \rightarrow арен+4H ₂	-331,21	-58,68	0,36
12. Алкен \rightleftharpoons циклоалкан	6,56	-64,51	-0,09
13. Алкен \rightarrow арен+3H ₂	-274,87	-90,07	0,25
14. Циклоалкан \rightarrow арен+3H ₂	-318,70	-25,52	0,34

Результаты расчетов показали, что реакции ароматизации являются наиболее термодинамически вероятными ($\Delta G_r \approx -300$ кДж/моль). Реакции циклизации алкенов, а также изомеризация алканов и алкенов не протекают в ходе данного процесса. Также термодинамически маловероятны реакции образования диенов с кумулированными двойными связями ($\Delta G_r \approx 9$ кДж/моль). Наличие изомерных алке-

нов в продукте обусловлено протеканием процессов дегидрирования изоалканов, присутствующих в сырье. Все остальные возможные реакции термодинамически вероятны и имеют примерно одинаковое значение $\Delta G_r \approx -50$ кДж/моль.

На основании проведенных термодинамических расчетов была составлена следующая схема превращений (рис. 1). При формализации схемы превращений вещества были объединены в группы псевдокомпонентов по реакционной способности, которая оценивалась по ΔG_r .

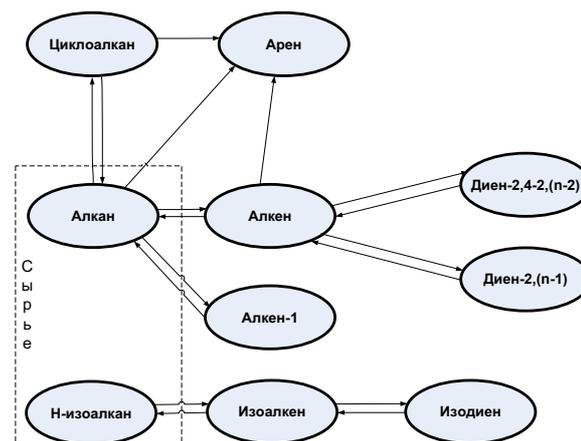
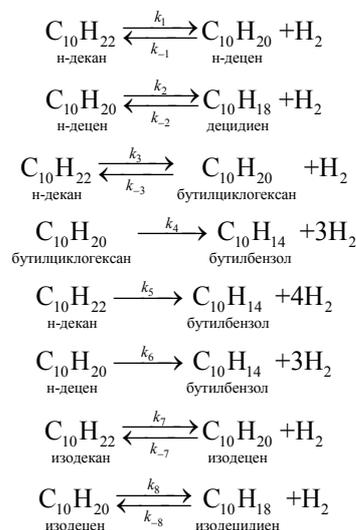


Рис. 1. Формализованная схема механизма процесса дегидрирования

Принятая формализованная схема превращений углеводородов на платиновых катализаторах позволяет описать процесс дегидрирования n-декана и изодекана следующей стадийной схемой:



Тогда кинетическая модель процесса дегидрирования по закону действующих масс запишется следующим образом:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкан})}{dt} &= -k_1 C_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкан}) - k_3 C_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкан}) - k_5 C_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкан}) + k_{-1} C_{C_nH_{2n}}(\text{алкен}) C_{H_2} + k_{-3} C_{C_nH_{2n}}(\text{циклоалкан}) C_{H_2} \\ \frac{dC_{C_nH_{2n}}(\text{алкен})}{dt} &= -k_{-1} C_{C_nH_{2n}}(\text{алкен}) C_{H_2} - k_2 C_{C_nH_{2n}}(\text{алкен}) - k_6 C_{C_nH_{2n}}(\text{алкен}) + k_1 C_{C_nH_{2n}}(\text{алкен}) + k_{-2} C_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкадиен}) C_{H_2} \\ \frac{dC_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкадиен})}{dt} &= k_2 C_{C_nH_{2n}}(\text{алкен}) - k_{-2} C_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкадиен}) \\ \frac{dC_{C_nH_{2n}}(\text{циклоалкан})}{dt} &= k_3 C_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкан}) - k_4 C_{C_nH_{2n}}(\text{циклоалкан}) - k_{-3} C_{C_nH_{2n}}(\text{циклоалкан}) C_{H_2} \\ \frac{dC_{C_nH_{2n+6}}(\text{арен})}{dt} &= k_4 C_{C_nH_{2n}}(\text{циклоалкан}) + k_5 C_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкан}) + k_6 C_{C_nH_{2n}}(\text{алкен}) \\ \frac{dC_{C_nH_{2n+2}}(\text{изоалкан})}{dt} &= -k_7 C_{C_nH_{2n+2}}(\text{изоалкан}) + k_{-7} C_{C_nH_{2n}}(\text{изоалкен}) C_{H_2} \\ \frac{dC_{C_nH_{2n}}(\text{изоалкен})}{dt} &= k_7 C_{C_nH_{2n+2}}(\text{изоалкан}) - k_8 C_{C_nH_{2n}}(\text{изоалкен}) - k_{-7} C_{C_nH_{2n}}(\text{изоалкен}) C_{H_2} + k_{-8} C_{C_nH_{2n+2}}(\text{изоалкадиен}) C_{H_2} \\ \frac{dC_{C_nH_{2n+2}}(\text{изоалкадиен})}{dt} &= k_8 C_{C_nH_{2n}}(\text{изоалкен}) - k_{-8} C_{C_nH_{2n+2}}(\text{изоалкадиен}) C_{H_2} \\ \frac{dC_{H_2}}{dt} &= k_1 C_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкан}) + k_2 C_{C_nH_{2n}}(\text{алкен}) + k_3 C_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкан}) + 3 \cdot k_4 C_{C_nH_{2n}}(\text{циклоалкан}) + \\ &+ 4 \cdot k_5 C_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкан}) + 3 \cdot k_6 C_{C_nH_{2n}}(\text{алкен}) + \\ &+ k_7 C_{C_nH_{2n+2}}(\text{изоалкан}) + k_8 C_{C_nH_{2n}}(\text{изоалкен}) - k_{-1} C_{C_nH_{2n}}(\text{алкен}) C_{H_2} - k_{-2} C_{C_nH_{2n+2}}(\text{алкадиен}) C_{H_2} - k_{-3} C_{C_nH_{2n}}(\text{циклоалкан}) C_{H_2} - \\ &- k_{-7} C_{C_nH_{2n}}(\text{изоалкен}) C_{H_2} - k_{-8} C_{C_nH_{2n+2}}(\text{изоалкадиен}) C_{H_2} \end{aligned} \right.$$

Начальные условия $t=0$, $C_i=C_{0i}$, где i – соответствующий углеводород (алкан, алкен, алкадиен и т. д.).

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, следовательно, константы k_1-k_8 и $k_{-1}-k_{-8}$ будут эффективными, т. е. представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий с учетом стадий адсорбции реагентов и десорбции продуктов.

Модель процесса была проверена на адекватность (рис. 2, 3). Показана удовлетворительная сходимость с экспериментальными данными, взятыми с реальной установки. Погрешность расчета концентрации целевого продукта (алкена) составила 5...7 %, побочного (диена) – до 10 % (чем ниже концентрация компонента в смеси, тем больше ошибка при его определении). Погрешность расчетов сопоставима с погрешностью метода хроматографического анализа, который используется для определения концентраций компонентов в продуктовой смеси.

Таким образом, проведенные расчеты показали, что при дегидрировании фракции n-алканов C_9-C_{14}

не протекают реакции изомеризации компонентов сырья и образующихся продуктов, а также реакции циклизации алкенов. Также в ходе процесса образуются алкадиены преимущественно с сопряженными и изолированными двойными связями, тогда как образование алкадиенов с кумулированными связями термодинамически запрещено при данных условиях.

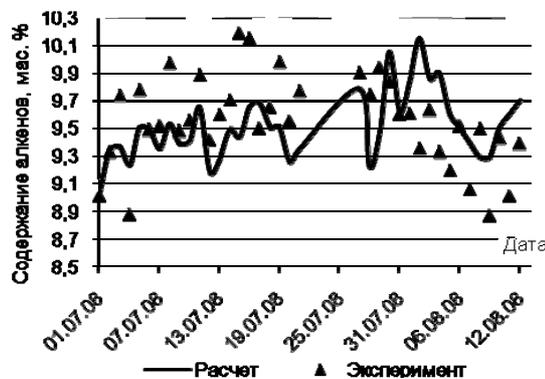


Рис. 2. Расчетные и экспериментальные значения выхода алкенов

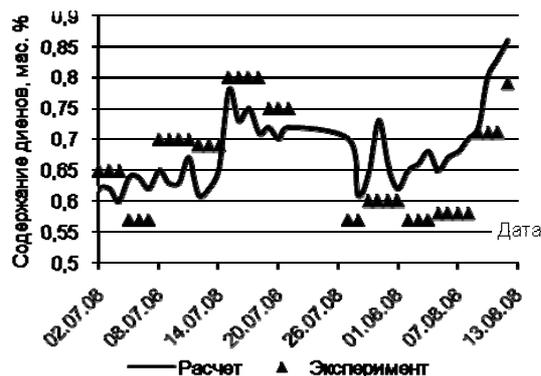


Рис. 3. Расчетные и экспериментальные значения выхода диенов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000. — 224 с.
- Пантелеева Е. Линейный алкилбензол: технологии, рынок, перспективы [Электронный ресурс]. — режим доступа: <http://www.newchemistry.ru/letter.php>. — 12.12.2008.
- Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сизов С.В., Ивашкина Е.Н. Разработка формализованного механизма дегидрирования высших парафинов C_{10} - C_{13} на Pt-катализаторах // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 5. — С. 81–85.
- Баскин И.И., Полюлин В.А., Зефирин Н.С. Прогнозирование энтропий образования алифатических полинитросоединений // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. — 2001. — Т. 42. — № 6. — С. 387–389.
- Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. — Томск: Изд-во ТПУ, 2006. — 146 с.
- Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия. — Уфа: ЧП Раянов, 2005. — 164 с.
- Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н. IT-технологии в решении проблем промышленного процесса дегидрирования высших парафинов. — Томск: STT, 2008. — 230 с.
- Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов. — Киев: Наукова думка, 1981. — 328 с.

Поступила 20.01.2009 г.

УДК 66.011

РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ

И.О. Шнидорова, В.А. Фетисова, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, А.А. Функ

Томский политехнический университет
E-mail: shnidorova@sibmail.com

С использованием квантово-химических методов расчета термодинамических функций оценена термодинамическая возможность протекания целевых и побочных реакций в процессе жидкофазного каталитического алкилирования бензола высшими олефинами. Составленная на основе результатов расчета формализованная схема превращений углеводородов положена в основу кинетической модели процесса.

Ключевые слова:

Алкилирование, высшие моноолефины, квантово-химический расчет, кинетическая модель, схема превращений, линейный алкилбензол.

Производство синтетических моющих средств является одним из важных направлений нефтехимической промышленности. Наибольшее распространение среди анионных синтетических моющих веществ получили алкиларилсульфонаты, в первую очередь алкилбензосульфونات натрия. Эти вещества получили название сульфонолов [1].

Линейные (мягкие) алкилбензосульфونات получают из линейных алкилбензолов (ЛАБ) (с алкильным радикалом C_{10} - C_{14}) путем их сульфирования оксидом трехвалентной серы или олеумом с последующей нейтрализацией. Такие поверхностно-активные вещества обладают высокими моющими свойствами и хорошей биологической разлагаемостью.