

УДК 66.011

Математическое моделирование процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

Арефьев И. А.¹, Еникеева Л. В.², Агзамова М. Р.³

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН¹,
Новосибирский государственный университет²,
Уфимский государственный нефтяной технический университет³

Целью данной работы является разработка математической модели сернокислотного алкилирования изобутана олефинами с учетом физико-химических закономерностей протекания процесса. Выявлены значимые особенности технологии, которые необходимо учесть при моделировании процесса. Рассмотрены варианты схем химических превращений в процессе сернокислотного алкилирования изобутана олефинами. Вероятность протекания всех реакций оценена по значению энергии Гиббса. Заложены основы для дальнейшего моделирования всего химико-технологического процесса и решения задач многоцелевой оптимизации процесса.

В настоящее время в мировом производстве автомобильных бензинов наблюдается постоянная тенденция к ужесточению эксплуатационных, а также экологических характеристик топлива. Международные и отечественные нормативы существенно ограничивают содержание ароматических углеводородов, бензола, олефинов и серы в топливе. Назначением сернокислотного алкилирования изобутана олефинами является производство высокооктанового компонента бензина – алкилата [1].

Алкилату свойственно высокое октановое число. Для него оно составляет 96 по исследовательскому методу и 92 по моторному методу. Кроме того, к его преимуществам следует отнести нетоксичность продуктов алкилирования. Низкое давление насыщенных паров и отсутствие бензола позволяют минимизировать его потери при хранении и транспортировке, поскольку он не испаряется.

В настоящее время развитие науки и техники сделало возможным создание универсальных программных комплексов, позволяющих разрабатывать и исследовать модели промышленных процессов [2, 3]. При этом важно учитывать факт, что любая математическая модель химико-технологического процесса строится на физико-химической основе и учитывает термодинамику и химическую кинетику. Для успешного моделирования процесса необходимо тщательное изучение его химизма и составление детализированной кинетической модели.

Наиболее полный учет термодинамических и кинетических закономерностей целевых и побочных реакций при моделировании позволит с наибольшей степенью достоверности прогнозировать выход целевого продукта высокого качества [4, 5]. В дальнейшем такие модели могут быть использованы для поиска оптимальных технологических условий и интенсификации процесса.

В исследуемом процессе реакции протекают по карбоний-ионному механизму в присутствии серной кислоты. Термодинамический анализ выявил наиболее вероятные для этих условий реакции, оценка была проведена по значению энергии Гиббса ΔG . Итоговая схема представляет собой граф, состоящий из 12 компонентов и 15 стадий.

При моделировании стоит принять во внимание свойства кислотных катализаторов,

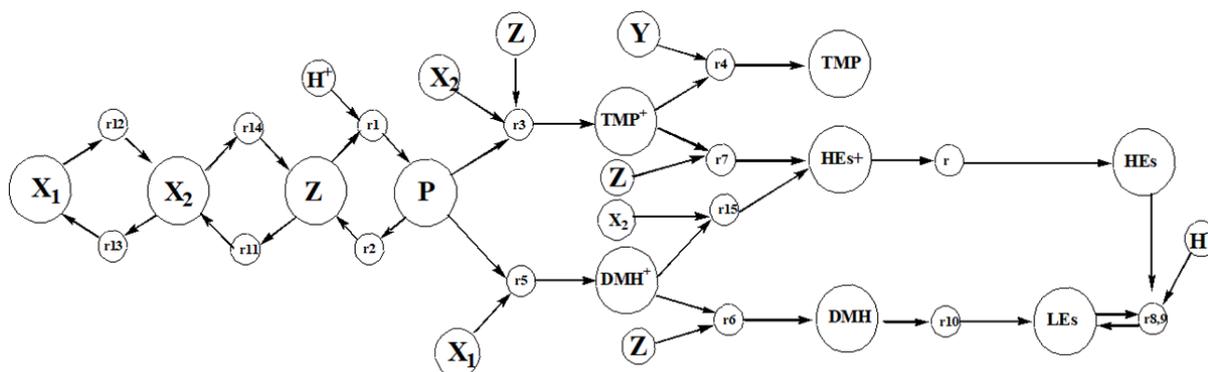


Рис. 1. Комбинированный граф реакций процесса серноокислотного алкилирования изобутана олефинами: X_1 – бутан-1; X_2 – бутан-2; Z – изобутилен; Y – изобутан; P – трет-бутил-катион; H^+ – протон водорода; TMP – триметилпентаны; DMH – диметилгексаны; HEs – тяжелые фракции; LEs – легкие продукты; $r1-15$ – реакции.

обладающих высокой коррозионной активностью и низкой селективностью, ведущей к тому, что наряду с целевыми реакциями алкилирования, протекает большое количество побочных реакций. Они приводят к потере активности и увеличению расхода катализатора, а также к образованию более легких и более тяжелых углеводородов, чем целевой продукт [1, 6].

Для определения констант скоростей реакций, протекающих в ходе процесса, был выбран метод DifferentialEvolutionBase, применяемый при решении задач оптимизации и моделирования путем последовательного подбора. Данный алгоритм выбран исходя из следующих преимуществ: не требуется производная информация, быстрота, эффективность, параллельные возможности расчета и оптимизация непрерывных многоцелевых задач. Решение обратной кинетической задачи определяется функционалом:

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M [X_{ij}(exp) - X_{ij}(est)],$$

где N – количество параметров оптимизации, M – количество опытов, $X_{ij}(exp)$ – экспериментальное значение, $X_{ij}(est)$ – расчетное значение.

Количество параметров оптимизации составило 15 ($n = 15$).

Литература

1. Ахметов А.Ф. Технологии глубокой переработки нефти и газа / А.Ф. Ахметов. — Уфа.: НаукаГилем, 2002. 672 с.
2. Zainullin R.Z., Koledina K.F., Akhmetov A.F., Gubaidullin I.M. Kinetics of catalytic reforming of gasoline // Kinetics and catalysis. 2017. Vol. 59, No. 3. 292-303 p.
3. Зернов П.А., Мурзин Д.Ю., Парпуц О.И., Кузичкин Н.В. Моделирование процесса алкилирования изобутана бутиленами в аппарате реакционно-ректификационного типа // Химия и химические технологии. 2014. Т. 57, № 9. С. 100-104.
4. Слинко М.Г. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов // Теоретические основы химической технологии. 2007. Т. 41, № 1. С. 16-34.

5. Cao P., Zheng, Sun L. W., Zhao L. Multiscale Modeling of Isobutane Alkylation with Mixed C4 Olefins Using Sulfuric Acid as Catalyst // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2019.
6. Albright L.F., Wood K.V. Alkylation of isobutane with C3-C4 olefins: identification and chemistry of heavy-end products // Industrial and Engineering Chemistry. 1997. No. 36. pp. 2110-2112.

MSC2020 68W50

Mathematical modeling of the process of sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins

I. A. Arefyev¹, L. V. Enikeeva², M. R. Agzamova³

Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences¹,
Novosibirsk State University²,
Ufa State Petroleum Technological University³