

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С
УЧЕТОМ ОБРАТИМОСТИ РЕАКЦИЙ**

Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова

Научный руководитель – профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Каталитический крекинг является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти. Моделирование каталитического крекинга необходимо с точки зрения проведения анализа и прогнозирования важных технологических показателей процесса.

Целью данного исследования является разработка математической модели процесса каталитического крекинга, учитывающей изменение направления протекания химических реакций при изменении температуры процесса и парциальных давлений компонентов.

Объектом исследования является промышленная установка каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля (фр. 300–570°C) с непрерывно циркулирующим микросферическим цеолитсодержащим катализатором, температура крекинга изменяется в широком диапазоне 768–815 К.

В соответствии с принципом детального равновесия классической термодинамики любые химические реакции могут быть термодинамически обратимыми. При этом наличие значительного градиента температур по высоте реакционного аппарата (30–60°C) может вызывать изменение направления протекания реакций процесса и при определенных условиях интенсификацию реакций, приводящих к дезактивации катализатора (алкилирование, конденсация, коксообразование), что влияет на показатели процесса крекинга. Разработка математической модели, учитывающей изменение направления протекания реакций крекинга в зависимости от текущей температуры и парциальных давлений компонентов каждой отдельной стадии, обеспечит высокую точность расчетов при прогнозировании показателей процесса каталитического крекинга.

Численно оценить направление протекания реакций в условиях каталитического крекинга возможно при расчете текущего значения сродства химической реакции [1]:

$$A_{rij} = -\Delta_r G_{ij} = \mu_i - \mu_j \geq RT, \quad (1)$$

где A_{rij} – текущее значение изменения сродства химической реакции, Дж/моль, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), T – текущая температура, К, $\Delta_r G_{ij}$ – текущее значение изменения энергии Гиббса, Дж/моль, μ_i и μ_j – текущее значение химического потенциала исходных компонентов и продуктов превращения стадии, соответственно, Дж/моль.

Химический потенциал в приближении идеального газа можно рассчитать с помощью уравнения (2):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (2)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал, приравненный мольной стандартной энергии Гиббса соответствующего компонента при текущей температуре, Дж/моль, p_i – парциальное давление компонента, Па.

На основании результатов термодинамического анализа реакций с применением квантово-химических методов расчета с учетом критерия возникновения термодинамической необратимости сформирована формализованная схема превращений групп углеводородов вакуумного дистиллята при температуре начала реакции (рисунок 1) и положена в основу математической модели процесса каталитического крекинга.

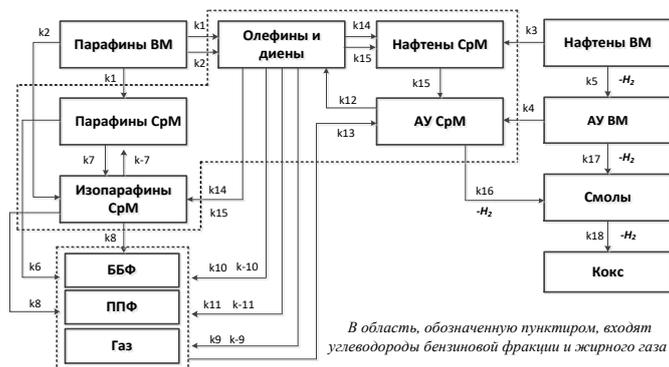


Рис. 1 Схема превращения углеводородов процесса каталитического крекинга при средней температуре начала реакции (848 К)

k_j и k_{-j} – константы скорости прямой и обратной химических реакций; Парафины ВМ – высокомолекулярные парафины (C₁₃–C₄₀) сырья, легкого и тяжелого газойлей; Парафины СрМ – среднемолекулярные парафины (C₅–C₁₂) бензиновой фракции; АУ СрМ – ароматические углеводороды бензиновой фракции; Нафты ВМ – высокомолекулярные нафты сырья, легкого и тяжелого газойлей; АУ ВМ – высокомолекулярные ароматические углеводороды сырья, легкого и тяжелого газойлей; ППФ – пропан-пропиленовая фракция; ББФ – бутан-бутиленовая фракция

Расчет текущего химического сродства реакций и проверка условия необратимости реакций в соответствии с уравнением (1) выполняются на каждом шаге в зависимости от парциальных давлений компонентов реакционной смеси и текущей температуры по высоте лифт-реактора. В случае, если сродство отдельной стадии в цепочке превращений в текущий момент времени превышает величину RT , реакция считается необратимой (т.е. $k_{-j} = 0$), и наоборот, реакция считается обратимой, если сродство меньше величины RT . В последнем случае расчет константы скорости обратной реакции осуществляется по формуле:

$$k_{-j} = \frac{k_j}{\exp(A_{rij}/RT)}, \quad (3)$$

где k_j, k_{-j} – константа скорости прямой и обратной реакции, соответственно.

В рамках данной работы проведено исследование по влиянию кратности циркуляции катализатора на изменение направления целевых и побочных реакций каталитического крекинга по величине текущего сродства химических реакций в зависимости от парциальных давлений компонентов реакционной смеси и текущей температуры крекинга. Результаты по модели показали, что при переработке вакуумного дистиллята с соотношением насыщенных к ароматическим углеводородам – 1,89 ед. при изменении кратности циркуляции катализатора с 4 до 8 $T_{кат}/T_{сырья}$ температура крекинга возрастает с 770,3 до 814,7 К, что оказывает влияние на направление протекания реакций.

Зависимости изменения сродства для реакций изомеризации парафиновых углеводородов и циклизации олефиновых углеводородов от кратности циркуляции катализатора и температуры процесса представлены на рисунках 2 и 3 соответственно.

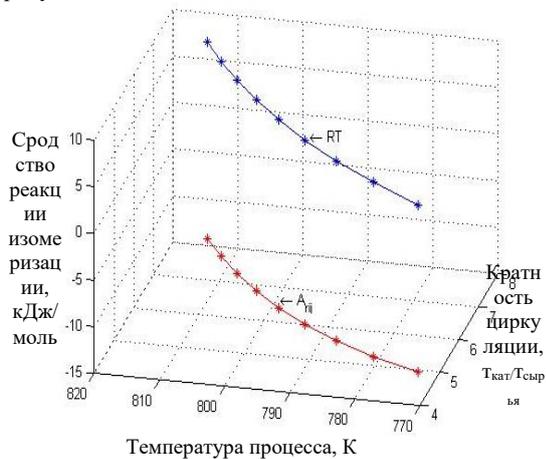


Рис. 2 Зависимость изменения сродства реакции изомеризации от температуры процесса и кратности циркуляции катализатора

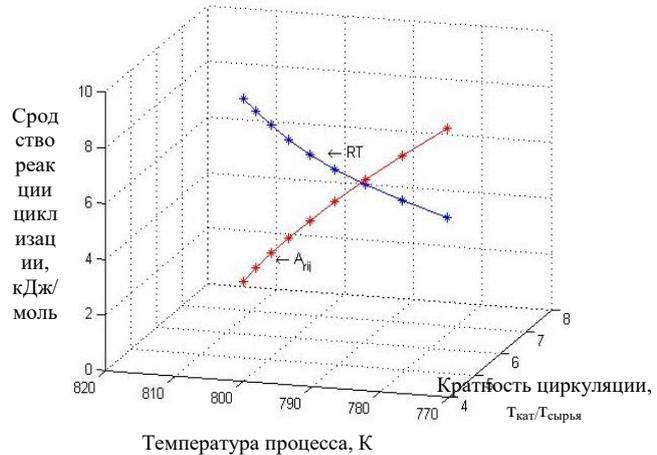


Рис. 3 Зависимость изменения сродства реакции циклизации от температуры процесса и кратности циркуляции катализатора

Из рисунка 2 следует, что при увеличении температуры крекинга с 770,3 до 814,7 К величина химического сродства реакции изомеризации ($A_{rij} = -11,5... -14,3$ кДж/моль) намного меньше величины критерия необратимости ($RT = 6,5-6,8$ кДж/моль.), следовательно, реакция изомеризации парафиновых углеводородов является строго обратимой, величина константы равновесия для указанных температур составила с 0,16 до 0,12.

При увеличении температуры процесса крекинга с 770,3 до 786,0 К величина химического сродства для реакции циклизации олефинов составляет $A_{rij} = 9,6-6,5$ кДж/моль и, следовательно, протекает только в прямом направлении. При дальнейшем увеличении температуры крекинга до 814,7 К происходит изменение направления протекания реакций в сторону образования исходных компонентов (крекинг нафтенос с образованием олефинов), при этом величина изменения сродства реакции составила $A_{rij} = 6,5-0,2$ кДж/моль, величина константы равновесия уменьшается с 2,67 до 1,03.

Расчет сродства химической реакции на каждом шаге в зависимости от температуры крекинга и парциальных давлений компонентов позволяет учитывать изменение направления протекания реакций, характерное для реакций изомеризации, циклизации, переноса водорода, деалкилирования и конденсации ароматических углеводородов при определенных условиях, что может значительно повлиять на показатели процесса.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых российских ученых-докторов наук МД-4620.2018.8

Литература

1. Пармон В.Н. Термодинамика неравновесных процессов для химиков. с приложением к химической кинетике, катализу, материаловедению и биологии: Учебное пособие / Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2015. – 472 с.