

**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]:

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

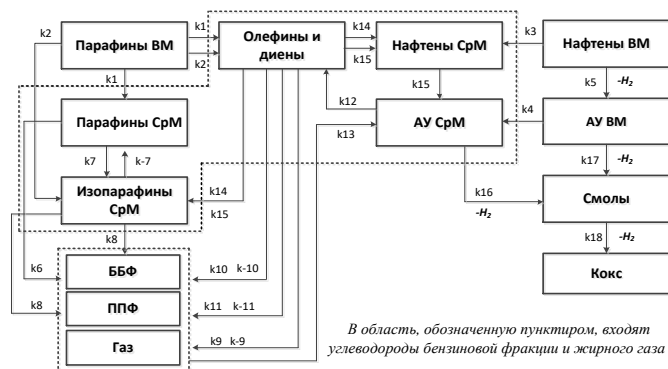
где  $A_{rij}$  – текущее значение изменения сродства химической реакции, Дж/моль, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), T – текущая температура, К,  $\Delta_r G_{ij}$  – текущее значение изменения энергии Гиббса, Дж/моль,  $\mu_i$  и  $\mu_j$  – текущее значение химического потенциала исходных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

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

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

где  $\mu_i^0$  – 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 (C<sub>13</sub>–C<sub>40</sub>) сырья, легкого и тяжелого газойлей; Парафины СрМ – среднемолекулярные парафины (C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub>) бензиновой фракции; АУ СрМ – ароматические углеводороды бензиновой фракции; Нафтены ВМ – высокомолекулярные нафтены сырья, легкого и тяжелого газойлей; АУ ВМ – высокомолекулярные ароматические углеводороды сырья, легкого и тяжелого газойлей; ППФ – пропан-пропиленовая фракция; ББФ – бутан-бутиленовая фракция

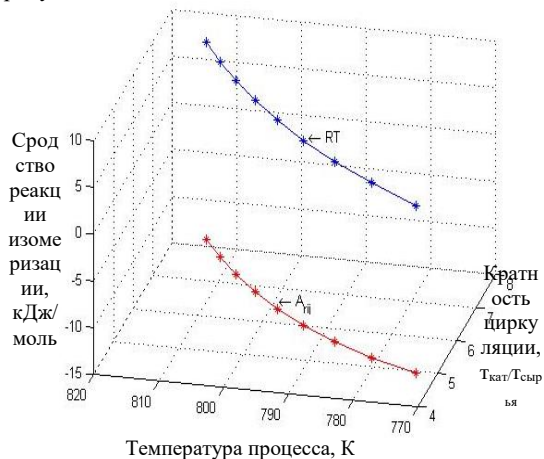
Расчет текущего химического сродства реакций и проверка условия необратимости реакций в соответствии с уравнением (1) выполняются на каждом шаге в зависимости от парциальных давлений компонентов реакционной смеси и текущей температуры по высоте лифт-реактора. В случае, если сродство отдельной стадии 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:

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

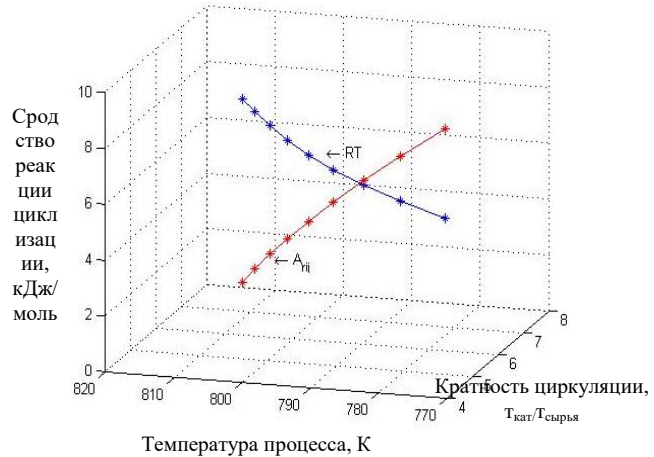
где  $k_j, k_{-j}$  – константа скорости прямой и обратной реакции, соответственно.

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 нафтенов 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.